

述条件展开,扫描,用外标二点法计算水黄皮素的含量,计算回收率。结果平均回收率为 97.21%, RSD= 1.40% (n= 5)

2.10 样品测定:在同一薄层板上,点相同体积 0.5~ 6 μ L的供试品溶液斑点 3个和随行对照品溶液 (0.164 4 mg / mL)斑点 2个 (6, 8 μ L),按上述拟定的条件展开,紫外光灯定位,扫描,用外标二点法测定供试品中水黄皮素含量,结果见表 1

表 1 样品中水黄皮素含量测定结果 (n= 3)

Table 1 Determination data of karajin in samples (n= 3)

| 编号 | 品种 | 产地 | 采集日期 | 水黄皮素 % | RSD % |
|----|------|----|---------|--------|-------|
| 1 | 水罗伞根 | 天等 | 1998-06 | 0.61 | 2.44 |
| 2 | 水罗伞根 | 大新 | 1998-12 | 0.46 | 0.93 |
| 3 | 水罗伞根 | 南宁 | 1998-07 | 0.90 | 0.67 |
| 4 | 水罗伞根 | 百色 | 1999-06 | 1.48 | 2.83 |
| 5 | 水罗伞根 | 靖西 | 2000-06 | 0.25 | 2.81 |
| 6 | 水罗伞根 | 龙洲 | 2000-12 | 0.29 | 1.63 |
| 7 | 水罗伞茎 | 德保 | 2000-06 | 0.12 | 3.25 |

3 讨论

3.1 采用硅胶 G薄层板,以环己烷丙酮 (7.5: 2.5)为展开剂展开,可使供试品中水黄皮素斑点分离良好。采用反射式双波长锯齿扫描方法测定水黄皮素的含量,有较好的精密度、重现性及稳定性,为

水罗伞药材的质量控制方法的制定提供了依据

3.2 用本法测定了 7组样品,其中水罗伞根含水黄皮素为 0.25%~ 1.48%,因产地不同而有差异,以百色产者为高 (1.48%),其次为南宁 (0.90%)、天等 (0.61%)、大新 (0.46%)、龙州 (0.29%)和靖西 (0.25%)。茎枝亦含有一定量的水黄皮素 (约 0.12%),这对于资源再生及生态环境保护有重要意义。

水罗伞不同采集期对水黄皮素含量的影响有待进一步考察

References

[1] Guangxi Health Department. *Records of Guangxi Traditional Chinese Medicine* (广西中药志) [M]. Nanning: Guangxi People's Publishing House, 1963.

[2] Guangxi Health Department. *Selected Works of Guangxi Herbal* (广西本草选编) [M]. Nanning: Guangxi People's Publishing House, 1974.

[3] Gu Z Y, Liu J L, Zhang C C. *Fordia cauliflora* to influence rat's memory [J]. *Nanjing J Railway Med Coll* (南京铁道医学院学报), 1993, 12(2): 84-86.

[4] Gu W, Xu M J, Cheng Y J, et al. Studies on the chemical constituents of *Fordia cauliflora* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1999, 24(2): 98-99.

[5] Dai B, Qin C H, Dai X D, et al. Chemical components of *Shuiluosan* (*Fordia cauliflora*) (I) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2003, 34(1): 22-23.

温度对白芍药材、白芍提取物及乾坤清颗粒成品中芍药苷含量稳定性的影响

闫兴丽,张建军,李小燕,杜守颖,李伟*

(北京中医药大学,北京 100029)

白芍是一常用的中药,具有平肝抑阳,养血敛阴,柔肝止痛等功能。芍药苷是白芍中比较明确的有效成分之一。据文献报道芍药苷在生产过程中不稳定,受热易破坏^[1,2]。本实验运用经典恒温加速试验法^[3],就温度对白芍药材、白芍提取物、乾坤清颗粒中芍药苷含量稳定性的影响进行了考察,并根据化学动力学理论,预测它们的有效期,以期对芍药苷的稳定性有更加全面的认识。

1 实验材料

LB801型超级恒温器(辽阳市恒温仪器厂), TCQ-250型超声波清洗机(北京医疗设备二厂), Beckman 高效液相色谱仪

白芍药材购于河北安国市,经北京中医药大学基础医学院中药教研室鉴定为毛茛科植物芍药 *Paeonia lactiflora* Pall的干燥根;白芍提取物自制;乾坤清颗粒为北京朝阳制剂中心加工,批号为 991023, 991024, 991025;芍药苷对照品购自中国药品生物制品检定所,批号为 0736-9811;流动相用水为双蒸水,甲醇为分析纯。

2 方法和结果

2.1 色谱条件: 色谱柱: YWG-C₁₈ (4.6 mm \times 250 mm); 柱温: 35 $^{\circ}$ C; 流动相: 甲醇-水 (24: 76); 流速: 1 mL/min; 检测波长: 243 nm; 灵敏度: 0.1 A.U.T; 纸速: 0.1 cm/min; 进样量: 20 μ L

* 收稿日期: 2002-06-06

作者简介: 闫兴丽 (1967-),女,主管药师,中药制剂专业硕士,1990年毕业于北京中医学院中药系,从事中药新制剂的研制和开发工作。 Tel (010) 64286498 E-mail xingliyan3@ sina.com

2.2 标准曲线的绘制:精密称取芍药苷对照品 0.21 mg,用水溶解,配成 0.21 mg/mL 的对照品溶液。进样,测定,以峰面积为纵坐标,浓度为横坐标绘制曲线,得回归方程 $Y=53.190+68.083.129X$, $r=0.9999$ 表明芍药苷在 0.2~1.05 μg 呈良好线性关系

2.3 供试品溶液制备:将白芍药材粉碎过 60 目筛,作为白芍药材供试品。取白芍药材加水煎煮后浓缩至相对密度为 1.06~1.08,加乙醇使含醇量达 60%,滤过,滤液浓缩,干燥,粉碎过 60 目筛,作为白芍提取物供试品。将乾坤清颗粒粉碎过 60 目筛,作为乾坤清颗粒供试品。将各供试品及芍药苷对照品分别装于 10 mL 安瓶中,封口,分组,依次置于 65 °C, 75 °C, 85 °C, 95 °C 超级恒温水浴中,按实验设计

的时间定时取样,然后迅速冷却至室温,置冰箱中备用。取各供试品粉末,精密称定,置 50 mL 锥形瓶中,加 50% 乙醇 25 mL,密塞,超声处理 10 min,滤过,取续滤液,即得供试品溶液。

2.4 相对含量计算:各时间点的相对含量 (C_R) 用下式表示:

$$C_R = \frac{\text{样品中芍药苷含量}}{\text{零时样品中芍药苷含量}} \times 100\%$$

2.5 对不同温度下保温的白芍药材、白芍提取物、乾坤清颗粒及芍药苷对照品中芍药苷的含量测定:结果见表 1~4

根据表 1 中各恒温条件下加热时间与含量变化,以 $\lg C_R-t$ 作图结果为一直线,其变化符合一级反应。再以 $\lg K$ 对 $1/T$ 进行线性回归处理,得回归方程:

表 1 温度对白芍药材中芍药苷含量的影响

Table 1 Influence of temperature on paeoniflorin in *Radix Paeoniae*

| 取样点 | 65 °C | | 75 °C | | 85 °C | | 95 °C | |
|----------|---|-----------|---|-----------|---|-----------|---|-----------|
| | 取样时间 /h | $\lg C_R$ |
| 1 | 0 | 2 | 0 | 2 | 0 | 2 | 0 | 2 |
| 2 | 84 | 1.990 5 | 72 | 1.988 6 | 60 | 1.948 2 | 48 | 1.854 7 |
| 3 | 168 | 1.985 6 | 144 | 1.984 1 | 120 | 1.936 9 | 96 | 1.673 6 |
| 4 | 252 | 1.983 1 | 216 | 1.962 6 | 180 | 1.905 5 | 144 | 1.575 2 |
| 5 | 336 | 1.980 7 | 288 | 1.936 8 | 240 | 1.867 1 | 192 | 1.481 3 |
| 方程 | $\lg C_R = 1.977 2 - 5.476 \times 10^{-5}t$ | | $\lg C_R = 2.004 9 - 2.116 \times 10^{-4}t$ | | $\lg C_R = 1.993 2 - 5.141 \times 10^{-4}t$ | | $\lg C_R = 1.980 3 - 2.748 \times 10^{-3}t$ | |
| 相关系数 r | -0.952 3 | | -0.963 1 | | -0.984 3 | | -0.990 9 | |
| 反应常数 K | 1.261×10^{-4} | | 4.874×10^{-4} | | 1.184×10^{-3} | | 6.318×10^{-3} | |

表 2 温度对白芍提取物的芍药苷含量的影响

Table 2 Influence of temperature on paeoniflorin in extract of *Radix Paeoniae*

| 取样点 | 65 °C | | 75 °C | | 85 °C | | 95 °C | |
|----------|---|-----------|---|-----------|---|-----------|---|-----------|
| | 取样时间 /h | $\lg C_R$ |
| 1 | 0 | 2 | 0 | 2 | 0 | 2 | 0 | 2 |
| 2 | 84 | 1.978 2 | 72 | 1.949 1 | 60 | 1.878 6 | 48 | 1.769 8 |
| 3 | 168 | 1.953 6 | 144 | 1.918 4 | 120 | 1.817 5 | 96 | 1.357 4 |
| 4 | 252 | 1.952 7 | 216 | 1.845 2 | 180 | 1.735 5 | 144 | 1.259 8 |
| 5 | 336 | 1.934 8 | 288 | 1.799 7 | 240 | 1.679 3 | 192 | 0.962 9 |
| 方程 | $\lg C_R = 1.995 0 - 1.855 \times 10^{-4}t$ | | $\lg C_R = 2.003 4 - 7.006 \times 10^{-4}t$ | | $\lg C_R = 1.979 1 - 1.307 \times 10^{-3}t$ | | $\lg C_R = 1.986 8 - 5.383 \times 10^{-3}t$ | |
| 相关系数 r | -0.969 5 | | -0.993 6 | | -0.990 3 | | -0.987 5 | |
| 反应常数 K | 4.274×10^{-4} | | 1.613×10^{-3} | | 3.011×10^{-3} | | 2.337×10^{-3} | |

表 3 温度对乾坤清颗粒的芍药苷含量的影响

Table 3 Influence of temperature on paeoniflorin in Qiankunqing Granules

| 取样点 | 65 °C | | 75 °C | | 85 °C | | 95 °C | |
|----------|---|-----------|---|-----------|---|-----------|---|-----------|
| | 取样时间 /h | $\lg C_R$ | 取样时间 /h | $\lg C_R$ | 取样时间 /h | $\lg C_R$ | 取样时间 /h | $\lg C_R$ |
| 1 | 0 | 2 | 0 | 2 | 0 | 2 | 0 | 2 |
| 2 | 84 | 1.995 7 | 72 | 1.945 1 | 60 | 1.924 8 | 48 | 1.872 7 |
| 3 | 168 | 1.989 9 | 144 | 1.935 2 | 120 | 1.900 2 | 96 | 1.776 2 |
| 4 | 252 | 1.971 9 | 216 | 1.909 5 | 180 | 1.872 2 | 144 | 1.697 5 |
| 5 | 336 | 1.935 4 | 288 | 1.907 7 | 240 | 1.825 3 | 192 | 1.635 8 |
| 方程 | $\lg C_R = 2.009 3 - 1.821 \times 10^{-4}t$ | | $\lg C_R = 1.983 5 - 3.058 \times 10^{-4}t$ | | $\lg C_R = 1.984 9 - 6.7 \times 10^{-4}t$ | | $\lg C_R = 1.977 2 - 1.882 \times 10^{-3}t$ | |
| 相关系数 r | -0.916 1 | | -0.928 7 | | -0.978 8 | | -0.990 3 | |
| 反应常数 K | 4.194×10^{-4} | | 7.043×10^{-4} | | 1.543×10^{-3} | | 4.335×10^{-3} | |

$\lg K = 16.2262 - 6.8097781/T$, $r = -0.9918$, 将 25°C 时的 $1/T = 0.003356$ 代入回归方程, 则计算出 $K_{25} = 2.3582 \times 10^{-7}$, $t_{0.9} = 0.1035/K_{25} = 50$ 年。

依上法由表 2 得回归方程 $\lg K = 13.7702 - 5.7895881/T$, $r = -0.9895$, $K_{25} = 2.1898 \times 10^{-6}$, $t_{0.9} = 0.1035/K_{25} = 5.4$ 年。

依上法由表 3 得回归方程 $\lg K = 8.9586 - 4.191079611/T$, $r = -0.9852$, $K_{25} = 7.8228 \times 10^{-6}$, $t_{0.9} = 0.1035/K_{25} = 1.5$ 年。

表 4 温度对芍药苷对照品的影响

Table 4 Influence of temperature on paeoniflorin reference substance

| 温度 / $^\circ\text{C}$ | 时间 /h | 实验前 /mg | 实验后 /mg | 外观 |
|-----------------------|-------|---------|---------|------|
| 65 | 336 | 1.04 | 1.06 | 白色结晶 |
| 75 | 228 | 0.78 | 0.75 | 白色结晶 |
| 85 | 240 | 1.39 | 1.44 | 白色结晶 |
| 95 | 192 | 1.17 | 1.16 | 白色结晶 |

由表 4 可见芍药苷对照品在结晶状态下受温度影响较小

3 讨论

3.1 通过预试验我们找到芍药苷的破坏性温度和时间, 并将正式实验温度梯度定为 65°C , 75°C , 85°C , 95°C , 保温时间间隔分别为 3.5, 3, 2.5, 2 d 实验中观察到: 随着温度升高, 时间延长, 样品的颜色加深, 尤以 95°C 的现象最明显。白芍提取物和乾坤清颗粒 95°C 时的保温样品在溶解过程中均出现不

溶的黑渣, 且颜色越深, 含量越低。实验结果表明: 在密闭条件下, 理论有效期白芍药材为 50 年, 白芍提取物为 5.4 年, 乾坤清颗粒为 1.5 年; 以上结果说明芍药苷在白芍药材中存在于细胞中, 受温度影响较小, 所以有效期最长。而白芍提取物中芍药苷已从细胞中提取出来, 其有效期相对于白芍药材较短。在乾坤清颗粒中, 由于为复方制剂, 成分比较复杂, 受其他成分的干扰, 其有效期最短。

3.2 从芍药苷结晶状态下受热含量变化分析, 芍药苷在固体状态下受温度、时间的影响较小。曾将芍药苷水溶液密封于安瓶中 95°C 保温 3.5 d, 结果安瓶中的水溶液颜色加深且有沉淀产生, 含量较保温前下降了 60%, 说明芍药苷对热的稳定性与含水率有关。在制剂生产过程中, 芍药苷始终处于含水的状态下, 而芍药苷本身结构中含有苯甲酸酯键, 在有水的条件下受热易分解或受其他成分的干扰, 故含量降低。

References

- [1] Huang X M, Peng Z F, Deng Z L, et al. The change of the contents of paeoniflorin in the production of Chinese medicine containing *Radix Paoniae* [J]. *Tradit Chin Drug Res Clin Pharmacol* (中药新药与临床药理), 1998, 9(4): 236-237.
- [2] Li S Z, Guo Y J, Xu Y C, et al. The influence of different boiling way on the contents of paeoniflorin [J]. *Chin Tradit Pat Med* (中成药), 1999, 21(3): 115-116.
- [3] Xi N Z. *Pharmacy* (药剂学) [M]. 2nd ed. Beijing: People's Medical Publishing House, 1990.

毛细管气相色谱法测定单萜烃油及其胶丸中的对-伞花烃含量

张凤荣¹, 刘莉颖², 张耀梅³, 姜茁松^{1*}

(1. 吉林省药品检验所, 吉林 长春 130062 2. 长春市晨光制药厂, 吉林 长春 130052 3. 长春市结核病医院, 吉林 长春 130062)

单萜烃油为杜鹃花科植物宽叶杜香 *Ledum palustre* L. var. *dilatatum* Wahl. 的新鲜叶及带叶的枝条经水蒸气蒸馏所得挥发油再经分离而得到的成分, 临床上用于镇咳祛痰, 治疗气管炎。原标准 [吉卫药便字 (98) 127 号文附药品标准] 为气相色谱法热导检测器检测, 方法不灵敏且误差较大。本实验采用毛细管气相色谱法测定其中的对-伞花烃含量, 方法简便、快捷, 为控制该产品质量提供依据。

1 仪器与试剂

AutoSystem XL 气相色谱仪 (美国 PE 公司); 对-伞花烃对照品由吉林省华港制药股份有限公司提供, 经气相色谱归一化法测定, 其纯度为 99.0%; 样品由吉林省长白鹿业股份有限公司制药厂提供; 正己烷为分析纯。

2 方法与结果

2.1 色谱条件与系统适用性试验: 色谱柱: SE-54

* 收稿日期: 2002-05-16

作者简介: 张凤荣 (1962-), 女, 吉林长春人, 副主任药师, 学士学位, 从事药品检验工作, 研究方向: 药品质量标准研究及制订。

Tel (0431) 7913213