

表 1 白芍总苷胶囊中芍药内酯苷、芍药苷和
苯甲酰芍药苷的测定结果 (n=3)

Table 1 Albiflorin, paeoniflorin, and benzoyl-
paeoniflorin in TGPC (n=3)

批号	芍药内酯苷		芍药苷		苯甲酰芍药苷	
	质量分数/ (mg·g ⁻¹)	RSD/ %	质量分数/ (mg·g ⁻¹)	RSD/ %	质量分数/ (mg·g ⁻¹)	RSD/ %
20030701	94.77	2.06	367.13	1.73	22.08	1.54
20021003	83.17	2.06	384.01	1.87	20.20	1.44

利用二级管阵列检测器对芍药苷、芍药内酯苷和苯甲酰芍药苷在 190~400 nm 波长进行扫描,经比较,三者 在 230 nm 波长处均有最大吸收,故选择 230 nm 作为检测波长。

化合物在色谱柱上的保留行为与其化学结构有关。苯甲酰芍药苷结构中比芍药内酯苷和芍药苷多一苯环,这一苯环结构使其与其他二者的色谱行为产生巨大差别,以至在反相色谱柱上采用等度洗脱时,苯甲酰芍药苷的保留时间远远长于芍药苷和芍药内酯苷,甚至不能洗脱或即使洗脱也因其保留时间过长峰形过宽而无法定量。故等度洗脱不适宜同时测定这 3 种成分。本实验采用梯度洗脱,可缩短分析时间,并同时定量 3 个成分。

在流动相中加入酸可改善芍药内酯苷的峰形。在酸的选择上,比较了相同 pH 值的冰醋酸、甲酸和磷酸溶液,发现加入冰醋酸,基线噪音大,且漂移严重;甲酸可使基线噪音明显减少,但当流动相中酸溶液比例较大时,基线仍不平衡;而磷酸可消除基线噪音和漂移现象,基线平稳,故采用磷酸。

白芍总苷胶囊中含有多种单萜苷类成分,且这些成分均有药理活性,故测定 3 种单萜苷比仅单一测定芍药苷更能有效控制其质量。本实验所建方法简单易行、重现性好,可同时测定芍药苷、芍药内酯苷和苯甲酰芍药苷 3 种有效成分,为白芍总苷胶囊的质量控制提供了一种新方法。

References:

[1] Zhou Q, Li Z G. Pharmaceutical effects of total glucosides of peony and its application in autoimmune disease [J]. *Chin J New Drugs Clin Rem* (中国新药与临床杂志), 2003, 22 (11): 687-691.
 [2] Chen Y C, Mu H C, Liu S Q. Determination of paeoniflorin in Total Glucosides of Paeony Capsules by high performance capillary electrophoresis (HPCE) [J]. *Pharm J Chin PLA* (解放军药学报), 2002, 18 (2): 107-108.
 [3] Qian Y N, Liu X S, Zhang X F. Quantitative determination of paeoniflorin in paeonialbiflosides by HPLC [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1995, 26 (7): 349-350.

HPLC 法测定大麦芽中麦黄酮

凌俊红¹, 王楠¹, 任玉珍², 王龙虎², 王金辉^{1*}, 李锐¹

(1. 沈阳药科大学, 辽宁 沈阳 110016; 2. 中国药材集团公司, 北京 100007)

摘要:目的 建立用 HPLC 测定大麦芽中麦黄酮的方法。方法 采用色谱柱 Spherigel C₁₈(150 mm×4.6 mm, 5 μm), 流动相为乙腈-水-四氢呋喃-甲酸(26:74:10:1), 检测波长 350 nm, 体积流量 1.0 mL/min, 进样量 20 μL。结果 麦黄酮在 0.22~2.15 mg/L (r=0.999 8) 峰面积与质量浓度呈良好的线性关系; 平均回收率为 97.4%, RSD 为 1.7% (n=9)。结论 该方法可用于大麦芽中麦黄酮的测定。

关键词: 麦芽; 麦黄酮; 高效液相色谱

中图分类号: R286.02

文献标识码: B

文章编号: 0253-2670(2005)11-1632-03

Determination of triclin in malt by HPLC

LING Jun-hong¹, WANG Nan¹, REN Yu-zhen², WANG Long-hu², WANG Jin-hui¹, LI Xian¹

(1. Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China; 2. Group of Medicinal Herbs of China, Beijing 100007, China)

Abstract: Objective To develop an HPLC method for the quantitative analysis of triclin in malt.

Methods HPLC method was used. Analysis was performed on Spherigel C₁₈ column (150 mm×4.6 mm, 5 μm) with acetonitrile-water-tetrahydrofuran-methanoic acid (26:74:10:1) as mobile phase. The

收稿日期: 2005-01-31

基金项目: 国家“十五”重大科技专项资助项目(2001BA701A55-50); 国家自然科学基金资助项目(30472190)

作者简介: 凌俊红(1979-), 女, 吉林榆树人, 在读硕士研究生。E-mail: lingjunhong@yahoo.com.cn

* 通讯作者 王金辉 Tel: (024) 23986478 Fax: (024) 23986479 E-mail: wangjh1972@vip.sina.com

detection wavelength was 350 nm, flow rate was 1.0 mL/min, and the analysis column was set at 20 μ L.

Results The calibration curve of tricin was linear in the range of 0.22—2.15 mg/L ($r=0.999\ 8$). The average recovery rate of tricin was 97.4% (RSD=1.7%) ($n=9$). **Conclusion** The method can be used to determine tricin in raw malt quantitatively.

Key words: malt; tricin; HPLC

麦芽为中医临床上常用的一味消食药,是禾本科一年生草本植物大麦 *Hordeum vulgare* L. 的成熟果实经发芽干燥而得。将麦粒用水浸泡后,保持适宜温、湿度,待幼芽长至约 0.5 cm 时,干燥即得生麦芽。生麦芽健脾和胃、通乳,用于脾虚食少、乳汁郁积;炒麦芽行气消食回乳,用于食积不消、妇女断乳;焦麦芽消食化滞,用于食积不消、脘腹胀痛。中山大学许东晖等实验证明麦黄酮(又称小麦黄素)可以改善小鼠的学习记忆,可望用于治疗老年性痴呆的疗效。因此为了搞清麦芽及其炮制品中化学成分的不同,本实验以从麦芽中分离得到的麦黄酮为指标成分,测定了其在麦芽及其炮制品中的量。

1 仪器与试剂

日立 L-7110 型高效液相色谱仪;日立 L-7420 型紫外检测器;Anastar 色谱工作站;FA1004N 型电子分析天平(上海精密科学仪器有限公司)。

乙腈、四氢呋喃、甲醇为色谱纯,甲酸为分析纯,水为纯净水。麦黄酮对照品分离得自生麦芽。所用大麦经沈阳药科大学孙启时教授鉴定,所用麦芽炮制品经沈阳药科大学炮制教研室侯蝶娇代为炮制。

2 方法与结果

2.1 麦黄酮的分离与鉴定:取生麦芽 20 kg,加 50 L 95% 乙醇回流提取,提取液回收乙醇得浸膏。浸膏用约 2 倍量硅胶拌样后上样于硅胶柱,用石油醚-丙酮系统洗脱,石油醚-丙酮(100:25)所得流分有黄色针状结晶析出,对这部分流分进行反复柱色谱分离和重结晶等手段,最后经 TLC 鉴定得到纯净的黄色针状结晶。该结晶溶于甲醇,易溶于丙酮,在氯仿中溶解度不大。盐酸-镁粉反应呈阳性,¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献报道^[1]对照基本一致,故鉴定为麦黄酮。

2.2 色谱条件:色谱柱:瑞士 Spherigel C₁₈ (150 mm×4.6 mm, 5 μ m);流动相:乙腈-水-四氢呋喃-甲酸(26:74:10:1);检测波长:350 nm;体积流量:1.0 mL/min;柱温:30 $^{\circ}$ C;进样量:20 μ L。

2.3 对照品溶液的制备:精密称取麦黄酮对照品 4.3 mg,置 100 mL 量瓶中,用甲醇超声溶解,加甲

醇至刻度,即得。

2.4 供试品溶液的制备:生麦芽样品 5 g,精密称定,置 100 mL 圆底烧瓶中,加 50 mL 甲醇浸泡过夜,热回流提取 3 h,提取液滤过置 50 mL 量瓶中,加甲醇至刻度。用 0.45 μ m 微孔滤膜滤过,即得。

2.5 系统适应性试验:取供试品溶液和对照品溶液进样测定,记录色谱图,结果麦黄酮的保留时间为 14.1 min,理论板数大于 2 500。见图 1。

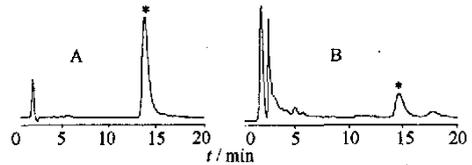


图 1 麦黄酮对照品(A)和生麦芽(B)的 HPLC 图谱
Fig. 1 HPLC chromatograms of tricin reference substance (A) and raw malt (B)

2.6 标准曲线的制备:精密量取 0.043 mg/mL 麦黄酮对照品溶液 10 mL 置 100 mL 量瓶中,加甲醇至刻度,摇匀。然后从中精密吸取 0.0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL 分别置 10 mL 量瓶中,用甲醇稀释至刻度,摇匀,微孔滤膜(0.45 μ m)滤过,按上述色谱条件进行 HPLC 分析。以质量浓度(X)为横坐标,峰面积(Y)为纵坐标绘制标准曲线。结果表明,麦黄酮在 0.22~2.15 mg/L 与峰面积呈现良好线性关系。回归方程为:Y=908 960 X-11 054, $r=0.999\ 8$ 。

2.7 精密度试验:取同一供试品溶液,在上述色谱条件下重复进样 6 次,记录峰面积。麦黄酮峰面积的 RSD 为 1.5%。

2.8 重现性试验:取同一来源生麦芽平行制备 6 份供试品溶液,测定,计算麦黄酮的质量分数,麦黄酮平均质量分数为 0.005 3 mg/g, RSD 为 1.3%。

2.9 稳定性试验:取同一供试品溶液分别在 0、2、4、8、12、24 h 进样,记录峰面积。麦黄酮峰面积的 RSD 为 2.0%。结果表明供试品溶液在制备后至少 24 h 内稳定。

2.10 回收率试验:采用加样回收。精密称取 9 份已知麦黄酮的质量分数的生麦芽,分别精密加入高、中、低(14.3、28.6、43.0 μ g) 3 种对照品溶液,制成

加样回收率供试液,按上述色谱条件测定,结果平均回收率为 97.4%,RSD 为 1.7%。

2.11 样品的测定:取同一产地大麦及其麦芽和麦芽的不同炮制品(炒麦芽、焦麦芽)各 5 g,制备供试品溶液,按上述色谱条件测定麦黄酮,测定结果见表 1。

表 1 大麦、生麦芽、炒麦芽、焦麦芽中麦黄酮的测定结果 (n=3)

Table 1 Determination of tricin in barley, raw malt, torrefied malt, and ustulated malt (n=3)

样品	麦黄酮/(mg·g ⁻¹)	样品	麦黄酮/(mg·g ⁻¹)
大麦	0.003 1	炒麦芽	0.006 7
生麦芽	0.005 6	焦麦芽	0.009 0

3 讨论

实验前曾对麦芽的提取方式、提取溶剂及其用量和提取时间进行过考察,结果表明用 10 倍量的甲醇回流提取 3 h 为佳。

大麦芽制成生麦芽后麦黄酮的质量分数上升至原来的 1.8 倍左右;但是生麦芽经炮制后,麦黄酮显著上升,炒麦芽中麦黄酮质量分数为生麦芽的 1.2 倍,焦麦芽中麦黄酮质量分数是生麦芽的 1.6 倍左右。研究结果对从化学成分角度解释大麦、生麦芽、炒麦芽和焦麦芽生物活性的差异提供了科学依据。

Reference:

[1] Watanabe M. Antioxidative phenolic compounds from Japanese barnyard millet (*Echinochloa utilis*) grains [J]. *J Agric Food Chem*, 1999, 47, 4500-4505.

骨碎补超微饮片的 HPLC 指纹图谱研究

李顺祥^{1,2,3,4}, 张志光^{3,4}, 龙 勉⁵, 蔡光先^{1,2}

(1. 湖南省中医药研究院,湖南长沙 410006; 2. 湖南中医学院,湖南长沙 410007; 3. 湖南师范大学,湖南长沙 410081; 4. 湖南农业大学,湖南长沙 410128; 5. State University of New York, Stonybrook NY 11794, USA)

摘要:目的 研究骨碎补超微饮片的 HPLC 指纹图谱,考察其有效成分,为骨碎补超微饮片的质控提供可靠方法。方法 色谱柱为大连依利特公司 Hypersil BDS C₁₈(200 mm×4.6 mm, 5 μm);流动相为甲醇-0.1%磷酸水溶液梯度洗脱;柱温为 25 ℃;体积流量为 1.0 mL/min;检测波长为 283 nm。结果 初步建立了骨碎补超微饮片的 HPLC 指纹图谱,标定了 8 个共有峰。结论 利用 HPLC 指纹图谱可以比较全面的控制骨碎补超微饮片的内在质量。
关键词:骨碎补超微饮片;指纹图谱;高效液相色谱
中图分类号:R282.7; R286.02 文献标识码:B 文章编号:0253-2670(2005)11-1634-04

HPLC fingerprint of Ultramicro *Rhizoma Drynariae*

LI Shun-xiang^{1,2,3,4}, ZHANG Zhi-guang^{3,4}, LONG Mian⁵, CAI Guang-xian^{1,2}

(1. Hunan Academy of Traditional Chinese Medicine, Changsha 410006, China; 2. Hunan College of Traditional Chinese Medicine, Changsha 410007, China; 3. Hunan Normal University, Changsha 410081, China; 4. Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 5. State University of New York, Stonybrook NY 11794, USA)

Abstract: Objective To study *Ultramicro Rhizoma Drynariae* (herbal pieces prepared for decoction) and determine its constituents and content by HPLC fingerprint. **Methods** Chromatographic column: Hypersil BDS C₁₈ (200 mm×4.6 mm, 5 μm); mobile phase: methanol-0.1% phosphoric acid in water in a gradient elution; column temperature: 25 ℃; flow rate: 1.0 mL/min; wavelength: 283 nm. **Results** The fingerprint of *Ultramicro Rhizoma Drynariae* was established and eight common peaks were displayed in the fingerprint. **Conclusion** The methods and data can be used to control the quality of *Ultramicro Rhizoma Drynariae*.

Key words: *Ultramicro Rhizoma Drynariae* (herbal pieces prepared for decoction); fingerprint; HPLC

骨碎补为水龙骨科植物槲蕨 *Drynaria fortunei* (Kunze) J. Sm 的干燥根茎,具有补肾强骨、续伤止

痛的作用^[1]。但市售骨碎补药材有 12 种之多^[2]。本实验对相同植物来源的 10 批不同地区的商品骨碎

收稿日期:2005-03-24

基金项目:国家“十五”科技攻关项目(2001BA701A43),湖南省卫生厅中医药科研基金课题(24303),湖南省教育厅科研课题(04C452)
作者简介:李顺祥(1964—),男,湖南省衡山县人,研究员,博士,湖南省中医药研究院中药研究所副所长,湖南省中药新药研究与开发重点实验室主任,从事天然资源研究、中药新药研究。Tel/Fax: (0731) 8807173 E-mail: lishunxiang@hotmail.com