

3.00%。微波辅助提取甘草中的有效成分,大大缩短了提取的时间,且一次性提取了甘草酸和甘草黄酮,提高了甘草的利用率。

References

- [1] Wang Y H, Li Z Y. Extraction and purification methods of glycyrrhizic acid [J]. *Tianjin Chem Ind* (天津化工), 2003, 17 (6): 34-36.
- [2] Sun P, Li Y, Cheng H Y. Microwave technique extraction and content determination of Chromoco in *Glycyrrhiza glabra* L. [J]. *Lishizhen Med Mater Med Res* (时珍国医国药), 2003, 14 (5): 266-267.
- [3] Zhang M J, Jin J F, Li B Y, et al. Study of microwave-assisted extraction on flavonoids of *Radix Glycyrrhiza* [J]. *Chin Tradit Pat Med* (中成药), 2002, 24 (5): 334-336.
- [4] Hui S N, Dong A L, Xu X J, et al. Study of deep exploitation of Sinkiang Glycyrrhiza [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1999, 30 (10): 666-668.
- [5] Pan X J, Liu H Z, Jia G H, et al. Microwave-assisted extraction of glycyrrhizic acid from licorice root [J]. *Biochem Eng J*, 2000, 5: 173-177.
- [6] Zeng L, Zhang R Y, Lou Z Q. Separation and quantitative determination of three saponins in licorice root by high performance liquid chromatography [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1990, 26 (1): 53-58.
- [7] Zhang X H, Zhao Y F, Chen J M. Content determination of flavonoids of *Radix Glycyrrhiza* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2001, 26 (11): 746-747.

川芎中藁本内酯对照品的制备

金灯萍, 彭国平, 陆晓峰*

(南京中医药大学 植物药研究与新药开发中心, 江苏 南京 210029)

摘要:目的 研究川芎的对照品藁本内酯的制备。方法 从川芎药材提取挥发油, 从挥发油中分离、制备对照品, 采用紫外光谱、红外光谱、质谱和氢谱对其进行了结构鉴定。结果 从川芎成分中筛选出藁本内酯对照品。结论 该对照品可作为控制川芎质量的指标成分。

关键词: 川芎; 藁本内酯; 制备

中图分类号: R 284.1; R 284.2

文献标识码: B

文章编号: 0253-2670(2006)01-0064-02

Preparation of ligustilide from rhizome of *Ligusticum chuanxiong*

J N Deng-ping, PENG Guo-ping, LU Xiao-feng

(Plant Refinement Engineering Center of Nanjing University of Traditional Chinese Medicine, Nanjing 210029, China)

Key words: the rhizome of *Ligusticum chuanxiong* Hort.; ligustilide; preparation

川芎是伞形科植物川芎 *Ligusticum chuanxiong* Hort. 的干燥根茎, 主产于四川, 是活血行气、祛风止痛之要药, 主治头痛、月经不调、痛经、闭经及胎前产后病。其主要活性成分为藁本内酯 (ligustilide)。藁本内酯对兔离体子宫, 无论未孕或早孕均有明显抑制作用, 表现为张力下降, 节律变慢, 收缩力减弱, 几分钟后完全松弛, 作用时间持久; 也有较强的抗胆碱作用。

本实验从川芎的挥发油中分离得到一个无色油状化合物, 经波谱解析鉴定为 (Z)-藁本内酯。同时定性、定量分析了藁本内酯对照品, 期望建立川芎药材质控指标, 规范我国川芎药材的质量。

1 实验材料

Necolet IR—5DXFT 红外光谱仪 (KBr 压片); Bruker 公司 ACF—300 核磁共振仪 (TMS 作内标); Nicolet FTM S—2000 质谱仪。岛津 UV 2487 紫外光谱仪。Waters 510 泵, Waters 486 紫外-可见检测器, Rheodyne 进样器, 中国科学院大连化学物理研究所 WDL-95 色谱工作站。

三氟乙酸为色谱纯 (Tedia 公司), 甲醇为色谱纯 (江苏汉邦科技有限公司), 水为重蒸馏水, 其余试剂均为分析纯, 硅胶 G 由青岛海洋化工厂生产。川芎药材购于安徽亳州药材市场, 经南京中医药大学吴启南教授鉴定。

2 方法

2.1 川芎对照品的制备工艺: 川芎药材 20 kg 加水

* 收稿日期: 2005-04-08

作者简介: 金灯萍, 女, 江苏高邮人, 硕士, 研究方向为中药化学, 主要从事中药注射剂的开发。

Tel: (025) 86798186 E-mail: dengpingjinya@yahoo.com.cn

6 倍量, 改良油水分离器中加 1.5% 醋酸乙酯, 蒸馏提取 12 h, 醋酸乙酯及时萃取出蒸馏液中的挥发油。川芎挥发油上硅胶柱 ($\leq 15^\circ\text{C}$ 低温), 以石油醚 (30~60 $^\circ\text{C}$) - 乙醚 (99:1) 洗脱, 500 mL 为 1 个流份, 以 TLC 荧光检查后, HPLC 测定, 纯的流份合并, 低温 ($\leq 30^\circ\text{C}$) 回收至少量, 分装于样品瓶内, 冷冻干燥, 密闭 ($\leq -10^\circ\text{C}$ 低温保存), 得纯品。另外, 也可将川芎挥发油上中压柱 ($\leq 15^\circ\text{C}$ 低温), 以石油醚 (30~60 $^\circ\text{C}$) - 乙醚 (99:1) 洗脱, 250 mL 为 1 个流份, 以 TLC 荧光检测后, HPLC 测定, 纯的流份合并, 低温 ($\leq 30^\circ\text{C}$) 回收至少量, 分装于样品瓶内, 冷冻干燥, 密闭 ($\leq -10^\circ\text{C}$ 低温保存), 得纯品。

2.2 对照品的结构鉴定: 藁本内酯为无色油状物, 略有酯香味; ESI-MS: m/z 191 [$M+1$]; IR ν_{max} cm^{-1} : 3 050, 2 959, 2 933, 2 872, 1 767 (CO), 1 668, 1 625, 1 271, 1 051, 960, 705. UV ν_{max} nm: 207, 282, 294, 323. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.95 (3H, t, 7 Hz), 1.47 (2H, m, 7 Hz), 2.36 (2H, dd, 7 Hz), 2.45 (2H, m), 2.62 (2H, dd, 6.3, 7 Hz), 5.26 (1H, t, 6.3, 7 Hz), 6.01 (1H, m, 4.2, 7 Hz), 6.24 (1H, dt, 7, 2.1 Hz). $^{13}\text{C-NMR}$: δ 13.41, 18.12, 22.06, 22.06, 27.80, 112.52, 116.53, 123.51, 129.73, 146.88, 148.23, 167.13. 鉴定为 (Z)-藁本内酯。

2.3 对照品的纯度检测

2.3.1 对照品的杂质检查

按薄层色谱鉴别法分析: 取适量藁本内酯, 加甲醇制成 2 mg/mL 的溶液, 吸 5 μL 点样在硅胶 G 板上,

以石油醚-醋酸乙酯 (20:3) 为展开剂, 展开, 晾干, 置紫外光灯 (365 nm) 下检视。结果供试品为一个斑点。

高效液相色谱法分析: Kromasil C₁₈ 柱 (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μm), 甲醇-0.1% 三氟乙酸水溶液 (80:20)、甲醇-0.1% 三氟乙酸水溶液 (70:30)、甲醇-0.1% 三氟乙酸水溶液 (58:42) 为流动相分别测定; 检测波长为 273 nm。结果表明, 对照品为一个主峰, 保留时间分别为: 7.93, 12.56, 17.32 min。改变流动相分析时未出现异常峰。

2.3.2 面积归一化法纯度检查: Kromasil C₁₈ (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μm) 色谱柱, 甲醇-0.1% 三氟乙酸水溶液 (70:30) 为流动相测定, 检测波长为 273 nm, 对照品溶液质量浓度为 0.418 4 mg/mL, 采集时间比保留时间延长 1 倍以上, 归一化法计算, 质量分数为 98.43%。

2.3.3 不加校正因子的主成分自身对照法: 按照上述高效液相色谱法测定, 对照品溶液质量浓度为 0.418 4, 0.013 1 mg/mL, 分别测定, 计算, 杂质质量分数 1.35%, 对照品质量分数 98.45%。

3 讨论

川芎用水蒸气蒸馏提取挥发油时, 蒸馏液为油水混合物, 不易分层, 经优选后, 在提取器中加入适量醋酸乙酯, 可及时将蒸馏出的挥发油萃出, 使油水混合物得到较好的分离。

醋酸乙酯为溶剂时, 可能会有残留, 因此提取过程中, 采用气相色谱法跟踪了每次提取油的醋酸乙酯残留量, 结果发现提取的挥发油经精制后, 醋酸乙酯的残留量均低于 $5 \times 10^4 \mu\text{g/g}$, 符合要求。

HPLC 法测定人血浆中的大黄酸

朱伟¹, 张莉², 王学美^{1*}

(1. 北京大学第一医院中西医结合研究所, 北京 100034; 2. 第四军医大学 化学教研室, 陕西 西安 710032)

大黄为我国最常用的中药之一, 始载于《神农本草经》, 列为下品, 历代本草均有记载。目前世界上已有 19 个国家的药典收载了大黄, 作为法定药物使用, 因此大黄已经成为一种世界性的药物, 大黄酸是大黄中最重要的活性成分之一。为适应临床治疗药物监测的需要, 本实验建立了一种简单快速的高效

液相色谱对大黄酸定性、定量的方法, 为临床上合理使用大黄提供依据。

1 材料

美国 Agilent 公司 1100 系列高效液相色谱仪, 包括真空脱气机、四元梯度泵、柱温箱、紫外检测器和 Agilent Chem station for LC 色谱工作站; Rheo-

* 收稿日期: 2005-03-17

作者简介: 朱伟 (1975—), 男, 在读博士研究生, 主治医师, 主要从事中药临床药理研究工作。

Tel: (010) 66551122-3053 E-mail: zwwbx@163.com