

药特性和化学成分不完全一致,有各自明显鉴别特征,应予区别,才能保证药物生产、科研及临床用药的准确性。

6.2 玉郎伞和水罗伞均含有与水黄皮素对照品相同的呋喃黄酮类化合物,该 TLC 研究表明玉郎伞未检出 3'-甲氧基水黄皮素对照品色谱斑点,而与水罗伞明显不同。

6.3 玉郎伞和水罗伞的药效作用是否一致? 其益智、抗衰老等药效物质基础有待进一步研究。

References:

[1] Public Health Department of Guangxi Zhuang Nationality Autonomous Region. *Standard for Chinese Medicinal Material of Guangxi* (广西中药材标准) [M]. Nanning: Guangxi Science and Technology Publishers, 1992.

[2] Guangxi Health Department of Guangxi Zhuang Nationality Autonomous Region. *Records of Guangxi Traditional Chinese Medicine* (广西中药志) [M]. Nanning: Guangxi People's Publishers, 1963.

[3] Huang Z S, Huang R B, Lin X, et al. The experimental study of LYS polyanthracenes on anti-aging [J]. *Chin J Currit West Med* (中华现代中西医杂志), 2004, 2 (2): 97-98.

[4] Huang Z S, Huang R B, Lin X, et al. The effects of Longyanshen polysaccharide on mouse memory function in different mouse dementia models [J]. *J Youjiang Med Coll Natl Minorities* (右江民族医学院学报), 2004, 26(4): 463-464.

[5] Dai B, Qin C C, Chen S F. Studies on the pharmacognosics of Shuilusan (*Fordia cauliflora*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2001, 3(25): 456-457.

[6] Dai B, Qin C C, Dai X D, et al. Chemical components of Shuiluosan (*Fordia cauliflora*) I [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2003, 34(1): 21-22.

[7] Dai X D, Yang D A, Dai B, et al. Chemical components of Shuiluosan (*Fordia cauliflora*) II [J]. *Chin Tradit Herb Drug* (中草药), 2003, 34(5): 212-213.

HPLC 法测定蜘蛛香中缬草素、乙酰缬草素及其分解产物 baldrinal

狄宏晔¹, 石晋丽^{1*}, 闫兴丽¹, 赵仁², 刘勇¹, 肖培根¹

(1. 北京中医药大学, 北京 100029; 2. 云南省药物研究所, 云南昆明 650111)

摘要: 目的 建立测定蜘蛛香药材中缬草素、乙酰缬草素及其分解产物 Baldrinal 的 HPLC 定量分析方法。方法 采用 C₁₈柱, 乙腈-水 (60:40) 洗脱, 体积流量 0.95 mL/min, 检测波长 256 nm。结果 测定了 15 批不同产地和收集时间的蜘蛛香药材中 3 个成分的量, 且 3 成分的量呈较大差异。结论 本方法简便可行, 适用于蜘蛛香药材中缬草素、乙酰缬草素和 Baldrinal 的测定。

关键词: 蜘蛛香; 缬草素; 乙酰缬草素; baldrinal; HPLC

中图分类号: R282.7 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2007)12-1892-03

Determination of valtrate, acevaltrate, and their degradation product-baldrinal in *Valeriana wallichii* by HPLC analysis

DI Hong-ye¹, SHI Jin-li¹, YAN Xing-li², ZHAO Ren², LIU Yong¹, XIAO Pei-gen¹

(1. Beijing University of Traditional Chinese Medicine, Beijing 100102, China;

2. Yunnan Institute of Materia Medica, Kunming 650111, China)

Key words: *Valeriana wallichii* DC.; valtrate; acevaltrate; baldrinal; HPLC

蜘蛛香为败酱科缬草属植物蜘蛛香 *Valeriana wallichii* DC. 的干燥根及根茎。该属植物药理作用广泛, 作为温和的镇静剂使用由来已久。蜘蛛香中镇静安神、抗抑郁等作用的主要活性成分为缬草素类^[1], 其缬草素、乙酰缬草素的量较同属植物为高^[2], 且二者分解产物 baldrinal 能更大地降低小鼠自主活动^[3]。蜘蛛香为《中国药典》1977 年版一部收载品种^[4], 但对蜘蛛香药材并未作定量测定要求。本实验选择蜘蛛香中量较高且药理活性明确的 3 种有

效成分(缬草素、乙酰缬草素、baldrinal)作为定量指标, 采用 HPLC 的外标法, 测定了不同采集地和采集时间的多批蜘蛛香药材中上述 3 种成分的量, 揭示了蜘蛛香药材中 3 种成分的变化规律, 为蜘蛛香的质量控制和合理利用提供了依据。

1 仪器与试剂

高效液相色谱仪: Agilent1100 型高效液相色谱仪(德国 Agilent Technologies)。配二极管阵列检测器和 Chem Station 色谱工作站, 四元溶剂系统、在

收稿日期: 2007-02-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(30572463)

* 通讯作者 石晋丽 E-mail: shijl@vip.sina.com

线脱气机、自动进样器、柱温箱。KQ5200E 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。HPLC 级乙腈(美国 Fisher 公司)。纯净水(杭州娃哈哈集团,经 0.45 μm 水系滤膜滤过)。对照品缬草素、乙酰缬草素、baldrinal(自制,HPLC 检测质量分数>98%)。各批蜘蛛香药材(经北京中医药大学石晋丽副教授鉴定)。其他试剂均为分析纯。

2 方法与结果

2.1 色谱条件:色谱柱:Luna C₁₈柱(250 mm×4.6 mm,5 μm;美国 Phenomenex 公司);流动相:乙腈-水(60:40);检测波长为 256 nm;体积流量为 0.95 mL/min;柱温为 40 °C。在此色谱条件下 3 种待测化合物的混合对照品溶液(A)和蜘蛛香药材(B)的色谱分离结果见图 1。可见,蜘蛛香中 3 种化合物得到了基线分离。

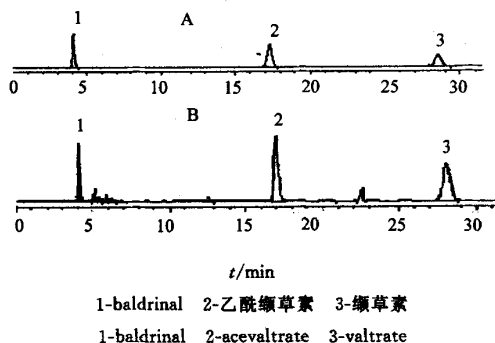


图 1 混合对照品(A)和蜘蛛香药材(B)HPLC 图谱
Fig. 1 HPLC Chromatograms of mixed reference substances (A) and *Rhizoma Valeriana* (B)

2.2 标准曲线的制备:分别精密称取缬草素、乙酰缬草素、baldrinal 各 3 mg,置 15 mL 量瓶中,用甲醇溶解并稀释至刻度,摇匀制成混合对照品溶液。依次精密吸取混合对照品溶液 7 个进样体积进行 HPLC 分析,在上述色谱条件下检测峰面积,同一进样体积连续测 3 次,3 种成分均以进样体积为横坐标(X),以平均峰面积为纵坐标(Y)进行线性回归,计算回归方程,缬草素、乙酰缬草素、baldrinal 线性方程分别为 $Y=350.5 X+68.026, r=0.999 9$,线性范围为 0.2~9 μg; $Y=410.9 X+9.153 6, r=0.999 9$,线性范围为 0.2~9 μg; $Y=126.69 X+7.951 7, r=0.999 7$,线性范围为 0.2~7 μg。

2.3 供试品溶液制备:蜘蛛香药材粉碎(60 目筛),精密称取 1.0 g,加甲醇 50 mL,浸泡 0.5 h,超声提取 40 min,甲醇补足损失质量,取上清液经 0.45 μm 膜滤过,即得。

2.4 精密度试验:精密吸取混合对照品溶液 5 μL,

重复进样 5 次,记录峰面积,测得缬草素、乙酰缬草素、baldrinal 质量分数的 RSD 值分别为 0.32%、0.12%、0.24%。

2.5 重现性试验:分别称取同批蜘蛛香药材粉末(60 目)5 份,按供试品操作方法平行制备,进样 5 μL,连续测 3 次,测得 3 者质量分数的 RSD 值分别为 1.28%、1.78%、1.36%。

2.6 稳定性试验

2.6.1 对照品稳定性试验:精密吸取混合对照品溶液 5 μL,于配制后 0、4、8、12、24、36、48 h 测定峰面积,计算 RSD 值分别为 0.23%、0.76%、0.63%。

2.6.2 供试品稳定性试验:精密吸取供试品溶液(按 2.3 项下制备)5 μL,于配制后 0、4、8、12、24、36、48 h 测定峰面积,计算 RSD 值分别为 0.70%、1.43%、1.08%。

2.7 回收率试验:以河北省药材公司所提供蜘蛛香药材为研究对象,精密称定已测定质量分数的药材粗粉 5 份,每份 1.0 g,分别加缬草素 7.0 mg,乙酰缬草素 0.95 mg, baldrinal 0.40 mg,按供试品溶液制备,测定。3 者平均回收率分别为 100.1%、99.9%、102.1%,RSD 分别为 0.98%、1.06%、1.78%。

2.8 样品测定:精密称取不同来源的 15 份蜘蛛香药材粉末 1.0 g(60 目),精密加 50 mL 甲醇,按上述供试品溶液制备,以 25 μL 进样,测定色谱峰峰面积,根据标准曲线计算质量分数,结果见表 1。

表 1 蜘蛛香药材中 3 个化合物的测定结果(n=3)
Table 1 Determination of three compounds in *Rhizoma Valeriana* (n=3)

样品来源	质量分数/(mg·g ⁻¹)			总量
	缬草素	乙酰缬草素	baldrinal	
河北安国 02-03	—	—	1.27	1.27
四川峨眉山 02-06	0.98	0.10	1.60	2.68
云南江河 02-07	0.36	0.17	0.57	1.10
成都荷花池 02-07	0.42	0.23	0.63	1.28
贵州贵阳 02-10	5.59	1.40	0.48	7.57
云南师宗县 05-09	25.65	5.42	0.41	31.48
云南药物研究所 05-09	1.02	11.02	0.61	12.65
河北省药材公司 06-03	9.54	0.84	0.42	10.80
河北安国东方红药材行 06-04	9.51	2.47	1.56	13.54
河北安国郑礼占 06-07	10.70	0.26	0.59	11.55
成都荷花池 06-09	15.77	2.04	4.37	23.18
云南大理市永平县漕澜乡 06-10	18.00	2.02	2.51	22.53
河北安国王彦芳 06-11	6.09	1.37	0.64	8.10
河北安国郑礼占 06-11	1.00	0.44	1.22	2.66
河北安国东方红药材行 06-11	7.05	1.38	0.81	9.24

3 讨论

3.1 为了在短时间内获得好的分离效果,对色谱条

件进行了优化:首先对 3 种不同的色谱柱 Merck LichroCART 125-4 with Lichrospher 100-8、Phenomenex Luna C₁₈ 和 Nucleosil C₁₈ 柱进行了考察,其中以 Phenomenex Luna C₁₈ 柱对蜘蛛香中环烯醚萜类成分分离效果好,柱效高,故选用该柱进行测定。其次考察了不同流动相(甲醇-水、乙腈-水)系统,加酸(冰醋酸、磷酸)后对蜘蛛香中环烯醚萜类成分的分离效果,结果显示甲醇-水系统分离效果不及乙腈-水系统,虽然加入 0.3% 磷酸可略提高分离效果,但酸液会对色谱柱造成损害,综合考虑各因素,确定采用乙腈-水(60:40)为流动相系统进行洗脱。此外还考察了不同体积流量(0.90、0.95、1.00 mL/min)、不同柱温(30、35、40 °C)对蜘蛛香中环烯醚萜类成分的分离效果,确定最佳流量为 0.95 mL/min,柱温为 40 °C。通过紫外进行全波长扫描,3 个被测化合物最大吸收波长均在 256 nm 附近,故检测波长设在 256 nm。在上述条件下,能够在 30 min 之内测定蜘蛛香中的 3 个主要成分。此方法简便、快速、可靠,适用于蜘蛛香药材的质量控制。

3.2 缬草素、乙酰缬草素是双烯型缬草三酯,该类成分不稳定,不耐热,在酸水(乙醇)或碱水(乙醇)中会很快降解成黄色的 baldrinal。但将该类成分溶解在纯甲醇中,置冰箱中冷冻保存,则稳定性良好^[5]。从而使外标法测定缬草素、乙酰缬草素成为可能,因而选用甲醇作为提取溶剂。

3.3 中药材所含化学成分复杂多样,很难以单一成分作为标准来评价药材质量。本实验选择缬草素、乙酰缬草素、baldrinal 作为指标成分原因如下:崔亚君等^[6]曾对 7 种川产缬草属植物中的缬草素和乙酰缬草素进行了定量检测,7 种植物中均含有缬草素,以

蜘蛛香中为最高;除蜘蛛香外,其余植物均未检测到乙酰缬草素;缬草素和乙酰缬草素的分解产物为 baldrinal 对小鼠自主活动的影响远大于二者,在德国,这种分解产物被定为缬草的标示成分之一^[7]。故笔者从质量分数、专属性和药理活性三方面综合考虑,确定 3 者为蜘蛛香药材的指标成分。

3.4 蜘蛛香药材一般都为野生,少有栽培,主产于我国云南、四川、贵州等地。定量测定结果表明,不同产地和收集地的 3 成分量有较大差异,缬草素的量以云南师宗县蜘蛛香为最高,乙酰缬草素的量以云南药物研究所提供为最高,baldrinal 的量以四川成都为最高。从总量上看,云南和四川所产蜘蛛香的新鲜药材量均很高。非主产地和收集时间较长的药材样品中三指标成分的量较低,由此可推测蜘蛛香药材质量与产地和放置时间有关,因而建议尽量使用主产区药材,且药材采收后不宜放置太久使用。

References:

- [1] Du X W, Wu J K. The development of the study on chemicals and pharmacology about *Valeriana* plants [J]. *World Phytomed* (国外医药·植物药分册), 2006, 21(1): 10-14.
- [2] Tao T, Zhu Q H. The study on calm and hypnosis effect of athanol extraction of *Valeriana officinalis* [J]. *Chin Med Mater* (中药材), 2004, 27(3): 20.
- [3] Schneider G, Willems M. Erkenntnisse uber die abbauprodukte der valepotriate aus *Kentranthus ruber* (L.) DC. [J]. *Archiv der Pharmazie*, 1982, 315: 691-697.
- [4] *Ch P* (中国药典) [S] Vol 1. 1977.
- [5] Rein Bos, Herman J. Woerdenbag, Niesko Pras. Determination of valepotriates [J]. *Chromatogr A*, 2002, 967: 131-146.
- [6] Cui Y J, Yue S J, Zheng J H. Quantitative analysis of valtrate and acevaltrate in the *Valeriana* plants by TLC scanning [J]. *Northwest Pharm J* (西北药学杂志), 1999, 14(4): 152.
- [7] Hendriks H, Geertsma H J, Malingre T M. The occurrence of valeranone and crytofauronol in the essential oil of *Valeriana officinalis* L. collected in the northern part of the Netherlands [J]. *Pharmaceutisch Weekblad*, 1981, 116: 1316-1320.

祁连山区野生药用植物资源及利用

罗光宏,陈叶,薛国庆

(河西学院 西部资源环境化学重点实验室,甘肃 张掖 734000)

祁连山区是河西走廊重要的生物多样性中心地带,拥有最大的生物量,也是易受干扰的脆弱生态系统之一,一旦受到破坏,将产生严重的后果。关于祁

连山区生物资源的研究,主要集中在生物组成、区系、群落结构及多样性的组成、维持机制和生态保护等方面,而对该区蕴藏的药用植物资源调查和分析

收稿日期:2007-03-19

基金项目:甘肃省科技厅 2004 年资助项目(2GS035-A43-048-04)部分内容;河西学院 2003 年重点资助课题(2003-03)

作者简介:罗光宏(1965—),男,教授,甘肃高台人,从事植物保护教学和科技开发工作。

Tel: (0936) 8280003 E-mail: kyluo@hxy.edu.cn

HPLC法测定蜘蛛香中缬草素、乙酰缬草素及其分解产物

baldrinal

作者: [狄宏晔](#), [石晋丽](#), [闫兴丽](#), [赵仁](#), [刘勇](#), [肖培根](#), [DI Hong-ye](#), [SHI Jin-li](#), [YAN Xing-li](#), [ZHAO Ren](#), [LIU Yong](#), [XIAO Pei-gen](#)

作者单位: [狄宏晔, 石晋丽, 闫兴丽, 刘勇, 肖培根, DI Hong-ye, SHI Jin-li, YAN Xing-li, LIU Yong, XIAO Pei-gen](#)(北京中医药大学, 北京, 100029), [赵仁, ZHAO Ren](#)(云南省药物研究所, 云南, 昆明, 650111)

刊名: [中草药](#) **ISTIC** **PKU**

英文刊名: [CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS](#)

年, 卷(期): 2007, 38(12)

被引用次数: 3次

参考文献(7条)

1. [Du X W;Wu J K](#) The development of the study on chemicals and pharmacology about Valeriana plants[期刊论文]-[国外医药\(植物药分册\)](#) 2006(01)
2. [Tao T;Zhu Q H](#) The study on calm and hypnosis effect of athanol extraction of Valeriana officinalis 2004(03)
3. [Schneider G;Willems M](#) Erkenntnisse uber die abbauprodukte der valepotriate aus Kentranthus rubber (L.) DC[外文期刊] 1982
4. [中华人民共和国药典\(一部\)](#) 1977
5. [Rein Bos;Herman J](#) Woerdenbag, Niesko Pras. Determination of valepotriates[外文期刊] 2002
6. [Cui Y J;Yue S J;Zheng J H](#) Quantitative analysis of valtrate and acevaltrate in the Valeriana plants by TLC scanning[期刊论文]-[西北药学杂志](#) 1999(04)
7. [Hendriks H;Geertsma H J;Malingre T M](#) The occurrence of valeranone and crytofauronol in the essential oil of Valeriana officinalis L. collected in the northern part of the Netherlands 1981

本文读者也读过(10条)

1. [陈磊](#), [秦路平](#), [郑汉臣](#), [年华](#), [郭澄](#), [张纯](#) 三种缬草属植物的缬草素类含量种间和种内比较[期刊论文]-[中药材](#) 2002, 25(4)
2. [陈玉娟](#), [石晋丽](#), [闫兴丽](#), [刘勇](#), [肖培根](#), [CHEN Yu-juan](#), [SHI Jin-li](#), [YAN Xing-li](#), [LIU Yong](#), [XIAO Pei-gen](#) 蜘蛛香中缬草素在不同溶媒中的稳定性研究[期刊论文]-[北京中医药大学学报](#) 2009, 32(5)
3. [陈玉娟](#), [石晋丽](#), [闫兴丽](#), [刘勇](#), [肖培根](#), [Chen Yujuan](#), [Shi Jinli](#), [Yan Xingli](#), [Liu Yong](#), [Xiao Peigen](#) 正交设计优选超声提取蜘蛛香中缬草素的提取工艺[期刊论文]-[世界科学技术-中医药现代化](#) 2009, 11(6)
4. [刘娟](#), [汪洋](#), [LIU Juan](#), [WANG Yang](#) 黑水缬草组织培养与快速繁殖研究[期刊论文]-[时珍国医国药](#) 2007, 18(9)
5. [王海来](#), [万新](#), [闫兴丽](#), [石晋丽](#), [赵仁](#), [刘勇](#), [肖培根](#) 蜘蛛香超临界CO₂萃取物化学成分的研究[期刊论文]-[北京中医药大学学报](#) 2007, 30(12)
6. [黄宝康](#), [郑汉臣](#), [张巧艳](#), [秦路平](#), [Huang Baokang](#), [Zheng Hanchen](#), [Zhang Qiaoyan](#), [Qin Luping](#) 缬草和蜘蛛香的资源分布及民族药用调查[期刊论文]-[中国野生植物资源](#) 2006, 25(1)
7. [谷力](#), [谷臣华](#) 武陵山区缬草属种类和优良种及其化学成分的研究[期刊论文]-[林产化学与工业](#) 2002, 22(3)
8. [陈建荣](#), [秦玉芝](#), [谷臣华](#) 阔叶缬草叶愈伤组织诱导初步研究[期刊论文]-[吉首大学学报\(自然科学版\)](#) 2000, 21(3)
9. [耿慧春](#), [辛颖](#), [艾凤伟](#), [马英丽](#), [GENG Hui-chun](#), [XIN Ying](#), [AI Feng-wei](#), [MA Ying-li](#) 三黄泻心汤HPLC指纹图谱研究[期刊论文]-[中草药](#) 2008, 39(4)
10. [毛晓健](#), [李静平](#), [王军](#), [MAO Xiao-jian](#), [LI Jing-ping](#), [WANG Jun](#) 蜘蛛香镇痛、镇静作用及对胃肠运动的影响[期

引证文献(3条)

1. 宋歌, 王宝华, 闫兴丽, 高增平, 冉晓萌, 杨璇, 邵露 蜘蛛香中环烯醚萜类成分大孔树脂纯化工艺的研究[期刊论文]-北京中医药大学学报 2012(3)
2. 罗喜荣, 罗俊, 杨军, 田弋夫 蜘蛛香不同部位中总缬草三酯含量测定[期刊论文]-安徽农业科学 2012(16)
3. 郜红利 蜘蛛香化学成分影响因素的研究进展[期刊论文]-山东医药 2013(19)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200712044.aspx