

表2 半枝莲药材和灯盏花素片中野黄芩苷的测定(n=6)

Table 2 Determination of scutellarin in Herba Scutellariae Barbaetae and Dengzhanhuasu Tablets (n=6)

样品	野黄芩苷/%	RSD/%
半枝莲	1	12.1
	2	12.3
	3	11.8
灯盏花素片	1	13.5
	2	13.2
	3	13.1

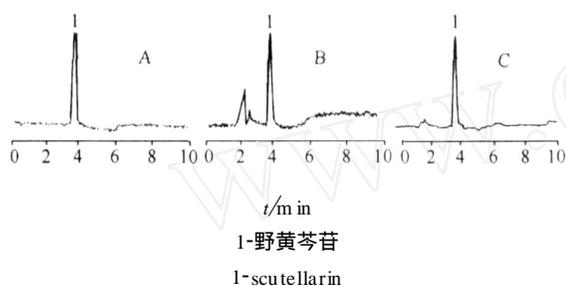


图2 野黄芩苷对照品(A)、半枝莲药材(B)和灯盏花素片(C)的毛细管电泳图

Fig. 2 Electropherogram of scutellarin reference substance (A), Herba Scutellariae Barbaetae (B), and Dengzhanhuasu Tablets (C)

溶液接触,既消除了分离电场对检测的影响,又不存在电极中毒的问题;用毛细管电泳-高频电导检测法测定,样品前处理简便易行,检测方法简便、快速、灵敏、廉价,符合药品检测的需要,是一种较好的、值得推广的检测中药有效成分的新方法。

## 参考文献:

- [1] 中国药典[S]. 一部. 2005.
- [2] 边才苗,李钧敏. 中药半枝莲黄酮类化合物含量测定及初步分析[J]. 浙江中医学院学报, 2001, 25(6): 60.
- [3] 李守拙,潘海峰,康少文. 半枝莲药材中总黄酮含量测定[J]. 承德医学院学报, 2001, 18(1): 33-35.
- [4] 席荣英,孙祥德. 半枝莲中总黄酮含量测定[J]. 新乡医学院学报, 2003, 20(1): 29-30.
- [5] 邱多隆,刘丽春,刘晔玮,等. 半枝莲提取工艺的研究[J]. 中成药, 2003, 25(7): 530-532.
- [6] 饶毅,魏惠珍,王义明,等. 高效毛细管电泳法测定灯盏花素系列制剂的含量[J]. 中成药, 2002, 24(8): 584-586.
- [7] 袁崇均,王筋,杨红,等. 正交试验法优选半枝莲提取工艺的研究[J]. 华西药学杂志, 2002, 17(2): 112-113.
- [8] Chen Z G, Mo J Y, Yang X Y, et al. A new capillary electrophoresis apparatus with piezoelectric ceramics high voltage and amperometric detector [J]. Chin Chem Lett, 1999, 10(3): 231.
- [9] 陈崇光,莫金垣. 毛细管电泳高频电导检测器的研制[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(5): 801.

## RP-HPLC 法测定杭白芍及其饮片中芍药内酯苷、芍药苷和苯甲酰芍药苷

葛志伟, 贺庆, 林云径, 程翼宇\*

(浙江大学药学院 中药科学与工程学系, 浙江 杭州 310027)

**摘要:**目的 采用HPLC法测定杭白芍药材与饮片中芍药内酯苷、芍药苷和苯甲酰芍药苷3种成分的量。方法 色谱柱为Zorbax SB-C<sub>18</sub>柱;流动相为0.05%磷酸水溶液-0.05%磷酸乙腈溶液;梯度洗脱;体积流量1 mL/min;柱温30℃;检测波长230 nm。结果 芍药内酯苷在0.131~1.31 μg,芍药苷在0.425~4.25 μg,苯甲酰芍药苷在0.086~0.576 μg与峰面积呈良好的线性关系。加样回收率分别为芍药内酯苷96.6% (RSD为1.2%),芍药苷98.7% (RSD为2.3%),苯甲酰芍药苷97.4% (RSD为1.7%)。结论 所建立的方法适合杭白芍中有效成分的测定,并且杭白芍药材中芍药内酯苷、芍药苷和苯甲酰芍药苷的量高于饮片。

**关键词:** 杭白芍; 芍药内酯苷; 芍药苷; 苯甲酰芍药苷; 高效液相色谱

中图分类号: R286.02

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)03-0378-03

杭白芍为毛茛科植物芍药 *Paeonia lactiflora* Pall. 的干燥根,具有平肝止痛、养血调经、敛阴收汗的功效。白芍总苷具有调节免疫、改善学习记忆行为、镇痛、镇静、解痉等作用<sup>[1]</sup>,其主要活性成分为芍

药内酯苷、芍药苷和苯甲酰芍药苷等单萜苷类化合物<sup>[2]</sup>。本实验比较了杭白芍药材与饮片中芍药苷、芍药内酯苷和苯甲酰芍药苷的量,为更全面评价白芍的质量并制定合理加工工艺提供了依据。

\* 收稿日期: 2007-06-01

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2005CB523402); 浙江省中医药管理局科技计划重点项目(2006Z14)

\* 通讯作者 程翼宇

## 1 仪器与试剂

Agilent 1100 型高效液相色谱仪(美国Agilent 公司), 配四元梯度泵, 在线脱气机, 自动进样器, 柱温箱, UV 检测器, ChemStation 色谱数据工作站, AE240 电子分析天平(梅特勒-托利多仪器有限公司)。

乙腈(色谱纯, 德国Merck 公司), 超纯水, 其他试剂均为分析纯, 芍药苷对照品(批号 110736-200422) 购自中国药品生物制品检定所, 芍药内酯苷和苯甲酰芍药苷对照品均由本课题组自制, 经NMR 鉴定其结构, HPLC 峰面积归一化法检测质量分数 98%。杭白芍药材与饮片经本课题组贺庆博士鉴定为毛茛科植物芍药 *P. lactiflora* Pall. 的根。

## 2 方法与结果

2.1 色谱条件: Zorbax SB-C<sub>18</sub> (250 mm × 4.6 mm, 5 μm); 流动相: 0.05% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 水溶液(A)-0.05% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 乙腈溶液(B); 梯度洗脱: 0~5 min, 95%A, 5~20 min, 85%A, 20~30 min, 75%A, 30~45 min, 50%A, 45~50 min, 5%A; 体积流量: 1 mL/min; 柱温 30 °C; 检测波长: 230 nm; 进样量: 10 μL。在此条件下, 3 种被测成分色谱峰均达到基线分离。

2.2 对照品溶液的制备: 取芍药内酯苷、芍药苷和苯甲酰芍药苷对照品适量, 精密称定, 以甲醇溶解并稀释至 10 mL 量瓶中, 摇匀, 分别配制成 1.64、5.32、1.81 mg/mL 的对照品溶液。

2.3 供试品溶液制备: 取白芍粉末约 1 g (过四号筛), 精密称定, 加入甲醇 50 mL, 热回流提取 1 h, 滤过, 滤液用微孔滤膜(0.45 μm) 滤过, 取续滤液, 即得。

2.4 线性关系与线性范围: 取上述对照品溶液各 0.8 mL, 定容于 10 mL 量瓶中, 分别进样 1、2、4、6、8、10 μL, 测定峰面积。以进样量为横坐标, 峰面积为纵坐标, 进行回归计算, 得回归方程。芍药内酯苷:  $Y = 1.234 X + 5.87$ ,  $r = 0.999 9$ , 在 0.131~1.31 μg 呈良好的线性关系; 芍药苷:  $Y = 0.764 2 X + 17.2$ ,  $r = 0.999 9$ , 在 0.425~4.25 μg 呈良好的线性关系; 苯甲酰芍药苷:  $Y = 1.212 X + 2.78$ ,  $r = 0.999 8$ , 在 0.086~0.576 μg 呈良好的线性关系。

2.5 精密度试验: 取 6 号样品一份, 制备供试品溶液, 连续进样 6 次, 测定, 计算芍药内酯苷、芍药苷和苯甲酰芍药苷峰面积的 RSD, 结果显示 RSD 分别为 1.9%、1.5%、1.3%。

2.6 稳定性试验: 取 6 号样品一份, 制备供试品溶液, 分别于 0、2、4、8、12、24 h 注入高效液相色谱仪, 测定峰面积, 计算得芍药内酯苷、芍药苷和苯甲酰芍药苷峰面积 RSD 分别为 1.6%、1.3%、1.0%, 结果

显示供试品溶液中芍药内酯苷、芍药苷和苯甲酰芍药苷在 24 h 内稳定。

2.7 重现性试验: 精密称取 6 号样品粉末 6 份, 各 1 g, 制备供试品溶液, 测定, 计算各成分的质量分数, 结果芍药内酯苷、芍药苷和苯甲酰芍药苷的 RSD 分别为 1.1%、1.9%、0.86%。

2.8 加样回收率试验: 精密称取 6 号样品粉末 0.5 g, 以样品中各成分量的等倍水平加入各对照品, 制备供试品溶液, 进样测定, 重复试验 6 次取平均值, 计算回收率, 结果芍药内酯苷、芍药苷和苯甲酰芍药苷的平均回收率和 RSD 分别为 96.6%、1.18%、98.7%、2.28%、97.4%、1.68%。

2.9 样品的测定: 对收集 11 批不同产地、不同批号杭白芍药材及饮片, 按所建立分析方法测定峰面积, 重复 3 次取平均值, 按外标法计算样品中芍药内酯苷、芍药苷、苯甲酰芍药苷的量, HPLC 图谱见图 1, 测定结果见表 1。

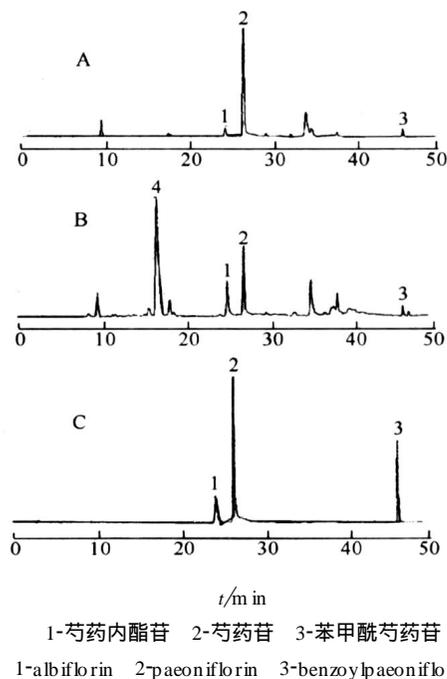


图1 杭白芍药材(A)、饮片(B)和对照品(C)的HPLC图

Fig. 1 HPLC Chromatograms of Radix Paeonia Alba (A), processed products (B), and reference substances (C)

## 3 讨论

在色谱条件优化过程中, 选择了水-乙腈、水-乙腈-乙酸、水-乙腈-甲酸、水-乙腈-磷酸体系, 结果水-乙腈体系所得色谱峰的拖尾比较严重, 峰 4 的峰宽在 2 min 左右; 水-乙腈-乙酸、水-乙腈-甲酸体系能较好的抑制峰 4 的拖尾, 但是易造成基线漂移; 水-乙腈-磷酸体系不但明显改善了峰 4 的峰形, 对待测

表1 样品中各有效成分的测定结果(n=3)

Table 1 Analysis results of samples (n=3)

样品	收购地(批次)	芍药内 芍药苷 苯甲酰芍		
		酯苷/%	/%	药苷/%
1	浙江磐安新渥镇上葛南坡(药材)	0.306	1.991	0.177
2	浙江磐安大盘镇学田(药材)	0.211	2.043	0.165
3	浙江磐安冷水镇岩潭(药材)	0.250	2.489	0.181
4	浙江磐安新渥镇上葛北坡(药材)	0.378	2.276	0.299
5	浙江磐安新渥镇祠下(药材)	0.241	2.379	0.117
6	浙江杭州武林药店(生白芍饮片)	0.618	0.510	0.083
7	浙江杭州张同泰药店(生白芍饮片)	0.992	0.734	0.080
8	浙江杭州天天好大药房(生白芍饮片)	0.773	0.607	0.069
9	浙江磐安(炒白芍饮片,040814)	0.579	0.312	0.051
10	浙江磐安(炒白芍饮片,050621)	0.504	1.004	0.067
11	浙江磐安(炒白芍饮片,060224)	0.557	0.475	0.057

成分的峰形也得到了优化,最终选择水-乙腈-磷酸体系为流动相体系。

在所测样品中,杭白芍饮片中芍药苷和苯甲酰芍药苷的量均明显低于杭白芍药材。以往研究亦有报道芍药中芍药苷在炮制后的量均有所下降<sup>[3]</sup>,通过比较杭白芍药材与饮片的HPLC图谱,发现饮片中出现一新成分(峰4)。通过进一步质谱分析,该化

合物相对分子质量 $m/z$  544,通过多级质谱研究其与芍药苷裂解规律,推测该化合物为芍药苷4位羟基与 $SO_2$ 结合形成的人工产物芍药苷磺酸酯(paeoniflorin sulfonate)<sup>[4]</sup>,苯甲酰芍药苷与芍药苷有相似的母核,也生成相应的磺酸酯导致其量下降。测定结果表明饮片中的芍药苷的量未能达到《中国药典》2005年版一部的要求,而芍药苷磺酸酯的量较高,按照《中国药典》2005年版一部规定,生白芍的炮制工艺:洗净,润透,切薄片,干燥;炒白芍:取白芍净片清炒至微黄,根据上述研究,推测白芍在炮制过程中可能采用硫磺熏制,从而导致芍药苷的量下降。

#### 参考文献:

- [1] 周强,栗占国.白芍总苷的药理作用及其在自身免疫性疾病中的应用[J].中国新药与临床杂志,2003,22(11):687-691.
- [2] 王巧,刘荣霞,毕开顺,等.HPLC法测定白芍总苷胶囊中芍药内酯苷、芍药苷和苯甲酰芍药苷[J].中草药,2005,36(11):1630-1632.
- [3] 张家富,孟楦,邢安之.HPLC法测定白芍不同饮片中芍药苷的含量[J].安徽医药,2005,9(8):588-589.
- [4] Hayes P Y, Lehmann R, Penman K. Sodium paeoniflorin sulfonate, a process derived artifact from paeoniflorin [J]. *Tetrahedron Lett*, 2005, 46: 2615-2618.

## 超微冻干人参的粉体特征、皂苷测定及功效研究

赵伯涛<sup>1</sup>,钱 骅<sup>1</sup>,徐德然<sup>2</sup>,张卫明<sup>1</sup>,戴 岳<sup>2</sup>,黄晓德<sup>1\*</sup>

(1.南京野生植物综合利用研究院,江苏南京 210042;2.中国药科大学中药学院,江苏南京 210038)

**摘要:**目的 研究超微粉碎对冻干人参粉体特征、皂苷的量及功效影响。方法 采用电子显微镜扫描、HPLC分析、动物试验对超微粉碎冻干人参粉进行粉体特征观察、皂苷溶出量测定和抗应激能力比较。结果 超微粉碎使冻干人参细胞壁破碎,皂苷溶出量提高,小鼠耐缺氧和低温游泳时间显著延长。结论 超微粉碎可提高冻干人参功效。

**关键词:**人参;冻干;超微粉碎;粉体特征;皂苷溶出;耐缺氧

中图分类号:R286.1 文献标识码:A 文章编号:0253-2670(2008)03-0380-03

人参是我国传统滋补中药。冻干加工的人参其热敏性成分丙二酸单酰基皂苷损失很少,传统经热处理加工的人参(如红参等)中丙二酸单酰基皂苷成分大部分降解;人参冻干加工可保留鲜人参中绝大部分的活性成分,药性与鲜人参相同,偏凉平和,适合大部分人群应用<sup>[1]</sup>。冻干人参抗疲劳作用显著<sup>[2]</sup>。超微粉碎技术是近年来发展起来的一种粉碎新技术,在中药加工上的应用研究日趋增多,取得了良好的效果。由于超微粉碎使颗粒微细化导致表面积和

孔隙率增加,细胞破壁,活性成分溶出速率和含量提高,因而能加强生物活性。对冻干人参进行超微粉碎加工,在保持成分稳定和药性平和基础上,可提高人参的生物利用度,减少用药量,使活性作用增强。本实验研究了冻干人参超微粉碎对粉体特征、皂苷成分和小鼠抗应激能力的影响。

#### 1 仪器与材料

GQU S—300型气流粉碎机,Agilent 1100高效液相色谱系统,G1312A泵,G1313A自动进样器,

\* 收稿日期:2007-05-08  
基金项目:科技部成果转化项目(05EFN2172200440)