

梓醇的糖苷键碎裂比栀子苷的碎裂少出现了一个碎片离子,即与葡萄糖糖碎片离子  $m/z$  203 相对应的母核碎片  $m/z$  205 未出现,推测是由于梓醇母核的正离子化能力相对较弱,碎裂形成的结构使得氧原子进一步包裹在分子结构中,其与正离子的结合能力进一步下降,而裂解后的两个碎片离子的质量数差不多,母核在结合质子中又失去了质量的优势,最终使得该结构在碎裂中以中性碎片的形式存在而未被检测。

实验中选择了蠕动泵进样和 HPLC 进样两种方式进行考查,实验结果二者区别不大,中药成分分析一般都是通过 HPLC 进样达到分离和鉴定的目

的,因此本实验也选择这种进样方式。

#### 参考文献:

- [1] 史卉妍,何鑫,欧阳东生,等. 京尼平苷及其衍生物的药理学研究进展[J]. 中国药学杂志, 2006, 41(1): 4-6.
- [2] 曾艳,贾政平,张汝学,等. 地黄化学成分及药理研究进展[J]. 中成药, 2006, 28(4): 609-611.
- [3] 杨秀伟,郝美荣. 中药成分代谢研究[M]. 北京:中国医药科技出版社,2003.
- [4] 张华,彭勤纪,李亚明. 现代有机波谱分析[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [5] 从蒲珠,李笋玉. 天然有机质谱学[M]. 北京:医学科技出版社,2001.
- [6] 陈德昌. 中药化学对照品手册[M]. 北京:中国医药科技出版社,2000.
- [7] 董红娟,刘志强,宋凤瑞,等. 芍药苷的电喷雾串联质谱研究[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(11): 2066-2069.

## 马氏珍珠贝肉的质量标准研究

蒋明廉<sup>1</sup>, 邹贤刚<sup>2</sup>, 梁祖珍<sup>2</sup>, 王春燕<sup>2</sup>, 秦永娟<sup>2</sup>

(1. 南宁食品药品检验所, 广西 南宁 530001; 2. 北海蓝海洋生物药业有限责任公司, 广西 北海 536000)

**摘要:**目的 对马氏珍珠贝肉进行质量标准研究。方法 采用化学鉴别法和纸色谱法鉴别马氏珍珠贝肉中氨基酸和氨基乙磺酸,采用高效液相色谱法对马氏珍珠贝肉的有效成分氨基乙磺酸进行测定。结果 在化学鉴别法和纸色谱法中,氨基酸及氨基乙磺酸均能得到很好的鉴别;利用高效液相色谱法测定马氏珍珠贝肉的有效成分氨基乙磺酸,氨基乙磺酸的线性范围为 80.0~400.0 ng,平均回收率为 98.83%,RSD 为 1.30% ( $n=6$ )。结论 本法灵敏,简便,重现性好,可用于马氏珍珠贝肉的质量控制。

**关键词:**马氏珍珠贝肉;氨基乙磺酸;化学鉴别;纸色谱;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)07-1014-03

马氏珍珠贝属暖海性贝类,分布较广,在我国广西、广东和海南等省沿海均有分布,为珍珠贝科珠母贝属合浦珠母贝 *Pteria martensii* (Dunker) 的全脏。贝肉为软体部分,习称珍珠贝(蚌)肉,其明目去眼赤作用在我国传统医学文献中早有记载,明朝李时珍在《本草纲目》六部第四十六卷记载:“(蚌肉)甘、咸,冷,无毒。止渴除热,解酒毒,去眼赤,明目除湿,主妇人劳损下血。”《中药大辞典》对蚌肉的功能用途记载:“清热,滋阴,明目,解毒。治烦热,消渴,血崩,带下,痔瘕,目赤,湿疹”。珍珠贝肉中含有多种氨基酸,尤其含有较丰富的氨基乙磺酸<sup>[1]</sup>。氨基乙磺酸具有广泛的生物学效应,具有调节细胞渗透压,清除氧自由基,抑制脂质过氧化物的生成以及稳定细胞膜结构等功能,可在不同环节对抗因组织缺血造成的细胞损害,具有细胞保护作用。本课题以马氏珍珠贝的

软体部分为原料研制和申报了国家二类新药海珠明目滴眼液,并申请了国家专利(证书号第 346579 号)。为了保证用药安全、有效,本实验考察马氏珍珠贝肉的质量,对马氏珍珠贝肉中氨基酸及氨基乙磺酸进行了化学鉴别和纸色谱鉴别,并采用高效液相色谱法对马氏珍珠贝肉中主要有效成分氨基乙磺酸进行测定。

### 1 仪器与试剂

日本岛津 LC-10Avp 高效液相色谱仪,紫外分光光度仪,定氮瓶。

氨基乙磺酸对照品(中国康源生物科技有限公司,批号 107-35-7,质量分数为 99%)。马氏珍珠贝肉分别来源于广西合浦县营盘乡、钦州市三娘湾和防城港市江山镇,贝龄均为 3 年,经笔者鉴定为合浦珠母贝 *P. martensii* (Dunker) 软体部分。水为超纯

收稿日期:2007-10-19

基金项目:广西科技厅科技攻关与新产品试制项目(桂科攻 063002-2C)

作者简介:蒋明廉(1962—),男,广西桂林人,副主任药师,硕士生导师,长期从事中药新产品开发和质量标准研究。

E-mail: jml@nnifdc.com

水,甲醇为色谱纯,其余试剂均为分析纯。

## 2 方法与结果

2.1 性状鉴别:马氏珍珠贝肉内脏团主要由闭壳肌和内脏囊组成,连着外套膜和鳃瓣。闭壳肌由一组从高到低排列的肌肉组成,呈三角锥体,向内侧弯曲,似横放的尖牙,长1.4~2.8 cm,浅黄色。有一条肠道附在闭壳肌背脊上,肠道内可见黑色排泄物。内脏囊表面颜色呈蛋黄色,光滑丰满。内脏囊边有一短尖尾巴状深色的凸起,凸起底侧生出一束绿色植物纤维状足丝。外套膜呈环带状,膜缘整齐。鳃瓣半透明弯月状。全体有腥味。

### 2.2 鉴别试验

2.2.1 氨基酸和肽类化合物的化学鉴别反应:取本品5 g,加水10 mL,研磨5 min,静置。取上清液2 mL,加10%氢氧化钠溶液1 mL,摇匀,滴加硫酸铜溶液数滴,摇匀,溶液显紫红色。

2.2.2 氨基乙磺酸的纸色谱鉴别反应:取本品5 g,加水10 mL,研磨5 min,静置。取上清液2 mL,加水2 mL,摇匀,滤过,取滤液作为供试品溶液。另取氨基乙磺酸对照品,加水制成2 mg/mL的溶液,作为对照品溶液。按纸色谱法(《中国药典》2005年版一部附录ⅥA)试验,吸取上述两种溶液各2  $\mu$ L,分别点于同一中速色谱纸上,以正丁醇-甲醇-水(3:3:2)为展开剂,展开,取出,晾干,喷以0.2%茚三酮乙醇溶液,在105  $^{\circ}$ C烘约5 min。供试品色谱中,在与对照品色谱相应的位置上,显相同颜色的斑点。

### 2.3 氨基乙磺酸的测定

2.3.1 色谱条件与系统适用性试验:色谱柱为 $\mu$ -Bondapa C<sub>18</sub>;流动相为甲醇-0.02 mol/L 乙酸铵(6:4);检测波长330 nm,理论板数按氨基乙磺酸峰计算应不低于1500。

2.3.2 显色剂的制备:精密称取邻苯二甲醛0.1 g,置100 mL量瓶中,加甲醇10 mL使溶解,加乙硫醇0.1 mL,用0.4 mol/L 硼酸钠缓冲液(取硼酸2.48 g和氢氧化钠1.41 g,加水溶解并稀释至100 mL,即得)稀释至刻度,摇匀,即得。

2.3.3 供试品溶液的制备:取本品适量,粉碎,精密称取2 g,置50 mL圆底烧瓶中,加3 mol/L 盐酸溶液10 mL,加热回流1 h,滤过,残渣加水洗涤3次,每次10 mL,洗液与滤液合并,水浴蒸去盐酸,残渣加水20 mL溶解,移入100 mL量瓶中,加水至刻度,摇匀。精密吸取1 mL,置10 mL量瓶中,精密加入3%磺基水杨酸溶液1 mL,摇匀,加水稀释至刻度,摇匀,离心,取上清液,精密加入显色剂2 mL,摇

匀,放置2 min,用0.45  $\mu$ m微孔滤膜滤过,即得。

2.3.4 对照品溶液的制备:精密称取氨基乙磺酸对照品12.5 mg,置25 mL量瓶中,加水溶解并稀释至刻度,摇匀,滤过,弃去初滤液,精密量取续滤液1 mL,置25 mL量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,精密加入显色剂2 mL,摇匀,放置2 min,用0.45  $\mu$ m微孔滤膜滤过,即得(每1 mL中含氨基乙磺酸20  $\mu$ g)。

2.3.5 线性关系的考察:精密称取经105  $^{\circ}$ C干燥至恒重的氨基乙磺酸对照品2 mg,置10 mL量瓶中,加水溶解并稀释至刻度,摇匀,滤过,弃去初滤液,精密量取续滤液5 mL,置50 mL量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,得对照品溶液;分别精密吸取此溶液0.4、0.8、1.2、1.6、2.0 mL,置5 mL具塞离心管中,各再加水至2 mL,精密加入显色剂2 mL,摇匀,放置2 min,用0.45  $\mu$ m微孔滤膜滤过,吸取20  $\mu$ L,注入色谱仪,记录色谱图及峰面积。以峰面积对进样量进行回归,得到线性回归方程为: $Y = 10.98 + 0.9980 X$ ,  $r = 0.9992$ ,表明氨基乙磺酸进样量在80.0~400.0 ng与峰面积呈良好线性关系。

2.3.6 重复性试验:取同一批马氏珍珠贝肉(批次04-12-01)6份,制备供试品溶液,进样测定,计算,结果测得氨基乙磺酸的平均质量分数为12.3 mg/g, RSD为1.65%。

2.3.7 重现性试验:取同一批马氏珍珠贝肉(批次04-12-01)样品,借用北海北生药业公司中心实验室进行试验。取样品6份制备供试品溶液,进行测定,结果测得氨基乙磺酸平均质量分数为12.2 mg/g, RSD为1.72%。

2.3.8 稳定性试验:取马氏珍珠贝肉(批次04-02-01)样品2 g,制备供试品溶液,每隔1 h进样测定,连续测定6次,结果测得氨基乙磺酸的平均质量分数为12.4 mg/g, RSD为1.77%。表明供试品溶液中氨基乙磺酸在6 h保持稳定。

2.3.9 加样回收率试验:取马氏珍珠贝肉样品(批次04-02-01,含氨基乙磺酸为12.3 mg/g)适量,粉碎,称取6份,精密称取1 g,加入氨基乙磺酸对照品12.0620 mg,制备供试品溶液,进样测定,记录并分析结果。结果平均回收率为98.75%, RSD为1.30%。

2.3.10 样品的测定:分别取10批样品,制备供试品溶液。取供试品溶液和对照品溶液各适量,进样测定,每个批次测定两个数据,用外标法测定,色谱图见图1。结果见表1,可见,10批马氏珍珠贝肉中氨基乙磺酸实测结果最高值为13.7 mg/g,最低值为10.5 mg/g,考虑到产地、采收季节、贝龄等多种因素影响,

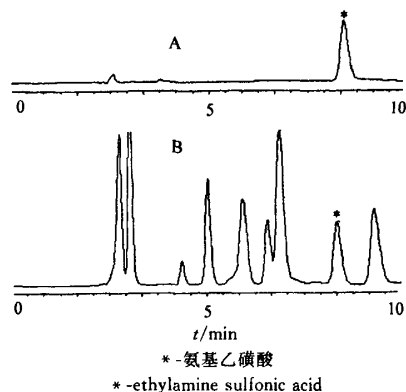


图 1 氨基乙磺酸对照品(A)和马氏珍珠贝肉(B) HPLC 图谱

Fig. 1 HPLC Chromatogram of ethylamine sulfonic acid reference substance (A) and *P. martensii* pulp (B)

将氨基乙磺酸定量限度拟定为不得少于 10.0 mg/g。

### 3 讨论

因氨基乙磺酸在可见-紫外波长区域(200~800 nm)无明显吸收峰,无法直接检测,需将其转化成在上述波长区域有明显吸收的衍生物才能进行检测。因此采用柱前衍生的方法进行显色处理。在一定的 pH 值条件下,氨基乙磺酸可与邻苯二甲醛发生化

表 1 马氏珍珠贝肉中氨基乙磺酸的测定结果(n=2)

Table 1 Determination of ethylamine sulfonic acid in *P. martensii* pulp (n=2)

批 次	氨基乙磺酸/ (mg · g <sup>-1</sup> )	批 次	氨基乙磺酸/ (mg · g <sup>-1</sup> )
04-11-01	10.6	04-12-03	10.5
04-11-02	10.7	04-12-04	11.6
04-11-03(野生)	13.7	04-12-05	11.0
04-12-01	12.1	04-12-06	13.3
04-12-02(野生)	12.8	05-01-01	11.9

学反应形成衍生物,该衍生物在 330 nm 波长处有最大吸收。故选择检测波长为 330 nm。

本实验还比较了不同加热时间对供试品溶液制备的影响。结果表明加热时间对氨基乙磺酸的量没有显著影响。根据实验结果,拟定加热时间为 1 h。

氨基乙磺酸易溶于水,因此供试品溶液用盐酸水溶液加热处理,目的是利用盐酸破坏药材细胞,便于氨基乙磺酸提取完全。供试品溶液中可能存在蛋白质类物质,因此供试品溶液需用碘基水杨酸沉淀除去蛋白质,以免造成对色谱柱的堵塞,或影响分离效能。

#### 参考文献:

- [1] 周 璜,陈铭叁,陈 红,等. 马氏珍珠母贝提取液-珍珠氨基酸液的营养评价[J]. 中国公共卫生, 1995, 11(5): 239.

## 祛痹舒肩丸的质量标准研究

王晓钰,郑剑红,黄 浩

(汕头市药品检验所,广东 汕头 515041)

**摘要:**目的 为祛痹舒肩丸建立一个科学、全面的质量控制标准。方法 利用薄层色谱法对祛痹舒肩丸中羌活、三七、黄芪、延胡索和夏天无进行定性鉴别,采用高效液相色谱法测定制剂中淫羊藿苷。结果 羌活、三七和黄芪、延胡索和夏天无可在 3 种不同薄层色谱条件下分别检出;淫羊藿苷在 1.6~160 μg/mL 与峰面积具有良好的线性关系,平均回收率为 100.3%,RSD 为 1.37%。**结论** 建立的定性和定量方法均具有专属性好、准确和可靠的特点,可达到提高祛痹舒肩丸质量标准的目。

**关键词:**祛痹舒肩丸;质量标准;薄层色谱;高效液相色谱;淫羊藿苷

中图分类号:R286.02

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2008)07-1016-04

祛痹舒肩丸是由羌活、三七、黄芪、延胡索、夏天无、骨碎补、桂枝等 14 味中药组成的复方制剂,具有祛风寒、强筋骨、益气血、止痹痛的功效,主要用于治疗肩周炎风寒痹症或肩部肌肉萎缩。收载于《国家药品监督管理局药品标准》新药转正标准第 23 册。由于该部颁标准要求已经偏低,故对原标准进行了再

研究。鉴于淫羊藿性温,味辛、甘,能补肾阳、强筋骨、祛风湿,是方中君药,所以增加了淫羊藿苷的定量测定,同时去除了原标准佐药延胡索的薄层色谱扫描定量;除三七和延胡索之外,增加了羌活、夏天无等重要药味的定性鉴别;修订了黄芪甲苷的薄层色谱鉴别方法。

# 马氏珍珠贝肉的质量标准研究

作者: 蒋明廉, 邹贤刚, 梁祖珍, 王春燕, 秦永娴  
作者单位: 蒋明廉(南宁食品药品检验所, 广西, 南宁, 530001), 邹贤刚, 梁祖珍, 王春燕, 秦永娴(北海蓝海洋生物药业有限责任公司, 广西, 北海, 536000)  
刊名: 中草药 **ISTIC PKU**  
英文刊名: CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS  
年, 卷(期): 2008, 39(7)

## 参考文献(1条)

1. 周璜;陈铭叁;陈红 马氏珍珠母贝提取液-珍珠氨基酸液的营养评价 1995(05)

本文链接: [http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_zcy200807018.aspx](http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200807018.aspx)