

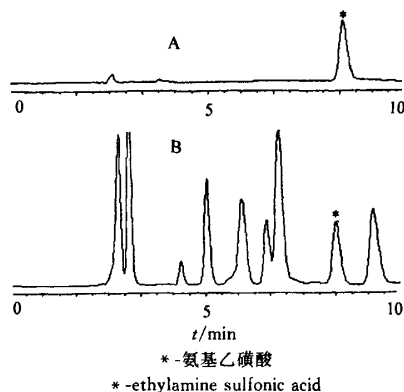


图 1 氨基乙磺酸对照品(A)和马氏珍珠贝肉(B)  
HPLC 图谱

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/<br>( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) | 批 次      | 氨基乙磺酸/<br>( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) |
|--------------|-----------------------------------------------|----------|-----------------------------------------------|
| 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  $\mu\text{g/mL}$  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的。

**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。

## 1 仪器与试剂

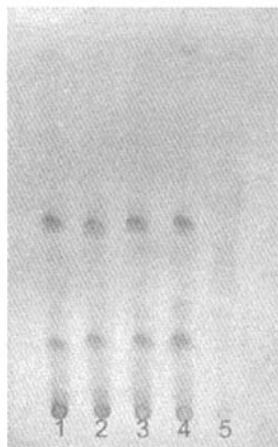
Waters 515 型高效液相色谱仪, Waters 2487 双通道紫外检测器, 岛津 UV2201 型紫外-可见分光光度计; Mettler XS205 型电子分析天平。

羌活对照药材(批号 120935-200405)、三七对照药材(批号 0941-9302)、延胡索对照药材(批号 120928-200403)、夏天无对照药材(批号 121192-200101)、人参皂苷  $R_{b1}$  对照品(批号 110704-200318)、人参皂苷  $R_{g1}$  对照品(批号 110703-200323)、三七皂苷  $R_1$  对照品(0745-200007)、黄芪甲苷对照品(批号 0781-200210)、淫羊藿苷对照品(批号 110737-200312,)均由中国药品生物制品检定所提供, 薄层色谱用硅胶 G(青岛海洋化工厂), D-101 大孔吸附树脂(天津市海光化工有限公司, 批号 040412), 中性氧化铝柱(批号 F20050819, 国药集团化学试剂有限公司), 祛痹舒肩丸及祛痹舒肩丸阴性对照均由汕头市麒麟制药有限公司提供。

## 2 薄层色谱鉴别

2.1 羌活的薄层色谱鉴别: 取本品 10 g, 研细, 加乙醚 30 mL, 加热回流 30 min, 放冷, 滤过, 滤液蒸干, 残渣加乙醇 1 mL 使溶解, 作为供试品溶液; 取羌活对照药材 0.5 g, 同法制成对照药材溶液; 按处方比例及制法, 称取缺羌活的阴性对照样品 10 g, 同法制成缺羌活的阴性对照溶液。照薄层色谱法试验, 吸取上述 3 种溶液各 5  $\mu$ L, 分别点于同一硅胶 G 薄层板上, 以正己烷-醋酸乙酯(4:1)为展开剂展开, 晾干后喷以硫酸显色。供试品色谱中, 在与对照药材色谱相应的位置上, 显相同颜色的斑点, 阴性对照色谱在相应位置上无干扰, 结果见图 1。

2.2 三七、黄芪的薄层色谱鉴别: 取本品 10 g, 研细, 加甲醇 20 mL, 加热回流 1 h, 滤过, 滤液加于中性氧化铝柱上, 用 40% 甲醇 100 mL 洗脱, 收集洗脱液, 蒸干, 残渣加水 30 mL 使溶解, 用水饱和的正丁醇振荡提取 2 次, 每次 20 mL, 合并正丁醇液。提取液用水洗涤 2 次, 每次 20 mL, 弃去水层, 将正丁醇液蒸干, 残渣加甲醇 0.5 mL 使溶解, 作为供试品溶液。取三七对照药材 1 g, 同法制成对照药材溶液。另取人参皂苷  $R_{b1}$ 、人参皂苷  $R_{g1}$  和三七皂苷  $R_1$  对照品各适量, 加甲醇制成每 1 mL 各含 1 mg 的混合溶液; 再取黄芪甲苷对照品适量, 加甲醇制成 1 mg/mL 的溶液, 作为对照品溶液。按处方比例及制法, 分别称取缺三七、缺黄芪的阴性对照样品各 10 g, 按供试品溶液的制备方法制成缺三七、缺黄芪的阴性对照溶液。照薄层色谱法试验, 吸取上述供试品溶液 5  $\mu$ L、对照药材



1-祛痹舒肩丸(060201 批) 2-祛痹舒肩丸(060202 批) 3-祛痹舒肩丸(060203 批) 4-羌活对照药材 5-阴性对照

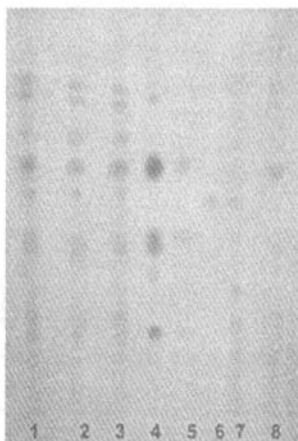
1-Qubi Shujian Pill (batch number 060201) 2-Qubi Shujian Pill (batch number 060202) 3-Qubi Shujian Pill (batch number 060203) 4-control *Rhizoma Notopterygii* 5-negative sample

图 1 祛痹舒肩丸中羌活的薄层色谱图

Fig. 1 TLC Chromatogram of *Rhizoma Notopterygii* in Qubi Shujian Pills

溶液及对照品溶液各 2  $\mu$ L、阴性对照溶液 5  $\mu$ L, 分别点于同一硅胶 G 薄层板上, 以三氯甲烷-甲醇-水(13:7:2)的下层溶液为展开剂展开, 取出晾干, 喷以 10% 硫酸乙醇溶液, 105  $^{\circ}$ C 加热显色。供试品色谱中, 在与对照药材和对照品色谱相应的位置上, 显相同颜色的斑点, 阴性对照色谱在相应位置上无干扰, 结果见图 2。

2.3 延胡索和夏天无的薄层色谱鉴别: 取本品 3 g, 研细, 加 80% 乙醇 50 mL, 加热回流 30 min, 放冷, 滤过, 滤液蒸干, 残渣加水 10 mL 使溶解, 加浓氨试液使呈碱性, 加乙醚 20 mL, 振摇, 分取醚层, 挥干, 残渣加乙醇 5 mL 使溶解, 作为供试品溶液。取延胡索对照药材和夏天无对照药材各 1 g, 同法制成对照药材溶液。另取延胡索乙素对照品适量, 加乙醇制成每 1 mL 含 1 mg 的溶液, 作为对照品溶液。按处方比例及制法, 称取缺延胡索、夏天无的阴性对照样品 3 g, 按供试品溶液的制备方法制备成缺延胡索、夏天无的阴性对照溶液。照薄层色谱法试验, 吸取供试品溶液 5  $\mu$ L、对照药材和对照品溶液各 2  $\mu$ L、阴性对照溶液 5  $\mu$ L, 分别点于同一硅胶 G 薄层板上, 以正己烷-醋酸乙酯-浓氨试液(3:2:0.1)为展开剂展开, 取出晾干, 碘熏后热风吹干, 置紫外灯(365 nm)下检视。供试品色谱中, 在与对照药材和对照品色谱相应的位置上, 显相同颜色的荧光斑点, 阴性对照色谱在相应位置上无干扰, 结果见图 3。

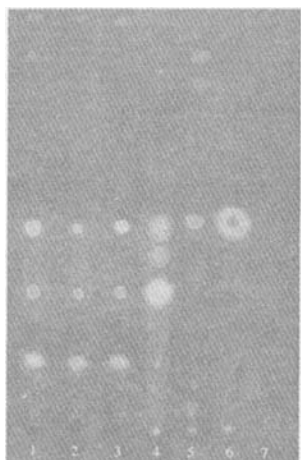


1-祛痹舒肩丸(060201批) 2-祛痹舒肩丸(060202批) 3-祛痹舒肩丸(060203批) 4-三七对照药材 5-人参皂苷Rb<sub>1</sub>+人参皂苷Rg<sub>1</sub>+三七皂苷R<sub>1</sub>对照品 6-黄芪甲苷 7-缺三七阴性对照药品 8. 缺黄芪阴性对照药品

1-Qubi Shujian Pill (batch number 060201) 2-Qubi Shujian Pill (batch number 060202) 3-Qubi Shujian Pill (batch number 060203) 4-Control *Radix Notoginseng* 5-ginsenoside Rb<sub>1</sub> + ginsenoside Rg<sub>1</sub> + notoginsenoside R<sub>1</sub> 6-astragaloside N 7-negative sample without *Radix Notoginseng* 8-negative sample without *Radix Astragalus*

图2 祛痹舒肩丸中三七、黄芪的薄层色谱图

Fig. 2 TLC Chromatogram of *Radix Notoginseng* and *Radix Astragalus* in Qubi Shujian Pill



1-祛痹舒肩丸(060201批) 2-祛痹舒肩丸(060202批) 3-祛痹舒肩丸(060203批) 4-延胡索对照药材 5-夏天无对照药材 6-延胡索乙素 7-缺延胡索、夏天无的阴性对照样品

1-Qubi Shujian Pill (batch number 060201) 2-Qubi Shujian Pill (batch number 060202) 3-Qubi Shujian Pill (batch number 060203) 4-control *Rhizoma Corydalis* 5-control *Rhizoma Corydalis Decumbentis* 6-tetrahydropalmatine 7-negative sample without *Rhizoma Corydalis* and *Rhizoma Corydalis Decumbentis*

图3 祛痹舒肩丸中延胡索和夏天无的薄层色谱图

Fig. 3 TLC Chromatogram of *Rhizoma Corydalis* and *Rhizoma Corydalis Decumbentis* in Qubi Shujian Pills

### 3 淫羊藿苷的测定<sup>[1]</sup>

3.1 色谱条件: Hypersil C<sub>18</sub>色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm); 流动相: 乙腈-水(28:72); 体积流量: 1.0 mL/min; 检测波长: 270 nm; 柱温: 40 ℃; 进样量: 20 μL。

3.2 对照品溶液的制备: 取淫羊藿苷对照品适量, 精密称定, 加甲醇制成0.40 mg/mL的溶液, 作为对照品贮备液; 取该贮备液10 mL, 加甲醇稀释并定容至250 mL, 制成16 μg/mL的对照品溶液。

3.3 供试品溶液的制备: 取祛痹舒肩丸约0.5 g, 精密称定, 置具塞锥形瓶中, 精密加入80%乙醇50 mL, 加热回流20 min, 放冷, 滤过, 精密量取续滤液25 mL, 水浴蒸干, 残渣加水10 mL使溶解, 通过D-101型大孔吸附树脂柱(150 mm×15 mm), 以水60 mL洗脱, 弃去水液, 用80%乙醇90 mL洗脱, 收集洗脱液至100 mL量瓶中, 以80%乙醇定容至刻度, 摇匀, 即得供试品溶液。

3.4 阴性样品溶液的制备: 取按处方比例及制法制备的缺淫羊藿阴性样品, 按供试品溶液的制备方法进行处理, 即得。

3.5 专属性试验: 分别精密吸取对照品溶液、供试品溶液和阴性样品液, 注入液相色谱仪, 结果见图4。淫羊藿苷的出峰时间为45.5 min, 理论塔板数为7 300, 阴性对照对主峰无干扰; 供试品主峰前虽有一小峰, 但并不干扰淫羊藿苷主峰(分离度为2.60)。

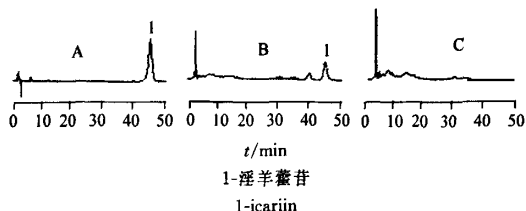


图4 淫羊藿苷对照品(A)、祛痹舒肩丸(B)和阴性对照品(C)的HPLC图谱

Fig. 4 HPLC Chromatograms of icariin reference substance (A), Qubi Shujian Pill (B), and negative sample (C)

3.6 标准曲线的制备: 精密吸取淫羊藿苷对照品贮备液适量, 加甲醇制成含淫羊藿苷1.6、4.8、8.0、16.0、32.0、80.0、160.0 μg/mL的溶液。分别吸取20 μL进样测定。以质量浓度为横坐标, 测得的峰面积作为纵坐标, 进行线性回归, 得线性方程  $A = 41\,950\,C - 7\,507\,2$ ,  $r = 0.999\,9$ , 结果表明淫羊藿苷在0.032~3.20 μg, 进样量与峰面积呈良好线性关系。

3.7 重现性试验:取同一供试品(批号 060201)约 0.5 g,精密称定,称取 6 份,进样测定,结果淫羊藿苷的平均质量分数为 2.55 mg/g,RSD 为 0.75%。

3.8 稳定性试验:精密吸取同一供试品(批号 060201)溶液 20  $\mu$ L,分别在制备后的 0、1、4、6、12、24 h,进样测定淫羊藿苷的峰面积,结果 RSD 为 2.2%,表明供试品溶液在 24 h 内基本稳定。

3.9 加样回收率试验:精密称取同一批样品(批号 061104,含淫羊藿苷 1.50 mg/g)6 份,每份约 0.25 g,分别精密加入淫羊藿苷对照品约 0.4 mg,制备供试品溶液,进样测定,计算回收率,结果平均回收率为 100.3%,RSD 为 1.37%。

3.10 样品测定:取本品 10 批,每批 2 份,制备供试品溶液,进样测定,用外标法计算样品中淫羊藿苷的平均质量分数,结果见表 1。根据以上 10 批样品实验结果来看,为保证产品质量,确定本品含淫羊藿苷( $C_{33}H_{46}O_{15}$ )不得少于 0.80 mg/g。

#### 4 讨论

4.1 测定波长的选择:取淫羊藿苷对照品溶液(10  $\mu$ g/mL),在 200~400 nm 波长扫描,结果在 270 nm 波长处有最大吸收,与《中国药典》2005 年版一部淫羊藿测定项下的测定波长一致。

表 1 祛痹舒肩丸中淫羊藿苷的测定结果( $n=2$ )

Table 1 Determination of icariin in Qubi Shujian Pill ( $n=2$ )

| 批号     | 淫羊藿苷/(mg·g <sup>-1</sup> ) | 批号     | 淫羊藿苷/(mg·g <sup>-1</sup> ) |
|--------|----------------------------|--------|----------------------------|
| 060201 | 2.55                       | 060610 | 0.91                       |
| 060202 | 2.48                       | 061002 | 1.34                       |
| 060203 | 2.48                       | 061102 | 1.38                       |
| 060608 | 1.00                       | 061104 | 1.50                       |
| 060609 | 0.99                       | 061107 | 1.36                       |

4.2 流动相的选择:曾尝试①乙腈-水(30:70)、②乙腈-水(28:72)、③甲醇-水(60:40)3 种流动相,实验结果表明①不利于本品中淫羊藿苷峰的分离;②较适合于供试品中淫羊藿苷的分离;③虽可减少毒性,但杂质分离效果不如②好。综合各流动相的分离效果,结果确定以②为佳。

4.3 不同色谱柱考察:取同一供试品(批号 060201)溶液进样测定,分别考察使用 Diamonsil C<sub>18</sub>、Inertsil ODS-3 和 Hypersil C<sub>18</sub> 3 种色谱柱对淫羊藿苷测定的影响。实验表明,不同厂家色谱柱对测定结果的影响很小(RSD 为 3.77%)。

#### 参考文献:

- [1] 金向群,刘永刚,随志刚,等. D140 大孔树脂分离纯化淫羊藿黄酮的研究[J]. 中成药, 2004, 26(11): 872-875.

## RP-HPLC 法测定番荔枝种子中阿诺宁 I

李建华<sup>1,2</sup>, 邹节明<sup>1,2\*</sup>, 云 强<sup>2</sup>

(1. 北京中医药大学中药学院, 北京 100102; 2. 桂林三金药业股份有限公司, 广西 桂林 541004)

**摘 要:**目的 考察不同产地番荔枝种子中阿诺宁 I。方法 采用 HPLC 法测定。选用 C<sub>18</sub> 色谱柱(150 mm×4.6 mm, 5  $\mu$ m), 流动相为乙腈-水(75:25), 检测波长为 220 nm, 柱温 30  $^{\circ}$ C, 体积流量 1 mL/min。药材粉末分别采用正己烷脱脂和氯仿回流提取, 用甲醇溶解即得。结果 阿诺宁 I 在 0.3~3.0  $\mu$ g 与峰面积具有良好的线性关系( $r=0.999\ 9$ ), 平均回收率为 98.9%, RSD 为 1.78%。结论 建立的定量方法可以用于番荔枝种子中阿诺宁 I 的质量控制。

**关键词:** 番荔枝; 种子; 阿诺宁 I; 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)07-1019-02

番荔枝的果实是著名的热带水果,在广东、海南、云南和广西等地有大量种植。番荔枝植物的种子含有丰富的番荔枝内酯,自第一个番荔枝内酯 acéfogemin 化合物紫玉盘辛(uvaricin)<sup>[1]</sup>发现以来,至今已发现了 400 个左右的这类化合物<sup>[2]</sup>。番荔枝内酯是一类很有希望的新型抗癌药物,其作用机制是

通过抑制细胞线粒体中 NADH 氧化还原酶,阻止呼吸链电子的传递,使 ADP 不能转化成 ATP,进而使细胞因能量耗竭而凋亡<sup>[2]</sup>。其中阿诺宁 I (番荔枝宁 I,annonin I)是其含有的最高的番荔枝内酯类成分,具有强大的抗肿瘤活性。番荔枝种子已被《广东省中药材标准》收载,但标准中没有对指标性成分进

祛痹舒肩丸的质量标准研究

作者：[王晓钰](#)，[郑剑红](#)，[黄浩](#)  
作者单位：[汕头市药品检验所, 广东, 汕头, 515041](#)  
刊名：[中草药](#) [ISTIC](#) [PKU](#)  
英文刊名：[CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS](#)  
年，卷(期)：2008, 39(7)  
被引用次数：2次

参考文献(1条)

1. [金向群](#),[刘永刚](#);[隋志刚](#) [D140大孔树脂分离纯化淫羊藿黄酮的研究](#)[期刊论文]-[中成药](#) 2004(11)

本文读者也读过(10条)

1. [戚雁飞](#).[龚青](#).[鲁敏](#) [轻身减肥片的质量标准研究](#)[期刊论文]-[中草药](#)2008, 39(12)  
2. [盛蓉](#).[王江林](#).[呼梅](#).[张永华](#).[刘宁](#) [尿畅舒胶囊质量标准研究](#)[期刊论文]-[中成药](#)2008, 30(6)  
3. [苏强](#).[王瑞明](#).[李晋生](#).[李先荣](#).[范永强](#).[宋守才](#).[卢建亚](#) [小儿葫芦散的质量标准研究](#)[期刊论文]-[中草药](#)2005, 36(7)  
4. [王晓强](#).[倪健](#).[郭亚健](#).[Wang Xiaoqiang](#).[Ni Jian](#).[Guo Yajian](#) [三七及其制剂正康脑明注射剂中人参皂甙Rg1及Rb1含量测定研究](#)[期刊论文]-[北京中医药大学学报](#)2000, 23(2)  
5. [李先端](#).[全燕](#).[于庭](#) [益肾兴阳胶囊质量标准的研究](#)[期刊论文]-[中国中药杂志](#)2002, 27(11)  
6. [唐纪琳](#).[李静](#).[卫永弟](#) [西洋参花蕾皂苷的分离与鉴定](#)[期刊论文]-[中草药](#)2000, 31(7)  
7. [戴继荣](#).[帕丽达](#).[DAI Ji-rong](#).[PA Li-da](#) [本院门诊处方抗菌药物联合应用调查分析](#)[期刊论文]-[中国临床药理学杂志](#)2010, 26(7)  
8. [黄文华](#).[赵斌](#).[谢朝良](#).[李健立](#) [红金蝉颗粒质量标准研究](#)[期刊论文]-[中成药](#)2008, 30(12)  
9. [高群](#).[呼梅](#).[徐陆平](#).[王玉](#).[GAO Qun](#).[HU Mei](#).[XU Lu-ping](#).[WANG Yu](#) [丹重搽剂质量标准研究](#)[期刊论文]-[中国药房](#)2008, 19(12)  
10. [彭勃](#).[袁珂](#).[胡润淮](#).[黄朝阳](#).[孙伟](#).[张晓明](#) [丙肝康颗粒剂质量标准的研究](#)[期刊论文]-[中草药](#)2001, 32(1)

引证文献(3条)

1. [谢清春](#).[陈燕忠](#).[吕竹芬](#).[吴雪清](#) [反相高效液相色谱法测定祛痹舒肩丸中桂皮醛的含量](#)[期刊论文]-[中国民族民间医药](#) 2010(24)  
2. [谢清春](#).[陈燕忠](#).[吕竹芬](#).[吴雪清](#) [反相高效液相色谱法测定祛痹舒肩丸中桂皮醛的含量](#)[期刊论文]-[中国民族民间医药](#) 2010(24)  
3. [郭润勤](#) [桃仁膝康丸的薄层色谱研究](#)[期刊论文]-[安徽医药](#) 2009(3)

本文链接: [http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_zcy200807019.aspx](http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200807019.aspx)