

表 1 不同产地和采集时间 5 种中药材中熊果酸的测定 ( $n=2$ )

Table 1 Determination of ursolic acid in five traditional Chinese medicinal materials from various habitats and collection periods ( $n=2$ )

| 样品  | 药材产地  | 采集时间    | 熊果酸/% | 平均质量分数/% |
|-----|-------|---------|-------|----------|
| 山楂  | 辽宁锦州  | 2004-10 | 0.151 | 0.180    |
|     | 山西运城  | 2005-11 | 0.112 |          |
|     | 河南焦作  | 2004-10 | 0.180 |          |
|     | 河北石家庄 | 2005-10 | 0.203 |          |
|     | 山东平邑  | 2006-10 | 0.272 |          |
| 夏枯草 | 江苏连云港 | 2006-04 | 0.162 | 0.158    |
|     | 安徽亳州  | 2006-03 | 0.133 |          |
|     | 浙江温州  | 2007-04 | 0.150 |          |
|     | 河南焦作  | 2007-05 | 0.212 |          |
|     | 山东淄博  | 2007-04 | 0.110 |          |
| 冬凌草 | 四川绵阳  | 2007-03 | 0.180 | 0.124    |
|     | 山西太谷  | 2006-06 | 0.098 |          |
|     | 河南焦作  | 2006-06 | 0.106 |          |
|     | 河南济源  | 2006-06 | 0.141 |          |
|     | 河南淇县  | 2006-06 | 0.161 |          |
| 连翘  | 河北邯郸  | 2007-07 | 0.115 | 0.237    |
|     | 山西太原  | 2006-10 | 0.230 |          |
|     | 河南焦作  | 2005-10 | 0.271 |          |
|     | 陕西西安  | 2004-11 | 0.264 |          |
|     | 山东淄博  | 2006-10 | 0.199 |          |
| 柿蒂  | 河北石家庄 | 2006-10 | 0.219 | 0.212    |
|     | 安徽亳州  | 2006-12 | 0.220 |          |
|     | 河北石家庄 | 2005-11 | 0.203 |          |
|     | 河南焦作  | 2006-12 | 0.210 |          |
|     | 山东淄博  | 2006-12 | 0.197 |          |
|     | 浙江温州  | 2007-12 | 0.231 |          |

和临床,本实验通过高效液相色谱法对不同产地的 5 种中药材中熊果酸量进行测定并加以比较,同时为《中国药典》提供了柿蒂的定量测定方法。此方法可应用于熊果酸研究、开发和生产过程中。

#### 参考文献:

- [1] 熊 斌,雷志勇,陈 虹. 熊果酸药理学研究进展[J]. 国外医学:药学分册,2004,31(3):133-136.
- [2] 肖坤福,郑云法,刘成左,等. 熊果酸的研究进展[J]. 时珍国医国药,2005,16(12):1298-1300.
- [3] 李国章,于华忠,曹 庸. 薄层扫描法测定三种中药材中熊果酸的含量[J]. 甘肃中医学院学报,2006,23(2):51-53.
- [4] 陈 荣,廖晓峰. 富含熊果酸药材的分布及加工[J]. 现代食品科技,2006,22(1):203-204.
- [5] 王 鹏,张忠义,吴 忠. 熊果酸在药用植物中的分布及药理作用[J]. 中药材,2000,23(11):717-722.
- [6] 相延英,杨 光. 常用中药中齐墩果酸和熊果酸的含量测定[J]. 中国医院药学杂志,2004,24(5):316-318.
- [7] 颜 苗,刘 韶,杜方麓,等. 苦丁茶中熊果酸含量的测定[J]. 湖南中医学院学报,2006,26(1):45-47.
- [8] 鞠建华,周 亮,郑瑞霞,等. 高效液相色谱法测定中药枇杷叶中熊果酸的含量[J]. 中国药理学杂志,2003,38(9):657-659.
- [9] 郑一敏,胥秀英,杨艳红,等. HPLC 法测定柿蒂中齐墩果酸的含量[J]. 药学实践杂志,2005,23(3):163-165.

## RP-HPLC 同时测定桔梗中去芹糖桔梗皂苷 D 与桔梗皂苷 D

李 伟<sup>1</sup>,王 梓<sup>1</sup>,刘 志<sup>2</sup>,张 伟<sup>1</sup>,张 晶<sup>1</sup>,郑毅男<sup>1\*</sup>

(1. 吉林农业大学中药材学院,吉林 长春 130118; 2. 吉林农业大学农业现代化研究所,吉林 长春 130118)

**摘 要:**目的 为了更加科学、准确地控制中药桔梗的质量,建立了同时测定桔梗中去芹糖桔梗皂苷 D 与桔梗皂苷 D 量的反相高效液相色谱法。方法 桔梗用 70% 乙醇超声提取,采用 Hypersil ODS2 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5  $\mu$ m),乙腈-水为流动相,体积流量 1.0 mL/min;检测波长 210 nm,柱温 30  $^{\circ}$ C,以外标法检测。结果 去芹糖桔梗皂苷 D 与桔梗皂苷 D 可以达到基线分离,平均回收率分别为 97.81% 和 98.22%。结论 首次报道了反相高效液相色谱同时测定桔梗中去芹糖桔梗皂苷 D 与桔梗皂苷 D 的定量测定方法,该方法操作简单,结果稳定可靠,可作为中药桔梗的质量控制依据。

**关键词:**桔梗;去芹糖桔梗皂苷 D;桔梗皂苷 D;RP-HPLC

**中图分类号:**R282.6 **文献标识码:**A **文章编号:**0253-2670(2009)11-1823-03

桔梗为桔梗科 (Campanulaceae) 植物桔梗 *Platycodon grandiflorum* (Jacq.) A. DC. 的干燥根<sup>[1]</sup>。桔梗中含有大量的五环三萜皂苷类成分,其中桔梗皂苷 D (platycodin D) 一直被作为桔梗质量控制的指标性化合物<sup>[2]</sup>,也有学者报道了不同来源桔梗中桔梗皂苷 E 的 HPLC-ELSD 测定<sup>[3]</sup>。笔者

在桔梗的化学成分研究中,去芹糖桔梗皂苷 D (deapio-platycodin D) 作为主要皂苷类成分被分离得到<sup>[4]</sup>。药理研究表明,去芹糖桔梗皂苷 D 具有抑制胰脂肪酶活性及抗肿瘤活性<sup>[5,6]</sup>。查阅有关文献,虽然桔梗中桔梗皂苷 D 的 HPLC 分析已有报道<sup>[7-9]</sup>,但去芹糖桔梗皂苷 D 的分析测定尚未见报

收稿日期:2009-01-17

基金项目:吉林农业大学科研启动基金;长春净月开发区科技 3 项经费 (NO. 2007B001)

作者简介:李 伟 (1980—),男,满族,助教,在读博士,主要研究方向为天然产物化学与新药研究。

E-mail: liwei7727@126.com

\* 通讯作者 郑毅男 Tel: (0431) 84533304-8011 E-mail: zhenyinan@tom.com

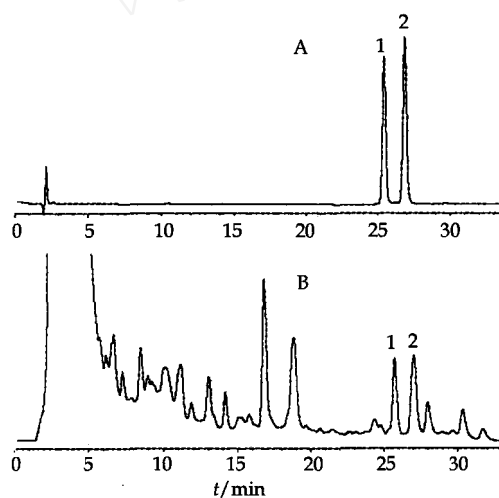
道。为了更加科学、准确地控制桔梗质量,应用 RP-HPLC 对不同商品桔梗中二者的量进行了定量分析,结果令人满意,可作为中药桔梗质量控制的依据。

## 1 仪器与试药

Agilent 1100 系列高效液相色谱仪 (G1322A DEGASSER; G1311A QuatPump; G1318A COL-COM; G1314A VWD)。去芹糖桔梗皂苷 D 与桔梗皂苷 D 对照品为本实验室自制,经四谱鉴定,质量分数均在 98.5% 以上;商品桔梗饮片分别购自吉林大药房、福百草大药房和永新大药房,商品标注产地分别为吉林安图 (NO. 2008062301, 2008062302, 2008062303), 山东济南 (NO. 2008092101), 陕西商洛 (NO. 2008101101, 2008101102), 均经吉林农业大学郑毅男教授鉴定;乙腈为 Fisher 公司产品,色谱级;水为娃哈哈公司产品,其他试剂为分析纯。

## 2 方法与结果

2.1 色谱条件: Hypersil ODS2 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm); 流动相: 乙腈 (A)-水 (B) 梯度洗脱: 0~20 min, A 由 15% 线性变化到 22%; 20~40 min, A 由 22% 线性变化到 25%。体积流量 1.0 mL/min; 检测波长 210 nm, 柱温 30 °C, 色谱图见图 1。



1-去芹糖桔梗皂苷 D 2-桔梗皂苷 D  
1-deapio-platycodin D 2-platycodin D

图 1 对照品 (A) 与桔梗样品 (B) HPLC 图  
Fig. 1 HPLC Chromatograms of reference substance (A) and sample (B)

2.2 对照品溶液的制备: 去芹糖桔梗皂苷 D 与桔梗皂苷 D 于真空干燥器中干燥 48 h 后, 分别精密称取 6.0 mg、9.6 mg, 用流动相 (15% 乙腈) 溶液, 并定容于 10 mL 量瓶中作为对照品溶液, 其质量浓度分别为 0.6 和 0.96 g/L, 吸取一定量过 0.45 μm 滤

膜, 备用。

2.3 供试品溶液制备: 商品桔梗饮片粉碎过 40 目筛, 准确称取干燥恒重后的桔梗粉末 1.0 g, 于 50 mL 离心管中加入 70% 乙醇 25 mL, 冷浸 12 h 后, 超声波提取 3 次, 每次 30 min, 合并提取液, 减压浓缩至浸膏, 用流动相 (15% 乙腈) 于 5.0 mL 量瓶中定容。取适量, 过 0.45 μm 滤膜, 备用。

2.4 线性关系考察: 分别精密吸取对照品溶液 5.0、7.5、10.0、15.0、20 μL, 注入液相色谱仪, 在上述色谱条件下测定去芹糖桔梗皂苷 D 与桔梗皂苷 D 峰面积的积分值。以进样量 (X) 为横坐标, 峰面积积分值 (Y) 为纵坐标绘制标准曲线, 求回归方程。去芹糖桔梗皂苷 D:  $Y = 0.0202X + 3.57$  ( $r^2 = 0.9998$ ); 桔梗皂苷 D:  $Y = 0.0153X - 7.95$  ( $r^2 = 0.9998$ ), 表明去芹糖桔梗皂苷 D 与桔梗皂苷 D 分别在 3.0~12.0 μg 与 4.8~19.2 μg 呈良好线性关系。

2.5 精密度试验: 分别精密吸取对照品溶液 20 μL, 连续进样 5 次, 测定峰面积。结果去芹糖桔梗皂苷 D 与桔梗皂苷 D 峰面积的 RSD 分别为 1.01% 和 0.95% ( $n=5$ ), 表明本方法精密度良好。

2.6 稳定性试验: 分别精密吸取样品溶液 20 μL, 分别在 0、4、8、12、24 h 后测定, 结果去芹糖桔梗皂苷 D 与桔梗皂苷 D 峰面积的 RSD 分别为 1.56% 和 1.35%, 表明样品溶液在制备 24 h 内测定是稳定的。

2.7 重现性试验: 取同一桔梗样品 (NO. 2008062301), 按照 2.3 项下方法制备 5 份样品溶液, 依照同样色谱条件测定去芹糖桔梗皂苷 D 与桔梗皂苷 D 峰面积, 结果样品中去芹糖桔梗皂苷 D 与桔梗皂苷 D 平均质量分数分别为 0.131% 和 0.232%, RSD 分别为 1.32% 和 1.26% ( $n=5$ ), 表明重现性良好。

2.8 加样回收率实验: 称取已测定的样品 5 份, 每份 1.0 g 左右, 置 50 mL 离心管中, 各精密加入对照品溶液 1.0 mL, 按 2.3 项下制备样品溶液, 依上述色谱条件测定去芹糖桔梗皂苷 D 与桔梗皂苷 D 峰面积, 计算二者平均回收率, 结果平均回收率分别为 97.81% 和 98.22%, RSD 为 1.45% 和 1.13% ( $n=5$ )。

2.9 样品测定: 分别精密吸取对照品溶液和样品溶液各 20 μL, 注入高效液相色谱仪, 按 2.1 项下色谱条件测定 ( $n=3$ ), 计算峰面积积分值, 以外标法计算样品中去芹糖桔梗皂苷 D 与桔梗皂苷 D 的量, 不

同商品桔梗饮片测得结果见表 1。

表 1 不同商品桔梗饮片中去除糖桔梗皂苷 D 与桔梗皂苷 D 的量( $n=3$ )

Table 1 Contents of deapio-platycodin D and platycodin D in different *Platycodi Radix* ( $n=3$ )

| 编 号        | 去芹糖桔梗皂苷 D/% | RSD/% | 桔梗皂苷 D/% | RSD/% |
|------------|-------------|-------|----------|-------|
| 2008062301 | 0.138       | 1.21  | 0.229    | 1.35  |
| 2008062302 | 0.196       | 1.05  | 0.201    | 1.19  |
| 2008062303 | 0.145       | 0.96  | 0.278    | 1.03  |
| 2008092101 | 0.113       | 1.18  | 0.233    | 1.15  |
| 2008101101 | 0.125       | 0.98  | 0.211    | 1.00  |
| 2008101102 | 0.146       | 1.31  | 0.269    | 1.27  |

### 3 讨论

桔梗皂苷系具有双糖链的五环三萜齐墩果酸型皂苷,大都连接 5~6 个糖基,极性较大且分离困难。笔者曾报道桔梗皂苷 D 对照品的分离制备工艺<sup>[2]</sup>,并提供给国内多家科研单位作为对照品使用。从以往桔梗皂苷类成分的分析测定来看,目前仅见以桔梗皂苷 D 和桔梗皂苷 E 作为对照品的 HPLC 报道<sup>[3,7~9]</sup>,未见去芹糖桔梗皂苷 D 用于桔梗质量控制。本实验结果表明:不同商品桔梗饮片中均含有去芹糖桔梗皂苷 D,质量分数在 0.113%~0.196%,由此可见,以去芹糖桔梗皂苷 D 作为桔梗质量控制的指标性成分是可行的。

目前,从桔梗中先后获得近 40 种皂苷类成分,单以某一种皂苷量作为桔梗质量评价依据,似乎不能完全客观地反映桔梗内在质量。鉴于此,在分离得到去芹糖桔梗皂苷 D 基础上,成功应用 RP-HPLC 同时测定了商品桔梗中去芹糖桔梗皂苷 D 与桔梗皂苷 D 的量,方法简单,结果可靠,为桔梗质量评价做出了积极的尝试。

### 参考文献:

- [1] 中国药典[S]. 一部, 2005.
- [2] 李 伟, 张 晶, 李慧萍, 等. 桔梗皂苷 D 对照品的制备[J]. 中药新药与临床药理, 2007, 18(1): 55.
- [3] 夏 泉, 董婷霞, 詹华强, 等. HPLC-ELSD 法测定不同来源桔梗中桔梗皂苷 E 的含量[J]. 药物分析杂志, 2006, 26(5): 637.
- [4] 李 伟. 桔梗中皂苷类化学成分及药理活性研究[D]. 吉林农业大学, 2007.
- [5] Xu B J, Han L K, Zheng Y N, *et al.* *In vitro* inhibitory effect of triterpenoidal saponins from platycodi radix on pancreatic lipase[J]. *Arch Pharm Res*, 2005, 28(2): 180.
- [6] Kim Y C, Kim J S, Choi S U, *et al.* Isolation of a new saponin and cytotoxic effect of saponins from the root of *Platycodon grandiflorum* on human tumor cell lines[J]. *Planta Med*, 2005, 71: 566.
- [7] 郭 丽, 肖永庆, 张 村, 等. 桔梗药材中桔梗皂苷 D 的定性定量方法研究[J]. 北京中医药大学学报, 2007, 30(3): 200.
- [8] 李喜凤, 刘素梅, 李振国, 等. 桔梗的高效液相指纹图谱研究[J]. 中成药, 2007, 29(9): 1341.
- [9] 张 晶, 李 伟, 王 梓, 等. RP-HPLC 测定桔梗地上部分桔梗皂苷 D 的含量[J]. 药物分析杂志, 2008, 28(9): 1497.

## GC-ECD 法测定白术中有机氯农药残留量

段 启<sup>1</sup>, 许冬瑾<sup>2</sup>, 李彩萍<sup>3</sup>

(1. 广东食品药品职业学院, 广东 广州 510520; 2. 广东康美药业股份有限公司, 广东 普宁 515300;

3. 甘肃省金昌市第二人民医院, 甘肃 金昌 737100)

我国在 20 世纪六七十年代有机氯农药的大量使用,造成有机氯农药在土壤中的大量残留,而中药材的种植期较长,尤其是多年生的根类药材,易受有机氯农药的污染。而有机氯农药(organochlorine pesticides, OCPs)化学性质稳定,脂溶性大,残留期长,易在脂肪组织中蓄积,造成慢性中毒,危及人体健康<sup>[1]</sup>。本研究用白术为菊科植物白术 *Atractylodes macrocephala* Koidz. 的干燥根,主产于浙江、安徽、湖北、湖南等省。其性甘、苦、温,具有健脾益气,燥湿利水,止汗,安胎的功效<sup>[2]</sup>,是我国最常用的中药之一。本实验建立气相色谱-电子捕获检测

(ECD) 法测定白术中六六六(BHC)、滴滴涕(DDT)和五氯硝基苯(PCNB) 3 种有机氯农药残留方法,为中药材有机氯农药残留检测提供借鉴。

### 1 材料与仪器

Agilent 6890N 气相色谱仪, Ni<sup>63</sup> 电子捕获检测器, 自动进样品, Agilent 化学工作站, KQ3200B 型超声波清洗仪(昆山市超声仪器有限公司), RE-52AA 旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂), 800B 台式离心机(上海安亭科学仪器厂), 氮吹仪, 刻度浓缩瓶。

丙酮(分析纯, 广州化学试剂厂), 石油醚(分析纯, 天津福晟化学试剂厂, 60~90℃); 二氯甲烷

收稿日期: 2009-02-20

作者简介: 段 启(1969—), 硕士, 主要从事中药质量标准研究。Tel: (020) 28854960 13610211616 E-mail: duanq2005@163.com