

# HPLC一测多评法用于木香及3种含木香中药复方制剂的质量评价<sup>Δ</sup>

杨宪<sup>1\*</sup>, 刘筱琴<sup>2</sup>, 张雪<sup>3#</sup>, 杨水平<sup>4</sup>, 余晓东<sup>1</sup>, 和七一<sup>1</sup>, 赵瑛<sup>1</sup>(1.重庆师范大学生命科学学院, 重庆401331; 2.重庆化工职业学院应用化学系, 重庆400020; 3.重庆市中药研究院, 重庆400065; 4.西南大学资源环境学院, 重庆400716)

中图分类号 R284.1;R283;R917 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2014)11-1030-05

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2014.11.25

**摘要** 目的:建立测定木香及3种含木香的中药复方制剂中木香炔内酯和去氢木香内酯含量的方法。方法:采用高效液相色谱(HPLC)一测多评法,选取木香炔内酯作为内参物,建立该成分与去氢木香内酯的相对校正因子( $f$ ),从而对木香及3种含木香的中药复方制剂中的木香炔内酯和去氢木香内酯进行含量测定。结果:木香炔内酯和去氢木香内酯的进样量分别在0.101 2~3.036 0  $\mu\text{g}$  ( $r=0.999\ 8$ )和0.101 8~3.084 0  $\mu\text{g}$  ( $r=0.999\ 9$ )范围内与各自峰面积积分值呈良好的线性关系; $f=1.077\ 7$ ,用木香炔内酯加 $f$ 测得去氢木香内酯的加样回收率为99.53%, $\text{RSD}=1.11\%$  ( $n=9$ )。结论:该试验首次采用HPLC一测多评法测定了木香和3种含木香的中药复方制剂中木香炔内酯和去氢木香内酯的含量,方法准确、可行。

**关键词** 一测多评法;校正因子;木香炔内酯;去氢木香内酯;木香;中药复方制剂;含量测定

## Quality Evaluation of *Aucklandia lappa* and 3 TCM Compound Preparations Containing *A. lappa* by HPLC Multi-components Quantitation by One Marker

YANG Xian<sup>1</sup>, LIU Xiao-qin<sup>2</sup>, ZHANG Xue<sup>3</sup>, YANG Shui-ping<sup>4</sup>, YU Xiao-dong<sup>1</sup>, HE Qi-yi<sup>1</sup>, ZHAO Ying<sup>1</sup>(1.College of Life Science, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China; 2.Dept. of Applied Chemistry, Chongqing Chemical Industry Vocational College, Chongqing 400020, China; 3.Chongqing Academy of TCM, Chongqing 400065, China; 4. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China)

**ABSTRACT** OBJECTIVE: To established a method for the content determination of costunolide and dehydrocostus lactone in *Aucklandia lappa* and 3 TCM compound preparations containing *A. lappa*. METHODS: The contents of costunolide and dehydrocostus lactone in *A. lappa* and 3 TCM compound preparations containing *A. lappa* were determined by HPLC multi-components quantitation by one marker, using costunolide as internal standard and the correction factor ( $f$ ) of costunolide to dehydrocostus lactone. RESULTS: The linear ranges of costunolide and dehydrocostus lactone were 0.101 2-3.036 0  $\mu\text{g}$  ( $r=0.999\ 8$ ) and 0.205 6-6.168 0  $\mu\text{g}$  ( $r=0.999\ 9$ ); the  $f$  of costunolide was 1.077 7, and average recovery of dehydrocostus lactone was 99.53% ( $\text{RSD}=1.11\%$ ,  $n=9$ ), respectively. CONCLUSIONS: The quantitative method using one marker for simultaneous assay is feasible and applied for quality control of *A. lappa* and 3 TCM compound preparations containing *A. lappa*.

**KEYWORDS** Multi-components quantitation by one marker; Correction factor; Costunolide; Dehydrocostus lactone; *Aucklandia lappa*; TCM compound preparation; Content determination

木香及3种含木香的中药复方,包括六味木香散(由木香、栀子、闹羊花等6味中药组成)、麻仁润肠丸[由火麻仁、苦杏仁(去皮炒)、大黄、木香等6味中药组成)、五味麝香丸[由麝香、诃子(去核)、黑草乌、木香、藏菖蒲5味药材组成],在2010年版《中国药典》(一部)中均有记载。上述3种复方均具有行气导滞、泻热通便之功效,适用于湿热内停、赤白痢疾、大便不通等证,广泛用于治疗各种肠胃疾病<sup>[1-4]</sup>,因而全国有数百家制药厂均在生产,是市场流通量较大的中成药之一。但是,目前对这

些复方的质量控制较弱,导致了在产品质量方面的一些问题。鉴于此,本研究首次运用“一测多评”的思路,以木香炔内酯加校正因子,采用高效液相色谱(HPLC)法对木香及3种含木香的中药复方同时测定其中木香炔内酯和去氢木香内酯的含量,并对该方法在中药质量控制中的可靠性进行了验证。

### 1 “一测多评”的原理

“一测多评”的原理如下:在线性范围内某成分的质量或者浓度与检测器响应成正比,即: $W=fA$ ,在多指标质量评价时,以某药材中有对照品供应的一典型成分为内参物,建立该成分与其他成分之间的相对校正因子( $f$ ),进而通过 $f$ 计算其他成分的含量。这种通过测定其中一个成分,实现对多个成分定量的方法称为“一测多评”<sup>[5-9]</sup>。

假设某样品中含有 $i$ 个成分,则:

$$W_i/A_i=f_i(i=1,2,\dots,k,\dots,m)$$

<sup>Δ</sup> 基金项目:重庆市教委科学技术研究项目(No.KJ130618);重庆师范大学校级基金项目(No.12XLB028)

\* 高级工程师,博士。研究方向:中药新药及保健食品开发。  
E-mail:yyxdsp@163.com

# 通信作者:副研究员,硕士。研究方向:药用植物栽培技术。  
E-mail:zhangxue0012003@163.com

式中,  $W_k$  为成分浓度;  $A_k$  为成分峰面积。选取其中之一的成分  $k$  为内参物, 建立成分  $k$  与其他成分  $m$  之间的  $f$ , 则:

$$f_{km} = f_k / f_m = W_k \times A_m / (W_m \times A_k) \dots\dots\dots (1)$$

从而可推导出定量公式:

$$W_m = W_k \times A_m / (f_{km} \times A_k) \dots\dots\dots (2)$$

式(2)中,  $A_k$  为内参物峰面积;  $W_k$  为内参物浓度;  $A_m$  为其他成分  $m$  的峰面积;  $W_m$  为其他成分  $m$  的浓度。

## 2 材料

### 2.1 仪器

LC-2010A 型 HPLC 仪(日本岛津公司)、2690-2487 型 HPLC 仪(美国 Waters 公司)、1200 型 HPLC 仪(美国 Agilent 公司), 均包括脱气机、自动进样器、柱温箱; AE163 型十万分之一电子天平(瑞士 Mettler Toledo 公司); KQ-1000 型超声波处理器(昆山市超声仪器有限公司)。

### 2.2 药品与试剂

六味木香散、麻仁润肠丸、五味麝香丸(购自重庆桐君阁大药房, 批号分别为 20120801、130201、130102); 木香炔内酯、去氢木香内酯对照品(国家标准物质标准样品信息中心, 批号分别为 553-21-9、477-43-0, 化学结构式见图 1); 甲醇为色谱纯, 其余试剂均为分析纯, 水为双蒸水。

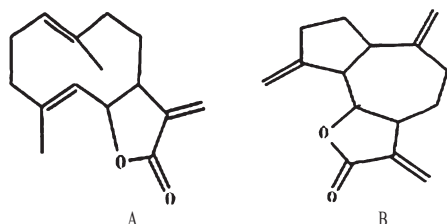


图 1 木香炔内酯和去氢木香内酯的化学结构式

A. 木香炔内酯; B. 去氢木香内酯

Fig 1 Chemical structures of costunolide and dehydrocostus lactone

A. costunolide; B. dehydrocostus lactone

### 2.3 药材

木香药材分别于不同时间采自重庆开县、云南丽江、陕西西安、湖北利川、湖南益阳、广东广州、广西南宁、四川雅安, 均经重庆中药研究院张雪副研究员鉴定为真品。

## 3 方法与结果

### 3.1 色谱条件与系统适用性试验

参照 2010 年版《中国药典》(一部)木香项下色谱条件<sup>[2]</sup>: 流动相为甲醇-水(65:35,  $V/V$ ), 流速为 1.0 ml/min, 柱温为 30 °C, 进样量为 10  $\mu$ l, 检测波长为 225 nm。结果显示, 木香炔内酯和去氢木香内酯色谱峰的峰形尖锐、对称性好; 供试品中木香炔内酯和去氢木香内酯的色谱峰对称性好, 与前后其他峰的分度度均 > 1.5, 达到了基线分离。色谱见图 2。

### 3.2 溶液的制备

3.2.1 混合对照品溶液的制备 分别精密称取干燥至恒质量的木香炔内酯和去氢木香内酯对照品适量, 加甲醇制成每 1 ml 含木香炔内酯 0.506 mg、去氢木香内酯 0.514 mg 的溶液, 作为两种单一成分的对照品贮备液。精密吸取两种对照品贮备液各 2 ml, 置于同一 10 ml 量瓶中, 加甲醇定容, 即得混合对照品溶液。

3.2.2 木香药材溶液的制备 取木香粉末(过四号筛)约 0.30 g, 精密称定, 置具塞锥形瓶中, 精密加入甲醇 50 ml, 密塞, 摇

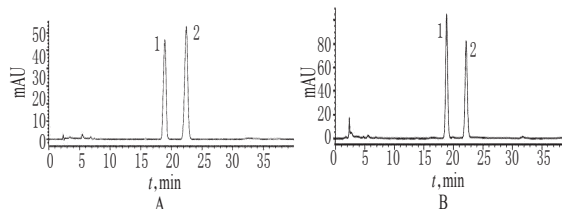


图 2 高效液相色谱图

A. 混合对照品; B. 木香药材; 1. 木香炔内酯; 2. 去氢木香内酯

Fig 2 HPLC chromatograms

A. mixed control; B. Aucklandia lappa samples; 1. Costunolide; 2. Dehydrocostus lactone;

匀, 称定质量, 放置过夜, 超声处理(功率: 250 W, 频率: 50 kHz) 30 min, 取出, 放冷, 再称定质量, 用甲醇补足减失的质量, 摇匀, 滤过, 取续滤液, 即得。

3.2.3 各中药复方溶液的制备 (1) 六味木香散供试品溶液: 取本品粉末约 1.0 g, 精密称定, 置具塞锥形瓶中, 精密加入甲醇 50 ml, 称定质量并放置过夜, 超声处理(功率: 250 W, 频率: 50 kHz) 30 min 后取出, 放冷后再称定质量, 用甲醇补足减失的质量, 摇匀, 滤过, 取续滤液, 即得。(2) 麻仁润肠丸供试品溶液: 取本品研细的细粉约 1.0 g, 精密称定, 置具塞锥形瓶中, 精密加入甲醇 50 ml, 密塞, 称定质量并放置过夜, 超声处理(功率: 250 W, 频率: 50 kHz) 30 min 后取出, 放冷后再称定质量, 用甲醇补足减失的质量, 摇匀, 滤过, 取续滤液, 即得。(3) 五味麝香丸供试品溶液: 取粉碎后的本品 1.5 g, 精密称定, 置具塞锥形瓶中, 精密加入氯仿 25 ml, 密塞, 称定质量并放置过夜, 超声处理(功率: 250 W, 频率: 50 kHz) 30 min 后取出, 放冷后再称定质量, 用氯仿补足减失的质量, 摇匀, 滤过, 精密量取续滤液 5 ml, 置蒸发皿中挥干, 残渣加甲醇使溶解, 转移至 5 ml 量瓶中, 即得。

### 3.3 $f$ 的测定方法

取木香炔内酯和去氢木香内酯对照品溶液各适量, 按“3.1”项下色谱条件用自动进样器分别进样 30、20、10、5、2、1  $\mu$ l, 按公式(1), 以木香炔内酯为内参物, 计算去氢木香内酯的  $f$  值。

### 3.4 $f$ 测定方法的耐用性研究

3.4.1 仪器的检测波长  $\lambda$  对  $f$  的影响 HPLC 仪紫外检测器的  $\lambda$  存在偏差, 且  $\lambda$  示值误差为  $\pm 2$  nm, 因此笔者分别在 229、227、225、223、221 nm 波长处测定并计算去氢木香内酯的  $f$ , 考察  $\lambda$  的变化对  $f$  的影响, 详见表 1。

表 1 仪器  $\lambda$  的变化对  $f$  的影响

Tab 1 Effects of the changes of detection wavelength on correction factor( $f$ )

$\lambda, \text{nm}$	$f$	均值	RSD, %
229	1.089 1		
227	1.078 2		
225	1.086 2	1.079 0	0.79
223	1.071 1		
221	1.070 4		

表 1 结果表明, 在同一台 HPLC 仪上,  $\lambda$  在已确定波长处变化为  $\pm 2$  nm 或  $\pm 4$  nm, 对木香炔内酯计算所得去氢木香内酯的  $f$  影响不大,  $\text{RSD} = 0.79\%$  ( $n = 5$ )。

3.4.2 仪器流速对  $f$  的影响 HPLC 仪的流速也可能有偏差, 在使用同一台 HPLC 仪时, 检定误差应为  $\pm 2\%$ , 因此笔者分别

在流速为0.98、1.00、1.02 ml/min时测定并计算去氢木香内酯的 $f$ ,考察流速变化0.02 ml/min对 $f$ 的影响。进一步扩大试验,计算0.80、1.20 ml/min流速下去氢木香内酯的 $f$ ,考察流速变化对 $f$ 的影响,详见表2。

表2 仪器流速变化对 $f$ 的影响

Tab 2 Effects of the changes of flow rate on correction factor( $f$ )

流速,ml/min	$f$	均值	RSD, %
0.80	1.062 5		
0.98	1.077 6		
1.00	1.080 4	1.074 3	1.05
1.02	1.088 2		
1.20	1.062 9		

表2结果表明,在同一台HPLC仪上,流速变化对木香内酯计算所得去氢木香内酯的 $f$ 影响不大,RSD=1.05%( $n=5$ )。

3.4.3 HPLC柱温对 $f$ 的影响 HPLC仪的柱温箱也是有偏差的。《药品检验仪器检定规程》中规定环境温度在10~30℃内,8h内的温度波动为 $\pm 3$ ℃,HPLC仪柱温箱的误差是 $\pm 0.1$ ℃,因此笔者采用同一台HPLC仪,分别在33.0、30.1、30.0、29.9、27.0℃测定并计算去氢木香内酯的 $f$ ,考察HPLC柱温变化对 $f$ 的影响,详见表3。

表3 HPLC柱温变化对 $f$ 的影响

Tab 3 Effects of the changes of column temperature on correction factor( $f$ )

温度,℃	$f$	均值	RSD, %
27.0	1.071 9		
29.9	1.082 3		
30.0	1.080 1	1.079 3	0.39
30.1	1.081 1		
33.0	1.081 2		

表3结果表明,在同一台HPLC仪上,柱温变化对木香内酯计算所得去氢木香内酯的 $f$ 影响不大,RSD=0.39%( $n=5$ )。

3.4.4 流动相比对 $f$ 的影响 HPLC仪的流动相比也会对照品的 $f$ 造成影响,因此笔者使用同一台HPLC仪,选择流动相甲醇-水的比例分别为55:45、60:40、65:35、70:30、75:25(V/V)时测定并计算去氢木香内酯的 $f$ ,考察流动相比对 $f$ 的影响,详见表4。

表4 流动相比对 $f$ 的影响

Tab 4 Effects of the composition proportion of mobile phase on correction factor( $f$ )

甲醇-水(V:V)	$f$	均值	RSD, %
55:45	1.084 7		
60:40	1.079 4		
65:35	1.088 6	1.077 0	1.04
70:30	1.060 2		
75:25	1.071 9		

表4结果表明,在同一台HPLC仪上,流动相比变化对木香内酯计算所得去氢木香内酯的 $f$ 影响不大,RSD=1.04%( $n=5$ )。

3.4.5 同规格不同品牌HPLC柱对 $f$ 的影响 HPLC仪在定量测定时会使用不同品牌的液相色谱柱,笔者采用同一台HPLC仪,使用5支同规格不同品牌的液相色谱柱(C<sub>18</sub>, 250 mm×4.6

mm, 5 μm)测定并计算去氢木香内酯的 $f$ ,考察同规格不同品牌的HPLC柱对 $f$ 的影响,详见表5。

表5 同规格不同品牌的HPLC柱对 $f$ 的影响

Tab 5 Effects of chromatographic columns with same specification from different brands on correction factor( $f$ )

HPLC柱品牌	$f$	均值	RSD, %
岛津	1.090 8		
Agilent	1.071 6		
依利特	1.068 2	1.075 3	0.83
菲罗门	1.072 6		
迪马	1.073 3		

表5结果表明,在同一台HPLC仪上更换液相色谱柱,对木香内酯计算所得去氢木香内酯的 $f$ 影响不大,RSD=0.83%( $n=5$ )。

3.4.6 不同HPLC仪对 $f$ 的影响 笔者采用岛津ODS液相色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm),分别在3台HPLC仪上测定并计算去氢木香内酯的 $f$ ,考察不同HPLC仪对 $f$ 的影响,详见表6。

表6 不同HPLC仪对 $f$ 的影响

Tab 6 Effects of different HPLC instrument on correction factor( $f$ )

仪器型号	$f$	均值	SD, %
岛津LC-2010A	1.084 1		
Waters 2690-2487	1.070 1	1.081 3	0.94
Agilent1200	1.089 8		

表6结果表明,HPLC仪的变化对木香内酯计算所得去氢木香内酯的 $f$ 影响不大,SD=0.94%( $n=3$ )。

根据“3.4.1”至“3.4.6”项下所得值计算平均值: $f=(1.079 0+1.074 3+1.079 3+1.077 0+1.075 3+1.081 3)/6=1.077 7$ 。

### 3.5 方法学考察

3.5.1 线性关系考察 按“3.2.1”项下方法制备对照品去氢木香内酯和替代对照品木香内酯溶液,在“3.1”项下色谱条件下,按“3.4”项下 $f$ 测定方法进行测定。结果表明,木香内酯、去氢木香内酯进样量分别在0.101 2~3.036 0、0.101 8~3.084 0 μg范围内与各自峰面积积分值呈良好线性关系。二者的回归方程分别为 $y=1 \times 10^6 x + 4 496.4$ ( $r=0.999 8, n=6$ )、 $y=1 \times 10^6 x - 8 791.8$ ( $r=0.999 9, n=6$ )。

3.5.2 精密度的试验 取“3.2.1”项下混合对照品溶液适量,在“3.1”项下色谱条件下重复进样6次,测定峰面积。结果显示,木香内酯和去氢木香内酯的RSD分别为0.76%和1.25%( $n$ 均为6),表明仪器精密度良好。

3.5.3 重复性试验 取同一批木香药材粉末适量,按“3.2.2”项下方法平行制备6份供试品溶液,在“3.1”项下色谱条件下进样测定。结果显示,木香内酯和去氢木香内酯的RSD分别为0.84%和1.13%( $n$ 均为6)。取同一批六味木香散样品适量,按“3.2.3”项下方法平行制备6份供试品溶液,在“3.1”项下色谱条件下进样测定。结果显示,木香内酯和去氢木香内酯的RSD分别为0.97%和1.21%( $n$ 均为6)。表明本方法重复性良好。

3.5.4 稳定性试验 取同一批木香药材供试品溶液适量,分别于0.2、4、8、12、16 h在“3.1”项下色谱条件下进样测定。结果显示,木香内酯和去氢木香内酯的RSD分别为0.93%和

0.81% ( $n$ 均为6),表明木香药材供试品溶液在16 h内稳定性良好。取同一批六味木香散的供试品溶液适量,分别于0、2、4、8、12、16 h在“3.1”项下色谱条件下进样测定。结果显示,木香炔内酯和去氢木香内酯的RSD分别为0.76%和1.04% ( $n$ 均为6),表明六味木香散的供试品溶液在16 h内稳定性良好。

3.5.5 加样回收率试验 取已知含量的同一批木香药材样品(重庆开县产,木香炔内酯含量:18.36 mg/g,去氢木香内酯含量:25.81 mg/g)9份,各约0.15 g,精密称定,分别置于50 ml锥形瓶中,每3份为一组,分别按80%、100%和120%的加入量精密加入木香炔内酯和去氢木香内酯对照品溶液,照“3.2.2”项下方法制备供试品溶液。按拟定方法,各精密吸取10  $\mu$ l注入HPLC仪,在“3.1”项下色谱条件下测定,计算加样回收率,结果分别见表7、表8。再采用木香炔内酯加 $f$ 的方法对去氢木香内酯进行含量测定,计算加样回收率,结果见表9。

表7 木香炔内酯的加样回收率( $n=9$ )

Tab 7 Recovery rates of costunolide( $n=9$ )

编号	取样量,g	样品含量,mg	加入量,mg	测得量,mg	回收率,%	$\bar{x}$ ,%	RSD,%
1	0.150 2	2.757 7	2.089 9	4.821 1	98.73		
2	0.145 3	2.667 7	2.089 9	4.721 4	99.27		
3	0.152 8	2.805 4	2.089 9	4.860 6	98.34		
4	0.152 5	2.799 9	2.612 4	5.413 3	100.04		
5	0.149 3	2.741 1	2.612 4	5.337 6	99.39	99.16	0.73
6	0.150 6	2.765 0	2.612 4	5.357 8	99.25		
7	0.147 8	2.713 6	3.134 9	5.803 0	98.55		
8	0.147 3	2.704 4	3.134 9	5.845 9	100.21		
9	0.156 2	2.867 8	3.134 9	5.992 4	99.67		

表8 用去氢木香内酯对照品按外标法直接测定的回收率( $n=9$ )

Tab 8 Recovery rates of dehydrocostus lactone according to internal standard( $n=9$ )

编号	取样量,g	样品含量,mg	加入量,mg	测得量,mg	回收率,%	$\bar{x}$ ,%	RSD,%
1	0.150 2	3.876 7	3.142 5	6.988 0	99.01		
2	0.145 3	3.750 2	3.142 5	6.946 7	101.72		
3	0.152 8	3.943 8	3.142 5	7.065 8	99.35		
4	0.152 5	3.936 0	3.928 1	7.790 7	98.13		
5	0.149 3	3.853 4	3.928 1	7.737 5	98.88	99.57	0.99
6	0.150 6	3.887 0	3.928 1	7.802 9	99.69		
7	0.147 8	3.814 7	4.713 7	8.517 1	99.76		
8	0.147 3	3.801 8	4.713 7	8.512 8	99.94		
9	0.156 2	4.031 5	4.713 7	8.728 6	99.65		

表9 用木香炔内酯加 $f$ 测得去氢木香内酯的回收率( $n=9$ )

Tab 9 Recovery rates of dehydrocostus lactone according to costunolide and  $f$ ( $n=9$ )

编号	取样量,g	样品含量,mg	加入量,mg	测得量,mg	回收率,%	$\bar{x}$ ,%	RSD,%
1	0.150 2	3.876 7	3.142 5	7.005 6	99.57		
2	0.149 3	3.750 2	3.142 5	6.965 1	99.02		
3	0.152 8	3.943 8	3.142 5	7.048 9	98.81		
4	0.152 5	3.936 0	3.928 1	7.821 7	98.92		
5	0.149 3	3.853 4	3.928 1	7.731 3	98.72	99.53	1.11
6	0.150 6	3.887 0	3.928 1	7.773 1	98.93		
7	0.147 8	3.814 7	4.713 7	8.506 8	99.54		
8	0.149 3	3.801 8	4.713 7	8.504 0	98.66		
9	0.156 2	4.031 5	4.713 7	8.708 0	99.21		

### 3.6 样品含量测定

3.6.1 木香药材的含量测定 取8批木香药材各适量,分别按“3.2.2”项下方法制备供试品溶液,再取木香炔内酯、去氢木香

内酯对照品溶液适量,在“3.1”项下色谱条件下进样测定,计算各批木香药材中木香炔内酯和去氢木香内酯的含量。另外,根据 $f$ 由木香炔内酯含量推算出各批木香药材中去氢木香内酯的含量,结果见表10。

表10 木香药材中各成分的含量(mg/g, $n=3$ )

Tab 10 Contents of each component in *A. lappa*(mg/g, $n=3$ )

产地	采集时间	木香炔内酯	去氢木香内酯	
			用对照品直接测定的含量	通过 $f$ 值推算的含量
重庆开县	2012-10	18.36	25.81	25.58
云南丽江	2012-10	17.13	19.56	19.14
陕西西安	2012-11	20.44	29.78	30.15
湖北利川	2012-11	22.51	28.13	27.80
湖南益阳	2012-11	18.54	19.33	19.97
广东广州	2012-10	15.12	17.31	17.29
广西南宁	2012-10	13.98	26.77	26.74
四川雅安	2012-11	14.66	19.81	20.79

3.6.2 各中药复方的含量测定 取各中药复方适量,分别按“3.2.3”项下方法制备供试品溶液,再取木香炔内酯、去氢木香内酯对照品溶液适量,在“3.1”项下色谱条件下进样测定,计算3种中药复方中木香炔内酯和去氢木香内酯的含量。另外,根据 $f$ 由木香炔内酯含量推算出3种中药复方中去氢木香内酯的含量,结果见表11。

表11 中药复方制剂中各成分的含量(mg/g, $n=3$ )

Tab 11 Contents of each component in TCM compound preparations(mg/g, $n=3$ )

中药复方名称	木香炔内酯	去氢木香内酯	
		用对照品直接测定的含量	通过 $f$ 值推算的含量
六味木香散	3.126	4.638	4.621
麻仁润肠丸	0.835	0.669	0.716
五味麝香丸	1.010	1.570	1.620

表10、表11结果表明,对木香药材及3种含木香的中药复方,通过常规外标法实测含量与“一测多评”法计算所得含量没有明显差异。

## 4 讨论

本研究选用木香炔内酯为内参物,建立该成分与去氢木香内酯的 $f$ ,并对HPLC仪的 $\lambda$ 、流速、柱温、流动相比比例和同规格不同品牌的液相色谱柱,以及不同的HPLC仪进行考察,结果表明本方法简单、可行,可应用于木香及含木香的中药复方的多指标成分含量测定。用“一测多评”法所得木香药材及含木香的中药复方中各成分含量与常规外标法所测含量没有明显差异,说明在去氢木香内酯对照品缺乏的情况下,可通过“一测多评”法实现多成分的同时含量测定<sup>[6-9]</sup>。

## 参考文献

- [1] 谢元超,金少鸿.替代对照品法用于丹参和复方丹参片含量测定的研究[J].药物分析杂志,2007,27(4):497.
- [2] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:一部[S].2010年版.北京:中国医药科技出版社,2010:597,1 094,536.
- [3] Yang X, Wang BC, Zhang X, et al. Simultaneous determination of nine flavonoids in Polygonum hydropiper L. samples using nanomagnetic powder three-phase hollow fibre-based liquid-phase microextraction combined with ultrahigh performance liquid chromatography-mass spectrometry[J]. J Pharm Biomed Anal, 2011, 54(2):311.
- [4] 魏华,彭勇,马国需,等.木香有效成分及药理作用研究进

# 瑶药天钻的质量标准研究<sup>Δ</sup>

张亚洲<sup>1,2\*</sup>, 樊兰兰<sup>1</sup>, 覃山丁<sup>1</sup>, 李典鹏<sup>2#</sup> (1.广西壮族自治区药用植物园天然药物化学中心, 南宁 530023; 2.广西壮族自治区/中国科学院桂林植物研究所, 广西 桂林 541006)

中图分类号 R284.1; R917 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2014)11-1034-04  
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2014.11.26

**摘要** 目的:建立瑶药天钻药材的质量标准。方法:分别对天钻药材进行显微鉴别和薄层色谱(TLC)鉴别;按照《中国药典》方法进行水分、总灰分、酸不溶性灰分、浸出物检查;采用高效液相色谱法测定药材中马兜铃酸的含量;色谱柱为 Phenomenex Gemini C<sub>18</sub>(250 mm×4.6 mm, 5 μm), 流动相为乙腈-水(含 0.34% 三乙胺、0.94% 乙酸, 梯度洗脱), 检测波长为 260 nm。结果:天钻药材的显微特征明显;TLC 图中能清晰显现与马兜铃酸 A 对应的点;马兜铃酸 A 的质量浓度在 1.703~109.000 μg/ml 范围内与其峰面积积分值呈良好的线性关系( $r=0.999\ 9$ ), 平均加样回收率分别为 97.54%、101.16%、101.15%, RSD 分别为 0.22%、0.63%、0.39% ( $n=3$ )。结论:所建标准可用于天钻药材的质量控制。产自广西、云南的 11 批天钻药材在显微、外观等方面质量相对稳定, 但马兜铃酸 A 的含量差异较大。

**关键词** 天钻; 马兜铃酸 A; 质量标准; 瑶药

## Quality Study of Yao Medicine *Aristolochia kwangsiensis*

ZHANG Ya-zhou<sup>1,2</sup>, FAN Lan-lan<sup>1</sup>, QIN Shan-ding<sup>1</sup>, LI Dian-peng<sup>2</sup> (1. Natural Pharmaceutical Chemistry Center, Guangxi Zhuang Autonomous Region Medicinal Botanical Garden, Nanning 530023, China; 2. Guangxi Zhuang Autonomous Region Guilin Botany Institute, Chinese Academy of Sciences, Guangxi Guilin 541006, China)

**ABSTRACT** OBJECTIVE: To establish quality control of Yao medicine *Aristolochia kwangsiensis*. METHODS: The samples were identified by microscopic identification and TLC; according to the method of *Chinese Pharmacopoeia*, moisture, total ash, acid-insoluble ash and extract were detected; the content of aristolochic acid was determined by HPLC. The separation was performed on Phenomenex Gemini C<sub>18</sub>(250 mm×4.6 mm, 5 μm) column with mobile phase consisted of acetonitrile-water (containing 0.34% triethylamine, 0.94% acetic acid, gradient elution) at detection wavelength of 260 nm. RESULTS: Microscopic characteristics of *A. kwangsiensis* were distinctive; TLC spots were clear; the linear range of aristolochic acid A were 1.703-109.000 μg/ml ( $r=0.999\ 9$ ) with average recoveries of 97.54% (RSD=0.22%,  $n=3$ ), 101.16% (RSD=0.63%,  $n=3$ ) and 101.15% (RSD=0.39%,  $n=3$ ). CONCLUSIONS: Established standard can be used for quality control of *A. kwangsiensis*. The microscopy and appearance of 11 batches of *A. kwangsiensis* from Guangxi and Yunnan province have kept stable, but there is great difference in the content of aristolochic acid A.

**KEYWORDS** *Aristolochia kwangsiensis*; Aristolochic acid A; Quality standards; Yao medicine

瑶药天钻是马兜铃科马兜铃属植物广西马兜铃 *Aristolochia kwangsiensis* Chun et How ex C. F. Liang 的块根<sup>[1]</sup>, 别名金银袋、大总管、萝卜防己、大青木香, 原植物主要分布于浙江、

福建、湖南、广东、广西、四川、贵州、云南等地的山谷林中<sup>[1-3]</sup>。文献研究显示, 从天钻中分离出了尿囊素、马兜铃酸、β-谷甾醇、6-甲氧基去硝基马兜铃酸甲酯、6-甲氧基马兜铃酸 A 甲酯

展[J]. 中草药, 2012, 43(3): 613.

- [5] Yang X, Zhang X, Yang SP, et al. Preliminary antibacterial evaluation of the chemical compositions in Herba pogostemonis oil[J]. *Pak J Pharm Sci*, 2013, 26(6): 1 173.
- [6] 朱晶晶, 王智民, 匡艳辉, 等. 一测多评法同步测定人参和三七药材中多种人参皂苷的含量[J]. 药学学报, 2008, 43

(12): 1 211.

- [7] 王超群, 贾秀虹, 陈季, 等. 中药三七“一测多评”质量控制方法的系统研究[J]. 中国中药杂志, 2012, 37(22): 3 438.
- [8] Gao XY, Jiang Y, Lu JQ, et al. One single standard substance for the determination of multiple anthraquinone derivatives in rhubarb using high-performance liquid chromatography-diode array detection[J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1 216(11): 2 118.
- [9] 张雪, 李隆云, 杨宪, 等. 不同产地的青蒿药用成分含量研究[J]. 中国药房, 2009, 20(15): 1 188.

Δ 基金项目: 广西食品药品监督管理局瑶族习用药材质量评价与标准研究项目(No. MZY2012009)

\* 助理研究员, 博士。研究方向: 天然药物的活性成分和代谢。  
E-mail: yazhou\_zhang2009@163.com

# 通信作者: 研究员, 硕士研究生导师, 博士。研究方向: 药物资源功能物质开发。E-mail: ldp@gxib.cn

(收稿日期: 2013-10-31 修回日期: 2014-01-04)