

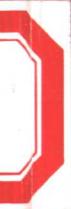
中国医学科学院
中国协和医科大学
日本大正制药

药物研究所
株式会社

编著

常用中草药高效液相色谱分析

主编 王慕邹 副主编 陈毓亨 相樂 和彦 平山 總良



科学出版社

常用中草药 高效液相色谱分析

中国医学科学院 药物研究所
中国协和医科大学

编著

日本大正制药株式会社

主编 王慕邹

陈毓亨

副主编 相樂 和彦
平山 總良

科学出版社

1999

内 容 简 介

高效液相色谱法是中药成分分析工作中的一种极有价值的分析方法，现已成为研究中药质量的重要手段之一。在中药成分的含量测定、物种鉴别、药材加工炮制、采收和储藏等方面，已得到广泛应用。

本书收集了自1986年以来研究的80种常用中草药的高效液相色谱分析方法，每个品种均介绍了药材来源、所含主要化学成分、色谱分析法及生药的含量测定方法，并给出了主要产地药材的色谱图。

本书可供从事中药新药的研究与开发、中药检验及其它有关中药质量研究工作者和医学院校药学专业师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

常用中草药高效液相色谱分析/中国医学科学院、中国协和医科大学药物研究所，日本大正制药株式会社编著。-北京：科学出版社，1999.9
ISBN 7-03-007051-8

I. 常… II. ①中… ②日… III. 中草药—中药化学成份—液相色谱—分析(化学) IV. R284. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 30303 号

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号
邮政编码：100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1999年9月第 一 版 开本：787×1092 1/16
1999年9月第一次印刷 印张：26 1/4 摘页：4
印数：1—2 500 字数：611 000

定价：60.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换(科印))



1. 人参 (*Panax ginseng* C.A.Mey.)
(李增礼 画)



2. 丹参 (*Salvia miltiorrhiza* Bge.)
(李增礼 画)



3. 地黃(*Rehmannia glutinosa* Libosch.)
(李增礼 画)



4. 何首乌 (*Polygonum multiflorum* Thunb.)
(李增礼 画)



5. 厚朴 (*Magnolia officinalis* Rehd. et Wils.)
(李增礼 画)



6. 新疆紫草 [*Arnebia euchroma* (Royle) Johust.]
(李增礼 画)

新 疆 紫 草
Arnebia euchroma

编著者名单

中国医学科学院 药物研究所(以姓氏笔画为序)
中国协和医科大学

马辰 马林 牛长群 王琰 王慕邹 冯剑波 刘爱茹 池静端 孙丕
何秀峰 何丽一 李洁 李宝明 李慧义 李增礼 宋万志 吴丰 陈国富
陈毓亨 张金兰 周志华 罗淑荣 胡文言 徐礼燊 徐晓莹 章观德 章菽
童玉懿 崔燕岩

日本大正制药株式会社 [*为当时的负责人, ()内为现在的姓]

相川 容子 (升田)	青木 美佐绪 (安藤)	石川 貴子 (木村)
出井 菜穂子	岩崎 英樹 *	伊藤 裕二
大島 俊幸	川浦 正成	齋藤 文孝
相樂 和彦 *	佐佐木 貴史	喬 亞芳 (翻訳担当)
須藤 桂一	竹渕 道子 (井原)	并木 千穂 (平山) *
根本 正美	原 佳子 (新藤)	平山 總良
増田 光宏	丸田 忠雄	水谷 卓 *
宮川 辰治	村山 普 *	吉田 繼親 *

前　　言

(一)

建立与现代科学技术相适应的中药质量控制方法，是实现中药生产现代化非常关键的一环。多年以来，在这方面虽然已进行了大量的工作，并已取得了明显的成绩。但至今仍有不少中药没有质量控制方法或是方法不够理想。近年来，高效液相色谱分析法发展很快，应用日益普遍。它由于灵敏度高、分离效率高、易于操作和重复性好等特点，是对中药进行成分分析的一种极有价值的分析技术，在中药成分的含量测定、物种鉴别、药材加工炮制、采收和储藏等方面已有大量的工作报道，因此它已成为中药质量控制的重要手段之一。

1986年，中国医学科学院、中国协和医科大学药物研究所与日本大正制药株式会社合作开展了常用中草药高效液相色谱分析及质量评价的研究。经过双方科研人员的密切合作，已完成了80种中草药的高效液相色谱分析及质量考察。今天将这些研究成果加以总结，撰写成《常用中草药高效液相色谱分析》一书出版，一方面可为中药的质量研究提供一些参考资料，同时也是中日双方两个单位和其科研人员合作成果的纪念。

我们在制定这项合作计划时，选择了约80个中药品种。这些品种选择的依据是，中日双方药典均有记载或中医和汉医常用的品种。所选择的品种根据其中主要化学成分所能获得对照纯品的情况，选择一种到几种对照品研究其药材的高效液相色谱分析方法；分析方法一般是新制定的，也有不少是参考已知方法加以改进而来的，但所有的报告都是经过反复实践后写出的。各品种一般均要求采集至少三种以上主产地的地道药材（少数例外）作为分析对象，并给出相应的色谱图，相信书中所提供的方法及色谱图对中药的质量控制能有一定的参考价值。其中部分工作已在生产中用以控制药材原料及制剂的质量。

本书收集了历时10多年的研究工作，由于HPLC技术的进步和改进，因此本书各篇之间内容上可能会有些差别。其次，由于编者水平有限，时间仓促，难免有不尽人意之处，敬请读者批评指正。

编　　者

1998年9月

(二)

《常用中草药高效液相色谱分析》一书，是中国医学科学院、中国协和医科大学药物研究所（以下简称：药物所）和日本国大正制药株式会社综合研究所（以下简称：大正综研）共同编著的一本专业技术书籍。这本书凝结着我们日中双方的深厚友谊，是我们长期合作的结晶。

回顾大正综研和药物所的往来，可追溯到 16 年前的 1982 年。当时双方的合作主要着眼于生药的天然活性成分的筛选工作（此项研究现在仍在进行）。在商谈工作中药物所药用植物室的陈毓亭先生建议我们双方能在生药质量控制分析方法方面做些工作，将来汇编成一本技术参考书出版。这一建议既有利于进一步加深两个研究所的交流，又能产生很好的社会效益，引起了双方的共鸣，因此就决定开展这方面的共同研究工作。

首先，我们从日本和中国常用于生药制剂的重要生药中选出 50 个品种，决定主要用高效液相色谱法（HPLC）作为定量分析的方法。其中，由药物所负责采集和鉴定植物（生药）的工作，然后由两个研究所来分担这些生药的定量分析工作。虽然其工作量很大，但在双方研究人员的积极支持下，于 1986 年 10 月正式开始了这项工作。因双方以诚相待，合作得非常默契，使工作进展很顺利，因此，在原定的 50 种生药的基础上又增加了 30 个品种。

这样两所共对 80 个生药品种进行了定量分析，交换了 80 份研究报告；并分别在日本生药学会、日本药学会、中国药学会等学会上共发表过 16 次，在日本生药学杂志，*Chem. Pharm. Bull.*, *J. Chromatogr.*, 药学学报等有名的杂志上投稿达 14 篇。另外有些生药，如甘草、麻黄、黄连、大黄、蛇床子、葛根、淫羊藿、桂皮、当归、山药、吴茱萸、刺五加、何首乌的质量鉴定方法已经利用在大正制药的产品质量控制上。

通过我们的合作研究，双方还互派了研究人员，这进一步加强了我们之间的友好关系，可以说，这也是我们的收获。

这项合作研究工作，不仅促进了两所分析技术的发展和大正制药产品质量上的提高，并且还加深了彼此间的友好交流。这本书的出版，相信会对提高日中两国的生药分析鉴定技术以及生药品质的改善起到应有的作用。

最后在这里，特此向自始至终给予指导和协助的药物所前所长张均田先生和前副所长鲁桂琛女士以及其他负责这项工作的先生们、女士们表示深厚的谢意；并向对该书出版给予支持和对这项工作自始至终给予鼓励的大正制药（株）上原明社长、成富正温取缔役（董事）和原负责领导人大関正弘博士以及其他的研究人员表示感谢。

大正制药（株）综合研究所

分析室 室长 相樂 和彦

1998 年 6 月

目 录

1. 人参	(1)	31. 延胡索 (元胡)	(139)
2. 三七	(7)	32. 杜仲	(147)
3. 大枣	(12)	33. 赤芍	(152)
4. 大黄	(16)	34. 吴茱萸	(156)
5. 小茴香	(20)	35. 辛夷	(163)
6. 山柰	(24)	36. 陈皮	(171)
7. 山药	(29)	37. 牡丹皮	(178)
8. 川牛膝	(32)	38. 何首乌、夜交藤	(182)
9. 川芎	(36)	39. 连翘	(186)
10. 马尾连	(41)	40. 青皮	(190)
11. 天仙子	(47)	41. 刺五加	(195)
12. 天麻	(51)	42. 苦地丁	(200)
13. 五味子	(55)	43. 苦杏仁	(204)
14. 牛蒡子	(61)	44. 苦参	(207)
15. 牛膝	(66)	45. 郁金	(215)
16. 丹参	(70)	46. 细辛	(220)
17. 功劳木	(75)	47. 枳壳	(224)
18. 甘草	(79)	48. 枳实	(230)
19. 石韦	(84)	49. 草乌、川乌	(235)
20. 龙胆	(88)	50. 葫蔓藤	(240)
21. 东北红豆杉	(93)	51. 茜苓	(245)
22. 白术	(98)	52. 厚朴	(251)
23. 白芍	(103)	53. 鬼臼	(259)
24. 白屈菜	(107)	54. 钩藤	(263)
25. 生姜	(113)	55. 秦艽	(266)
26. 地黄	(117)	56. 桃仁	(271)
27. 当归	(120)	57. 柴胡	(274)
28. 肉桂	(124)	58. 唐古特山莨菪	(281)
29. 防己	(129)	59. 射干	(288)
30. 防风	(133)	60. 高良姜	(294)

- | | | | |
|---------|-------|---------------|-------|
| 61. 菟术 | (298) | 73. 紫草 | (358) |
| 62. 桃子 | (303) | 74. 窝儿七 | (363) |
| 63. 萝芙木 | (310) | 75. 鼠尾草 | (369) |
| 64. 黄连 | (315) | 76. 槐花 | (378) |
| 65. 黄芩 | (319) | 77. 辣椒 | (382) |
| 66. 黄芪 | (324) | 78. 橙皮 (广柑皮) | (386) |
| 67. 黄柏 | (328) | 79. 颠茄 | (392) |
| 68. 银杏叶 | (333) | 80. 薏本 | (396) |
| 69. 麻黄 | (338) | 索引 | (401) |
| 70. 蛇床子 | (342) | 一、植物学名和生药名索引… | (401) |
| 71. 淫羊藿 | (349) | 二、化学成分英文名称索引… | (405) |
| 72. 葛根 | (354) | | |

1. 人 参

Renshen

(*Radix Ginseng*)

Abstract

For the determination of ginsengnosides (Rb_1 , Rb_2 , Rc , Rd , Re , Rg) in *Panax ginseng*. A HPLC method with the refractometer detection, a NH_2 column and a mixture of methanol-acetonitrile-glycol-0.14 mol/L NH_4Ac (adjusted to pH 6.0 by HAC) (30:70:5:10.6) as the mobile phase was used.

About 1.0g of pulverized *Radix Ginseng* was weighed accurately, macerated overnight with 25ml of water saturated with n-butanol, then ultrasonicated for 10 min. After centrifuged, exactly 5ml of the supernatant was taken and evaporated to dryness. The residue was dissolved in water and purified with a small column packed with macroporous resin. Then the resin was washed with 10ml of water and discarded. The ginsenosides were eluted from the macroporous resin with 25ml 70% ethanol, the eluant was evaporated to dryness and the residue was redissolved in 1ml of the mobile phase. 10 μ l of this solution was injected into the HPLC system.

【药材来源】

中药人参是五加科人参 *Panax ginseng* C. A. Mey. 的干燥根。栽培者为园参，野生者为山参。园参经晒干或烘干称“生晒参”；山参经晒干称“生晒山参”。

【产 地】

分布于黑龙江、吉林、辽宁等省和河北省北部深山中。辽宁和吉林两省有大量栽培，山东、山西、河北、湖北等省及北京地区亦有引种栽培。

【化学成分】

人参主要含有：皂苷、脂溶性成分(人参炔醇、人参倍半萜烯、甾醇、脂肪酸)、糖、氨基酸、肽、维生素类等成分。皂苷是其主要有效成分，主要为人参皂苷(*ginsengnoside*) Ro , Ra , Rb_1 , Rb_2 , Rb_3 , Rc , Rd , Re , Rf , Rg_1 , Rg_2 , Rh 等^[1~7]。所含皂苷元有三种即原人参二醇(*protopanaxadiol*)、原人参三醇(*protopanaxtriol*)及齐墩果酸(*oleanolic acid*)。前两种皂苷元在酸水解过程中环合，故水解后实际得到的是人参二醇(*panaxdiol*)及人参三醇(*panaxtriol*)。化

学结构式见图1.1.

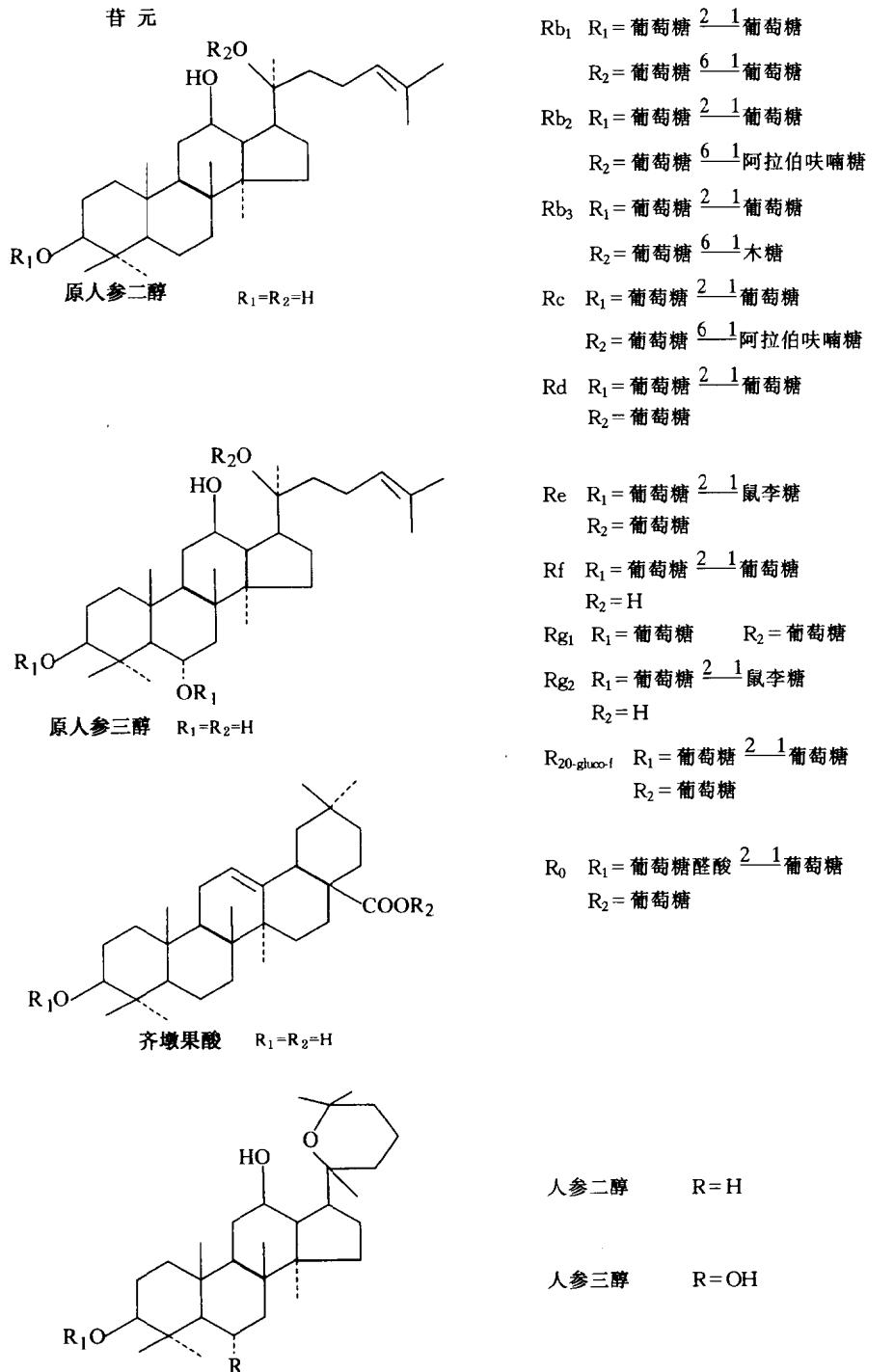


图1.1 人参皂苷化学结构式

【色谱条件】

仪 器：泵 LC-3A，岛津（Shimadzu，日本）；
检测器 示差折光检测器 1107型（LDC，美）；
数据处理机 Chromatopac，C-RIB，岛津（Shimadzu，日本）。
色 谱 柱：LiChrosorb NH₂ (5μm, 150mm×4.6 mm, Merck)；
流 动 相：CH₃OH-CH₃CN-乙二醇 (glycol)-0.14 mol/L NH₄Ac (用 HAc 调至 pH 6.0) (30:70:5:10.6)；
流 速：1.0ml/min；
温 度：室温。

【标准曲线】

取人参皂苷 Rb₁, Rb₂, Rc, Rd, Re, Rg₁ 对照品各约 2mg, 精密称定于 1ml 容量瓶中, 用流动相溶解并稀释至刻度, 分别取上述溶液 3.0, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5 μl, 在前述色谱条件下, 进行分析, 记录峰面积。在 4~20μg 间, 各皂苷进样量与色谱峰面积呈良好的线性关系。

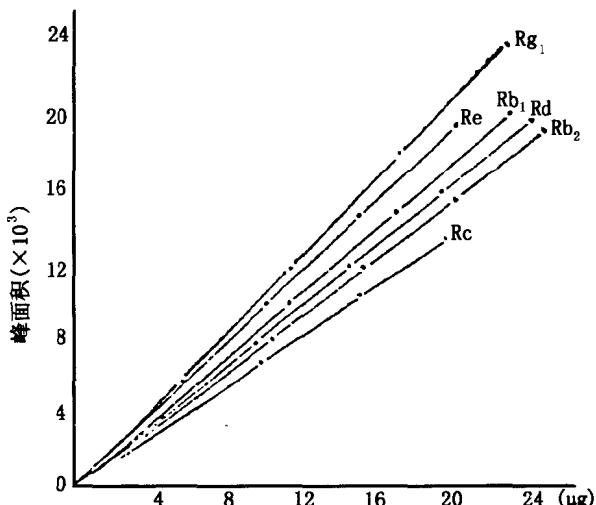


图1.2 人参皂苷标准曲线

【生药分析方法】

取人参粉（40 目筛）约 1.0g, 精密称定, 准确加入 25.0 ml 水饱和正丁醇, 浸泡过夜后, 超声 10min.^[8], 准确取出 5.0 ml, 水浴上蒸干, 残渣用水溶解后, 通过大孔吸附树脂净化柱^[9]（天津骨胶厂产树脂, 经丙酮、甲醇浸泡, 加热回流, 以水漂洗后, 装成 10cm 长小柱, 柱形如图 1.3 所示), 小柱先用 10ml 水冲洗, 弃去水液之后, 用 70% 乙醇 25ml 洗脱皂苷, 收集乙醇溶液, 水浴上蒸干, 残渣用流动相溶解, 定容至 1ml 容量瓶。取 10μl 注入高效液相色谱仪中, 按上述色谱条件进行分析。