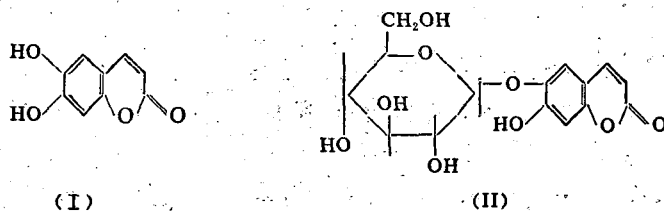


秦皮中秦皮素的极谱测定

张秀琴 徐礼焱

(中国医学科学院药物研究所, 北京)

秦皮是一种常用中药, 有清热解毒作用, 主治慢性菌痢等。其有效成分证明是七叶内酯(秦皮乙素, I)和七叶甙(秦皮甲素, II)^(1,2)。



作为药用的秦皮原植物主要有两种, 一为木犀科植物苦枥白蜡树 *Fraxinus rhynchophylla* Hance, 主要产于辽宁。另一是白蜡树 *Fraxinus chinensis* Roxb 产于陕西。此外还有数十种, 一般不作药用。我国秦皮资源丰富。为保证药材质量和测定有效成分的含量, 本研究并建立了秦皮中秦皮素的鉴别和含量测定方法。

根据秦皮有效成分的结构, 我们采用了极谱方法进行测定, 实验表明测定生药中有效成分常因杂质的干扰需要预先分离净化等步骤, 而应用极谱法则可省略分离、净化手续、操作简便。

实 验 部 分

仪器、药品

极谱仪 匈牙利 Orion KTS-7-77-4/b 型笔录式。汞滴滴落间隔 $t=6.22s$; 汞流动速度 $m=1.03mg/s$ 。

电解池 Heyrovsky 型⁽³⁾。

参考电极 饱和甘汞电极以氯化钾盐桥与电解池接通。

秦皮乙素 本所合成室提供, 薄层检查显一个斑点。mp 270°C。

缓冲溶液 硼酸—氯化钾—氢氧化钠系统, pH=9⁽⁴⁾。

(一) 极谱条件的探索

秦皮中含有二个香豆素成分即秦皮甲素和秦皮乙素, 而秦皮甲素水解后即转化为秦皮乙素, 因此我们利用秦皮乙素选择极谱测定条件。

1. 底液的选择

秦皮乙素在氯化锂溶液中或在氯化铵及 pH9 的氢氧化铵~氯化铵溶液中均不能得到良好的波形, 而在 pH9 的碳酸钠~硼砂或硼酸—氯化钾—氢氧化钠缓冲液中, 于 -1.67 V 产生一个很好的波形, 我们选用硼酸—氯化钾—氢氧化钠系统作基底液。

2. 底液 pH 值对秦皮乙素的半波电位及扩散电流的影响

秦皮乙素在不同 pH 值的缓冲液中极谱特性如图 1, 2。

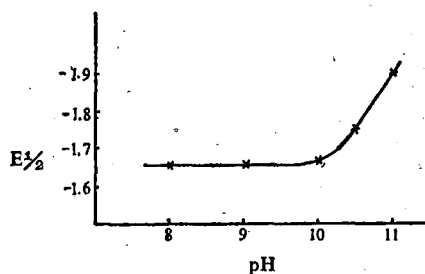


图 1 pH 值对半波电位的影响

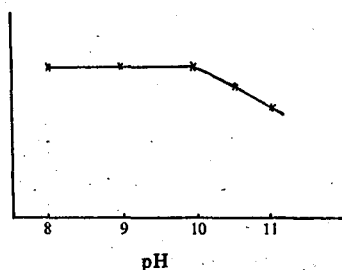
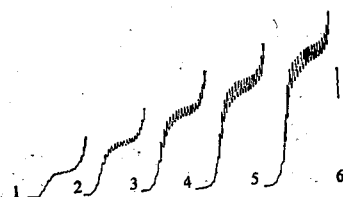


图 2 pH 值对扩散电流的影响

从图 2 看出 pH 值在 8~10 范围, 半波电位不受 pH 值的影响, 而当 pH 大于 10 时, 半波电位随 pH 值增加而移向更负值。从图 2 看出, pH 值在 8~10 范围, 扩散电流保持不变, 当 pH 大于 10 时, 扩散电流随 pH 增加而明显下降。

3. 秦皮乙素的浓度与波高关系

在其它条件一定时, 秦皮乙素的浓度在 0.1~0.5mg/ml 范围内波高与浓度呈线性关系, 见图 3。



秦皮乙素浓度每 ml 含: 1. 0.1mg 2. 0.2mg 3. 0.3mg 4. 0.4mg 5. 0.5mg 6. 长度为 $1\mu A$

图 3 秦皮乙素的极谱图

(二) 生药秦皮中秦皮素的分析

1. 提取方法的比较 精密称取约 2g 生药粉末(过 40 目筛), 用 95%乙醇在沙氏提取器中提取至香豆素成分提尽(约 10 小时), 提取液作荧光检查以证明提取完全。提取液移入 25ml 容量瓶中, 用乙醇稀释到刻度。称取同样量生药于 50ml 烧瓶中用 25ml 95%乙醇直接加热回流提取 1、1.5、2、3 小时, 再称取同样量生药用相同量溶剂室温浸泡过夜, 取以上提取液各 1.5ml, 测定结果见表 1。结果表明用乙醇加热回流 2 小时即可提取完全, 与用沙氏提取器提取法的结果一致。

表 1 提取方法的比较

提 取 方 法	时 间 (h)	秦 皮 素 含 量 (%)
沙 氏 提 取 器	10	3.20
热 回 流	1	2.45
"	1.5	2.85
"	2	3.21
"	3	3.20
室 温 冷 浸 过 夜		2.90

2. 加料试验 称取 2g 生药加入一定量秦皮乙素纯品, 加入 25ml 乙醇在水浴上加热回流 2 小时, 取一定量测定, 结果如表 2。

3. 薄层层析 我们对几个不同品种的生药进行了薄层层析。吸取一定量生药提取液, 点于硅胶 G 薄层上(硅胶*5g, 加水 15ml, 调匀铺于 5×20 cm 玻璃板上, 室温晾干), 用甲苯—甲酸乙酯—甲酸(5:4:1)展开, 挥去溶剂后在紫外灯下观察荧光, 六个秦皮样品的薄层图谱

* 青岛海洋化工厂

如图 4。

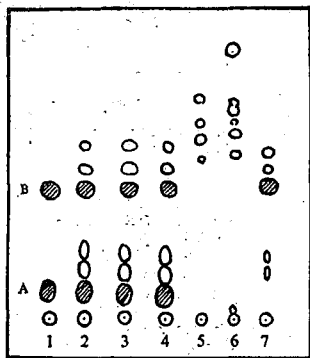
表 2 秦皮乙素回收率

纯 品	加 入 量 (mg)	测 得 量 (mg)	回 收 率 (%)
	1.00	0.95	95
	1.00	1.00	100
	1.00	1.02	102
	1.50	1.48	98.7
	1.50	1.48	98.7
	1.50	1.45	96.6

平均 98.5±1.8

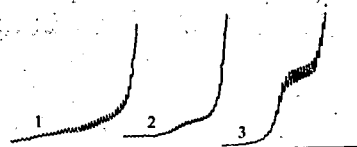
4. 生药秦皮中秦皮素的测定

准确称取生药粉末(过 40 目筛)约 2 g 于 50 ml 磨口烧瓶中, 加入 95%乙醇 25.0ml, 称定重量, 在沸水浴中回流 2 小时, 冷后称重补充失去的乙醇。取上清液 1.5ml 于极谱池中, 挥干乙醇, 加入 10ml pH 9 硼酸—氯化钾—氢氧化钠缓冲液, 摇匀后放入 25±1°C 恒温水浴中, 通氮去氧 4 分钟, 插入电极并记录极谱图。从图 5 看出, 有的生药样品不含有秦皮素。



1. 纯品(A. 甲素、B. 乙素) 2. 大叶白蜡(辽宁) 3. 大叶白蜡(北京) 4. 宿柱白蜡 5. 核桃楸 6. 药材公司样品 7. 美国白蜡

图 4 秦皮样品的薄层图谱



1. 核桃楸皮 2. 美国白蜡 3. 大叶秦皮(辽宁)
图 5 秦皮的极谱图

(三) 样品分析

测定了不同品种及不同产地的秦皮样品, 结果如表 3。

(四) 讨论

1. 底液的 pH 在 8~10 范围, 对半波电位及扩散电流均不影响, 但 pH 大于 10 时, 半波电位移向更负值, 而且扩散电流也出现明显下降, 电流下降可能由于秦皮素在较强碱性溶液中部分开环所致, 因此定量时 pH 必须控制在 8~10 范围。

2. 提取液混浊不清对极谱波形有一定影响, 因此在吸取生药上清液时应注意避免吸入生药药渣, 否则影响波形。

3. 从图 4 及图 5 看出, 核桃楸样品的薄层上看不到秦皮甲素或乙素的荧光斑点, 在极谱图上也不出现还原波, 而辽宁产大叶白蜡样品的薄层上显有甲素和乙素的斑点, 在其极谱图

表 3 样 品 测 定 结 果

品 种	产 地	秦 皮 素 含 量 (%)
大 叶 白 蜡 (<i>Fraxinus rhynchophylla</i> Hance)	辽 宁	3.4
同 上	北京金山	3.3
宿 柱 白 蜡 (<i>F. stylosa</i> Linglsh)	山 西	3.2
美 国 白 蜡 (<i>F. americana</i> L)	北 京	极微
核 桃 楸 (<i>Juglans mandshurica</i> Maxim)	河 北	/

中出现有较大扩散电流的波形, 这说明了薄层与极谱的结果一致, 因此测定秦皮含量之前可以先用薄层法进行预测以检查药品质量。

4. 从生药样品的薄层上观察到, 除出现有两个香豆素斑点外尚有其它荧光斑点(非香豆素类), 这些杂质于滴汞电极上不发生还原, 因此测定秦皮素时不需分离即行测定。

关键词 七叶内酯; 七叶甙; 香豆素; 极谱法

参 考 文 献

1. 梅斌夫等: 中药秦皮的有效成分. 化学学报 28:25, 1962
2. 畅行若等: 秦皮中香豆素的分离与鉴定. 中草药通讯 (9):8, 1979
3. Kolthoff I M, et al: *Polarography*, 2nd Ed, vol 1, p 353, Interscience, New York, London
4. 中华人民共和国卫生部药典委员会编: 中华人民共和国药典(二部), 附录 128 页, 人民卫生出版社, 1977

POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF AESCULETIN IN QINPI (*FRAXINUS RHYNCHOPHYLLA* HANCE OR *F. CHINESIS ROXO*)

ZHANG Xiu-qin and XU Li-xin

(*Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences, Beijing*)

ABSTRACT

A polarographic method for the determination of Aesculetin by using pH9 borate-potassium chloride buffer solution as supporting electrolyte was reported. The half-wave potential was -1.67 V (vs S C E).

The current was proportional to the concentration in the range of 0.1 to 0.5mg/ml Aesculetin.

The plant sample was extracted with 95% EtOH for 2 hours and analysed by this method. The average deviation is less than 2%.

Key words Aesculetin; Aesculin; Coumarin; Polarographic method