

GC 测定降香油中氧化橙花叔醇 I、氧化橙花叔醇 II、反式橙花叔醇的含量

高阳¹, 金浩鑫², 魏惠珍^{2,3}, 杨世林³, 吕尚², 冯育林^{2,3}, 饶毅^{2,3*}

(1. 江西省彭泽县中医院, 江西 彭泽 332700;

2. 中药固体制剂制造技术国家工程研究中心, 南昌 330006;

3. 江西中医药大学, 南昌 330004)

[摘要] **目的:**建立降香油中氧化橙花叔醇I、氧化橙花叔醇II、反式橙花叔醇含量测定方法,并比较不同批号的降香油中氧化橙花叔醇I、氧化橙花叔醇II、反式橙花叔醇的含量。**方法:**采用气相色谱法, DB-Wax 弹性石英毛细管柱(250 μm × 30 m, 0.25 μm), 以 FID 检测器, 内标为萘。**结果:**降香油中氧化橙花叔醇I、氧化橙花叔醇II、反式橙花叔醇的含量分别为 16% ~ 20%, 19% ~ 25%, 25% ~ 30%, 氧化橙花叔醇I、氧化橙花叔醇II、反式橙花叔醇分别在 0.018 96 ~ 0.113 73, 0.019 01 ~ 0.114 06, 0.013 02 ~ 0.078 09 g·L⁻¹ 呈良好的线性关系, 平均回收率分别为 98.10%, 98.79%, 98.95%。**结论:**采用气相色谱法测定降香油中氧化橙花叔醇I、氧化橙花叔醇II、反式橙花叔醇含量, 方法简单、可行。7 个批号的降香油的含量差别不大。

[关键词] 降香油; 氧化橙花叔醇 I; 氧化橙花叔醇 II; 反式橙花叔醇; 含量测定

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)24-0078-03

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2014240078

GC Determination Oxidation Nerolidol I, Oxidation Nerolidol II, Trans Nerolidol of Content in Dalbergiae Odoriferae Oil

GAO Yang¹, JIN Hao-xin², WEI Hui-zhen^{2,3}, YANG Shi-lin³, LV Shang²,
FENG Yu-lin^{2,3}, RAO Yi^{2,3*}

(1. Jiangxi Province Pengze County Hospital of Traditional Chinese Medicine (TCM), Pengze 332700, China;

2. National Pharmaceutical Engineering Center for Solid Preparation in Chinese Herbal Medicine,

Nanchang 330006, China; 3. Jiangxi University of TCM, Nanchang 330006, China)

[Abstract] **Objective:** To establish the determination method of oxidation nerolidol I, oxidation nerolidol II, trans nerolidol, and to compare the content of oxidation nerolidol I, oxidation nerolidol II, trans nerolidol in different batches of dalbergiae odoriferae oil. **Method:** Gas chromatography, DB-Wax fused silica capillary column (250 μm × 30 m, 0.25 μm), with FID detector, internal standard was naphthalene. **Result:** The content of oxidation nerolidol I, oxidation nerolidol II, trans nerolidol in dalbergiae odoriferae oil were 19% to 25%, 16% to 20%, 25% to 30%. Oxidation nerolidol I, oxidation nerolidol II, trans nerolidol were good linear separately within the concentration range of 0.030 4-0.114, 0.030 4-0.114, 0.020 8-0.078 g·L⁻¹. The average recoveries were 99.27%, 99.41%, 98.68%. **Conclusion:** The GC method was used to determine the content of oxidation nerolidol I, oxidation nerolidol II, trans nerolidol in dalbergiae odoriferae oil is simple and feasible. There is no apparent difference in the content of seven batches of the dalbergiae odoriferae oil.

[收稿日期] 20141106(008)

[基金项目] 国家科技支撑项目(2008BA151B03); 江西省“赣鄱英才 555 工程”领军人才培养计划项目

[第一作者] 高阳, 副主任医师, 从事中医和中药鉴定研究, Tel: 0792-5625326, E-mail: weihuihen101@126.com

[通讯作者] * 饶毅, 博士, 教授, 硕士生导师, 从事中药质量控制研究, Tel: 0791-87119609, E-mail: raoyi99@126.com

[**Key words**] dalbergiae odoriferae oil; oxidation nerolidol I; oxidation nerolidol II; trans nerolidol; content determination

降香具有行气活血、止痛、止血等功效,用于脘腹疼痛、肝郁胁痛、胸痹刺痛、跌打损伤、外伤出血等症^[1]。降香油是降香药材经水蒸气蒸馏法提取得到,它的主要化学成分为橙花叔醇和氧化橙花叔醇^[2-4],同时也是冠心丹参片、复方降香胶囊等制剂的主要原料。国家标准及地方标准中均无降香或降香油的含量测定,而在文献报道中,均采用 GC 或 HPLC 法测定降香油中橙花叔醇、反式橙花叔醇的含量,对氧化橙花叔醇的研究很少^[5-9]。本文采用 GC 测定降香油中氧化橙花叔醇 I、氧化橙花叔醇 II 和反式橙花叔醇并建立含量测定的方法,为进一步控制降香药材及降香油的质量提供依据。

1 材料

6890 系列气相色谱仪(包括氢离子火焰检测器(FID),Chemstation 色谱数据工作站,美国 Agilent), AB104-N 型电子分析天平(瑞士梅特勒), AUW-220D 型电子分析天平(日本岛津)。乙酸乙酯(分析纯),萘(分析纯)。

降香油(批号 110901,110902,110903,111001,111002,111101,111102,取降香药材经水蒸气蒸馏法提取得到)。氧化橙花叔醇 I(纯度 $\geq 98\%$,批号 20101201)、氧化橙花叔醇 II(纯度 $\geq 98\%$,批号 20101201)对照品由江西中医药大学自制。反式橙花叔醇对照品(纯度 $\geq 85\%$,批号 255-053-4),sigma 公司购得。

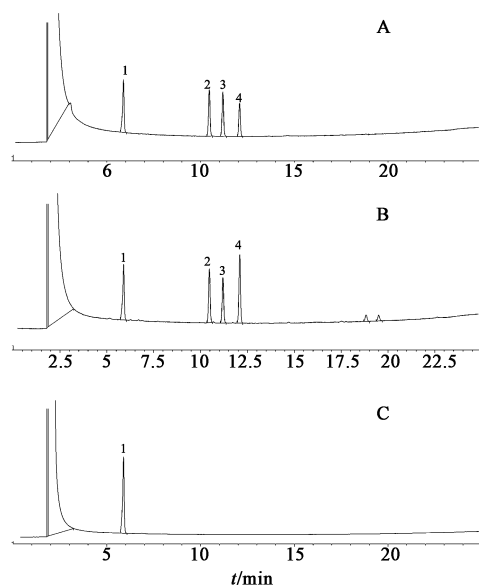
2 方法与结果

2.1 色谱条件与系统适应性 DB-Wax 弹性石英毛细管柱(250 $\mu\text{m} \times 30 \text{ m}$,0.25 μm);程序升温:初始温度为 120 $^{\circ}\text{C}$,按速率 2 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 170 $^{\circ}\text{C}$;FID 检测器,流速 1.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,分流比 5:1,检测器温度 250 $^{\circ}\text{C}$,进样口温度 200 $^{\circ}\text{C}$ 。萘作为内标峰,氧化橙花叔醇 I、氧化橙花叔醇 II、反式橙花叔醇能良好的分离,结果见图 1。

2.2 对照品溶液的制备 精密称取氧化橙花叔醇 II,氧化橙花叔醇 I 和反式橙花叔醇对照品 9.70,9.67,7.66 mg,置 25mL 量瓶中,加乙酸乙酯溶解并稀释至刻度,即得。

2.3 内标液的制备 精密称取萘 15.07 mg,置 100 mL 量瓶中,加乙酸乙酯溶解并稀释至刻度,摇匀,即得。

2.4 供试品溶液制备 精密称取降香油 0.1 g,置



1. 萘;2. 氧化橙花叔醇 II;3. 氧化橙花叔醇 I;4. 反式橙花叔醇

图 1 混合对照品(A)、降香油样品(B)和内标(C)GC

50 mL 量瓶中,加乙酸乙酯溶解并稀释至刻度,摇匀,作为贮备液。测定时,精密量取贮备液 1 mL,置 10 mL 量瓶中,精密加入内标液 1 mL,用乙酸乙酯稀释至刻度,摇匀,即得。

2.5 线性关系考察 取氧化橙花叔醇 II(0.380 2 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)、氧化橙花叔醇 I(0.379 1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)、反式橙花叔醇(0.2604 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)的对照品贮备液,分别精密量取 0.5,1.0,1.5,2.0,2.5,3.0 mL,分别加入萘内标液 1.0 mL,用乙酸乙酯稀释至 10 mL,取 1 μL 进样。以氧化橙花叔醇 II、氧化橙花叔醇 I、反式橙花叔醇峰面积与内标峰面积比对进样浓度进行线性回归,得线性回归方程分别为 $Y = 23.521X - 0.0244$ ($r = 0.9993$), $Y = 20.787X - 0.025$ ($r = 0.9992$), $Y = 44.9X - 0.0347$ ($r = 0.9992$),结果表明氧化橙花叔醇 II、氧化橙花叔醇 I、反式橙花叔醇分别在 0.019 01 ~ 0.114 06, 0.018 96 ~ 0.113 73, 0.013 02 ~ 0.078 09 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 与峰面积呈良好的线性关系。

2.6 精密度试验 取供试品溶液,连续进样 6 次,测定氧化橙花叔醇 II、氧化橙花叔醇 I、反式橙花叔醇与内标物峰面积的比值,其 RSD 分别为 0.2%, 0.2%, 0.2%。

2.7 重复性试验 精密称取降香油 0.1 g 6 份,制备供试品溶液,依法测定降香油中氧化橙花叔醇 I,

氧化橙花叔醇 II 和反式橙花叔醇的含量,其 RSD 分别为 0.7% ,0.6% ,0.8% 。

2.8 稳定性试验 取供试品溶液分别在 0,1,2,3,4,5 h 进样,分别以氧化橙花叔醇 II、氧化橙花叔醇 I、反式橙花叔醇与内标物峰面积的比值,RSD 分别为 0.4% ,0.4% ,0.2% 。表明样品溶液在 5 h 内测定,稳定性良好。

2.9 加样回收试验 精密称取 6 份降香油,各 0.05 g,置 50 mL 量瓶中,精密加入氧化橙花叔醇 II,氧化橙花叔醇 I 和反式橙花叔醇对照品适量,用乙酸乙酯稀释至刻度,摇匀,作为贮备液;再精密量取贮备液 1 mL 和内标液 1 mL,置 10 mL 量瓶中,制备供试品溶液,依法测定氧化橙花叔醇 II、氧化橙花叔醇 I、反式橙花叔醇的含量,计算回收率,结果平均回收率为 98.79% ,98.10% ,98.95% ,RSD 为 1.0% ,0.7% ,0.8% 。见表 1。

表 1 氧化橙花叔醇 II、氧化橙花叔醇 I、反式橙花叔醇的加样回收

| 成分 | 称样量 | 样品 中量 /mg | 加入量 /mg | 测得量 /mg | 回收率 /% | 平均值 /% |
|-----------|----------|-----------------|------------|------------|-----------|-----------|
| | /g | | | | | |
| 氧化橙花叔醇 II | 0.050 36 | 10.43 | 11.41 | 21.81 | 99.73 | 98.79 |
| | 0.050 74 | 10.51 | 11.37 | 21.82 | 99.45 | |
| | 0.051 06 | 10.57 | 11.39 | 21.75 | 98.09 | |
| | 0.051 30 | 10.62 | 11.32 | 21.76 | 98.38 | |
| | 0.051 09 | 10.58 | 11.28 | 21.83 | 99.73 | |
| | 0.051 79 | 10.72 | 11.23 | 21.66 | 97.36 | |
| 氧化橙花叔醇 I | 0.050 36 | 9.41 | 9.52 | 18.71 | 97.74 | 98.10 |
| | 0.050 74 | 9.48 | 9.37 | 18.71 | 98.53 | |
| | 0.051 06 | 9.54 | 9.48 | 18.74 | 97.09 | |
| | 0.051 30 | 9.58 | 9.22 | 18.61 | 97.87 | |
| | 0.051 09 | 9.54 | 9.17 | 18.60 | 98.81 | |
| | 0.051 79 | 9.67 | 9.04 | 18.58 | 98.54 | |
| 反式橙花叔醇 | 0.050 36 | 13.34 | 14.82 | 28.07 | 99.38 | 98.95 |
| | 0.050 74 | 13.44 | 14.91 | 28.32 | 99.82 | |
| | 0.051 06 | 13.52 | 14.59 | 27.87 | 98.36 | |
| | 0.051 30 | 13.59 | 14.67 | 28.04 | 98.50 | |
| | 0.051 09 | 13.53 | 14.78 | 28.01 | 97.94 | |
| | 0.051 79 | 13.72 | 14.12 | 27.79 | 99.70 | |

2.10 样品测定 分别称取 7 个批次的降香油按供试品溶液制备方法制备,依法测定氧化橙花叔醇 I、氧化橙花叔醇 II、反式橙花叔醇的含量,结果见表 2。

3 讨论

降香油中氧化橙花叔醇峰与顺式-橙花叔醇极为相似,所以误认为顺式-橙花叔醇^[3]。刘心纯^[4]等运用 GC-MS-DS 分析法从降香挥发油中测出橙花叔醇、氧化橙花叔醇、氧化橙花叔醇异构体 I 和氧化橙花叔醇异构体 II,其 4 种成分占总油量的 93.64% 。

表 2 氧化橙花叔醇 II、氧化橙花叔醇 I、反式橙花叔醇的含量 %

| 批号 | 氧化橙花叔醇 II | 氧化橙花叔醇 I | 反式橙花叔醇 | 总和 |
|----------|-----------|----------|--------|-------|
| 20120901 | 20.97 | 17.88 | 26.10 | 64.95 |
| 20120902 | 22.01 | 18.64 | 27.44 | 68.09 |
| 20120903 | 23.09 | 19.00 | 28.29 | 70.39 |
| 20121001 | 20.11 | 17.12 | 25.07 | 62.30 |
| 20121002 | 20.86 | 17.71 | 25.89 | 64.46 |
| 20121101 | 19.97 | 16.98 | 25.08 | 62.03 |
| 20121102 | 20.28 | 17.26 | 25.41 | 62.94 |

匡荣仁^[10]等也用 GC-MS(HR) 和 GC-IR 对氧化橙花叔醇的结构及其裂解方式进行了探索,推断出氧化橙花叔醇存在 I ~ III 3 种结构式。本实验在降香油中测得氧化橙花叔醇 I、氧化橙花叔醇 II 的含量,更好的说明降香油中存在着氧化橙花叔醇。

在内标物质的选择上,我们对正十四烷、萘、正辛烷等进行考察,最终选择了萘作为内标物质,并与供试品无干扰。

本实验建立毛细管气相色谱测定法,具有精密度高、重复好和稳定性好等优点,作为降香油质量控制方法之一,可为降香的质量标准研究提供依据。

[参考文献]

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京:中国医药科技出版社, 2010:213.
- [2] 肖培根. 新编中药志[M]. 北京:化学工业出版社, 2002.
- [3] 刘海燕,范玫玫,何明珍,等. 降香挥发油的研究进展[J]. 中草药,2009,40(11):附3.
- [4] 刘心纯,赖小平. 降香的鉴别及其挥发油含量和成分研究[J]. 广州中医学院学报, 1992, 9(2): 102.
- [5] 韩静,唐星,巴德纯. HPLC 法测定降香挥发油中橙花叔醇的含量[J]. 中草药, 2004, 35(7): 824.
- [6] 杨松涛,王绪,董自艳,等. HPLC 法测定降香油中反式-橙花叔醇含量[J]. 亚太传统医药, 2013, 9(4): 21.
- [7] 李卓亚,唐春萍,梁生旺,等. 气相色谱法测定不同商品来源降香药材中挥发油和反式苦橙油醇的含量[J]. 广东药学院学报,2009, 25(5): 459.
- [8] 梁汉明,郭晓玲,冯毅凡,等. HPLC 测定不同产地降香中橙花叔醇的含量[J]. 药物分析杂志,2007, 27(3): 361.
- [9] 赵祥升,魏建和,甘炳春,等. GC 法同时测定降香中 4 个成分的含量[J]. 药物分析杂志, 2012, 32(3): 392.
- [10] 匡荣仁,王复,李桂贞. 降香中氧化苦橙油醇结构研究[J]. 中草药, 2004, 35(7): 736.

[责任编辑 顾雪竹]