

气相色谱法测定海南产黄皮叶挥发油中 β -石竹烯的含量

王勇, 廖园园, 张俊清, 李泽友*
(海南医学院药学院, 海口 571199)

[摘要] 目的: 建立气相色谱法测定海南产黄皮叶挥发油中 β -石竹烯含量的方法。方法: 采用挥发油提取器提取黄皮叶挥发油, 采用气相色谱法对挥发油中 β -石竹烯进行含量测定。采用 SE-54 石英毛细管柱 (0.25 mm \times 30 m, 0.25 μ m) 为分析柱; 柱温以 143 $^{\circ}$ C 为起始温度, 保持 17 min, 再以 20 $^{\circ}$ C \cdot min $^{-1}$ 升温至 250 $^{\circ}$ C。检测器为 FID, 进样口温度 250 $^{\circ}$ C, 检测器温度为 280 $^{\circ}$ C; 载气为氮气, 流速 1.2 mL \cdot min $^{-1}$ 。结果: β -石竹烯的进样质量浓度在 0.081 0~0.810 g \cdot L $^{-1}$ ($r=0.9997$) 呈良好线性关系; 平均回收率为 98.93% ($n=6$, RSD 2.54%)。结论: 建立的方法简便、快速、准确, 可为黄皮叶药材的质量控制方法提供依据。

[关键词] 黄皮叶; 挥发油; β -石竹烯; 气相色谱法

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)04-0121-03

Determination of β -Caryophyllene in Essential Oil from Clausenae Folium Produced in Hainan by GC

WANG Yong, LIAO Yuan-yuan, ZHANG Jun-qing, LI Ze-you*

(School of Pharmaceutical Sciences, Hainan Medical University, Haikou 571199, China)

[Abstract] **Objective:** To establish a method for determination of β -caryophyllene in essential oil from Clausenae folium produced in Hainan by GC. **Method:** The essential oil was extracted by steam distillation and the determination was carried out on an SE-54 capillary column (0.25 mm \times 30 m, 0.25 μ m). The temperature program was as follows: the initial temperature was set at 143 $^{\circ}$ C, and hold for 17 min, and then programmed to 250 $^{\circ}$ C at 20 $^{\circ}$ C \cdot min $^{-1}$. The detector was FID, and its temperature was set at 280 $^{\circ}$ C. The carrying gas was nitrogen and its flow rate was 1.2 mL \cdot min $^{-1}$. **Result:** The linear range of β -caryophyllene was 0.081 0-0.810 g \cdot L $^{-1}$ ($r=0.9997$). The average recovery of β -caryophyllene was 98.93% ($n=6$, RSD 2.54%). **Conclusion:** The developed method is simple, quick and accurate, which provided basis for the quality control of Clausenae folium.

[Key words] Clausenae Folium; essential oil; β -caryophyllene; GC

黄皮叶为芸香科植物黄皮的干燥叶, 味苦、辛, 性凉, 具有疏风解表、除痰行气功效, 用于感冒发烧、咳嗽哮喘、气胀腹痛、疟疾、小便不利、热毒疥癩等

症^[1], 有良好的药用价值。所含的化学成分主要有生物碱、香豆素、黄酮及挥发油类化合物^[2]。黄皮叶挥发油的化学成分已有文献报道^[3-6], 其中的主要成分为 β -石竹烯, 具有局部麻醉、治疗结肠炎、镇咳等作用^[7]。目前, 关于黄皮叶的质量标准仅有 1996 年版的广西中药材标准且没有含量测定项目。为了完善黄皮叶的质量标准, 更好地控制其质量, 本实验拟建立黄皮叶挥发油中 β -石竹烯含量的测定方法, 为黄皮叶药材的质量控制提供依据。

1 材料

岛津 GC-14C 毛细管气相色谱仪, 2010 色谱数据工作站, 氢火焰离子化检测器 (FID), 氢气发生

[收稿日期] 20120911(010)

[基金项目] 海南医学院科研培育基金项目 (HY2010-13)

[第一作者] 王勇, 硕士, 中药学与药理学实验师, 从事南药与黎药提取工艺与质量标准研究, Tel: 0898-31350773, E-mail: wangyong1982_2004@yahoo.com.cn

[通讯作者] * 李泽友, 博士, 副教授/副研究员, 从事中药质量分析研究, Tel: 0898-31350722, E-mail: lzy7307@126.com

器, 岛津 A UW220D 型电子分析天平。

β -石竹烯(日本东京化成工业株式会社(TCI), 批号 EZHVN-MO, 含量 > 90%), 石油醚(60 ~ 90 °C, 分析纯, 广州化学试剂厂)。黄皮叶药材共 8 批, 分别于 2011 年 7 月、2012 年 7 月购自海南省海口市长流镇、海口市永兴镇和海南省儋州市新州镇, 经海南医学院药学院中药鉴定学教研室曾念开副教授鉴定为芸香科植物黄皮 *Clausena lansium* (Lour.) Skeels 的干燥叶。

2 方法与结果

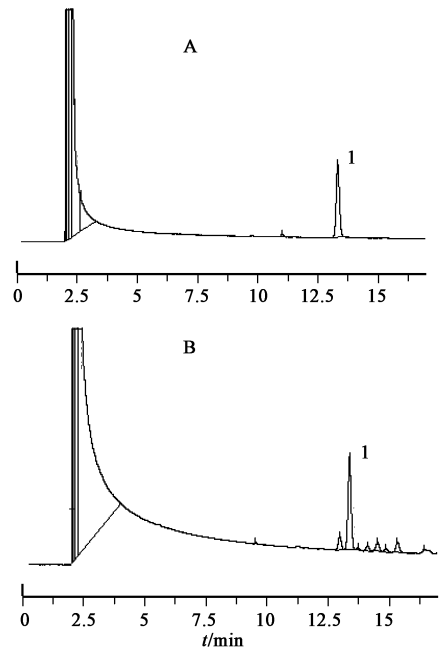
2.1 对照品溶液的制备 精密称取 β -石竹烯对照品 90.0 mg(含量以 90% 计为 81.0 mg), 置 10 mL 量瓶中, 加石油醚(60 ~ 90 °C) 稀释至刻度, 配成 8.10 g·L⁻¹ 的对照品贮备溶液, 取对照品贮备液 0.15 mL, 用石油醚(60 ~ 90 °C) 定容至 10 mL, 即得浓度为 0.121 5 g·L⁻¹ 的对照品溶液。

2.2 供试品溶液的制备 取低温烘干黄皮叶药材, 粉碎。取药材粉末 150 g, 精密称定, 加蒸馏水 1 500 mL, 浸泡 4 h, 按 2010 年版《中国药典》(一部)附录 XD 挥发油测定法甲法^[8] 提取挥发油。精密吸取黄皮叶挥发油 0.05 mL 置 2 mL 量瓶中, 用石油醚(60 ~ 90 °C) 稀释至刻度, 摇匀, 即得。

2.3 色谱条件及系统适用性试验 SE-54 石英毛细管柱(0.25 mm × 30 m, 0.25 μm), 氢火焰离子化检测器(FID), 进样口温度 250 °C, 检测器温度 280 °C; 柱温以 143 °C 为起始温度, 保持 17 min, 再以 20 °C·min⁻¹ 升温至 250 °C; 载气为氮气, 流速 1.2 mL·min⁻¹。在上述色谱条件下, 理论塔板数按 β -石竹烯计算 > 50 000, 分离度为 1.722, 拖尾因子为 1.017, 保留时间为 13.399, 此条件下分离度 > 1.50, 拖尾因子在 0.95 ~ 1.05, 符合实验要求。对照品和供试品色谱图见图 1。

2.4 线性范围考察 分别精密量吸取对照品贮备溶液 0.10, 0.12, 0.15, 0.20, 0.50, 1.00 mL 置 10 mL 量瓶中, 加石油醚(60 ~ 90 °C) 稀释至刻度, 摇匀, 得到系列对照品溶液, 各取 1.0 μL 进样, 测定, 记录各色谱峰峰面积, 以对照品质量浓度(g·L⁻¹) 为横坐标(X), 以对照品峰面积为纵坐标(Y), 绘制标准工作曲线。 β -石竹烯的进样质量浓度在 0.081 0 ~ 0.810 g·L⁻¹ 呈良好线性关系, 所得回归方程为 $Y = 724\ 294X - 3\ 435.8 (r = 0.999\ 7)$ 。

2.5 精密度试验 取同一对照品溶液在上述色谱条件下连续进样 6 次, 以 β -石竹烯峰面积计算 RSD 2.30%, 表明进样精密度良好。



1. β -石竹烯

图 1 对照品(A)和供试品(B)液相色谱

2.6 重复性试验 取同一批号黄皮叶药材 6 份, 按 2.2 项下方法制备供试品溶液, 在上述色谱条件下分析, 计算得 β -石竹烯的平均质量分数为 0.235% ($n = 6$), RSD 2.54%, 表明该方法重复性良好。

2.7 稳定性试验 取同一供试品溶液, 分别于配制后 0, 2, 4, 6, 8, 10 h 进样, 以 β -石竹烯的峰面积计算 RSD 2.03%。表明供试品溶液在 10 h 内稳定性良好。

2.8 回收率试验 精密吸取已知含量(0.235%) 黄皮叶挥发油 6 份, 每份 25 μL, 各精密加入相当于样品中 β -石竹烯含量的对照品贮备液(8.10 g·L⁻¹) 17 μL, 加石油醚定容至 2 mL 量瓶中, 精密吸取 1.0 μL, 在上述色谱条件下进样, 计算回收率。结果见表 1。

表 1 β -石竹烯回收率试验($n = 6$)

No.	样品含量 /μg	加入值 /μg	测得值 /μg	回收率 /%	平均回 收率/%	RSD /%
1	135.4	137.7	270.2	97.89		
2	135.4	137.7	272.6	99.64		
3	135.4	137.7	268.6	96.73		
4	135.4	137.7	275.8	101.96	98.93	2.54
5	135.4	137.7	267.4	95.86		
6	135.4	137.7	275.2	101.52		

2.9 样品测定 取 8 批黄皮叶药材, 按 2.2 项下方法制备供试品溶液, 精密吸取 1.0 μL, 进样 3 次, 取平均值计算含量, 8 批黄皮叶药材中 β -石竹烯的质量百分含量见表 2。

石墨炉-原子吸收光谱法测定僵蚕中铅、镉含量

李婧, 胡久梅*, 李云龙, 王建元, 江南屏

(西南交通大学生命科学与工程学院, 成都 610031)

[摘要] 目的: 利用石墨炉-原子吸收光谱法测定僵蚕中铅和镉两种重金属元素含量。方法: 收集 6 种不同来源的僵蚕药材, 采用浓硝酸-高氯酸(4:1)混合溶液湿法消解样品, 用石墨炉-原子吸收光谱法测定僵蚕的铅和镉含量。结果: 铅和镉的质量浓度分别在 $40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $7.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以内与吸光度相关性良好, 其检出限(3 s)分别为 $1.02 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 6 种僵蚕样品铅含量均小于 $5.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 镉含量均小于 $0.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 用标准加入法测得铅和镉回收率依次为 99.5%, 103.5%, 相对标准偏差($n=6$)均小于 5.0%。结论: 该方法快速、灵敏、准确, 稳定性好, 可用于僵蚕药材中铅和镉含量测定。

[关键词] 石墨炉-原子吸收光谱法; 僵蚕; 铅; 镉

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)04-0123-03

GF-AAS Determination of Pb and Cd in Bombyx Batryticatus Samples

LI Jing, HU Jiu-mei*, LI Yun-long, WANG Jian-yuan, JIANG Nan-ping

(School of Life Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

[收稿日期] 20120503(004)

[第一作者] 李婧, 硕士, 从事微生物与生化药理学研究, Tel:15528315630, E-mail:446162174@qq.com

[通讯作者] * 胡久梅, 副研究员, 硕导, 从事药物生物技术方向研究, Tel:13808054196, E-mail:hujiumei@home.swjtu.edu.cn

表 2 黄皮叶挥发油中石竹烯质量百分含量($n=3$)

No.	产地	β -石竹烯/%
1	海口长流 20110701	0.219
2	海口长流 20110702	0.241
3	海口长流 20110703	0.248
4	海口永兴 20120701	0.256
5	海口永兴 20120702	0.210
6	海口永兴 20120703	0.324
7	海口永兴 20120704	0.285
8	儋州新州 20120701	0.445

3 讨论

曾以挥发油得油率为考察指标, 以提取时间、浸泡时间、加水量为考察因素进行正交试验优选挥发油最佳提取工艺, 结果黄皮叶在浸泡时间为 4 h, 加水量为 1 500 mL(10 倍量溶剂), 提取 5 h 的条件下, 挥发油得油率最高。

曾考察过不同的色谱程序升温条件, 发现恒温条件下 β -石竹烯分离度较好, 从 138 $^{\circ}\text{C}$ 开始逐步升高起始温度进行试验, 发现当起始温度为 143 $^{\circ}\text{C}$, 保持 17 min, 再以 $20 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$ 时, 分离度 >1.50 , 拖尾因子在 0.95 ~ 1.05, 符合实验要求。

[参考文献]

- [1] 广西壮族自治区卫生厅. 广西中药材标准: 第 2 册[S]. 南宁: 广西科学技术出版社, 1996: 205.
- [2] 张瑞明, 万树青, 赵冬香. 黄皮的化学成分及生物活性研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(1): 118.
- [3] 罗辉, 蔡春, 张建和, 等. 黄皮叶挥发油化学成分研究[J]. 中药材, 1998, 21(8): 405.
- [4] 纳智. 三种黄皮属植物叶挥发油化学成分的研究[J]. 生物质化学工程, 2006, 40(2): 19.
- [5] 唐冰, 王成芳, 费超, 等. GC-MS 法分析黄皮叶挥发油的化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(17): 94.
- [6] 黄桂红, 董晓敏, 陈薇, 等. 广西黄皮叶挥发油化学成分的 GC-MS 分析研究[J]. 中国药师, 2012, 15(5): 601.
- [7] 陈旭冰, 全诚, 陈光勇. β -石竹烯的研究进展[J]. 山东化工, 2011, 40(7): 34.
- [8] 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: 附录 X D.

[责任编辑 顾雪竹]