

气相色谱法测定广藿香紫苏叶挥发油 微乳中百秋李醇的含量

孙立亚, 易红, 高进, 杨华*

(中国中医科学院中药研究所, 北京 100700)

[摘要] 目的: 建立广藿香紫苏叶挥发油微乳中百秋李醇的 GC 含量测定方法。方法: 采用挥发油提取器从微乳中提取挥发性成分, 用 GC 法测定挥发油微乳中百秋李醇的含量。色谱条件: HP-5 色谱柱; 柱温采用程序升温; 气化温度为 270 °C; 检测器温度为 280 °C; 分流比为 20: 1; 流速为 1 mL·min⁻¹。结果: 表明百秋李醇在 0.406 4~ 4.876 8 μg 范围内呈良好的线性关系, 回归方程为 $Y = 0.589 04X - 0.021 4$, $r = 0.999 8$, 平均回收率为 97.10% ($n = 5$)。结论: 方法准确可靠, 重复性好。可用于挥发油微乳中百秋李醇的含量测定。

[关键词] 气相色谱法; 微乳; 广藿香油; 紫苏叶油; 百秋李醇

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-9903(2009)04-0004-03

Determination of Patchouli Alcohol in Microemulsion of volatile oils of Cablin Patchouli Herb and Perilla Leaf by GC

SUN Li-ya, YI Hong, GAO Jin, YANG Hua*

(Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China)

[收稿日期] 2008-11-18

[基金项目] 十一五国家科技支撑计划(2006BAI09808-15); 国家自然科学基金(30472195)

[通讯作者] * 杨华, Tel: (010) 84017310, E-mail: yanghua2796@sina.com

[**Abstract**] **Objective:** To determine the content of patchouli alcohol in microemulsion of volatile oils of Cablin Patchouli Herb and Perilla Leaf by GC. **Methods:** HP-5 column was used. Column temperature was controlled by a temperature programm. The injector temperature was 270 °C and the detector temperature was 280 °C. The flow rate of carrier gas was 1 mL·min⁻¹. **Results:** A good linearity of patchouli alcohol was found over the injection a mounts of 0.406 4 μg~ 4.876 8 μg. The regression equation was $Y= 0.589 0X - 0.021 4$ ($r= 0.999 8$). The average recovery was 97.10% with a RSD of 1.23%. **Conclusion:** The method is simple and accurate and can be used as a quality control method for the microemulsion of volatile oil of Cablin Patchouli Herb and Perilla Leaf.

[**Key words**] GC; microemulsion; patchouli alcohol; volatile oil; Cablin Patchouli Herb; Perilla Leaf

微乳(microemulsion, ME)是由水相、油相、表面活性剂和助表面活性剂按适当比例自发形成的一种透明或半透明的,低粘度,各向同性且热力学稳定的溶液体系。前期实验已经证明微乳对中药广藿香挥发油和紫苏叶挥发油都具有良好的增溶作用^[1],为了探讨微乳中挥发油成分的测定方法,本研究将这两种挥发油按 2:1 的比例混合,然后制成藿香紫苏挥发油微乳,建立了应用气相色谱法测定百秋李醇含量的测定方法。为研究微乳对挥发油的增溶作用提供方法学依据。

1 材料与仪器

广藿香油、紫苏叶油(均购于江西吉水县康达天然香料厂);正十八烷(沃凯批号:WA20070403),百秋李醇对照品(中国药品生物制品检定所 110772-200404),聚氧乙烯蓖麻油(EL-35,巴斯夫公司),辛酸酸三甘酯(MCT,浙江建德市千岛精细化工实业有限公司),正己烷(天津市福晨化学试剂厂 色谱纯 20060311),其它试剂均为分析纯。TRACE GC 气相色谱仪(美国 Finnigan 公司),FID 检测器。Zetasizer Nano ZS 激光粒度测定仪(英国马尔文仪器有限公司)。

2 方法与结果

2.1 挥发油微乳液的制备 称取广藿香油和紫苏叶油的混合油(2:1)适量,MCT、EL-35、丙二醇适量,搅拌均匀并滴加蒸馏水至 100 mL,即得。此微乳液为无色澄明溶液,平均粒度 19.65 nm。

2.2 色谱条件^[2~3] 气相色谱柱 HP-5 柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm),以交联 5% 苯基甲基聚硅氧烷为固定相;程序升温:起始 150 °C,保持 23 min, 8 °C·min⁻¹ 升至 230 °C,保持 2 min;气化温度:270 °C;检测器温度:280 °C;分流比为 20:1;流速为 1 mL·min⁻¹。在此条件下百秋李醇峰(a)的保留时间约为 16.5 min,正十八烷峰(b)的保留时间为 26.1 min,分

离度均大于 1.5。色谱图见图 1~ 2。

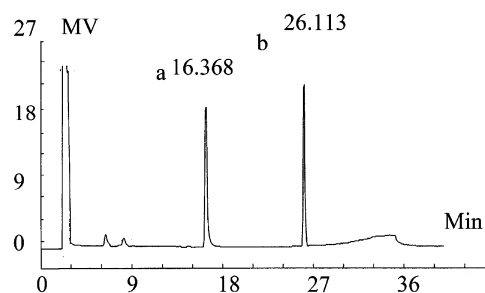


图 1 百秋李醇+ 正十八烷 GC 图谱

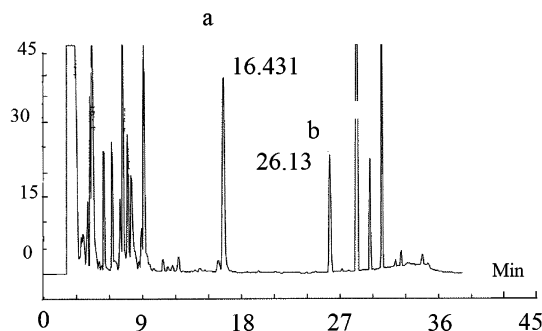


图 2 混合油+ 正十八烷 GC 图谱

2.3 干扰实验 称取微乳辅料 MCT、EL-35、丙二醇适量,搅拌均匀并滴加蒸馏水至 100 mL,形成空白微乳液。精密吸取空白微乳 25 mL 于圆底烧瓶中,加水 10 mL,安装挥发油提取器,0.5 mL 石油醚(60 °C ~ 90 °C)为接收液,蒸馏提取 2 h,放冷,取挥发油提取器上层液体于 10 mL 容量瓶中,石油醚定容至刻度,摇匀,滤过,取续滤液测定,记录色谱图,见图 3。

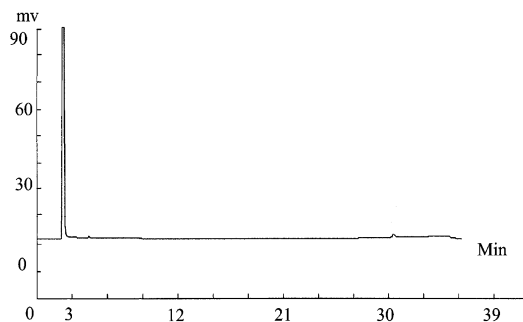


图 3 空白微乳对照 GC 图谱

结果显示与供试品主峰相同保留时间处无色谱峰出现,说明微乳辅料对测定无干扰。

2.4 线性关系考察

2.4.1 百秋李醇对照品溶液的制备 精密称取百秋李醇对照品 20.32 mg 于 2 mL 容量瓶中,加正己烷溶解,定容至刻度,摇匀,得百秋李醇对照品储备液。

2.4.2 内标溶液的配制 精密称取正十八烷适量,加正己烷制成每 mL 含 1.496 mg 的溶液,作为内标溶液,备用。

2.4.3 对照品溶液的制备 分别吸取储备液各 0.48, 0.24, 0.12, 0.08, 0.04 mL 于 1 mL 容量瓶中,各加入已知浓度的内标液 0.1 mL,正己烷定容至刻度。分别精密吸取上述系列对照品工作液各 1 μ L,注入气相色谱仪,照上述色谱条件测定,以对照品与内标物的峰面积比值为纵坐标,进样量(μ g)为横坐标,进行线性回归。百秋李醇的回归方程为: $Y = 0.58904X - 0.0214$, $r = 0.9998$ 。表明百秋李醇在 0.4064~4.8768 μ g 范围内呈良好的线性关系。

2.5 校正因子测定 精确称取白秋李醇对照品置于 10 mL 的量瓶中,精确加入已知浓度的内标溶液 1 mL,加正己烷溶解并稀释至刻度,摇匀。进样量 1 μ L,计算校正因子。

2.6 精密度试验 取 2.3.3 项下溶液重复进样 5 次,测定峰面积, RSD 为 1.98%,表示精密度良好。

2.7 重复性试验 取同一挥发油微乳液,按样品测定方法分别制备 5 份供试液,进样,测定峰面积,结果平均含量为 1.9876 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, RSD 为 1.412%,结果表明方法重复性良好。

2.8 稳定性试验 取同一供试品溶液,按上述色谱条件,分别于 0.2、0.4、0.6、0.8、1.2、2.4 h 进样测定,结果 RSD 为 2.07%,表明供试品溶液中百秋李醇在 24 h 内稳定。

2.9 回收率试验 精密吸取已测定含量的挥发油微乳液 5 份,精密加入百秋李醇对照品溶液适量,按样品测定项下方法制备 5 份供试液,分别取样测定,结果见表 1。

2.10 样品处理与测定 精密吸取藿香紫苏挥发油微乳适量于圆底烧瓶中,加水 10 mL,安装挥发油提取器,0.5 mL 石油醚(60 $^{\circ}$ C~90 $^{\circ}$ C)为接收液,蒸馏提取 2 h,冷却后,取挥发油提取器上层液体于 10 mL 容量瓶中,用适量石油醚冲洗挥发油提取器,合并冲

洗液至容量瓶中,加入已知浓度的内标液 1 mL,石油醚定容至刻度,摇匀,滤过,取续滤液照上述色谱条件测定峰面积,记录色谱图(见图 2),并计算百秋李醇的含量,结果三批微乳含量分别为 2.076, 1.979, 2.075 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

表 1 藿香紫苏挥发油微乳中百秋李醇回收率试验

编号	样品含量 (mg)	对照品加 入量(mg)	测定值 (mg)	回收率 (%)	平均回收 率(%)	RSD (%)
1	0.993 8	1.059	2.011 1	96.07		
2	0.993 8	1.059	2.024 1	97.29		
3	0.993 8	1.059	2.035 6	98.38	97.10	1.23
4	0.993 8	1.059	2.032 3	98.07		
5	0.993 8	1.059	2.007 1	95.68		

3 讨论

微乳中挥发油的含量测定方法尚未见报道,考虑到微乳中含有大量表面活性剂和挥发油的挥发性,本研究重点探讨了样品的前处理方法,曾分别采用了稀释法、蒸干法、萃取法和挥发油提取法。结果由于表面活性剂在稀释和萃取过程中,出现了乳化现象,导致提取率偏低;蒸干的方法由于温度较高对挥发性成分的含量造成一定影响,从而使提取率偏低;挥发油提取的方法所得的百秋李醇提取率较高。此外对不同接收液种类进行了筛选,结果是石油醚 > 正己烷 > 乙酸乙酯。考虑到破坏微乳可能使挥发油更容易随水蒸气蒸馏而出,进行了加盐(氯化钠)与否的考察,随着加盐量的增加百秋李醇提取率逐渐下降,不加盐制得的样品中百秋李醇含量最高。对于提取时间分别做了 0.5, 1, 2 h 的考察,结果提取时间为 2h 时,百秋李醇的提取率达到 96.93%。实验结果显示本法可用于微乳中的挥发油类成分的测定。

[参考文献]

- [1] 易红,杨华. O/W 型微乳对挥发油增溶作用的实验研究[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(11): 1259-1263.
- [2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[S]. 一部,北京: 化工出版社, 2005: 272.
- [3] 黄月纯,魏刚. 气相色谱法测定广藿香中百秋李醇的含量[J]. 时珍国医国药, 2006, 17(4): 503-504.