毛细管气相色谱法测定超临界 CO_2 提取的连翘油中 α-蒎烯的含量

陈冬芬[1], 金樟照[2], 吴文军[3] (1. 浙江省食品药品检验所, 杭州 310004; 2. 浙江省药品认证中心, 杭州 310004; 3. 浙江绍兴兰亭高科有限公司, 浙江 绍兴 312300)

摘要: 目的 建立毛细管气相色谱法测定连翘油中 α-蒎烯的含量方法。**方法** 采用 GC-MS 鉴定连翘油中的化学成分, 样品经乙酸乙酯稀释, 采用分流法进样, 以 DB-1 毛细管色谱柱 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm) 为分析柱进行分离测定。**结果** 气质联用法共确定了 12 种化学成分, α-蒎烯含量测定的平均回收率为 100.1% (RSD = 0.8%, n = 6), 重复性的 RSD 为 0.9% (n = 6)。**结论** 本方法方便准确, 可用于连翘油中 α-蒎烯的含量测定。

关键词: 连翘; α-蒎烯; 气相色谱; 含量测定

中图分类号: R917.101; R917.77 **文献标识码:** B **文章编号:** 1007-7693(2008)05-0444-03

Determination of α-pinene in Fructus Forsythiae Oil Extracted by SFE-CO_2 by Gas Chromatography

CHEN Dong-fen[1], JIN Zhang-zhao[2], WU Wen-jun[3] (1. *Zhejiang Institute for Food and Drug Control, Hangzhou* 310004, *China*; 2. *Zhejiang Pharmaceutical Certification Center, Hangzhou* 310004, *China*; 3. *Shaoxing Lanting Hi-Tech Co, Ltd, Shaoxing* 312300, *China*)

ABSTRACT: OBJECTIVE To establish a capillary GC method for the determination of α-pinene in Fructus Forsythiae Oil extracted by SFE-CO_2. **METHODS** The chemical constituents in oil were characterized by GC-MS, the solution was diluted by ethyl acetate, injected into GC by split injection mode, and then separated in DB-1 capillary column (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm). **RESULTS** Twelve chemical constituents were identified by GC-MS. The average recovery of α-pinene was 100.1% (RSD was 0.8%, n = 6), the repeatability RSD was 0.9% (n = 6). **CONCLUSION** The method is simple, accurate, can be used to control the quality of Fructus Forsythiae Oil.

KEY WORDS: fructus forsythiae; α-pinene; gas chromatography; assay

连翘油是从木犀科植物连翘干燥果实中采用超临界 CO_2 提取得到的油, 经采用 GC-MS 法确定主要含有 α-蒎烯 (α-pinene)、α-崖柏烯 (α-thujene)、莰烯 (camphene) 等萜类成分, 其中 α-蒎烯为主要成分, 文献报道 α-蒎烯测定方法主要有气相色谱法[1]。因此为了控制本品的质量, 主要采用毛细管气相色谱法测定了 α-蒎烯的含量, 经方法学研究, 本实验的方法操作简单、准确、可靠, 可作为本品的质量控制方法。

1 仪器与试药

1.1 仪器

Agilent 6890N 气相色谱仪, Agilent 化学工作站 (A.09.01 版), Agilent 6890NGC/5973N-MSD 气质联用仪。

1.2 试药

乙酸乙酯为分析纯, α-蒎烯 (批号: 897-200001, 供含量测定用) 购于中国药品生物制品检定所。自制连翘油样品 3 批 (批号: 060402, 060403, 060404)。

2 方法与结果

2.1 α-蒎烯含量测定色谱条件

色谱柱: DB-1 毛细管色谱柱 (30 m × 0.32 mm, 0.25 μm), FID 检测器。进样口温度: 230 ℃; 检测器温度: 250 ℃。分流进样: 1∶1。程序升温: 初始 55 ℃, 保持 1 min, 每分钟 3 ℃升至 100 ℃, 再以每分钟 12 ℃升至 200 ℃, 保持 3 min。载气为: N_2, 恒流洗脱: 1.0 mL·min^{-1}。进样量为 1 μL。在此条件下各测定峰均有较好的分离度, 见图 1、图 2、图 3。

2.2 GC-MS 分析条件

色谱柱: HP-5MS 毛细管色谱柱 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm), MSD 检测器。进样口温度: 230℃; 气质联用接口温

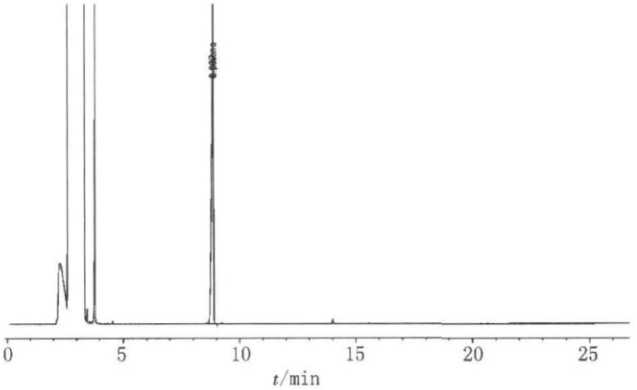

图 1 对照品溶液的色谱图

Fig 1 Chromatogram of standard Solution

作者简介: 陈冬芬, 女, 学士, 副主任药师 Tel: 86457970 E-mail: pays666@yahoo.com

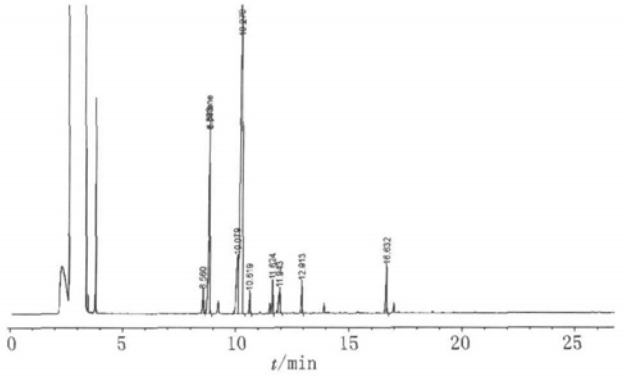

图 2 供试品溶液的色谱图

Fig 2 Chromatogram of Test Solution

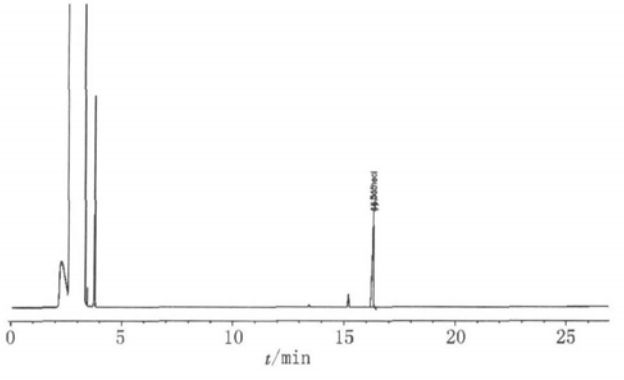

图 3 空白试剂的色谱图

Fig 3 Chromatogram of Control Solution not containing Lianqiao Oil

度:280 ℃。载气为:He。质荷比扫描范围:80 ~ 500 aum。其他条件同"2.1"项。见色谱图 4。

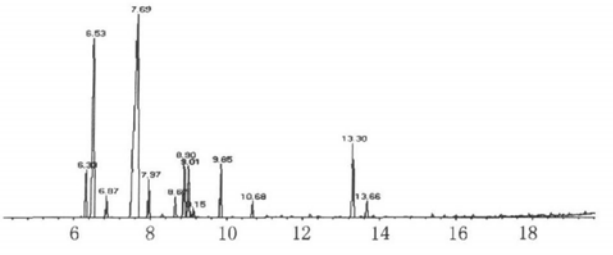

图 4 连翘油的 GC-MS 总离子流图

Fig 4 GC-MS TIC of Test solution

2.3.1 对照品溶液的制备 精密称定 α-蒎稀对照品 15 mg,置于 50 mL量瓶中,用乙酸乙酯溶解并定容至刻度,摇匀 (每 1 mL中含 α-蒎稀 0.3 mg)。

2.3.2 供试品溶液制备 精密量取供试品 1 mL,置 20 mL量瓶中,加乙酸乙酯溶解并定容至刻度,摇匀,精密量取 1 mL置于 25 mL量瓶中,加乙酸乙酯溶解并定容至刻度,摇匀。

2.4 连翘油中化学成分的结构鉴定

通过检测的样品质谱图与 NIST98 标准质谱库比对,并参考相关文献报道的数据[2],共确定了 12个色谱峰的化学结构,详见表 1。

表 1 连翘油化学成分表

Tab 1 Chemical constituents of Fructus forsythiae oil

保留时间 /min	中文名	英文名	匹配度
6.33	α-崖柏烯	α-thujene	94
6.53	莰烯	camphene	98
6.87	α-蒎烯	α-pinene	96
7.69	β-蒎烯	β-pinene	97
7.97	β-月桂烯	β-myrcene	96
8.61	α-萜品烯	α-terpinene	98
8.90	1-甲基-4-(1-甲基乙基)苯	benzene, 1-methyl-4(1-methylethyl)-	97
9.01	柠檬烯	limonene	87
9.85	γ-萜品烯	γ-terpinene	97
10.68	α-异松油烯	α-terpinolene	98
13.30	4-松油醇	4-terpineol	98
13.66	a、a、4-三甲基-3-环己烯-1-甲醇	3-cyclohexene-1-methanol, a, a-, 4-trimethyl	91

由于 α-蒎烯为连翘油中的主要成分,因此选择该标志性成分来控制连翘油的质量。

2.5 专属性试验

取空白试剂,按正文测定。结果表明,空白试剂对 α-蒎烯峰无干扰,色谱分离图见图 1,图 2,图 3。

2.6 线性试验

精密称定 α-蒎稀对照品 28 mg,置于 50 mL量瓶中,用乙酸乙酯溶解并定容至刻度,摇匀 (每 1 mL中含 α-蒎稀 0.56 mg)作为对照品浓溶液,并用乙酸乙酯分别稀释成 0.01,0.03,0.07,0.14,0.28 mg·mL^{-1}浓度溶液作为线性试验溶液,按上述条件分别测定各浓度峰面积,以一系列对照品峰面积为纵坐标 (y),对照品浓度为横坐标 (x)作回归方程,得直线方程:$y = 9\ 554.5x - 2.68$, $r = 0.999\ 9$,表明 α-蒎烯在 0.01 ~ 0.56 mg·mL^{-1}内浓度与峰面积呈良好的线性关系。

2.7 重复性试验

取同一批样品 6份 (批号:060402),分别精密称定,按正文方法测定结果,结果:α-蒎烯的平均含量为 149.0 mg·mL^{-1}, RSD为 0.8% ($n = 6$)。

2.8 回收率试验

采用加标回收法,取样品 6份 (批号:060402),精密加入对照品溶液适量,按上述方法测得峰面积并计算回收率。结果:α-蒎烯的平均回收率 100.2%, RSD为 0.7% ($n = 6$)。

2.9 样品测定

取样品,按上述方法测定含量,结果见表 2。

表 2 三批样品含量测定结果

Tab 2 Determination of α-pinene in three batches samples

批号	α-蒎烯 /mg·mL^{-1}
060402	149.0
060403	131.0
060404	136.7

3 讨 论

曾考察了 HP-Innowax, DB-1 等三种毛细管色谱柱对供试品溶液色谱分离的影响,结果:HP-Innowax色谱柱,α-蒎烯峰形较差,与杂质分不开;DB-1毛细管色谱柱能满足 α-蒎烯含量测定分离度要求,因此选择以 DB-1 毛细管色谱柱为分析柱。

REFERENCES

[1] LUO F F, ZHU M, LV G Y. Determination of α-pinene in Notopterygium incisum Extracted by SFE-CO2 by Gas Chromatography[J]. Northwest Pharm J(西北药学杂志), 2007, 22(5): 234-235.

[2] HAO X L, LIU X, NI Y, *et al*. GC-MS comparison of essential oil from Forsythia Suspensa extracted by two diffferent methods [J]. Chin Tradit Pat Med(中成药), 2002, 24(7): 534-536.

收稿日期:2008-02-02