

文章编号: 1006-2858(2006) 12-0785-03

# 毛细管气相色谱法测定莪术油中吉玛酮和 $\beta$ -榄香烯的含量

杨 威<sup>1</sup>, 张树和<sup>2</sup>, 李庆民<sup>3</sup>

(1. 丹东市药品检验所, 辽宁 丹东 118002; 2. 大连市食品药品监督管理局, 辽宁 大连 116021;  
3. 辽宁省药品检验所, 辽宁 沈阳 110023)

**摘要:** 目的 建立以毛细管气相色谱法测定莪术油中吉玛酮和  $\beta$ -榄香烯含量的方法。方法 内标法, 以水杨酸甲酯为内标物。采用 OV-1701 为固定液, 柱长 25 m, 内径 0.2 mm, 液膜厚度 0.25  $\mu$ m 的毛细管色谱柱; 程序升温: 起始温度 100  $^{\circ}\text{C}$ , 5  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 结束温度 200  $^{\circ}\text{C}$ ; 载气为氮气, 流速 1.5  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。氢火焰离子化检测器。结果 吉玛酮进样量在 0.077~ 0.384  $\mu\text{g}$  内与峰面积比值 (吉玛酮/水杨酸甲酯) 呈良好的线性关系,  $r = 0.999\ 8$  ( $n = 5$ ), 平均回收率 99.1% (RSD 0.85%,  $n = 6$ );  $\beta$ -榄香烯进样量在 0.715~ 14.300 ng 内与峰面积比值 ( $\beta$ -榄香烯/水杨酸甲酯) 呈良好的线性关系,  $r = 0.999\ 9$  ( $n = 5$ ), 平均回收率 100.4% (RSD 0.58%,  $n = 6$ )。结论 毛细管气相色谱法可作为莪术油中吉玛酮和  $\beta$ -榄香烯的含量测定方法。

**关键词:** 莪术油; 吉玛酮;  $\beta$ -榄香烯; 毛细管气相色谱法

中图分类号: R 917

文献标识码: A

莪术油由莪术 (温莪术) (*Curcuma wenyujin* Y. H. Chen et C. Ling) 经水蒸气蒸馏提取的挥发油, 为抗病毒、抗癌药<sup>[1]</sup>。《中华人民共和国药典》2005 年版 (一部) 已收载莪术油品种, 含量测定采用 HPLC 法测定吉玛酮的含量为依据控制其质量;  $\beta$ -榄香烯已在抗癌药<sup>[2]</sup>中作为有效成分进行了含量测定。作者利用毛细管程序升温气相色谱法 (GC) 对莪术油中吉玛酮、 $\beta$ -榄香烯的含量进行测定; 并对方法学进行了考察。结果表明, 该方法可以作为其 2 种成分的含量测定方法。同时, 按《中华人民共和国药典》2005 年版 (一部) 已收载莪术油的 HPLC 法对吉玛酮含量进行了对比测定。吉玛酮和  $\beta$ -榄香烯的结构式见图 1。

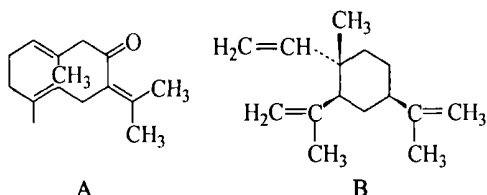


Fig. 1 The structures of gemacrone (A) and  $\beta$ -elemene (B)

## 1 仪器与材料

Agilent 6890N 气相色谱仪、Agilent 1100 高

效液相色谱仪 (美国 Agilent technologies 公司)。

吉玛酮对照品、水杨酸甲酯内标物 (中国药品生物制品鉴定所),  $\beta$ -榄香烯 (大连金港制药有限公司), 丙酮 (分析纯, 天津市博迪化工有限公司)。

## 2 方法与结果

### 2.1 色谱条件

岛津毛细管色谱柱 (CBP10-M25-025, 日本岛津公司); OV-1701 为固定液; 载气为氮气, 流速 1.5  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 程序升温: 起始温度 100  $^{\circ}\text{C}$ , 5  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 结束温度 200  $^{\circ}\text{C}$ ; 进样量: 1  $\mu\text{L}$ , 分流比: 5: 1。

色谱柱: 氰基硅烷键合硅胶为固定相 (150 mm  $\times$  4 mm, phenomenex luna 5  $\mu\text{m}$  CN); 柱温 35  $^{\circ}\text{C}$ ; 流动相: 乙腈-水 (体积比为 35: 65), 流速 1  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 检测波长: 210 nm; 进样量 10  $\mu\text{L}$ 。

### 2.2 溶液的制备

内标溶液: 取水杨酸甲酯, 加丙酮制成 0.16  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的溶液; 对照溶液: 精密称取吉玛酮、 $\beta$ -榄香烯适量, 加内标溶液溶解并稀释成分别含 0.15、0.07  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的溶液; 供试品溶液: 精密称取

收稿日期: 2005-12-20

作者简介: 杨威 (1971-), 女 (汉族), 辽宁丹东人, 副主任药师, 主要从事仪器分析及药物分析; 李庆民 (1950-), 男 (汉族), 辽宁盘锦人, 主任药师, 主要从事药物分析及仪器分析, Tel. 024-25435807。

莪术油约 20 mg, 置 10 mL 量瓶中, 加内标溶液溶解并稀释至刻度, 摇匀, 即得。

### 2.3 标准曲线的绘制

精密称取吉玛酮对照品 15.36 mg, 置 10 mL 量瓶中, 加内标溶液溶解并稀释刻度, 摇匀; 精密量取上述溶液 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mL, 分别置 10 mL 量瓶中, 加内标溶液稀释刻度, 摇匀, 取 1  $\mu$ L 进样, 得色谱峰面积, 以进样量( $\mu$ g)为横坐标( $X$ ), 峰面积比值(吉玛酮/水杨酸甲酯)为纵坐标( $Y$ ), 绘制标准曲线。结果 吉玛酮进样量 0.076 8~0.384 0  $\mu$ g 内与峰面积比值线性关系良好, 回归方程为  $Y=8.08 X-0.02$ ,  $r=0.999 8(n=5)$ 。

精密称取  $\beta$ -榄香烯对照品 7.15 mg, 置 100 mL 量瓶中, 加内标溶液溶解并稀释刻度, 摇匀; 精密量取上述溶液 0.1、0.5、1.0、1.5、2.0 mL, 分别置 10 mL 量瓶中, 加内标溶液溶解并稀释刻度, 摇匀。取 1  $\mu$ L 进样, 得色谱峰面积, 以进样量( $\mu$ g)为横坐标( $X$ ), 峰面积比值( $\beta$ -榄香烯/水杨酸甲酯)为纵坐标( $Y$ ), 绘制标准曲线。结果:  $\beta$ -榄香烯进样量 0.715~14.300  $\mu$ g 内与峰面积比值线性关系良好, 回归方程  $Y=0.09 X+0.002$ ,  $r=0.999 9(n=5)$ 。

### 2.4 精密度试验

取“2.8”条中 No.1 样品溶液, 连续进样 5 次, 得吉玛酮、 $\beta$ -榄香烯与内标峰面积比值: 吉玛酮平均 1.717 0, RSD 为 0.64%;  $\beta$ -榄香烯平均 0.684 8, RSD 为 0.16%, 表明方法精密度良好。

### 2.5 重现性试验

取“2.8”条中 No.1 样品溶液, 平行制备 6 份供试液, 取 1  $\mu$ L 进样, 测定, 计算含量质量分数, 吉玛酮 RSD 为 0.12%;  $\beta$ -榄香烯 RSD 为 0.50%。

### 2.6 溶液稳定性试验

取“2.8”条中 No.1 样品溶液, 于 0、2、4、6、8 h 进样, 记录色谱图, 计算吉玛酮、 $\beta$ -榄香烯与内标峰面积各比值: 吉玛酮平均 1.812 7, RSD 为 1.57%;  $\beta$ -榄香烯平均 0.681 5, RSD 为 0.68%。表明样品溶液 8 h 内稳定。

### 2.7 回收率试验

精密称取已知含量(吉玛酮、 $\beta$ -榄香烯)的莪术油 6 份制成供试品溶液, 精密量取供试品溶液各 1 mL, 各精密加入吉玛酮和  $\beta$ -榄香烯的对照溶液 1 mL, 摇匀。按上述色谱条件进行测定含量, 根据溶液中的含量及加入对照溶液中吉玛酮和  $\beta$ -榄香烯的量, 计算加样回收率, 结果见表 1、

2。平均回收率: 吉玛酮 99.1%, RSD 0.85%;  $\beta$ -榄香烯 100.4%, RSD 0.58%。

Table 1 Determination of the recoveries of gemacrone

| No. | $m_{\text{original}}/\text{mg}$ | $m_{\text{added}}/\text{mg}$ | $m_{\text{found}}/\text{mg}$ | Recovery/% |
|-----|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------|
| 1   | 85.50                           | 75.00                        | 158.94                       | 99.0       |
| 2   | 85.32                           | 75.00                        | 160.40                       | 100.0      |
| 3   | 85.39                           | 75.00                        | 160.58                       | 100.1      |
| 4   | 85.12                           | 75.00                        | 158.36                       | 98.9       |
| 5   | 85.08                           | 75.00                        | 156.60                       | 97.8       |
| 6   | 85.41                           | 75.00                        | 158.88                       | 99.0       |

Table 2 Determination of the recoveries of  $\beta$ -elemene

| No. | $m_{\text{original}}/\text{mg}$ | $m_{\text{added}}/\text{mg}$ | $m_{\text{found}}/\text{mg}$ | Recovery/% |
|-----|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------|
| 1   | 27.61                           | 35.50                        | 63.45                        | 100.5      |
| 2   | 27.83                           | 35.50                        | 64.24                        | 101.4      |
| 3   | 27.47                           | 35.50                        | 63.14                        | 100.3      |
| 4   | 27.75                           | 35.50                        | 63.08                        | 99.7       |
| 5   | 27.95                           | 35.50                        | 63.62                        | 100.3      |
| 6   | 27.90                           | 35.50                        | 63.41                        | 100.0      |

### 2.8 样品测定

取 3 个厂家 3 批样品, 按“2.1”条色谱条件和“2.2”条溶液的配制进行含量测定, 结果见表 3。

Table 3 The results of content tests

| Integrand        | Method | $w(\text{No. 1})/\%$ | $w(\text{No. 2})/\%$ | $w(\text{No. 3})/\%$ |
|------------------|--------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Gemacrone        | HPLC   | 8.5                  | 8.3                  | 6.2                  |
|                  | GC     | 8.2                  | 7.7                  | 5.8                  |
| $\beta$ -Elemene | GC     | 2.8                  | 3.1                  | 3.7                  |

## 3 讨论

由于毛细管气相色谱法作为含量测定方法时, 色谱柱容量有限, 其进样量很小, 产生误差较大, 极易影响结果的重现性, 必须应用内标法。内标物的选择应尽量采用与被测物质性质相似的化合物, 而且插入到显示在色谱图中没有组份流出的位置, 该位置选定后还应该将色谱图放大 10 倍以上, 观察其位置是否存在有和放大后的小峰出现, 防止产生暗礁现象, 影响内标物的峰面积。

### 参考文献:

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 一部 [Z]. 北

京: 化学工业出版社, 2005. 479.

有效成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 1997, 2(14):

[2] 李庆民, 孙苓苓, 刘德君. GC 法测定榄香烯注射液中的

118-119.

# Determination of the contents of germacrone and $\beta$ -elemene in oleum curcumae by capillary column gas chromatography

YANG Wei<sup>1</sup>, ZHANG Shu he<sup>2</sup>, LI Qing-min<sup>3</sup>

(1. Dandong Institute for Drug Control, Dandong 118002, China; 2. Dalian Provincial Food and Drug Administration, Dalian 116021, China; 3. Liaoning Institute for Drug Control, Shenyang 110023, China)

**Abstract: Objective** To develop a capillary column gas chromatography for determination of germacrone and  $\beta$ -elemene in the oleum curcumae. **Methods** A capillary column (stationary phase: OV-1701, 25 m  $\times$  0.2 mm, 0.25  $\mu$ m) was used taking methyl salicylate as the internal standard. The initial temperature was set at 100  $^{\circ}$ C and then increased to 200  $^{\circ}$ C at the rate of 5  $^{\circ}$ C  $\cdot$  min<sup>-1</sup>. **Results** The calibration curve was linear for germacrone over the range of 0.077-0.384 mg with the correlation coefficient 0.999 8 ( $n=5$ ) and for  $\beta$ -elemene over the range of 0.715-1.470 ng with the correlation coefficient 0.999 9 ( $n=5$ ). The average recoveries of germacrone was 99.1% with RSD of 0.85% ( $n=6$ ) and  $\beta$ -elemene was 100.4% with RSD of 0.58% ( $n=6$ ). **Conclusions** The method is reliable and relatively simple for the determination of the contents of germacrone and  $\beta$ -elemene in oleum curcumae.

**Key words:** oleum curcumae; germacrone;  $\beta$ -elemene; capillary column gas chromatography

(上接第 770 页)

(1. School of Traditional Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China; 2. Institute of Traditional Chinese Medicine & Natural Products, Ji'nan University, Guangzhou 510632, China; 3. School of Traditional Chinese Materia Medica, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China)

**Abstract: Objective** To isolate and identify the constituents of *Isodon lophanthoides* (Buch.-Ham. ex D. Don) Hara var. *gerandianus* (Benth.) Hara. **Methods** Various chromatographic techniques, spectral methods as well as physical and chemical means were used to isolate and identify constituents from *I. lophanthoides* (Buch.-Ham. ex D. Don) Hara var. *gerandianus* (Benth.) Hara. **Results** Six compounds were obtained and determined as methyl 6-dehydroxyl rosmarinate (1), methyl rosmarinate (2), caffeic acid (3), 6, 7-dihydroxycoumarin (4), quercetin (5) and cirsimaritin (6). **Conclusions** Among them, compound 1 is a new natural product; compound 4 is isolated from the genus *Isodon* for the first time, compounds 2 and 6 are isolated from this plant for the first time.

**Key words:** *I. lophanthoides* var. *gerandianus*; methyl 6-dehydroxyl rosmarinate; methyl rosmarinate; 6, 7-dihydroxycoumarin; cirsimaritin