

份进样3次,测得日间RSD为6.7%。说明在12 h内柠檬酸测定的稳定性良好。

2.7 回收率试验:取已知浓度的口服液7份,分别精密加入柠檬酸固体30.63,31.53,32.31,33.52,34.14,34.83,35.66 mg于上述7份口服液中,使其完全溶解,微孔滤膜(0.45 μm)过滤,最后分别定容到100 mL量瓶中,按样品测定法测定回收率,7次测定回收率平均结果为100%,RSD=0.48%。

2.8 样品测定:取3批10 mL装口服液各10支,用微孔滤膜(0.45 μm)过滤,分别移取10 mL滤液于100 mL量瓶中,加流动相至刻度,摇匀后每批各平行进样4次,每次进样10 μL ,峰面积取平均值,分别代入回归方程,外标法定量。3批稚泻停口服液中柠檬酸的含量测定结果见表1。

3 讨论

3.1 本文优化的色谱条件下用RP-HPLC法测定

表1 稚泻停口服液中柠檬酸的含量测定结果

批号	测定结果($\mu\text{g/mL}$)	平均含量($\mu\text{g/mL}$)
99411	2 146.8	2 147.0
99418	2 147.2	
99420	2 147.0	

复方制剂“稚泻停口服液”中柠檬酸含量,由色谱图可以看出,柠檬酸能与其它组分完全分离,同时柠檬酸附近的其它组分响应值也较低。

3.2 柠檬酸的最大吸收波长在190 nm,但在实验中发现,在190 nm处,色谱图变得十分复杂,其它组分响应值也较高,其它组分与柠檬酸几乎无法分离。选取波长为214 nm,此时色谱图变得较为简单,分离效果好。

3.3 本方法可作为稚泻停口服液有效成分含量测定的方法,由测定结果来看,柠檬酸含量的平均值为2 147.0 $\mu\text{g/mL}$ 。为了便于控制质量,稚泻停口服液中柠檬酸的含量建议控制在2 100~2 200 $\mu\text{g/mL}$ 范围内。

3.4 本方法的另一特点是样品不需特殊处理可直接进行色谱测定。

参考文献

- 1 沈红梅,乔传卓,苏中武,等. 中成药,1993,15(7):35
- 2 仓田英明,王正德,成井孝雄,他. 生药杂志,1990,44(2):101
- 3 李时珍. 本草纲目(校点本下册)第一版. 北京:人民卫生出版社,1982:1736

(2000-01-14 收稿)

超临界流体萃取分析蓬莪术挥发性成分

中国科学院兰州化学物理研究所(730000) 陈淑莲* 游 静 王国俊

摘 要 用超临界流体萃取、毛细管气相色谱及气相色谱-质谱对蓬莪术挥发油进行分析。最优化的超临界流体萃取条件为20.0 MPa,55 $^{\circ}\text{C}$,0.5 mL乙醇作改性剂,动态萃取40 min, CO_2 用量为12 mL,并与索氏萃取、水蒸气蒸馏比较。

关键词 蓬莪术 挥发油 超临界流体萃取 气相色谱-质谱法

Extraction of Essential Oil from *Curcuma phaeocaulis* by Supercritical Fluid Extraction

Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences (Lanzhou 730000) Chen Shulian, You Jing and Wang Guojun

Abstract To develop a method for the extraction of essential oil from *Curcuma phaeocaulis* Val. by supercritical fluid extraction (SFE), and analysis of its composition by capillary GC and GC/MS spectrometry. Conditions for the super critical fluid CO_2 extraction were studied in comparison with Soxhlet extraction (SX) and steam distillation (SD). The optimum condition for SFE was found to be: 12 mL of CO_2 and 5 mL ethyl alcohol at a pressure of 20.0 MPa, and 55 $^{\circ}\text{C}$ temperature for 40 min. 33 compounds were identified by CGC and GC/MS spectrometry. The SFE method was found to be superior than either SX or SD extraction.

Key words *Curcuma phaeocaulis* Val. essential oil supercritical fluid extraction GC/MS spec-

* Address: Chen Shulian, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou

trometry

蓬莪术属姜科植物 *Curcuma phaeocaulis* Val., 产主于四川、福建、广东等省。研究发现^[1], 莪术对小白鼠肉瘤 S₁₈₀ 的疗效较好, 抑制率在 30% 以上, 并且实验证明, 用莪术根茎治疗需 3~6 个月见效, 而用莪术挥发油注射液仅需 2~3 个月, 故有效成分主要在挥发油中, 所以建立一种快速萃取莪术挥发油的方法是十分必要的。油的组成为多种倍半萜衍生物和桉油精等, 其中莪术二酮和莪术醇为抗癌有效成分。其挥发油提取传统方法为水蒸气蒸馏, 用超临界流体萃取其成分的研究未见报道。超临界流体萃取特别适合处理非极性脂溶性化合物, 当在流体中加入极性改性剂后, 对样品的极性物质也有较好的萃取效果^[2~4]。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂: 超临界流体萃取仪^[5] (中国科学院兰州化学物理研究所研制); Varian 3400 气相色谱仪 (美国 Varian 公司生产); CO₂ (纯度为 99.997%, 山东龙口侨丰化工厂); 甲醇、乙醇、二氯甲烷、乙酸乙酯均为分析纯 (天津化学试剂二厂); 气相色谱-质谱定性结果由北京中日友好环境保护中心和中国进出口商品检验技术研究所提供; 蓬莪术

药品购自兰震大药房 (兰州)。

1.2 实验与条件

1.2.1 超临界流体萃取 (SEF): 将样品研细过 20 目筛, 称取 1.9 g 放入萃取池中, 加入 0.5 mL 乙醇作改性剂, 20.0 MPa、55 °C 动态萃取 40 min (CO₂ 流速 0.3 mL/min), 乙醇作收集溶剂, 定容至 1.0 mL。

1.2.2 索氏萃取 (SX): 称取 5.7 g 样品, 100 mL 乙醇回流 12 h 后, 蒸馏除去多余溶剂。

1.2.3 水蒸气蒸馏 (SD): 称取 5.7 g 样品, 蒸馏 5 h 后, 将收集液用正己烷液液萃取 5 次, 合并萃取液, 用无水 Na₂SO₄ 干燥, 蒸馏除去多余溶剂。

1.2.4 气相色谱分析: 色谱柱为 SE-54 (23 m × 0.32 mm) 石英毛细管柱, 柱温: 60 °C 至 100 °C, 升温速率 10 °C/min, 再以 5 °C/min 升至 200 °C, 最后以 20 °C/min 升至 300 °C; 进样口温度 280 °C; 检测器 (FID) 温度 350 °C。

2 结果与讨论

2.1 萃取条件优化: 对压力、温度、改性剂的种类和量、二氧化碳用量及静态平衡时间进行优化, 结果见表 1。

表 1 条件优化结果

分析物峰面积 (刮号内)					
压力 (MPa) ¹⁾	温度 (°C) ²⁾	改性剂 ³⁾	改性剂量 ⁴⁾	CO ₂ 量 (mL) ⁵⁾	静态时间 (min) ⁶⁾
15 (9 118)	40 (20 089)	甲醇 (24 305)	0.2 (28 721)	6 (31 339)	0 (48 143)
18 (19 149)	45 (21 378)	乙醇 (31 339)	0.4 (29 582)	9 (48 143)	5 (43 959)
20 (28 754)	50 (28 754)	二氯甲烷 (31 211)	0.5 (31 339)	12 (49 782)	10 (43 183)
22 (25 935)	55 (28 933)	乙酸乙酯 (29 460)	0.6 (31 074)	15 (47 396)	15 (42 140)
25 (19 827)	60 (25 911)			18 (44 469)	

1.9 g 样品, 乙醇作收集溶剂最后定容至 1.0 mL, 1)~5) 均为 6.0 mL CO₂。

1) 50 °C; 2) 20.0 MPa; 3) 20.0 MPa, 55 °C; 4) 20.0 MPa, 55 °C, 乙醇作改性剂; 5) 20.0 MPa, 55 °C, 0.5 mL 乙醇作改性剂; 6) 20.0 MPa, 55 °C, 0.5 mL 乙醇作改性剂, 9 mL CO₂。

在物质的临界点附近, 温度和压力的微小变化往往会导致溶质的溶解度发生几个数量级的改变^[6], 所以必须对温度和压力进行优化, 结果表明压力和温度并非越高越好, 而有一个最佳值, 这可以用 Pawlizyn^[7] 的吸附解吸理论解释; 超临界 CO₂ 是非极性物质, 对低极性的亲脂性化合物表现出优异的溶解性能, 但对极性物质进行萃取时, 必须加入极性改性剂^[8], 本实验用 0.5 mL 乙醇改性效果较好, 乙醇的加入起到了克服母体束缚作用和增强超临界 CO₂ 极性的双重作用; 当待萃取成分达到完全萃取后, 增加 CO₂ 用量回收率会稍有下降, 这可能是因为随收集时间延长, 溶解在收集液中的溶质与 CO₂

形成气溶胶挥发损失; 增加静态萃取时间不能提高萃取回收率。综合各种因素, 最优化的条件为 20.0 MPa, 55 °C, 0.5 mL 乙醇改性, 动态萃取 40 min (CO₂ 流速为 0.3 mL/min)。

2.2 样品分析: 实验用不同方法提取蓬莪术挥发性成分, 并用气相色谱-质谱分析, 结果见表 2。

定性检测结果由中日友好环境保护中心和中国进出口商品检验技术研究所提供。

3 结论

实验证明, 超临界流体萃取较传统方法萃取能力强, 萃取效率高, 有利于提高产品收率和资源利用率。而且提取时间短、能耗低, 还可避免使用大量有

表 2 蓬莪术挥发性成分的分析结果

峰号	化合物	相对含量		
		SEF (RSD, %)	SX (RSD, %)	SD (RSD, %)
1	β -蒎烯	0.11(3.46)	—	—
4	樟脑	0.53(1.12)	0.77(0.97)	—
5	异龙脑	0.25(2.69)	—	—
9	1-甲基-2,4-二[1-甲基 乙烯基]-1-乙基环己烷	0.92(2.61)	0.66(2.85)	—
10	异石竹烯	0.23(2.33)	—	—
11	α -香柠檬烯	0.27(2.14)	0.16(3.44)	—
13	β -金合欢烯	0.99(1.87)	0.30(2.29)	—
15	4-甲基-1-[1,5-二甲基- 4-己烯基]苯	19.6(4.73)	13.7(2.79)	0.3(1.14)
16	2-甲基-5-[1,5-二甲基- 4-己烯基]-1,3-环己二 烯	15.2(1.52)	0.96(3.13)	—
17	1-甲基-4-[5-甲基-1-亚 甲基-4-己烯基]环乙烯	6.94(1.73)	2.99(4.32)	0.19(2.54)
18	3-亚甲基-7,11-二甲基 十二-1,6,10-三烯	23.7(1.56)	2.32(4.72)	0.15(2.89)
20	吉马烯 β	1.33(4.13)	0.19(2.99)	—
21	莪术酮	7.40(1.65)	3.24(4.47)	1.21(4.92)
22	1 β -乙酸基桉叶-4(15),7 (11)-二烯-8,12-交酯	1.91(0.94)	0.87(2.02)	—
23	巴豆酸肉桂酯	0.41(2.96)	1.32(4.15)	0.32(4.64)
24	3,7,11-三甲基-2,6,10- 十二三烯-1-醇	2.12(1.84)	0.54(4.72)	0.13(1.43)
25	3,7-二甲基-10-[1-甲基 亚乙基]-3,7-环十二 烯	7.04(1.87)	0.91(1.90)	0.28(3.61)

续表

峰号	化合物	相对含量		
		SEF (RSD, %)	SX (RSD, %)	SD (RSD, %)
26	莪术二酮	1.13(2.74)	0.91(2.94)	—
27	长叶烯醛	1.94(4.86)	1.42(3.49)	0.78(4.36)
29	2-环己基苯氧基-2-丙醇	2.03(4.86)	1.03(0.93)	0.26(2.91)
30	丁基,2-甲基丙基-1,2- 苯二甲酸酯	3.71(5.17)	2.14(1.31)	0.94(2.03)
31	3,7,11-三甲基-1,6,10- 十二三烯-3-醇	0.61(2.46)	—	—
32	邻苯二甲酸二丁酯	0.90(0.67)	—	—
33	土荆芥素	0.71(3.64)	—	—

注:表内—为未检出,峰 2. 莪烯、3. 桉树脑、6. 龙脑、7. 4-甲基-4-乙烯基-3-[1-甲基乙基]-1-[1-甲基乙基]环己烯、8. 榄香烯、12. α -石竹烯、14. 吉马烯、19. α -金合欢烯、28. velleral 三种提取方法均未检出。测定结果由中日友好环境保护中心和中国进出口商品检验技术研究所提供。

机溶剂,减少污染,因此用超临界流体萃取技术对药物中精油组分进行分析是一种有效的方法。

参 考 文 献

- 1 旅大市妇产科医院肿瘤防治研究小组. 中草药通讯,1972,2:15
- 2 Mcanally M E P. Anal Chem, 1995,67:308A
- 3 游 静,王国俊. 环境化学,1998,17:588
- 4 李淑芬,陈宝良,韩金玉. 化工进展,1997,2:10
- 5 林伟生,王国俊,俞惟乐. 分析化学,1995,23:765
- 6 范培军,张镜澄. 化工进展,1995,1:29
- 7 Pawlizyn J. J Chromatogr Sci, 1993,31:31

(2000-01-10 收稿)

排石合剂质量标准研究

上海第二医科大学附属仁济医院临床药学研究室(200001) 戈升荣* 安富荣 袁 静 施安国 王平全

摘 要 排石合剂为我院新开发的一种制剂,以金钱草为君药辅以怀牛膝和车前子等组成。可用于治疗尿路感染、血尿和泌尿系统结石等疾病。建立本品的质量标准作为质控提供依据。处方中的黄酮和皂苷用定性方法鉴别,金钱草和怀牛膝用 TLC 进行鉴别,其中的总黄酮按《中华人民共和国药典》1995 年版所载比色法测定实验表明在 0.008~0.048 mg/mL 范围内浓度与吸收度呈良好的线形关系,其低、中、高浓度的加样回收率分别为 100.39%、102.36%和 101.17%,本方法简便、快速且重现性好。

关键词 排石合剂 总黄酮 比色法 金钱草

Studies on the Quality Standard of Pai shi Mixture (A New Herbal Preparation Developed by Our Hospital)

Department of Clinical Pharmacy of Renji Hospital, Shanghai Second University of Medical Sciences (Shanghai 200001)
Ge Shengrong, An Furong, Yuan Jing, Shi Anguo and Wang Pingquan

Abstract Pai shi mixture is a newly developed herbal preparation composed of *Glechoma longituba* (Nakai) Kupr. as the main component supplemented by *Achyranthes bidentata*, *Plantago asiatica* and sev-

* Address: Ge Shengrong, Affiliated Renji Hospital, Shanghai Second University of Medical Sciences, Shanghai
戈升荣 女,1998 年 7 年毕业于上海医科大学,获药剂学硕士学位。现在仁济医院临床药学研究室工作,从事中药制剂的研究。至今已发表文章 6 篇。