

3.5 精密度试验:取同一供试品同量点于不同薄层板上,展开,显色,测定,RSD=1.21% ($n=5$)。

3.6 加样回收率试验:精密称取已知含量的片仔癀 0.4 g,准确加入人参皂甙 R_{g1} 对照品适量,按样品测定法测定,平均回收率为 98.23%,RSD=2.15% ($n=5$)。

3.7 样品测定:吸取样品溶液 5 μ L,对照品溶液 2 μ L,分别点于同一薄层板上,展开,显色,进行扫描测定。结果见表 1。

表 1 片仔癀中人参皂甙 R_{g1} 含量测定结果(%)

批号	含量(%) ($n=3$)	RSD(%)
920307	2.26	1.24
930513	2.64	1.74
930518	2.48	1.28
931028	2.34	1.67

3.8 阴性液干扰考察:将不含三七的处方制成的制剂,按上述样品测定法测定,阴性对照无干扰。

4 讨论

4.1 样品处理:采用过中性氧化铝柱法,可以除去杂质,使杂质斑点明显减少。试验中提取液曾用正丁醇萃取,水洗法前处理,结果含量较低,且操作时间长。

4.2 实验中,曾采用正丁醇-乙酸乙酯-水(4:1:5),氯仿-乙酸乙酯-甲醇-水(15:40:22:10)为展开剂,由于其它斑点干扰,不理想。

(1996-11-15 收稿)

番红花挥发油 GC-MS 分析测定

中国药科大学中药分析教研室(南京 210009)

周素娣* 陈祝林**

中国药科大学分析计算中心

彭建和

摘要 国产番红花经水蒸汽蒸馏的挥发油,用 SE-30 石英毛细管高效 GC-MS 数据系统联用技术分析出 15 个化学成分以及各组分的百分质量。

关键词 番红花 挥发油 GC-MS

番红花为鸢尾科植物番红花 *Crocus sativus* L. 的干燥柱头。性能:甘、平,入心、肝经,系久负盛名的活血化瘀、解郁之植物药,原产地中海沿岸国家。现在我国上海、江苏、浙江等地有栽培,并出口。

本品的药用部位为柱头,主要含多种番红花甙,还含有挥发油 0.4%~1.3%,油中主要含番红花醛(safranal, $C_{10}H_{14}O$),为番红花苦甙之分解产物。其次含桉脑,蒎烯等^[1]。番红花,我国早在《回回药方》中作中药应用^[2]。在国外,番红花被广泛当作香料和食品

佐料及染料,其药理作用为镇静祛痰、刺激、解痉,用于胃痛、调经等,也可用于治疗痢疾、麻疹发热、黄疸、肝脾肿大、泌尿道感染、糖尿病等,甚而有时冒险作流产药^[3]。番红花酊剂和干制品可用于配制露酒和调味品的香料以及软饮料、烘烤食品与肉类食品的加香。调制特殊风味的菜肴,如具料兰风味的煨饭和浓炖鱼^[4]。

番红花的质量主要取决于它的染色能力(1974 年国际标准),但是最好质量还要加上 safranal 最高含量的要求。鉴于此,番红花的

* Address: Zhou Sudi, Dept. of Analysis Chinese Materia Medica, China Pharmaceutical University, Nanjing

** 本校 92 届毕业生

质量还决定于番红花中挥发油含量,尤其是 safranal 含量的高低。但迄今为止,中国产番红花挥发油成分的研究未见报道。我们利用 GC 及 GC-MS-计算机联用技术对其进行了分析研究。15 个化合物得以确认,并以 GC 峰面积归一化法计算出各组分的百分含量。

1 材料与仪器

番红花药材:中国药科大学药用植物栽培研究室提供,实验所用试剂均为分析纯,日本岛津 GC-9A 气相色谱仪,C-R3A 数据处理机,HP5890 气相色谱仪,HP5988A 气相色谱仪,HP59970Chemsatation 数据处理系统。

2 方法及结果

2.1 挥发油的提取,将干燥番红花药材,粉碎成粗粉,按《中国药典》挥发油测定法(甲法)提得挥发油,得率为 0.9%。

薄层定性:番红花挥发油在不同展开系统及在荧光薄层板上展开后的色谱结果见图 1。

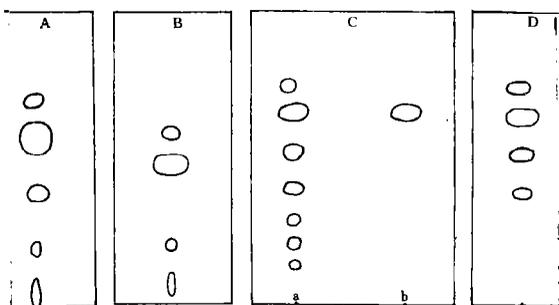


图 1 薄层色谱图

A-硅胶 G 板,展开剂苯-乙酸乙酯(9.5 : 0.5),显色剂 5% 香兰醛-浓硫酸 B-硅胶 G 板,展开剂氯仿,显色剂 5% 香兰醛-浓硫酸 C-硅胶 G 板,展开剂石油醚-乙酸乙酯(9.5 : 0.5),a、b-为同一样品,a 以 5% 香兰醛-浓硫酸显色,b 以 2,4-二硝基苯肼显色 D-硅胶 GF₂₅₄板,展开剂石油醚-乙酸乙酯(9.5 : 0.5),UV 灯下 365 nm 观察

实验方法均为取上述挥发油点于相应的硅胶薄层板上,以相应的展开剂,展开 10 cm,取出,冷风吹干,显色,或在 365 nm UV 灯下处观察色斑。结果:由薄层定性证明“b”相同位置为番红花醛斑点。

2.2 挥发油中番红花醛的峰面积归一化法

含量测定

2.2.1 番红花醛对照品的制备:依据图 1 中 C、D 的条件,将挥发油 1 mL,加乙醚稀释至 3 mL,微量进样器吸 100 μ L 点样于硅胶 GF₂₅₄薄层板上呈条状,以石油醚-乙酸乙酯(9.5 : 0.5)展开 15 cm,取出,凉干,在 UV 灯下观察,刮取第二条色带(由上而下)后,上柱以乙醚洗脱,洗脱液室温条件下挥去乙醚溶剂得精油 0.4 mL。

2.2.2 分析结果:上述所得精油以 GC-MS-计算机联用分析,主要成分为番红花醛(2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯甲醛),再由高效气相色谱分析证明该组分的保留时间为 16.765 min。

2.3 GC-MS 联用条件:GC-MS 联用仪为 HP5890 型,HP5988A,HP59970 Chemsatation 数据处理系统。

GC 分离条件:SE-30 石英毛细管柱(25 \times 0.33 mm ID),柱温 70 $^{\circ}$ C~250 $^{\circ}$ C,始温 70 $^{\circ}$ C,保留 15 min 后,以 3 $^{\circ}$ C/min 升温至 90 $^{\circ}$ C,保留 5 min,再以 6 $^{\circ}$ C/min 升温至 250 $^{\circ}$ C,进样口温度 280 $^{\circ}$ C,分流比 1 : 20,柱前压 69kPa,进样量 0.1 μ L。

表 1 番红花挥发油的化学成分含量

峰号	化学成分	分子量	含量 (%)
1	3,5,5-三甲基-3-环己烯-1-酮	138	0.697
2	6,6-二甲基,2,4-环辛二烯-1-酮	150	2.297
3	3,5,5-三甲基,2-环己烯-1-酮	138	3.803
4	3,5,5-三甲基-2-羟基-2-烯环乙酮	154	0.844
5	7,7-二甲基-2-甲氧基降冰片-2-烯	152	0.055
6	番红花醛	150	85.051
7	(+) 薜-2-烯-4-酮	150	0.286
8	反式-牻牛儿醇	154	0.163
9	2,4,6-三甲基苯甲醛	148	0.162
10	6-(2'-丁烯基)-1,5,5-三甲基环己-1-烯	178	0.110
11	2,2,6 β ,7 β -四甲基-4,3-二环(4,3,0)-壬-9(1)-烯-7 α -醇	196	2.847
12	菊丁乙酯	226	0.126
13	1,2-苯二甲酸,二(2-甲基)丁酯	278	0.287
14	双(2-甲酸,丁基,2-苯二甲酯)	278	2.225
15	十六酸	256	0.400

MS 条件:分辨率 1000,扫描速度 3 s/

dec,扫描范围 40~300 amu,电离方式 EI,离子源温度 250℃,电子能量 70 eV。

2.4 挥发油化学成分的 GC-MS 分析:番红花挥发油经 GC-MS 分析获得质谱数据直接由该机的数据系统进行检索,其总离子流图有 15 个成分,按峰面积归一化法,计算出各峰相应化合物百分含量(表 1)。

2.5 结果:通过保留时间的比较,证实 6 号峰为番红花醛,在所提得挥发油中含量为 85.05%。

3 讨论

3.1 通过薄层比较,新鲜挥发油与冷藏处理的挥发油几乎没有差别,而与长期处于自然状态,不加任何处理的挥发油差别甚大,可见

挥发油易变质,贮藏时应注意避光低温。

3.2 药材以乙醚、石油醚、氯仿冷浸液经薄层色谱可知,其浸出效果欠佳,而且冷浸的时间长短变化对结果影响甚微。

3.3 通过实验认为番红花醛是天然植物香料,有广泛的应用价值。

参考文献

- 1 南京药学院《中草药学》编写组编. 中草药学(下册). 南京:江苏科学出版社,1980. 1351
- 2 高晓山,等. 中华医史杂志,1984,14(3):129
- 3 Basker D, et al. Uses of saffron, Economic Botany, 1983, 37(2):228
- 4 天然香料手册编委会主编. 天然香料手册. 北京:轻工业出版社,1989. 285

(1996-09-28 收稿)

测定银杏外种皮粗提物中的总黄酮

湖北郧阳医学院
化学教研室(十堰 442000)
卫生学教研室

吴红菱* 龚 坚
刘先林 姚 维**

摘 要 采用含水丙酮为溶媒,分别对经不同方法处理的两批银杏外种皮(皮 I、皮 II)进行提取,所得粗提物的收率分别为 5.26% 和 2.77%;以比色法测得皮 I、皮 II 粗提物中的总黄酮含量分别为 22.7% 和 29.7%。

关键词 银杏外种皮 总黄酮 比色测定

曾撰文提出银杏外种皮中总黄酮含量可与银杏叶相媲美,开发前景可观,引起广泛关注。以此测定结果(仅以索氏提取供含量分析,并未提取产品)为依据^[1],进一步对银杏外种皮进行提取,以不同的方法处理原料,并对其粗提物的得率、外观、总黄酮含量作了初步分析比较,旨在摸索制备较高质量银杏外种皮提取物的提取方法,为进一步开发研究提供依据和奠定基础。

1 材料和方法

1.1 材料仪器:银杏外种皮:皮 I、皮 II 分别于 1994-10、1995-10 采集于湖北随州。由湖北省药检高等专科学校生药教研室张林碧副教授鉴定。

芦丁标准品:北京药品生物制品检定所提供。721 分光光度计。

试剂:所用试剂均为国产化学纯和分析纯,用水经去离子交换处理。

* Address: Wu Hongling, Department of Chemistry, Hubei Yunyang Medical College, Shiyan

吴红菱 女,副教授,1982 年毕业于上海医科大学药物化学专业,获学士学位。近年来主要进行银杏系列提取研究,银杏叶粗提物及其有关比较试验的科研论文已分别发表在《中草药》、《数理医药学杂志》、《郧阳医学院学报》等刊物上,并在全国性学术会议上获优秀论文奖。目前正进行银杏外种皮的综合开发利用研究工作。

** 本院医疗本科 1992 级