

所测农药的最低检测浓度均低于相关的残留限量,且均未超标。

参考文献:

- [1] 薛健,金红宇,田金改,等. 中药农药残留问题研究与思考[J]. 中草药,2007,38(10):1578-1581.
[2] 万益群,鄢爱平,谢明勇. 中草药中有机氯农药和拟除虫菊酯

农药残留量的测定[J]. 分析化学研究报告,2005,33(5):614-618.

- [3] 吴加仑,邹耀华,李丽青. 白芍和黄连中十五种有机氯和拟除虫菊酯类农药的多残留分析方法[J]. 农药学报,2006,8(1):65-70.
[4] 杨红兵,鲁立良,张玲. 底物固相分散法测定甘草中菊酯类农药残留[J]. 时珍国医国药,2006,17(9):1657-1658.

油松节药材中 α -蒎烯的测定方法研究

刘东静,张林林,薛健*,陈士林

(中国医学科学院北京协和医学院 药用植物研究所,北京 100193)

摘要:目的 研究油松节药材中 α -蒎烯的测定方法,分析不同产地样品的量。方法 采用溶剂超声提取样品、气相色谱法[HP-5 弹性毛细管柱(0.32 mm×30.0 m×0.25 μ m)]测定油松节药材中 α -蒎烯的量。结果 α -蒎烯在 0.01~10.0 mg/mL 呈良好线性关系, $r=0.9999$,平均回收率为 99.7%;20 批样品中 α -蒎烯的平均质量分数为 0.46%。结论 本方法简便、准确,可用于油松节的质量控制。

关键词:油松节; α -蒎烯;气相色谱法

中图分类号:R282.6

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2009)11-1817-02

油松节药材为裸子类植物油松 *Pinus tabulaeformis* Carr. 和马尾松 *Pinus massoniana* Lamb. 枝干的结节、分枝节和瘤状物。油松节入药的最早记载是魏晋时期的《名医别录》^[1],距今已有 1 600 多年的历史。油松节主要含纤维素、木质素、少量挥发油和树脂。油松节的挥发油主要为单萜、倍半萜类。目前对于松树药用价值的研究,主要针对的是松花粉^[2]、松针^[3]、松香和松节油,而对于油松节的现代研究很少^[4],更没有关于油松节的质量标准研究。关于 α -蒎烯测定方法研究的文献较多^[5~7],但这些研究多是测定松节油、精油、液态药品或软膏中 α -蒎烯的量。由于上述样品与油松节药材物理性质的差异太大,因此有必要对油松节中 α -蒎烯的测定方法进行研究。本课题组在《中国药典》修订专项基金的资助下进行相关研究。

1 仪器与试剂

Agilent 6890N 气相色谱仪(配备 FID);Agilent HP-5 弹性毛细管柱(0.32 mm×30.0 m×0.25 μ m),天鹏 TP-150 超声波仪[天鹏电子新技术(北京)有限公司];梅特勒 PL203 型分析天平(瑞士梅特勒-托利多国际股份有限公司)。

α -蒎烯对照品,购自中国药品生物制品检定所

(批号:897-200001,供定量测定用);石油醚、乙醇为分析纯,购于北京化学试剂厂。

油松节药材共 20 批,由中国医学科学院药用植物研究所张本刚研究员鉴定。

2 方法与结果

2.1 气相色谱条件:HP-5 弹性毛细管柱(0.32 mm×30.0 m×0.25 μ m),升温程序:柱始温 60 $^{\circ}$ C,保持 5 min,以 5 $^{\circ}$ C/min 的速率升到 160 $^{\circ}$ C,以 20 $^{\circ}$ C/min 的速率升到 280 $^{\circ}$ C,保持 5 min。进样口温度:200 $^{\circ}$ C;检测器温度:300 $^{\circ}$ C;载气流量为 1.5 mL/min。分流比 5:1。色谱图见图 1。

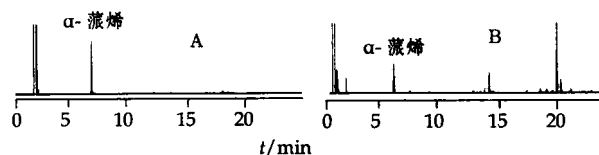


图 1 α -蒎烯对照品(A)和 1 号油松节样品(B)气相色谱图
Fig. 1 GC Chromatograms of α -pinene reference substance (A) and sample (B)

2.2 对照品溶液的制备:取 α -蒎烯对照品适量,精密称定,加乙醇制成 1.0 mg/mL 的 α -蒎烯对照品溶液。

2.3 供试品溶液的制备:取干燥的样品粉末约 2 g (过三号筛),精密称定,置于 100 mL 锥形瓶中,精

收稿日期:2009-01-03

基金项目:《中国药典》2010 版一部标准研究项目(新增中药材油松节质量标准研究,编号:YS-215)

作者简介:刘东静(1984—),女,河北人,在读硕士研究生,研究方向为中药成分分析及污染物研究。

Tel:(010)62895076 E-mail:liudongjing1101@sina.com

* 通讯作者 薛健 Tel:(010)62895076 E-mail:xuejian200@sina.com

密加入乙醇 20 mL, 称定质量, 超声提取 15 min, 放冷, 用乙醇补足减失的质量, 滤过。取续滤液, 即得。

2.4 线性关系考察: 配制 10 mg/mL 的 α -蒎烯对照品储备液。分别精密量取储备液 0.01、0.1、0.5、1.0、10.0 mL, 分别置于 10 mL 量瓶中, 加色谱纯已烷至刻度, 摇匀, 配制 0.01、0.1、0.5、1.0、10.0 mg/mL 的 α -蒎烯对照品溶液。分别吸取上述系列对照品溶液 1 μ L, 进样, 按“2.1 项”测定, 绘制标准曲线。以峰面积为纵坐标(Y), 试样质量浓度为横坐标(X)进行回归计算, 在 0.01~10.0 mg/mL 呈良好的线性关系, 回归方程为 $Y=3\ 659.35 X$, $r=0.999\ 9$ 。

2.5 精密度试验: 精密吸取上述对照品溶液, 重复进样 6 次, 测定峰面积, 结果 RSD 为 1.16%, 表明仪器精密度良好。

2.6 重现性试验: 取本品 6 份按“2.3 项”下进行制备, 测定, 结果 6 次测定的质量分数的 RSD 为 1.12%, 表明本方法的重现性较好。

2.7 稳定性试验: 取供试品溶液, 按以上色谱条件, 分别于 0、2、4、8、24 h 进样, 测定峰面积, 求得 RSD 为 0.47%, 表明本试验条件下供试品溶液在室温放置 24 h 内基本稳定。

2.8 回收率试验: 采用加样回收法, 取样品 6 份(含 α -蒎烯 2.96 mg/g), 各 1 g, 精密称定, 精密加入等量的 α -蒎烯对照品, 按照“2.3”项方法制备供试品溶液, 测定, 计算回收率, 结果平均回收率为 99.7%, RSD 为 2.00%。表明本法具有良好的回收率。

2.9 样品中 α -蒎烯的测定: 按“2.3”项方法制备供试品溶液, 测定 20 批油松节样品中 α -蒎烯的量, 范围在 0.10%~1.20%, 平均质量分数为 0.46%。结果见表 1。

3 讨论

3.1 油松节的指标成分: 对油松节成分进行了 GC 和 GC-MS 分析, 发现不同品种和产地的油松节药材所含的成分相差不大, 主要含有 α -蒎烯、 α -松油醇、长叶烯、石竹烯和石竹烯氧化物等成分。2005 年版《中国药典》中松节油采用 α -蒎烯作为指标性成分^[8], 鉴于松节油和油松节药效作用的相似性, 因此选择 α -蒎烯作为油松节质量的指标性成分, 且 α -蒎烯在测定时出峰快, 测定时间短, 简便快速。

3.2 提取方式的选择: 分别采用超声提取法、回流提取法和索氏提取法提取样品, 结果表明超声提取法和索氏提取法的提取效果相当, 并且好于回流提取法。由于超声提取法具有省时、方便、成本低等优点, 因此确定超声提取法作为本实验的提取方法。同时又考察了溶剂(乙醇、石油醚), 溶剂体积(20、40

表 1 不同产地和品种的油松节中 α -蒎烯的测定 ($n=3$)

Table 1 Determination of α -pinene in nodules of *P. tabulaeformis* and *P. massoniana* from different habitats and species ($n=3$)

编号	品种	来源	产地	α -蒎烯 /%
1	马尾松	河北安国(市售)	河南信阳	1.13
2	马尾松	云南昆明(市售)	云南	0.19
3	马尾松	云南昆明(市售)	云南	0.51
4	马尾松	当地自采	湖北谷城	0.48
5	马尾松	河北安国(市售)	湖北麻城市福田河镇	1.00
6	马尾松	当地自采	安徽大别山	0.23
7	马尾松	当地自采	江西兴国县茂沅村	0.15
8	马尾松	当地自采	江西省湖口县	0.25
9	马尾松	当地自采	安徽岳西县太平村	0.10
10	马尾松	当地自采	江西兴国县茂沅村	0.12
11	油松	河北安国(市售)	黑龙江海岭市	0.78
12	油松	河北安国(市售)	河南南阳	0.79
13	油松	河北安国(市售)	河南南阳	0.77
14	油松	河北安国(市售)	东北	0.58
15	油松	云南昆明(市售)	东北	0.13
16	油松	河北安国(市售)	辽宁喀左县	0.55
17	油松	当地自采	北京密云县西康各庄	1.20
18	油松	当地自采	北京市昌平区	0.28
19	油松	当地自采	山东五莲县张家庄村	0.10
20	油松	当地自采	山东莱芜莲花山	0.16

mL) 和提取时间(15、30 min)等相关因素, 结果表明乙醇和石油醚, 超声 15 和 30 min, 溶剂用量为 20 和 40 mL, 对 α -蒎烯的提取效果没有显著差异。考虑到乙醇具有可再生、环保等优点以及试验的经济性等方面, 因此确定乙醇为本方法的提取溶剂, 溶剂用量为 20 mL, 超声时间为 15 min。

3.3 样品测定: 油松节所含的挥发油有很强的挥发性, 因此须将油松节样品密闭贮藏在阴凉处。粉碎的样品应尽快测定。

本研究建立的方法, 具有结果准确、操作简便、绿色环保安全等优点, 其精密度、重现性、回收率都达到了《中国药典》的标准。

参考文献:

- [1] (梁)陶弘景集 尚志钧辑校. 名医别录[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1986.
- [2] 张晓珊, 陈国峰, 张海丹, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法分析松花粉挥发性成分[J]. 中药材, 2007, 12(30): 1521-1525.
- [3] Kim Y S, Shin D H. Volatile components and antibacterial effects of pine needle (*Pinus densiflora* S. and Z.) extracts[J]. Food Microbiol, 2005, 1(22): 37-45.
- [4] 董岩, 邱琴, 刘廷礼. GC/MS 法分析油松节挥发油化学成分[J]. 理化检验-化学分册, 2003, 12(39): 718-720.
- [5] 魏秀荣, 杜庆鹏, 田金改. 瘀散清风油中 α -蒎烯、樟脑、薄荷脑、水杨酸甲酯的气相色谱法测定[J]. 药物分析杂志, 2005, 25(7): 820-822.
- [6] 梁本恒, 黄庆华, 卢惠英. 气相色谱法分析跌打万花油中 α -蒎烯、薄荷醇等挥发性成分[J]. 中成药, 1991, 11(13): 34-35.
- [7] 李雪玉, 蔡照南, 徐兴文. 气相色谱法测定松节油中 α -蒎烯及 β -蒎烯的含量[J]. 药物分析杂志, 1991, 11(1): 38-39.
- [8] 中国药典[S]. 一部. 2005.