

## 艾纳香叶片干燥前后的左旋龙脑含量比较<sup>△</sup>

庞玉新<sup>1,2\*</sup>, 胡雄飞<sup>1,2</sup>, 王凯<sup>1,2</sup>, 胡璇<sup>1,2</sup>, 陈振夏<sup>1,2</sup>, 王丹<sup>1,2</sup> (1.中国热带农业科学院热带作物品种资源研究所/农业部华南作物基因资源与种质创制重点开放实验室,海南儋州 571737;2.海南省艾纳香工程研究中心,海南儋州 571737)

中图分类号 R284.1;R927.2 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2014)39-3673-03  
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2014.39.09

**摘要** 目的:比较干燥前、后的艾纳香叶片中左旋龙脑的含量差异。方法:采用乙酸乙酯超声萃取新鲜和阴干后的艾纳香叶片,以水杨酸甲酯为内标物,利用气相色谱(GC)仪对叶片中的左旋龙脑进行含量测定。色谱柱为HP-5石英毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm,0.25 μm),采用程序升温(起始温度为50℃,保持2 min,先以5℃/min升温至100℃,然后以20℃/min升温至200℃,保持3 min),进样口温度为220℃,检测器温度为240℃,进样量为0.6 μl,不分流。结果:左旋龙脑的质量浓度在0.027 0~0.432 3 mg/ml范围内与对照品和内标物的峰面积积分比值呈良好的线性关系( $r=0.999\ 6$ );平均加样回收率为99.81%,RSD=1.47%( $n=9$ )。艾纳香叶片干燥前、后质量差异显著,阴干后的艾纳香叶片中左旋龙脑含量比新鲜叶片下降了33.64%,且24 h内下降最显著。结论:艾纳香产区应尽量在采摘24 h内进行新鲜叶片的提取加工,以减少左旋龙脑流失,保证药材质量。

**关键词** 艾纳香;干燥前后;左旋龙脑;气相色谱法

### Comparison of the Content of L-borneol in *Blumea balsamifera* before and after Drying

PANG Yu-xin<sup>1,2</sup>, HU Xiong-fei<sup>1,2</sup>, WANG Kai<sup>1,2</sup>, HU Xuan<sup>1,2</sup>, CHEN Zhen-xia<sup>1,2</sup>, WANG Dan<sup>1,2</sup> (1.Tropical Crops Genetic Resources Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences/Key Laboratory of Tropical Crops Germplasm Gene Resources Utilization and Germplasm Enhancement in Southern China, Ministry of Agriculture, Hainan Danzhou 571737, China; 2.Hainan Provincial Engineering Research Center for *Blumea Balsamifera*, Hainan Danzhou 571737, China)

**ABSTRACT** OBJECTIVE: To compare the content of L-borneol in *Blumea balsamifera* before and after drying. METHODS: The leaves of *B. balsamifera* were extracted with ethyl acetate by ultrasonic extraction before and after drying. Using methyl salicylate as internal standard, the content of L-borneol was determined by GC. The determination was performed on HP-5 quartz capillary (30 m×0.32 mm,0.25 μm) column. The initial temperature was 50℃ for 2 min, firstly programmed from 50℃ to 100℃ at 5℃/min, then programmed from 100℃ to 200℃ at 20℃/min for 3 min. The temperature of injector was set at 220℃. The temperature of the detector was 240℃ and the injection amount was 0.6 μl with splitless injection. RESULTS: The linear range of L-borneol was 0.027 0-0.432 3 mg/ml ( $r=0.999\ 6$ ) with an average recovery of 99.81% (RSD=1.47%,  $n=9$ ). There was significant difference in the quality of *B. balsamifera* before and after drying. The result indicated that the content of L-borneol in shade dried leaves decreased by 33.64% and decreased significantly within 24 h, compared with that of fresh leaves. CONCLUSIONS: *B. balsamifera* should be extracted and processed with fresh leaves in the producing area without drying. In order to ensure the quality of *B. balsamifera*, we should minimize the storage time during the processing so as to reduce the loss of L-borneol.

**KEYWORDS** *Blumea balsamifera*; Before and after drying; L-borneol; GC

艾纳香为菊科艾纳香属植物艾纳香 *Blumea balsamifera* (L.)DC.的新鲜或干燥地上部分,又称大风艾、冰片艾、娜龙(黎药名),主要分布于我国的海南、贵州、广西、广东、云南等地<sup>[1]</sup>。其性温,味辛、苦,常以叶和嫩枝入药,具有祛风除湿、杀菌止痒的功效。一般用于治疗风寒感冒、寒湿泻痢、风湿痹通、跌打伤

<sup>△</sup>基金项目:国家自然科学基金资助项目(No.81374065);农业部引进国际先进农业科学技术计划项目(No.2013-S9);中国热带农业科学院热带作物品种资源研究所基本科研业务费专项(No.1630032013006)

\*副研究员,博士。研究方向:南药良好农业规范化栽培、质量控制和资源开发与利用。电话:0898-23300268。E-mail: blumeachina@126.com

痛等<sup>[2]</sup>。艾纳香含大量挥发性成分,以左旋龙脑为主,其提取物艾片具有开窍醒神、清热止痛的功效,一般用于治疗热病神昏、痉厥、中风痰厥、气郁暴厥、中恶昏迷、目赤、口疮、咽喉肿痛等<sup>[3]</sup>,并被广泛应用于药品、日用品和化妆品等行业。目前,市场上销售的产品主要有咽立爽口含滴丸、金喉健喷雾剂、金骨莲胶囊、心胃止痛胶囊、艾纳香牙膏等<sup>[4]</sup>。在艾纳香的主产区,加工方法主要有两种:一种是直接采用新鲜的叶片进行提取加工;另一种是将艾纳香叶片阴干后进行提取。不同的加工方法会直接影响到艾纳香药材的质量和产业的发展。目前,关于艾纳香挥发性成分的研究主要集中在提取率测定、化学成分分析以及指纹图谱建立等方面<sup>[5-9]</sup>,而关于新鲜和干燥后的艾纳

香药材质量差异性如何、干燥后药材中的左旋龙脑含量是否会下降、下降的规律如何等相关研究均未见报道。本试验采用气相色谱(GC)法,以水杨酸甲酯为内标物,对艾纳香中的左旋龙脑含量进行测定,比较艾纳香药材干燥前、后的质量差异,以期为艾纳香药材及其产业发展中的质量控制提供依据。

## 1 材料

### 1.1 仪器

7890A型GC仪,包括氢火焰离子化检测器、G4513A型16位自动进样器(美国Agilent公司);CPA225D型十万分之一电子分析天平(德国Sartorius公司);KQ-500DB型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

### 1.2 药材

艾纳香药材于2013年11月采摘自农业部儋州热带药用植物资源种质圃,经中国热带农业科学院庞玉新副研究员鉴定为菊科植物艾纳香*B. balsamifera*(L.)DC。

### 1.3 试剂

左旋龙脑对照品(阿法埃莎化学有限公司,批号:10147015,纯度>98%);水杨酸甲酯(天津光复精细化工研究所,纯度>99.5%);乙酸乙酯(色谱纯,美国Fisher Scientific公司);其余试剂均为分析纯。

## 2 方法与结果

### 2.1 色谱条件与系统适用性试验

色谱柱:HP-5毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm,0.25 μm);程序升温(起始温度50℃,保持2 min后以5℃/min的速率升温至100℃,然后以20℃/min的速率升温至200℃,保持3 min);进样口温度:220℃;检测器温度:240℃;进样量:0.6 μl;不分流。在上述色谱条件下,理论板数以左旋龙脑计>50 000;分离度>1.5。色谱见图1。

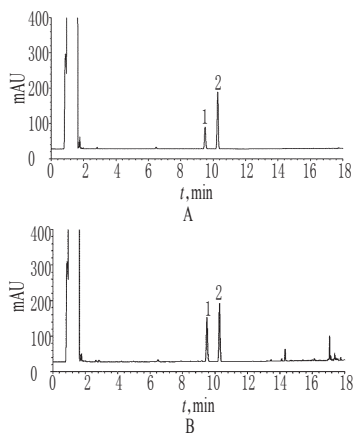


图1 气相色谱图

A.对照品;B.供试品;1.左旋龙脑;2.水杨酸甲酯(内标)

Fig 1 GC chromatograms

A.reference substance; B.test sample; 1.L-borneol; 2.methyl salicylate (internal standard)

### 2.2 溶液的制备

2.2.1 对照品溶液的制备 精密称取左旋龙脑对照品适量,加乙酸乙酯溶解,置100 ml量瓶中,定容,摇匀,即得质量浓度

为1.081 mg/ml的对照品溶液。

2.2.2 内标溶液的制备 精密称取水杨酸甲酯适量,加乙酸乙酯溶解,置100 ml量瓶中,定容,摇匀,即得质量浓度为1.018 mg/ml的内标溶液。

2.2.3 供试品溶液的制备 分别称取新鲜和阴干的艾纳香叶片各3.00 g,将其剪成直径为0.1 cm的小段,置50 ml具塞试管中,精密移取乙酸乙酯25 ml,称质量,超声处理(功率:500 W,频率:40 kHz)40 min,静置,再次精密称定,用乙酸乙酯补足缺失的质量,抽滤,摇匀后精密吸取2.0 ml,置10 ml量瓶中,加入内标溶液1.0 ml,加乙酸乙酯稀释至刻度,摇匀,即得。

### 2.3 线性关系考察

分别精密移取对照品溶液0.25、0.5、1.0、2.0、4.0 ml,置10 ml量瓶中,精密加入内标溶液1 ml,再加乙酸乙酯定容至刻度,摇匀,即得混合对照品溶液。精密吸取混合对照品溶液0.6 μl,按上述色谱条件进样测定。以对照品中左旋龙脑的质量浓度(x, mg/ml)为横坐标,对照品与内标物的峰面积积分比值(y)为纵坐标,绘制标准曲线,得回归方程: $y=15.975 0x-0.094 2$ ( $r=0.999 6$ )。结果表明,左旋龙脑的质量浓度在0.027 0~0.432 3 mg/ml范围内呈良好的线性关系。

### 2.4 精密度试验

精密吸取同一质量浓度的对照品溶液适量,按上述色谱条件连续进样6次,记录左旋龙脑与内标物峰面积的比值。结果,RSD=0.14%( $n=6$ ),表明仪器精密度良好。

### 2.5 稳定性试验

取同一供试品溶液适量,分别于0、1、2、4、8、12、24 h按上述色谱条件进样测定,记录左旋龙脑和内标物峰面积的比值。结果,RSD=1.56%( $n=7$ ),表明供试品溶液在24 h内基本稳定。

### 2.6 重复性试验

取同一批新鲜艾纳香药材适量,按“2.2.3”项下方法平行制备供试品溶液6份,再按上述色谱条件进样测定,计算左旋龙脑的含量。结果,样品中左旋龙脑的平均含量为5.39 mg/g, RSD=2.13%( $n=6$ ),表明本方法重复性良好。

### 2.7 加样回收率试验

精密称取已知含量的同一批艾纳香药材约1.50 g,共9份,按低、中、高质量浓度分别加入左旋龙脑对照品溶液(质量浓度:5.26 mg/ml)1、1.5、2 ml,每一质量浓度各3份,按照“2.2.3”项下方法制备供试品溶液,再按上述色谱条件进样测定,计算加样回收率,结果见表1。

### 2.8 折干率的测定

称取新鲜的艾纳香样品100.00 g,将其剪成直径0.1 cm的小段,置室温下自然阴干7 d至恒质量,称干质量,计算折干率。

### 2.9 样品含量测定及变化

分别在不同日期的同一时间采摘不同批次的艾纳香叶片,并在1 h内完成采摘,每批分为A、B两组,每组分100.00 g。A组艾纳香叶片在新鲜时直接测定,而B组置于室温下自然阴干7 d并计算折干率后测定,按“2.2.3”项下方法将两组样

品制备成供试品溶液,再按上述色谱条件进行测定,重复3次,计算两组样品中左旋龙脑的含量。结果,A组样品中左旋龙脑的含量与B组比较,差异有统计学意义( $P < 0.05$ ),详见表2。

表1 加样回收率试验结果( $n=9$ )

Tab 1 Results of recovery tests ( $n=9$ )

| 称样量,g | 样品含量,mg | 加入量,mg | 测得量,mg | 回收率,%  | $\bar{x}$ ,% | RSD,% |
|-------|---------|--------|--------|--------|--------------|-------|
| 1.50  | 5.23    | 5.26   | 10.55  | 101.14 |              |       |
| 1.50  | 5.36    | 5.26   | 10.65  | 100.57 |              |       |
| 1.50  | 5.48    | 5.26   | 10.61  | 97.53  |              |       |
| 1.50  | 5.32    | 7.89   | 13.35  | 101.77 |              |       |
| 1.50  | 5.36    | 7.89   | 13.12  | 98.35  | 99.81        | 1.47  |
| 1.50  | 5.19    | 7.89   | 13.12  | 100.51 |              |       |
| 1.50  | 5.42    | 10.52  | 15.88  | 99.43  |              |       |
| 1.50  | 5.05    | 10.52  | 15.64  | 100.67 |              |       |
| 1.50  | 5.45    | 10.52  | 15.79  | 98.29  |              |       |

表2 艾纳香中的左旋龙脑含量( $\bar{x} \pm s, n=3$ )

Tab 2 The content of L-borneol in *B. balsamifera* ( $\bar{x} \pm s, n=3$ )

| 批号      | 鲜质量,g  | 干质量,g | 折干率,% | 质量分数,%          |                 |
|---------|--------|-------|-------|-----------------|-----------------|
|         |        |       |       | A组              | B组              |
| 2013101 | 100.05 | 23.85 | 23.84 |                 |                 |
| 2013102 | 100.05 | 23.56 | 23.55 | $5.38 \pm 0.12$ | $3.57 \pm 0.15$ |
| 2013103 | 100.01 | 23.19 | 23.19 |                 |                 |

取同一批新鲜艾纳香样品,共11份,每份100.00 g,分别于1、8、16、24、48、72、96、120、144、168、192 h时依次测定艾纳香叶片中左旋龙脑的含量,重复3次,计算每份艾纳香叶片中左旋龙脑的总量,得到左旋龙脑含量随时间变化趋势图,详见图2。

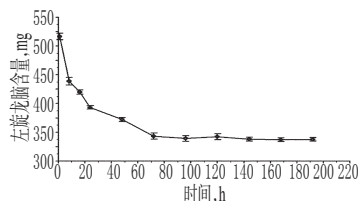


图2 左旋龙脑含量变化趋势( $n=3$ )

Fig 2 The change trend of L-borneol content ( $n=3$ )

### 3 讨论

本试验以水杨酸甲酯为内标物,采用有机试剂代替传统的水蒸气蒸馏法提取艾纳香药材中的左旋龙脑,并进行含量

测定,避免了水蒸气蒸馏法提取过程中部分左旋龙脑会结晶于蒸馏器具上而引起的误差。选取乙酸乙酯为提取溶剂提取率高,建立的GC法快速、简便、准确,适合大样本量分析,可作为艾纳香药材中挥发油成分的质量控制方法。

本试验对干燥前、后的艾纳香叶片进行了左旋龙脑的含量测定,结果发现,艾纳香药材经阴干后,左旋龙脑的含量损失较大,比未干燥的新鲜叶片下降了33.64%。同时,试验还对采摘后不同时间点的样品进行了左旋龙脑含量测定,结果发现,在叶片采摘后24 h内左旋龙脑的含量变化最大,随着阴干时间的延长,左旋龙脑含量呈下降趋势,在70 h之后虽然仍不断有损失,但变化趋于平稳。这提示在实际生产过程中,应尽量在艾纳香叶片采摘24 h内完成提取加工,避免因原料放置过久而造成有效成分流失,影响药材质量。

### 参考文献

- [1] 官玲亮,庞玉新,王丹,等.中国民族特色药材艾纳香研究进展[J].植物遗传资源学报,2012,13(4):695.
- [2] 袁媛,庞玉新,王文全,等.中国艾纳香属植物资源调查[J].热带生物学报,2011,2(1):78.
- [3] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:一部[S].2010年版.北京:中国医药科技出版社,2010:82.
- [4] 师琴丽,覃军章,王用平,等.贵州优势苗族药物艾纳香及其产品[J].中药材,2003,26(z1):87.
- [5] 周欣,杨小生.艾纳香挥发油化学成分的气相-质谱分析[J].测试学报,2001,76(1):128.
- [6] 方灿,陈琳.气相色谱法测定艾纳香油中左旋龙脑的含量[J].中国医院药学杂志,2006,26(9):1166.
- [7] Choodhury Jasim UC, Jaripa B. Chemical components in volatile oil from *Blumea balsamifera* (L.) DC[J]. *Bangladesh J Bo.*, 2009, 38(1):107.
- [8] 夏稷子,彭金咏,赵智,等.气相色谱法测定艾纳香中左旋龙脑的研究[J].中成药,2011,33(12):2188.
- [9] 刘进涛,靳风云,章誉,等.贵州罗甸艾纳香中左旋龙脑的含量测定[J].贵阳中医学院学报,2013,35(1):16.

(收稿日期:2014-05-05 修回日期:2014-07-02)

## 国家卫生计生委主任李斌会见世界卫生组织总干事、世界银行行长和联合国人口基金执行主任

本刊讯 2014年9月22日,在出席第69届联大关于国际人口与发展会议《行动纲领》特别会议期间,国家卫生计生委主任李斌会见了世界卫生组织总干事陈冯富珍、世界银行行长金墉,以及联合国人口基金执行主任巴巴图德·奥索提迈辛,分别就西非埃博拉疫情防控、医改联合研究,以及人口与发展领域的合作交换了意见。

李斌与陈冯富珍会谈时表示,中国政府高度重视西非埃博拉疫情防控。习近平主席、李克强总理多次作出重要指示,刘延东副总理主持专题会议进行部署,要求做好疫情防控准

备。国内建立了多部门参与的联防联控工作机制,开展疫情研发分析,制定了应急预案、管理方案和技术文件,采取了卫生专业人员培训、口岸卫生检疫、重点人员健康监测、诊断试剂和药物研发、健康宣传等措施。同时,积极支持非洲国家的疫情应对工作,向有关国家和国际组织提供了物资援助和现汇支持,派遣医疗专家组赴非开展检测和留观工作。中国愿在联合国、世界卫生组织协调下,为早日控制这场突发疫情作出积极贡献。