

用⁶⁰Co^γ-辐射交联涂载体毛细管柱分析樟树桉油和桉树桉油的化学成分*

李昌阳

方洪巨

(成都市药品检验所, 610061) (中国医学科学院药物研究所, 北京, 100050)

桉油为皮肤刺激药, 用于治疗神经痛, 是中华人民共和国药典一九八五版一部的法定药品(1)。桉油可分为桉树桉油和樟树桉油两大类, 前者为桃金娘科桉属植物, 后者为樟科樟属植物经水蒸汽蒸馏和减压分馏所得的挥发油, 主要成分为桉油精(cineole), 中国药典规定不得少于70% (g/g)。

我们用三种高效毛细管柱分析了这两类桉油的成分, 并用面积归一化法测定了各组分的百分含量。对含量较多的九个主要成分, 用GLC和GC-MS进行鉴定。

实验部分

(一) 样品 样品1: 樟树桉油(四川某化工厂), 样品2: 樟树桉油(宜宾某化工厂), 样品3: 樟树桉油(广州某化工厂), 样品4: 桉树桉油(广州某化工厂)。

(二) 仪器和分析条件 1. 气相色谱 仪器:

(1) SHIMADZU GC-7AG型气相色谱仪, C-E1B型数据处理机。(2) PERKIN-ELMER sigma 2B气相色谱仪, sigma 10B微处理机。

操作条件 色谱柱: (1)⁶⁰Co^γ-辐射交联SCOT柱 SE-52 φ0.26mm×22m(成都有机化学研究所), (2)弹性石英交联柱 SE-54 φ0.23mm×22m(石油化工科学研究院), (3)玻璃毛细管柱 WCOT SE-54 φ0.27mm×26m(北京化工厂)。柱温: (1) 2℃/min 4℃/min 70℃ → 100℃ → 200℃, (2) 70℃ 2℃/min 3℃/min → 120℃ → 200℃。载气: 高纯氮, 分流比为35.6:1。

2. GC-MS HEWLETT PACKARD 5890A型气相色谱仪, HP5970B型质量选择检测器(MSD), HP59970C质谱化学工作站, HP 7440八笔彩色绘图仪, HP2934A型打印机, HP7673 A型

自动进样器。

操作条件: 电离方式EI, 电离电压70eV, 离子源温度200℃, 倍增电压和发射电流 Autotune, 色谱柱: HP-5 (Crosslinked 5% ph Me Silicone) 25m×0.2mm 膜厚0.33μm, 柱温: 70℃ → 120℃ 3℃/min → 200℃。

结果与讨论

(一) 从樟科樟属和桃金娘科桉属植物所得的原挥发油组分很复杂, 不仅不同科属植物之间有明显差异, 即使是同属不同种, 或同种但产地、采用部位, 采收时间和加工方法不同时, 也常有差异。作为药用的桉油是经过两次减压分馏, 除去沸点较低和较高的组分, 使主成分桉油精的含量在70%以上, 因此虽然来源于不同科属的植物, 或不同地区的样品, 其主要成分仍然大致相同。樟树桉油(样品1)和桉树桉油(样品4)在HP-5交联柱上的总离子流色谱图见图1和图2。

(二) 按照实验部分的条件, 对两种来源的桉油进行分离比较, 结果表明⁶⁰Co^γ-辐射交联柱(柱1)最佳, 柱2次之, 柱3较差。除实验部分由生产厂家提供的四个样品外, 我们还同时比较了成都地区几个药厂所用的商品桉油, 组分也大致相同, 但各组分的相对含量有差别, 其中主成分桉油精的含量, 最低为76.787%, 最高为90.932%(样品3)。樟树桉油的桉油精含量一般比桉树桉油高, 前者的产量也较后者多。

(三) 桉油的组分虽不算复杂, 但由于各组分性质比较相近, 而相对含量差别又较大, 要寻找一个比较好的色谱条件也并不容易, 我们比较了上述

* 本文曾在全国第三届毛细管色谱报告会交流(1988 10月, 兰州)

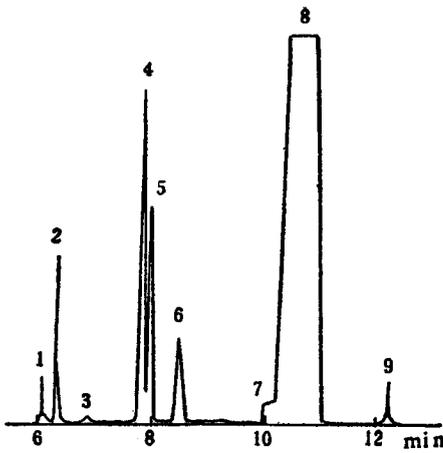


图1 樟树桉油色谱图
样品1,HP-5柱。

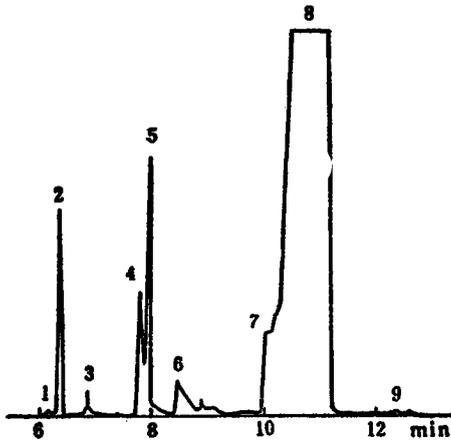


图2 桉树桉油色谱图
样品4,HP-5柱。

三种色谱柱, 以及不同线速度, 升温速率等条件后, 才得到较理想的分离效果。气相色谱条件移植到GC-MS 所得结果和柱1相似。

(四) 在上述给定条件下, 用标准品对照分离的挥发油组分, 同时用GC-MS 所得的质谱资料与标准质谱图进行核对(2-4), 共鉴定了 α -侧柏烯、 α -蒎烯、樟烯、香桉烯、 β -蒎烯、月桂烯、对-聚伞花素、桉油精、1,4-桉叶素等九个化合物。各组分的保留值和含量见表1。

(五) 桉油中主要成分桉油精的含量测定, 中国药典1963版采用蒸馏法, 1977版和1985版改为邻甲酚凝点法, 这两种方法均不特异, 建议1990版药

表1 桉油主要成分的保留值和含量

峰号	组分名称	保留时间 (min)	含量 %			
			样品1	样品2	样品3	样品4
1	α -侧柏烯 (α -thujene)	6.14	0.441	0.275	0.052	0.034
2	α -蒎烯(α -pinene)	6.33	2.192	1.875	0.122	2.454
3	樟烯(camphene)	6.90	0.091	0.141	0.122	0.386
4	香桉烯(sabinene)	7.91	11.452	14.151	4.125	2.089
5	β -蒎烯(β -pinene)	8.04	2.894	2.609	2.234	5.607
6	月桂烯(myrcene)	8.58	2.205	0.784	0.279	1.035
7	对-聚伞花素 (p-cymene)	10.15	0.544	0.370	1.155	2.250
8	桉油精(1,8-cineole)	10.90	78.610	77.752	90.932	85.703
9	1,4-桉叶素 (1,4-cineole)	12.42	0.671	0.953	0.722	0.037

典采用气相色谱法测定桉油精含量, 不仅快速、简易, 而且能更好地反映桉油的质量。

参 考 文 献

- (1) 中国人民共和国药典1985版一部, 239页。
- (2) Stenhagen, E. et al.: Registry of Mass Spectral Data. Vol 1-2. John Wiley and Sons, New York 1974.
- (3) Heller, S.R. et al.: EPA/NIH Mass Spectral Data Base. Vol 1-2. US Government Printing Office, Washinton 1978.
- (4) Jennings, W. et al.: Qualitative Analysis of Flavor and Fragrance Volatiles by Glass Capillary Gas Chromatography. Academic Press, Inc. New York. 1980.

Analysis of the Chemical Constituents of Eucalyptus Oils from Cinnamomum and Eucalyptus with Crosslinked SCOT Capillary Column Prepared by Cobalt-60 Gamma Radiation Li Changyang Chengdu Municipal Institute for Drugs Control, Chengdu Fang Hongju Institute of Material Medica, Chinese Academy of Medical Sciences

Chemical constituents of Eucalyptus oils from Cinnamomum and Eucalyptus were compared by capillary gas chromatography on cross-linked SCOT Capillary Column by Cobalt-60 Gamma Radiation. (SE-52 0.26mm \times 22m). Nine components were identified by GLC and GC-MS. These components were α -thujene, α -pinene, camphene, sabinene, β -pinene, myrcene, p-cymene, 1,8-cineole, 1,4-cineole. The content of each component identified was determined by area normalization method.