

## 王浆制品中10-HDA的薄层层析检出方法

上海中药一厂(上海200333) 郑露露 陈健\* 邱宇\*

关于蜂王浆中主要成分10-羟-反-2-癸烯酸(简称10-HDA)的薄层扫描测定方法已见报导<sup>[1,2]</sup>,一般均是对单王浆的原料或制剂的定量分析,未考虑所加辅料。王浆制品中干扰10-HDA测定的组分主要是一些作为防腐剂的有机酸和作为添加剂的蜂蜜以及王浆所含有其他有机酸类。

### 一、仪器与试剂

硅胶 GF<sub>254</sub> 山东烟台化工厂

10-HDA 对照品 中国药材公司监测站

紫外灯 上海科艺厂

正丁醇、乙醇、氨水、甲醇、正丙醇、石油醚(bp.60—90℃)醋酸乙酯、冰醋酸、苯、荧光素、溴水、四氯化碳、二氯甲烷:均分析纯

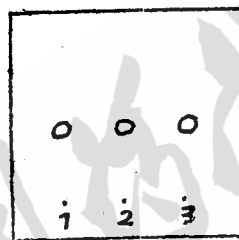
硅藻土545 Serva进口分装(平均孔径0.02~0.045 μm)上海化学试剂站分装

### 二、方法与结果

#### 1. 溶剂系统的选择

① 醇-氨水系统:采用硅胶 GF<sub>254</sub> 预制板(山东烟台),按文献方法,选用正丁醇-乙醇-氨水(7:3:2)系统展开,紫外灯下检出,10-HDA与苯甲酸、山梨酸为同一 R<sub>f</sub> 值(0.43), (图一)。试用甲醇-氨水(10:4)等系统:正丙醇-氨水(7:3),正丁醇-氨水(10:3)……均呈现该结果。

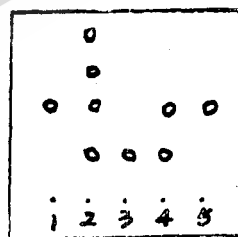
② 石油醚(bp.60~90℃):醋酸乙酯-冰醋酸(9:2:2),可使山梨酸、苯甲酸的斑



图一 硅胶 GF<sub>254</sub> 板(10×10)cm

展开系统—正丁醇-乙醇-氨水(7:3:2)。1. 苯甲酸; 2. 10-HDA; 3. 山梨酸

点与10-HDA分开,但发现炼蜜中的组分也出现与10-HDA相同 R<sub>f</sub> 值(0.26)的斑点, (图二),而生蜜则无此干扰。



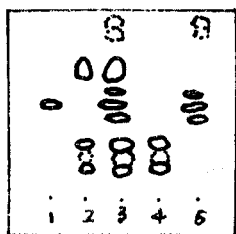
图二 硅胶 GF<sub>254</sub> 板(10×10)cm

展开系统—石油醚(bp.60—90℃):醋酸乙酯-冰醋酸(9:2:2)。

1. 苯甲酸; 2. 人参蜂王浆样品; 3. 10-HDA; 4. 人参蜂王浆阴性样品(无王浆); 5. 山梨酸。

③ 选用苯-冰醋酸(22:3)溶剂系统,在硅胶 GF<sub>254</sub> 预制板上展开,可得一组与其他组分均无干扰的层析图谱(图三)。10-HDA的 R<sub>f</sub> 值约0.5。

\* 黑龙江商学院89届毕业生

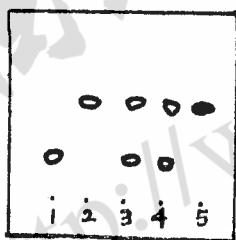


图三 硅胶 GF<sub>254</sub> 板(10×10)cm

展开系统: 苯-冰醋酸(22:3) 1. 10-HDA; 2. 人参蜂王浆阴性样品(无王浆); 3. 人参蜂王浆样品; 4. 炼蜜; 5. 王浆(紫外灯下)

### 2. 显色

为了进一步确证与对照品 R<sub>f</sub> 值相同或相近位置的斑点是否系 10-HDA, 考虑到 10-HDA 中的不饱和双键的加成作用以及荧光素与溴化合物生成曙红的反应, 我们采用展层后喷雾 5% 荧光素/乙醇, 继以 5% 溴/四氯化碳蒸气熏 5—10 分钟, 显色, 则 10-HDA 斑点可出现玫瑰红色(日光下)(图四), 而紫外灯下则可呈现亮土黄色荧光(图五)。10-HDA 的 R<sub>f</sub> 值约 0.57。与其他斑点有明显区别。

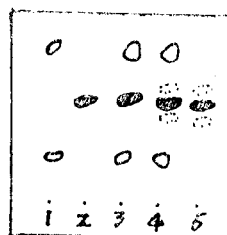


图四 硅胶 GF<sub>254</sub> 板(10×10)cm

展开系统苯-冰醋酸(22:3)显色; 5% 荧光素/乙醇后, 5% 溴/四氯化碳蒸气熏。1. 人参蜂王浆阴性样品(无王浆); 2. 10-HDA; 3. 10-HDA + 样品; 4. 人参蜂王浆样品; 5. 王浆。

### 3. 样品处理方法

① 萃取—取王浆口服液样品 5 ml, 用水



图五 硅胶 GF<sub>254</sub> 板(10×10)cm。

展开系统, 显色, 样品编号同图四; 紫外灯下观察 (254 + 365 nm)。

稀释至 10 ml, 调 pH 至 2~3, 置分液漏斗, 用水饱和的二氯甲烷萃取, 减压回收溶剂, 甲醇定容。

② 柱层析—取王浆口服液样品 10 ml, 浓缩至 5 ml, 调 pH 至 2~3, 与 4 g 精制硅藻土拌匀, 装柱, 用水饱和的二氯甲烷洗脱, 至尽, 减压回收溶剂, 甲醇定容 1 ml。

③ 索氏提取—取 2 ml 王浆口服液样品, 酸化至 pH 2~3, 加入 3 g 精制硅藻土拌匀, 置入索氏提取器, 用水饱和的二氯甲烷提取约 3 小时, 挥除溶剂, 甲醇定容。

以上三种处理方法, 薄层层析结果相同。

### 三、讨论

选用以上样品处理方法, 在 GF<sub>254</sub> 硅胶板上点样, 用苯-冰醋酸(22:3)系统展开后, 即可进行扫描。如采用双波长扫描仪, 反射法锯齿扫描, λ<sub>s</sub>208 nm, λ<sub>R</sub>350 nm, 线性校正 C<sub>H</sub>=1, 线性参数 SX=3。实验证实, 在 0—50 μg 范围内, 10-HDA 的浓度与薄层扫描积分值有线性关系。

### 参 考 文 献

- [1] 张惠迪等, 药物分析杂志, 1987; (7), 538
- [2] 吉宁等, 中成药研究, 1987; (6), 28