

吉龙草挥发性成分的GC-MS分析^Δ

芦燕玲^{1,2*}, 黄静¹, 徐世涛¹, 高则睿¹, 施红林¹, 李忠^{1#} (1. 云南烟草科学研究院, 昆明 650106; 2. 云南民族大学云南省化学实验教学示范中心/国家民委——教育部共建民族药资源化学重点实验室, 昆明 650500)

中图分类号 R284.1; R917 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2013)15-1403-04

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2013.15.21

摘要 目的: 分析吉龙草的挥发性成分。方法: 分别建立了同时蒸馏萃取和顶空加热直接进样的气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术对吉龙草的挥发性成分进行分析, 并探讨了蒸馏温度和料液比对吉龙草得油率的影响。结果: 从吉龙草中共分离鉴定了121个挥发性成分, 主要成分为柠檬醛、乙酸等; 在蒸馏萃取时间为5 h、料液比为1:30(m/V)的条件下, 其得油率为2.40%, 优于其他条件组合。结论: 采用水蒸气蒸馏GC-MS联用技术(文献报道)、同时蒸馏萃取GC-MS联用技术、顶空加热GC-MS联用技术3种方法检出的挥发性成分在类别与含量方面都具有各自的侧重点。同时蒸馏萃取法提供的吉龙草挥发物信息比水蒸气蒸馏法、顶空加热法提供的信息更丰富。建议若以GC-MS指纹图谱表征吉龙草的挥发性成分, 应结合3种方法采集的信息。

关键词 吉龙草; 挥发性成分; 同时蒸馏萃取法; 顶空加热法; 气相色谱-质谱联用技术

GC-MS Analysis of Volatile Compounds of *Elsholtzia communis*

LU Yan-ling^{1,2}, HUANG Jing¹, XU Shi-tao¹, GAO Ze-rui¹, SHI Hong-lin¹, LI Zhong¹ (1. Yunnan Academy of Tobacco Science, Kunming 650106, China; 2. Key Laboratory of Ethnic Medicine Resource Chemistry, State Ethnic Affairs Commission & Ministry of Education, Provincial Exemplary Center for Chemistry Teaching, Yunnan University of Nationalities, Kunming 650500, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To analyze volatile compounds of *Elsholtzia communis*. METHODS: Simultaneous distillation and extraction (SDE)-GC-MS and Head-space injection(HS)-GC-MS technology were set up to analyze volatile compounds in *E. communis*, and the influence of steaming temperature and solid-liquid ratio on the essential oil yield of *E. communis* were discussed. RESULTS: 121 volatile compounds were isolated and identified from *E. communis*, and the main components were citral, acetic acid, etc. Besides, the yield of essential oil was 2.40% on the condition that steaming time was 5 hours, solid-liquid ratio was 1:30(m/V), which better than others. CONCLUSION: The information about volatile compounds in *E. communis* obtained by SD from literature reports, SDE, HS have different focus. SDE is more plentiful than obtained by SD or HS analysis. We can get a better representation system for GC-MS fingerprints of volatile compounds in *E. communis* when combine these methods together.

KEY WORDS *Elsholtzia communis*; Volatile compounds; Simultaneous distillation extraction; Head-space injection; GC-MS

吉龙草也称暹罗香菜、吉笼草, 为香薷属稀有种, 具有明显而又清甜的柠檬香, 主要生长于我国云南南部, 鲜见野生, 局部地区有种植, 多为庭院栽培^[1-3]。据《新华本草纲要》记载, 吉龙草有清热、解毒、解表之功能, 主要用于治疗感冒、头痛、发热、消化不良等^[4]。除了观赏与药用价值之外, 当地居民还将吉龙草当作蔬菜或佐料食用^[5-6]。朱甘培等^[7]采用水蒸气蒸馏-气相色谱-质谱(SD-GC-MS)联用技术对吉龙草挥发性成分进行了研究, 共分离鉴定了以柠檬醛为主的14个挥发性化学成分。本试验建立了同时蒸馏萃取(SDE)-GC-MS联用技术与顶空加热(HS)-GC-MS联用技术对吉龙草的挥发性成分进行研究, 并对同时蒸馏萃取条件进行了优化, 共分离鉴定了121个挥发性成分, 为吉龙草提供了更为详尽的表征数据, 从而可为合理地开发利用这种香料植物提供依据。

^Δ 基金项目: “云南特色天然烟用香原料开发及其应用”项目资助(No.2009FL01)

* 硕士研究生。研究方向: 天然产物化学。E-mail: yanling0603@126.com

通信作者: 高级工程师, 硕士。研究方向: 仪器分析及烟草香精香料。电话: 0871-8323208。E-mail: ycslizhong@163.com

1 材料

1.1 仪器

GC/Tof高分辨GC-MS联用仪(美国Waters公司); R-210旋转蒸发仪(瑞士Buchi公司); ZDHW220 V电热套(北京中兴伟业仪器有限公司); 同时蒸馏萃取装置为笔者组装。

1.2 试剂

所用有机试剂均为色谱纯, 水为纯净水。

1.3 药材

吉龙草(*Elsholtzia communis*)样品于2009年7月采于云南西双版纳, 花期, 无叶, 全株, 经云南省热带作物科学研究所刘昌芬研究员鉴定为真品, 标本凭证存放于该研究所。

2 方法

2.1 试验条件

2.1.1 GC条件 色谱柱: Elite-5MS毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm); 程序升温: 起始柱温为50℃, 保持5 min后, 以4℃/min升至270℃, 保持0 min; 进样口温度: 250℃; 载气: 高纯度氦气(He); 流速: 1.5 ml/min; 进样量: 1.0 μl; 分流比: 20:1。
2.1.2 顶空进样条件 样品瓶加热温度: 100℃; 样品环温度: 120℃; 传输线温度: 150℃。

2.1.3 MS条件 接口温度:220 ℃;离子源温度:200 ℃;电离方式:电轰击电离(EI);电子能量:70 eV;质量扫描范围(m/z):40~300 amu。精油进样时,溶剂延迟3.0 min;顶空进样时,溶剂延迟1.7 min。

2.2 SDE法

2.2.1 料液比对精油得率的影响 称取吉龙草粉末25.00 g,共4份,分别加入250、500、750、1 000 ml(对应的料液比分别为1:10、1:20、1:30、1:40, m/V)蒸馏水与20 ml二氯甲烷同时蒸馏萃取3 h,冷却,加入适量无水硫酸钠,静置24 h,旋蒸回收二氯甲烷,得具有特殊芳香气味的黄色油状物,称量,计算吉龙草精油得率,并按照上述GC条件与MS条件进样分析。

2.2.2 蒸馏萃取时间对精油得率的影响 称取吉龙草粉末25.00 g,共4份,加入750 ml蒸馏水与20 ml二氯甲烷分别蒸馏萃取3、4、5、6 h,冷却,加入适量无水硫酸钠,静置24 h,旋蒸回收二氯甲烷,得具有特殊芳香气味的黄色油状物,称量,计算吉龙草精油得率。

2.3 HS法

称取吉龙草粉末10.0 g,置于10 ml顶空进样瓶中,按上述顶空进样条件进行加热后,直接吸取2 000.0 μl 样品蒸汽,照上述GC条件与MS条件进样分析。

3 结果与分析

3.1 成分鉴定

在上述试验条件下进样分析后,笔者对样品数据进行了采集与处理。2种方法所得吉龙草挥发性成分的总离子流色谱图分别见图1、图2。结合NIST2008、WILEY谱图库及相关文献,分别确定了SDE、HS法所采集的吉龙草挥发性成分的化学信息;另外,按照峰面积归一化法对各个化合物进行了初步定量,并计算了各化合物的相对质量分数,详见表1。

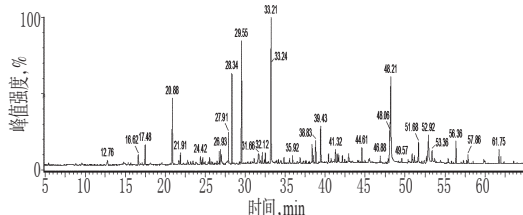


图1 SDE法分析吉龙草挥发性成分的总离子流色谱图

Fig 1 TIC of volatile components in *E. communis* obtained by SDE

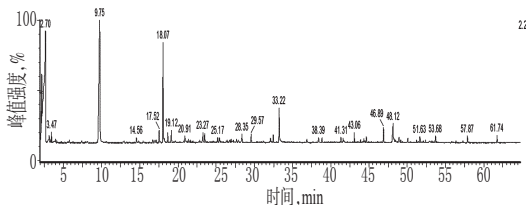


图2 HS法分析吉龙草挥发性成分的总离子流色谱图

Fig 2 TIC of volatile components in *E. communis* obtained by HS

3.2 蒸馏萃取时间和料液比对吉龙草精油得率的影响

蒸馏萃取时间和料液比对吉龙草精油得率的影响分别见图3、图4。由图3可知,随着蒸馏萃取时间的延长,吉龙草精油得率逐渐增高;当蒸馏萃取时间超过5 h时,精油得率开始下降。可能是因为蒸馏萃取时间延长后,精油中部分成分在高温条件下因挥发而损失,热敏性物质也因降解而损失等。由图4可知,随着料液比的不断减小,吉龙草精油得率先上升

表1 吉龙草的挥发性化学成分

Tab 1 Volatile components of *E. communis*

编号	保留时间,min	化学成分	分子式	相对质量分数,%	
				SDE法	HS法
1	2.70	乙酸	C ₂ H ₄ O ₂	-	37.25
2	3.13	丙酸	C ₃ H ₆ O ₂	-	0.99
3	5.41	顺-2-甲基环戊醇	C ₆ H ₁₂ O	0.09	-
4	7.42	3-甲基-2-戊酮	C ₆ H ₁₂ O	-	0.26
5	8.84	Δ -3-昔烯	C ₁₀ H ₁₆	0.18	-
6	9.58	2-糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	0.23	-
7	9.75	3-糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	-	21.46
8	12.76	2- β -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	0.57	-
9	14.56	2,5-二甲基-1,4-己二烯	C ₈ H ₁₄	-	0.48
10	14.80	2-戊基呋喃	C ₈ H ₁₄ O	0.57	-
11	15.44	[1S-(1 α ,3 α ,6 α)]-3,7,7-三甲基二环[4.1.0]庚-4-烯-3-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	-	0.28
12	15.70	2-甲基-6-庚烯-1-醇	C ₈ H ₁₆ O	0.13	-
13	16.20	D-柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	0.06	-
14	16.62	6-甲基-5-庚烯-2-酮	C ₈ H ₁₄ O	0.70	-
15	16.92	乙氧基苯	C ₈ H ₁₀ O	0.15	-
16	17.13	1,8-桉树脑	C ₁₀ H ₁₈ O	0.18	-
17	17.45	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	1.76	1.09
18	18.07	5-甲基-2-糠醛	C ₆ H ₈ O ₂	-	9.76
19	18.13	5-甲基-3-己炔-2-醇	C ₇ H ₁₂ O	0.33	-
20	18.66	2-呋喃甲醇乙酯	C ₇ H ₁₀ O ₃	-	0.65
21	19.12	1-甲基-2-环氧己基-3-烯甲酸甲酯	C ₈ H ₁₂ O ₃	-	0.90
22	20.88	5,5-二甲基-2-丙基-1,3-环庚二烯	C ₁₀ H ₁₆	4.80	-
23	20.91	(2-甲基-环己基-2-亚丙烯基)-乙醛	C ₈ H ₁₂ O	-	0.95
24	21.70	庚烯	C ₈ H ₁₄	0.53	-
25	21.91	苯乙醛	C ₈ H ₈ O	0.69	-
26	22.28	(1 α ,2 α ,5 α)-2-甲基-5-(1-甲基)-二环[3.1.0]己烷-2-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.13	-
27	22.80	1-甲基乙基苯	C ₈ H ₁₂	0.68	-
28	22.91	2-吡咯基甲酮	C ₆ H ₇ ON	0.18	-
29	23.18	2-乙酰基-5-甲基呋喃	C ₈ H ₁₀ O ₂	0.16	0.91
30	23.47	3-亚甲基-6-庚烯-2-酮	C ₈ H ₁₄ O	0.31	0.65
31	24.41	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	0.66	-
32	24.56	3-甲基-5-(1,4,4-三甲基环己基-2-烯基)-戊基-1-醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.15	-
33	24.70	反-P-薄荷-2,8-二烯醇	C ₁₀ H ₁₆ O	0.73	-
34	24.98	橙花醇	C ₁₀ H ₁₈ O	1.29	-
35	25.17	3-乙基-4-甲基-2,5-呋喃二酮	C ₇ H ₈ O ₃	-	0.27
36	25.39	L-香芹醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.19	0.49
37	25.54	[1S-(1 α ,2 β ,5 α)]-4,6,6-三甲基二环[3.1.1]庚-3-烯-2-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.42	-
38	25.91	α -松油烯乙酯	C ₇ H ₁₀ O ₂	0.15	-
39	26.14	脱氢芳樟醇	C ₁₀ H ₁₆ O	0.08	-
40	26.27	牻牛儿醇	C ₁₀ H ₁₈ O	1.19	-
41	26.49	顺-P-薄荷-2,8-二烯醇	C ₁₀ H ₁₆ O	0.26	0.28
42	26.77	乙酸橙花酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.82	0.20
43	26.93	反-茴香脑	C ₁₀ H ₁₈ O	1.65	0.25
44	27.91	罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	2.81	0.13
45	28.34	Z-柠檬醛	C ₁₀ H ₁₆ O	6.64	0.76
46	29.27	α -环香叶醇乙酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.16	-
47	29.42	1,4,4-三甲基环己-2-烯甲酸	C ₈ H ₁₄ O ₂	0.17	-
48	29.55	E-柠檬醛	C ₁₀ H ₁₆ O	8.12	0.58
49	30.33	橙花酸	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	0.28	-
50	31.14	2-甲基萘	C ₁₁ H ₁₀	0.52	-
51	31.66	香叶酸	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	1.22	-
52	31.93	1-甲基萘	C ₁₁ H ₁₀	0.09	-
53	32.12	6-甲基- γ -紫罗酮	C ₁₁ H ₁₆ O	0.55	0.37
54	32.42	乙酸熏衣草酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.17	0.47

续表 1

Continued tab 1

编号	保留时间, min	化学成分	分子式	相对质量分数, %	
				SDE法	HS法
55	32.50	反-石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	0.83	-
56	32.70	1H-吡啶	C ₅ H ₅ N	0.10	-
57	32.91	2,2,6,7-四甲基二环[4.3.0]壬基-4,7,9(1)-三烯	C ₁₃ H ₁₈	0.29	-
58	33.21	丁香香酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	9.09	2.87
59	33.85	4-羟基-6-甲基-2(1H)-吡啶酮	C ₆ H ₇ O ₂ N	0.13	-
60	33.94	α -蛇麻烯	C ₁₅ H ₂₄	0.27	-
61	34.18	3-甲基-6-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-酮	C ₁₀ H ₁₆ O	0.19	-
62	34.46	(2,2-二氯-3,3-二甲氧环丙基)-甲醇	C ₄ H ₁₀ OCl ₂	0.35	-
63	34.84	Z-6,10-二甲基-5,9-十一二烯-2-酮	C ₁₃ H ₂₂ O	0.33	-
64	35.12	异戊基苯酸酯	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	0.06	-
65	35.22	E,E-金合欢烯	C ₁₅ H ₂₄	0.07	-
66	35.55	4-甲基-1-(1-甲基乙基)-二环[3.1.0]己基-3-烯-2-酮	C ₁₀ H ₁₆ O	0.37	-
67	35.92	正二十三烷	C ₂₃ H ₄₆	0.42	-
68	36.20	1,4-二甲基臭樟脑	C ₁₂ H ₁₂	0.04	-
69	36.55	2,5-双(1,1-二甲基乙基)-苯酚	C ₁₄ H ₂₀ O	0.16	-
70	36.88	2,6,10,14-四甲基十九烷	C ₂₃ H ₄₆	0.62	0.33
71	37.28	E,E,E-3,7,11,15-四甲基十六烷基-1,3,6,10,14-五烯	C ₂₀ H ₃₂	0.18	-
72	37.49	橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₀ O	0.14	-
73	37.64	1,1,3,3-四苯基-2-丙醇	C ₂₇ H ₃₀ O	0.14	-
74	37.92	2-乙基-2-甲基十三醇	C ₁₆ H ₃₄ O	0.07	-
75	38.00	1,2-苯二甲酸二甲酯	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	0.25	-
76	38.40	姥鲛烷	C ₁₉ H ₃₈	2.08	0.55
77	38.54	1,2-二甲氧基-4-(1-丙基)-苯	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	0.37	-
78	38.83	十九烷	C ₁₉ H ₄₀	1.46	0.34
79	39.43	外-1,12-二甲基四环[8.3.0.0.0]十三烷基-11-烯	C ₁₅ H ₂₂	2.28	-
80	40.44	5-异香松醇	C ₁₅ H ₂₀ O	0.65	-
81	40.76	5,6,7,7a-四氢-4,4,7a-三甲基-2(4H)-苯并呋喃酮	C ₁₇ H ₁₆ O ₂	0.32	-
82	41.15	4,5-脱氢异长叶烯	C ₁₅ H ₂₂	0.20	-
83	41.32	3-甲基十四烷	C ₁₅ H ₃₂	1.15	0.42
84	41.60	二十烷	C ₂₀ H ₄₂	0.37	0.41
85	41.71	十四碳醛	C ₁₄ H ₂₈ O	0.40	-
86	42.15	6-异丙烯基-4,8a-二甲基-1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢臭樟脑	C ₁₅ H ₂₀ O	0.48	-
87	42.44	甲基二氢茉莉酮酸	C ₁₃ H ₂₂ O ₃	0.16	-
88	42.69	甲基茉莉酮酸	C ₁₃ H ₂₀ O ₃	0.04	-
89	42.95	十四烷酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0.75	-
90	43.06	十氢-4,4,8,9,10-五甲基臭樟脑	C ₁₅ H ₂₈	-	0.60
91	44.05	5 α ,8 α ,9 β ,14 β -胆甾烷-3,11-二酮	C ₂₇ H ₄₆ O ₂	0.15	-
92	44.23	二十三烷	C ₂₃ H ₄₆	0.22	-
93	44.61	6,10,14-三甲基-2-十五酮	C ₁₈ H ₃₆ O	0.88	0.35
94	45.47	Z,Z-9,12-十八碳二烯酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	0.24	-
95	45.55	十五酸	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0.32	-
96	46.88	十六酸甲酯	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0.79	0.96
97	47.89	二苯基乙炔	C ₁₄ H ₁₀	0.28	-
98	48.06	2-甲氧基氧芴	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	2.62	-
99	48.21	正十六酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	6.46	2.90
100	48.90	联苯甲酰	C ₁₄ H ₁₀ O ₂	-	0.40
101	49.16	三十二烷	C ₃₂ H ₆₆	0.20	0.10
102	49.57	二丁基酞酸酯	C ₁₆ H ₂₄ O ₄	1.04	-
103	50.05	2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙酮	C ₁₆ H ₁₆ O ₃	-	0.29
104	51.19	新植二烯	C ₂₀ H ₃₈	0.39	0.17
105	51.68	2,6-双(1,1-二甲基乙基)臭樟脑	C ₁₈ H ₂₆	1.62	0.57
106	52.10	乙基亚油酸酯	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	0.99	0.12
107	52.41	1,2,3,4,4a,9,10,10a-八氢-1,1,4a-三甲基-7-(1-甲基乙基)-菲	C ₂₀ H ₃₀	0.23	0.19

续表 1

Continued tab 1

编号	保留时间, min	化学成分	分子式	相对质量分数, %	
				SDE法	HS法
108	52.68	E-9-十八烯酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0.53	-
109	52.92	Z,Z-9,12-十八二烯酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	3.22	-
110	53.69	14- β -H-孕烯	C ₂₁ H ₃₈	0.26	0.40
111	54.43	12-甲氧基-19-norpodocarpa-4,8,11,13-四烯-7-酮	C ₁₇ H ₂₆ O ₂	0.27	-
112	55.81	8-甲基十七烷	C ₁₈ H ₃₈	0.12	-
113	56.02	1,3,8-三异丙基-6-甲基-2,7-吡啶	C ₁₈ H ₂₈ N ₂	0.06	-
114	56.36	1,4-二甲氧基萘	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	1.45	0.12
115	57.28	7-甲氧基-3,6,9-三甲基-2,3-二氢萘[1,8-BC]吡喃-3-醇	C ₁₆ H ₁₆ O ₃	0.22	0.18
116	57.86	三十烷	C ₃₀ H ₆₂	0.66	0.47
117	58.50	辛酸十八酯	C ₂₆ H ₅₂ O ₂	0.17	-
118	61.75	三十六烷	C ₃₆ H ₇₄	0.81	0.49
119	61.98	Z-9-二十三烯	C ₂₃ H ₄₆	0.44	-
120	62.38	二正辛基酞酸酯	C ₂₄ H ₄₈ O ₄	0.16	-
121	63.60	五十四烷	C ₅₄ H ₁₁₀	0.22	-

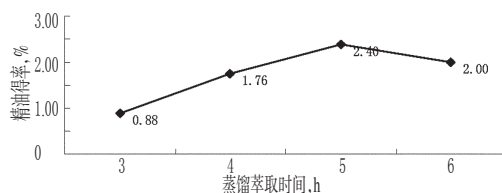


图3 蒸馏萃取时间对吉龙草精油得率的影响

Fig 3 Influence of steaming time on yield of essential oil

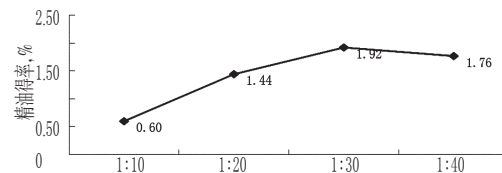


图4 料液比对吉龙草精油得率的影响

Fig 4 Influence of solid-liquid ratio on yield of essential oil

后下降。可能是因为当料液比较大时,蒸馏水的量较少,产生的水蒸气的量相对也较少,从而带出的精油量就少;当料液比减小到吉龙草最适出油量后,若料液比继续减小,蒸馏水的量继续增加,水蒸气的量也增加,精油在水中的溶解度也随之增加,溶解度大于出油量,使其精油得率反而降低。

3.3 不同提取方法对吉龙草挥发性成分的影响

通过GC-MS分析,从吉龙草中共分离鉴定了121个挥发性成分,其中SDE法鉴定了107个,HS法鉴定了45个。采取面积归一化法初步定量,SDE法已分离鉴定的化合物峰面积达总面积的90.53%,HS法达92.69%。由文献^[7]可知,采用SD法分离鉴定的主要挥发性成分为柠檬醛,相对质量分数为69.83%;其次是牻牛儿醇(5.27%)与橙花醇(3.78%)。由本试验结果可知,采用SDE法分离鉴定的主要挥发性成分也为柠檬醛,相对质量分数为14.76%,其次是丁香香酚(9.09%)与E-柠檬醛(8.12%);采用HS法分离鉴定的挥发性成分与SD法、SDE法有较大区别,其主要成分为乙酸(37.25%),其次是3-糠醛(21.46%)与5-甲基-2-糠醛(9.76%),其他成分在种类与质量分数上也存在着较大差异。这可能是由于3种方法试验过程中所用的温度高低及采集时间长短不同而造成的。

4 讨论

试验结果表明,吉龙草精油香气风格与其植株不同,植株有一股清新的柠檬香,而精油香气偏腻,且药香较突出。另

改良 RP-HPLC 法同时测定牡丹皮药材中芍药苷和丹皮酚的含量

邓开英^{1*}, 朱必越², 朱照静^{3#}(1.重庆市食品药品检验所, 重庆 401121; 2.四川大学华西药学院 2011 级药学 6 班, 成都 610041; 3.重庆医药高等专科学校, 重庆 400030)

中图分类号 R284.1; R927.2 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2013)15-1406-03
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2013.15.22

摘要 目的: 通过改良同时测定牡丹皮药材中芍药苷和丹皮酚含量的方法, 为控制牡丹皮药材的质量提供更有效的手段。方法: 色谱柱为 Agilent ZORBAX Eclipse XDB C₁₈ (250 mm×4.6 mm, 5 μm), 流动相为甲醇-水(梯度洗脱), 流速为 1.0 ml/min, 双波长检测(芍药苷为 230 nm, 丹皮酚为 274 nm)。结果: 芍药苷、丹皮酚的进样量分别在 0.060 33~1.206 6、0.200 4~4.008 0 μg 范围内与各自峰面积积分值呈良好线性关系(r 均为 0.999 9); 精密度、重复性、稳定性试验的 RSD 均 < 2%; 平均加样回收率分别为 99.49%、98.66%, RSD 分别为 2.0%、1.8% (n 均为 6)。结论: 改良方法去除了磷酸对色谱柱的腐蚀, 方法简便、快速, 结果准确, 可为牡丹皮及其相关制剂中芍药苷和丹皮酚的定量分析提供参考。

关键词 牡丹皮; 芍药苷; 丹皮酚; 反相高效液相色谱法; 改良; 含量测定

Simultaneous Determination of Paeoniflorin and Paeonol in *Paeonia suffruticosa* by Modified RP-HPLC

DENG Kai-ying¹, ZHU Bi-yue², ZHU Zhao-jing³ (1. Chongqing Institute for Food and Drug Control, Chongqing 401121, China; 2. West China School of Pharmacy, Sichuan University, Chengdu 610041, China; 3. Chongqing Medical and Pharmaceutical College, Chongqing 400030, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To provide more effective means for the quality control of *Paeonia suffruticosa* by improving the method for simultaneous determination of paeoniflorin and paeonol in *P. suffruticosa*. METHODS: Agilent ZORBAX Eclipse XDB C₁₈ (250 mm×4.6 mm, 5 μm) column was used with mobile phase consisted of methanol-water (gradient elution) at the flow rate of 1.0 ml/min. The detection wavelength was 230 nm for paeoniflorin and 274 nm for paeonol. RESULTS: The linear range of paeoniflorin was 0.060 33-1.206 6 μg and that of paeonol was 0.200 4-4.008 0 μg ($r=0.999 9$). RSDs of precision test, reproducibility test and stability test were all lower than 2%. The average recoveries were 99.49% and 98.66% with RSDs of 2.0% and 1.8% respectively ($n=6$). CONCLUSION: The modified method removes phosphate corrosion for chromatographic column. The method is simple, rapid and accurate, and can be used for the qualitative analysis of paeoniflorin and paeonol in *P. suffruticosa* and its preparations.

KEY WORDS *Paeonia suffruticosa*; Paeoniflorin; Paeonol; RP-HPLC; Modified; Content determination

外, 从 SDE 法提取的精油中分离鉴定的化合物种类比朱甘培等^[1]用 SD 法提取的精油中分离鉴定的化合物要丰富得多, 但 SDE 法中未检测到香薷酮。采用 SDE 法提取精油, 提取效率比经典的 SD 法高, 且挥发性成分中头香成分损失较少。HS 检测法中, 分子量较大、不易挥发、质量分数低的成分较难检测到, 沸点较大的成分又因加热温度受限制而未完全析出。

采用 SDE-GC-MS 法提取吉龙草精油时, 蒸馏时间为 5 h、料液比为 1:30 (m/V) 的条件下得到较高的得油率 (2.40%)。SD、SDE、HS 3 种处理方法都存在一定的局限性, SDE 法检测的主要是中等极性成分, HS 法主要检测的是质量分数较大、极性较小的成分, 而 SD 法中头香与热敏性物质损失又较大。相对而言, 采用 SDE-GC-MS、HS-GC-MS 法分析吉龙草的挥发性成分具有试验步骤少、分析时间短、试剂用量少等优点。总体来讲, SD、SDE、HS 3 种方法检出的挥发性成分在类别与质量分数方面都具有各自的侧重点, 也具有一定的互补性。笔者建议, 若以 GC-MS 指纹图谱表征吉龙草的挥发性成分, 应结合

3 种方法采集的信息。另外, 吉龙草运用于香精香料领域应充分考虑香味体系的复杂性与多变性, 从而根据实验目的寻找合理的前处理方法。

参考文献

- [1] 吴征镒, 周铨, 陈介, 等. 中国植物志: 62 卷[M]. 北京: 科学出版社, 1977: 327.
- [2] 程必强, 喻学俭, 林琼. 富含柠檬醛植物——吉龙草的引种[J]. 香精香料化妆品, 1986(1): 24.
- [3] 程必强, 喻学俭. 吉龙草的引种[J]. 云南植物研究, 1987, 9(2): 203.
- [4] 江苏省植物研究所. 新华本草纲要[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1988: 432-436.
- [5] 杨敏杰, 张丽琴, 李锡香, 等. 云南野生食用香料植物资源[J]. 中国蔬菜, 2005(4): 32.
- [6] Chau CF, Wu SH. The development of regulations of Chinese herbal medicines for both medicinal and food uses[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2006, 17(6): 313.
- [7] 朱甘培, 赵仁. 吉龙草挥发油化学成分的研究[J]. 中成药, 1990, 12(11): 33.

(收稿日期: 2012-04-17 修回日期: 2012-07-26)

* 主任药师, 硕士。研究方向: 药品质量标准。电话: 023-86072400。E-mail: dengkaiying6811@sina.com

通信作者: 教授, 博士。研究方向: 新药开发与药物制剂。电话: 023-86262834。E-mail: zhaojing6271@126.com