

气相色谱-质谱联用法分析 3 种方法提取的三七挥发性成分

谢林伯¹,戴卫国¹,孙 毅¹,程 刚¹,胡容峰^{1,2,3},王 斌^{1,2}

(1. 安徽中医药大学科研实验中心,安徽 合肥 230038;2. 安徽中医药大学新安医学教育部重点实验室,安徽 合肥 230038;3. 安徽省中药研究与开发重点实验室,安徽 合肥 230038)

[摘要]目的 运用气相色谱-质谱联用法对不同方法提取的三七挥发性成分进行比较分析。方法 分别采用回流提取法、超声提取法、静态顶空法提取三七挥发油,运用气相色谱-质谱联用技术,运用 NIST11.0 质谱数据库和峰面积归一化法对已分离的化合物进行鉴定并计算各成分的相对含量。结果 从回流提取、超声提取、静态顶空法提取的三七挥发油中分别鉴定出 60、50、24 个挥发性成分。在静态顶空法中相对质量分数最高的是香桉烯,占挥发性成分的 24.97%;在回流提取法和超声提取法中相对质量分数最高的都是聚炔类物质环氧十三烷-4,11-二炔,分别占挥发性成分的 9.97%和 14.75%。首次从三七挥发性成分中鉴定出 3 个聚炔类化合物和 2 个甾体类化合物。结论 三七中挥发性成分主要为烷烃类、烯烃类、醛类、酸类、酯类、萜类、聚炔类、甾体类和杂环类物质。3 种方法的补充利用可较全面地提取出三七中的挥发性物质。

[关键词]三七;挥发性成分;气相色谱-质谱联用法

[中图分类号]R284 **[DOI]**10.3969/j.issn.2095-7246.2016.02.026

三七原植物为人参三七 *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen, 属名贵中药材而受到外界重视。其功效为滋补强壮、止血化瘀、消肿止痛^[1]。现

基金项目:国家科技支撑计划项目(2012BAI26B03);国家自然科学基金项目(81274100)

作者简介:谢林伯(1994-),男,在读本科生

通信作者:王斌, wangbin-5654@163.com

代药理学研究表明,三七的挥发油为其重要的有效成分,具有神经保护、抗氧化等作用^[2]。三七挥发油的提取主要采用水蒸气蒸馏法^[3]、溶剂提取法^[4]等。然而,静态顶空进样^[5]也是中药挥发性成分提取时常用的方法,但该法还未用于三七挥发性成分的鉴定。本实验首次将回流提取法、超声提取法以及静态顶空进样 3 种方法所提取的三七挥发油进行比较

[9] Granado-Serrano AB, Angeles Martín M, Goya L, et al. Time-course regulation of survival pathways by epicatechin on Hep G₂ cells[J]. J Nutr Biochem, 2009, 20(2): 115-124.

[10] 王钢力,于健东,田金改,等. 儿茶药材化学成分分析:反相高效液相色谱法测定儿茶中儿茶素和表儿茶素的含量[J]. 药物分析杂志, 1999, 19(2): 88-90.

(收稿日期:2015-11-19;编辑:曹健)

Optimization of Extraction Process for Epicatechin in Catechu

SUN Li¹, ZHOU Juan², XU Zi-ao², LI Xiao-xiang²

(1. School of Pharmacy, Anhui University of Chinese Medicine, Anhui Hefei 230012, China; 2. Hefei Microbiological Engineering Co., Ltd., Anhui Hefei 230071, China)

[Abstract] **Objective** To optimize the extraction process for epicatechin, which is an effective component of *Acacia catechu* (L.) Wild. **Methods** With methanol as mobile phase A and 0.04 mol/L citric acid solution-N, N-dimethylformamide (V/V=45:8) as mobile phase B, isocratic elution was performed on the phenomenex C₁₈ column (4.6 mm×250 mm, 5 μm) at a volume ratio of 15:85, a column temperature of 35 °C, a flow rate of 1.0 mL/min, a detection wavelength of 280 nm, and a sample volume of 20 μL. Dry extract yield and the extraction rate of epicatechin were selected as the assessment indices to determine the optimized process (extraction solvent, extraction temperature, times of extraction, and extraction duration) by an orthogonal test. **Results** In the optimized process, catechu was mixed with methyl tertiary butyl ether (10 times), and reflux extraction was performed at 70 °C twice (1 h each time). **Conclusion** The optimized process is stable and feasible and can be used as the extraction process for epicatechin in *Acacia catechu* (L.) Wild.

[Key words] *Acacia catechu* (L.) Wild.; Epicatechin; Extraction process; Optimization

分析,为三七的进一步开发利用提供借鉴。

1 仪器和试剂

SCION 456-GC-MS 联用仪:美国 Bruker 公司,配置美国 Bruker 公司的 CP-8400 自动进样器和 SHS-40 顶空自动进样器,质谱检索数据库 NIST 11. L;HS10260D 型超声清洗器:天津奥特赛恩斯仪器有限公司;BP211D 型十万分之一电子天平:德国赛多利斯公司。

三七药材购于安徽省亳州市药材市场,产地云南,由安徽中医药大学第一附属医院孟楣主任药师鉴定为五加科植物三七 *Panax notoginseng*(Burk.) F. H. Chen 的干燥根,样本存放于安徽中医药大学科研实验中心。正己烷、乙酸乙酯为分析纯,甲醇为色谱纯。

2 方法和结果

2.1 提取方法

2.1.1 回流提取 称取三七药材 20.0 g,经粉碎机粉碎后过 180 目筛。取粉碎后的三七药材 2.0 g 于 100 mL 两口圆底烧瓶中,加入正己烷 50 mL,精密称定总质量,加热回流 1.0 h,停止加热并冷却至室温,称定质量,用正己烷补足减失的质量,摇匀,进样前过 0.45 μ m 有机滤膜。

2.1.2 超声提取 称取上述粉碎后的三七药材粉末 2.0 g 于 100 mL 具塞锥形瓶中,加入正己烷 50 mL,精密称定总质量,超声提取 1.0 h,冷却至室温,再称定质量,用正己烷补足减失的质量,摇匀,过 0.45 μ m 有机滤膜,取续滤液 1.0 μ L 进样分析。

2.1.3 静态顶空提取 取 20 mL 顶空进样瓶 1 支,将上述粉碎后的 2.0 g 三七药材粉末放入瓶中,用铝箔密封后置于顶空进样器上。样品瓶加热温度为 90 $^{\circ}$ C,加热时间为 20 min,样品瓶在加热过程中选择摇晃的方式;定量环温度为 115 $^{\circ}$ C,定量环容积为 0.25 mL;传输线温度为 130 $^{\circ}$ C。

2.2 色谱及质谱条件

2.2.1 气相色谱条件

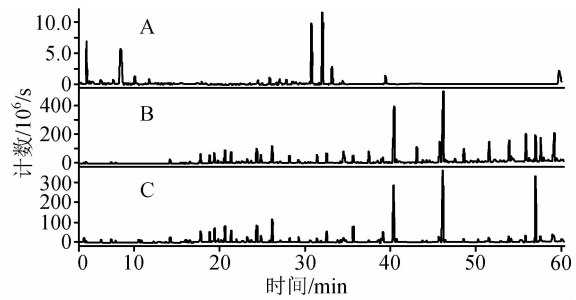
气相色谱仪和顶空进样器

载气分别为高纯氦和高纯氮气,纯度均大于 99.999%(南京上元工业气体厂);采用 BR-17 型石英毛细管色谱柱(0.25 μ m $\times$ 250 μ m $\times$ 30 m)进行分析,柱流量 1.0 mL/min,采用不分流进样,进样量 1.0 μ L。气相色谱仪的进样口温度为 260 $^{\circ}$ C;为避免溶剂对灯丝寿命的影响,将溶剂延时时间设为 4.0 min。柱温箱程序升温条件:初始温度为 40 $^{\circ}$ C,以 20 $^{\circ}$ C/min 的速度升温至 100 $^{\circ}$ C 并保持 3 min,在 49.0 min 时升温至 220 $^{\circ}$ C 并保持 3 min,最后升温至 280 $^{\circ}$ C,分析时长共计 61.0 min。

2.2.2 质谱条件 采用 EI 离子源并将电子轰击的能量设为 70 eV;离子源温度、传输线温度和四级杆温度分别为 230 $^{\circ}$ C、280 $^{\circ}$ C 和 40 $^{\circ}$ C。实验采用全扫模式并辅助 NIST 11. L 进行匹配分析, m/z 为 50~800。

2.3 气相色谱-质谱检测结果

2.3.1 药材三七中挥发性成分的总离子流图 在“2.2”项气相色谱-质谱联用条件下,对 3 种不同提取方法所得的三七挥发性成分进行分离,各方法的气相色谱图见图 1。



注:A.静态顶空提取;B.回流提取;C.超声提取。

图1 不同提取方法所得挥发性成分总离子流图

2.3.2 三七挥发性成分分析 参照文献及 NIST 11. L 质谱检索标准库,笔者从分离出的 139 个色谱峰中共鉴定出了 81 个色谱峰。其中,3 个聚炔类化合物和 2 个甾体类化合物均为首次从三七药材中鉴定出。采用面积归一化法测定各成分相对含量,成分鉴定及相对含量结果见表 1。

表1 三七中 81 种挥发性成分气相色谱-质谱分析结果

峰号	保留时间/ min	化合物名称	分子式	m/z	相对含量/%		
					回流	超声	静态顶空
1	4.107	反-2-辛烯 3-Octene	C_8H_{16}	112	/	/	0.27
2	4.125	十一烷 Undecane	$C_{11}H_{24}$	156	1.46	1.61	/
3	4.416	正己醛 Hexanal	$C_6H_{12}O$	100	/	/	8.54
4	4.549	(3E)-3-丙-2-烯亚基环丁烯 3-(2-Propenyli-dene)-1-cyclobutene	C_7H_8	92	/	0.53	/
5	4.902	β -蒎烯 β -Pinene	$C_{10}H_{16}$	136	0.56	/	1.87
6	4.941	1-戊醇 1-Pentanol	$C_5H_{12}O$	88	/	/	1.16
7	5.452	联环氧乙烷 Bioxirane	$C_4H_6O_2$	86	0.21	/	/

续表 1

峰号	保留时间/ min	化合物名称	分子式	m/z	相对含量/%		
					回流	超声	静态顶空
8	5.982	壬醛 Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	142	1.07	0.08	/
9	6.153	α-蒎烯 α-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	/	/	1.06
10	6.541	对二甲苯 Pxylene	C ₈ H ₁₀	106	0.11	/	/
11	6.711	3-甲基十二烷 3-Methyl-dodecane	C ₁₃ H ₂₈	184	0.61	1.09	/
12	7.322	1-壬烯-3-醇 1-Nonen-3-ol	C ₉ H ₁₈ O	142	0.87	0.86	/
13	7.593	庚醛 Heptanal	C ₇ H ₁₄ O	114	/	/	1.14
14	7.629	乙苯 Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	106	0.24	0.31	/
15	7.845	2-壬烯醛 2-Nonenal	C ₉ H ₁₆ O	140	0.31	2.33	/
16	8.22	环辛四烯 Cyclooctatetraene	C ₈ H ₈	104	0.63	0.51	/
17	8.457	香桉烯 Sabinene	C ₁₀ H ₁₆	136	/	/	24.97
18	8.795	糠醛 Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	96	4.47	/	/
19	9.135	泛酰内酯 Pantolactone	C ₆ H ₁₀ O ₃	130	/	0.73	/
20	10.095	2-戊基呋喃 2-Pentylfuran	C ₉ H ₁₄ O	138	/	/	5.49
21	10.826	壬烷 Nonane	C ₉ H ₂₀	128	0.27	0.24	/
22	11.311	1-甲基-6-(1-亚甲基乙基)双环 ^[3.1.0] 环己烷 1-Methyl-6-(1-methylethylidene) bicycle ^[3.1.0] hexane	C ₁₀ H ₁₆	136	0.85	2.13	/
23	11.776	辛醛 Octanal	C ₈ H ₁₆ O	128	/	0.53	1.61
24	12.304	2,6,10-三甲基十二烷 Famesane	C ₁₅ H ₃₂	212	0.98	2.22	1.11
25	12.431	4-环戊烯-1,3-二酮 4-Cyclopentene-1,3-dione	C ₅ H ₄ O ₂	96	1.10	/	/
26	14.115	2-羟基-环戊-2-烯-1-酮 2-Hydroxycyclopent-2-en-1-one	C ₅ H ₆ O ₂	98	0.18	/	/
27	14.230	十四碳烷 Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	198	0.57	0.92	/
28	15.736	6-甲基十八烷 6-Methyloctadecane	C ₁₉ H ₄₀	268	0.07	0.16	/
29	16.242	2,6,10,14-四甲基十七烷 2,6,10,14-Tetramethylheptadecane	C ₂₁ H ₄₄	296	0.08	0.81	/
30	16.423	5-甲基糠醛 2-Methyl-5-formylfuran	C ₆ H ₆ O ₂	110	2.14	/	/
31	16.521	甘菊环 Azulene	C ₁₅ H ₂₄	204	1.27	/	/
32	16.543	香橙烯 Aromandendrene	C ₁₅ H ₂₄	204	1.13	2.35	2.23
33	17.399	丁烯羟酸内酯 Butenolide	C ₄ H ₄ O ₂	84	0.13	/	/
34	17.792	衣康酸酐 Itaconic anhydride	C ₅ H ₄ O ₃	112	0.26	/	/
35	18.870	2,6-二甲基十一烷 2,6-Dimethylundecane	C ₁₃ H ₂₈	184	2.04	2.23	/
36	19.678	4-甲基十六烷 4-Methylhexadecane	C ₁₇ H ₃₆	240	0.66	0.14	/
37	19.833	2,6-二甲基十七烷 2,6-Dimethylheptadecane	C ₁₉ H ₄₀	268	0.73	0.48	/
38	20.941	正十三醇 n-Tridecanol	C ₁₃ H ₂₈ O	200	0.57	1.29	/
39	21.123	2-环己基十二烷 2-Cyclohexyl-dodecane	C ₁₈ H ₃₆	252	0.25	0.84	/
40	21.367	十六烷 Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	226	1.97	1.69	/
41	23.733	2-甲基十九烷 2-Methylnonadecane	C ₂₀ H ₄₂	282	1.18	0.34	/
42	23.847	甲酸烯丙酯 Allyl formate	C ₄ H ₆ O ₂	86	2.11	/	/
43	25.906	可巴烯 Copaene	C ₁₅ H ₂₄	204	/	/	2.42
44*	26.168	10,12-十八二炔酸 10,12-Octadecadiynoic acid	C ₁₈ H ₂₈ O ₂	276	1.51	3.19	/
45	26.626	α-波旁烯 α-Bourbonene	C ₁₅ H ₂₄	204	/	/	1.29
46	27.048	β-葑澄茄油烯 β-Cubebene	C ₁₅ H ₂₄	204	/	0.32	1.12
47	27.25	2,4-二异丙烯基-1-甲基-1-乙烯基环己烷 2,4-Diisopropenyl-1-methyl-1-vinylcyclohexane	C ₁₅ H ₂₄	204	/	/	1.27
48	27.644	α-古芸烯 α-Gurjunene	C ₁₅ H ₂₄	204	/	1.11	2.14
49	27.84	1,3-二异丙基苯 1,3-Diisopropylbenzene	C ₁₂ H ₁₈	162	/	/	1.81

续表 1

峰号	保留时间/ min	化合物名称	分子式	m/z	相对含量/%		
					回流	超声	静态顶空
50	28.543	β-衣兰烯 β-Ylangene	C ₁₅ H ₂₄	204	4.14	2.21	1.48
51	30.030	烯丙基丙酸 Allyl propionate	C ₆ H ₁₀ O ₂	114	1.25	/	/
52	30.575	蛇麻烯 Humulene	C ₁₅ H ₂₄	204	/	/	8.66
53	31.668	γ-衣兰油烯 γ-Muurolene	C ₁₅ H ₂₄	204	/	/	0.48
54	31.859	金合欢醇 Famesol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.92	1.20	/
55	32.045	大良香叶烯 D-Gemacrene	C ₁₅ H ₂₄	204	/	/	15.84
56	33.18	榄香烯 γ-Elementene	C ₁₅ H ₂₄	204	2.19	1.26	7.14
57	34.456	δ-杜松烯 δ-Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	204	/	0.65	0.57
58	34.525	十九烷 Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	268	0.31	/	/
59	34.654	棕榈酸 Palmitic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	1.20	1.00	/
60	35.521	4-甲基-1-十一碳烯 4-Methyl-1-undecene	C ₁₂ H ₂₄	168	/	0.45	/
61	38.535	油酸甲酯 Methyl oleate	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296	1.15	1.19	/
62	38.876	5-羟甲基糠醛 5-Hydroxymethylfurfural	C ₆ H ₆ O ₃	126	1.30	1.58	/
63	38.978	(11E,14E)-11,14-二十碳二烯酸甲酯 Methy(11E,14E)-11,14-icosadienoate	C ₂₁ H ₃₈ O ₂	322	1.31	2.51	/
64	39.453	斯巴醇 Spathulenol	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.47	0.67	2.78
65	40.405	人参炔醇 Panaxynol	C ₁₇ H ₂₄ O	244	9.41	12.22	/
66	40.705	甲基反亚油酸甲酯 Methyl linoleaidate	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294	0.33	0.48	/
67	43.114	正二十一烷 Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	296	0.55	/	/
68	45.291	油酰胺 Oleamide	C ₁₈ H ₃₅ NO	281	0.69	2.43	/
69	45.365	十六酸甲酯 Methy hexadecanoate	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	1.80	1.42	/
70*	45.683	2,5-十八烷二炔酸甲酯 Methyl 2,5-octa- decadiynoate	C ₁₉ H ₃₀ O ₂	290	0.74	1.79	/
71*	46.127	环氧十三烷-4,11-二炔 Oxacyclotetradeca- 4,11-diyne	C ₁₃ H ₁₈ O	190	9.97	14.75	/
72	46.466	内醚糖 Levoglucosan	C ₆ H ₁₀ O ₅	162	0.25	/	/
73*	48.111	2-亚甲基-3-羟基二氢胆固 2-Methylenechol- estan-3-ol	C ₂₈ H ₄₈ O	400	0.71	1.46	/
74	49.183	(7E,11E)-7,11-十六二烯醇 (7E,11E)-7, 11-Hexadecadien-1-ol	C ₁₆ H ₃₀ O	238	0.22	/	/
75	51.283	亚油酸 Linoleic acid	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	2.30	1.24	/
76	53.314	5,7-十六二炔酸甲酯 Methyl 5,7-hexadec- adiynoate	C ₁₇ H ₂₆ O ₂	262	1.58	0.74	/
77	53.921	二十烷 Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	282	0.58	/	/
78	55.742	单棕榈酸甘油 Glycerol 1-palmitate	C ₁₉ H ₃₈ O ₄	330	0.14	0.11	/
79	55.887	二十七烷 Heptacosane	C ₂₇ H ₅₆	380	0.21	0.35	/
80	57.014	角鲨烯 Squalene	C ₃₀ H ₅₀	410	3.36	7.68	/
81*	58.123	雄甾烯二醇 Androstenediol	C ₁₉ H ₃₀ O ₂	290	0.18	0.91	/

注：* 为首次从三七挥发性成分中鉴定出的化合物。

从静态顶空法提取的三七挥发性成分中共鉴定出 24 种化合物,占静态顶空法提取的挥发性成分的 96.45%。其中有 6 种成分的相对含量超过 5%,从高到低依次为香桉烯(24.97%),大良香叶烯(15.84%),蛇麻烯(8.66%),正己醛(8.54%),γ-榄香烯(7.14%)和 2-戊基呋喃(5.49%)。从回流提取法提取的三七挥发性成分中共鉴定出 60 种化合物,占总成分的 77.85%。其中环氧十三烷-4,11-二炔(9.97%),人参炔醇(9.41%),糠醛(4.47%),角鲨烯(3.36%),亚油酸(2.30%),γ-榄香烯(2.19%),2-甲基糠醛(2.14%),甲酸烯丙酯(2.11%),2,6-二甲基十六烷(2.04%),十六酸甲酯(1.8%),10,12-十八二炔酸(1.51%)含量较高。从超声提取法提取的三七挥发性成分中共鉴定出 50 种化合物,其中有 4 种成分的相对含量超过 3%,从高到低依次为环氧十三烷-4,11-二炔(14.75%),人参炔醇(12.22%),角鲨烯

(7.68%)和10,12-十八二炔酸(3.19%)。这50种化合物占总成分的87.34%。

回流提取法和超声提取法提取的挥发油在成分上差别较小,但相对含量差别较大。相比较而言,静态顶空法提取的挥发油与二者的差异性较大。在静态顶空法中相对质量分数最高的是香桉烯,占挥发性成分的24.97%,而此成分在回流提取法和超声提取中几乎未见,是否因为香桉烯在后两者提取法中与三七其他成分间发生了化学反应,从而造成如此大的差异,还需进一步研究。而在回流提取法和超声提取法中,相对质量分数最高的都是聚炔类物质环氧十三烷-4,11-二炔,分别占各自总挥发性成分的9.97%和14.75%。此外,静态顶空法提取的挥发性成分沸点较低,出峰时间主要在40 min以内,且化合物分子量不超过220;而回流提取法和超声提取法提取的挥发性成分沸点相对较高,一些不易挥发的聚炔类物质和分子量超过400的甾体类化合物也可被鉴定出。聚炔类和甾体类化合物不易挥发且沸点较高。笔者认为,采用静态顶空法时,由于样品瓶的加热温度一般小于100℃,不能将聚炔类和甾体类化合物从三七中“赶出”,故在静态顶空法中未能鉴定出聚炔类和甾体类化合物。而采用回流提取法和超声提取法时,聚炔类和甾体类化合物在有机溶剂正己烷中可被溶解,并在气相色谱进样口的高温下被“气化”后随载气进入色谱柱,从而实现分离鉴定。

此外,在回流提取法和超声提取法提取的挥发油中均发现了3个新的聚炔类化合物:2,5-十八烷二炔酸甲酯、10,12-十八二炔酸和环氧十三烷-4,11-二炔。以及2个新甾体类化合物:2-亚甲基-3-羟基二氢胆固醇和雄甾烯二醇。

3 结论

三七中挥发性成分主要为烷烃类、烯烃类、醛类、酸类、酯类、萜类、聚炔类、甾体类和杂环类物质。

主要成分中萜类物质香桉烯广泛用于医药、香精香料和日化用品中^[6];聚炔类物质人参炔醇具有抗癌、降压和神经保护等作用^[7];甾体类物质雄甾烯二醇具有显著促进肌肉增长、加速恢复等作用^[8]。

笔者首次对不同提取方法所得三七挥发性成分进行分离鉴定,其中聚炔类物质环氧十三烷-4,11-二炔,2,5-十八烷二炔酸甲酯和10,12-十八二炔酸以及甾体类物质2-亚甲基-3-羟基二氢胆固醇和雄甾烯二醇为首次从三七药材中鉴定出。3种方法的补充利用可较全面地反映出三七中的挥发性物质,为三七的进一步开发利用提供借鉴。

参考文献:

[1] 高增平,陆蕴如,王宝华.三七药材指纹图谱研究[J].中国实验方剂学杂志,2003,9(1):11-12.

[2] 鲁歧,李向高.三七挥发油成分的研究[J].药学通报,1987,22(9):528-530.

[3] 焦爱军,马洁,罗燕妹,等.不同产地姜三七挥发性化学成分的气相色谱-质谱分析[J].时珍国医国药,2014,25(2):472-474.

[4] 徐世涛,阴耕云,刘劲云,等.海南三七的挥发性成分研究[J].云南大学学报(自然科学版),2012,34(6):701-704.

[5] 贾淑云,王斌.HS-GC-MS法测定绩独活中挥发性成分[J].安徽医药,2014,18(8):1429-1433.

[6] Zhao Y,Zhang RX,Wang H,et al. Mechanism of atmospheric ozonolysis of sabinene: A DFT study[J]. J Mol Struc: Theochem,2010,942(1):32-37.

[7] Qu Chen,Li Bin,Lai Yimu,et al. Identifying panaxynol, a natural activator of nuclear factor erythroid-2 related factor 2(Nrf2) from American ginseng as a suppressor of inflamed macrophage-induced cardiomyocyte hypertrophy [J]. J Ethnopharmacol,2015,168(3):326-336.

[8] 刘琳,肖炳坤,杨建云,等.气相色谱法测定雄烯二醇中的残留溶剂[J].现代科学仪器,2011,2(2):78-80.

(收稿日期:2015-10-29;编辑:曹健)

Analysis of Volatile Components in Panax notoginseng Extracted with Three Extraction Methods by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

XIE Lin-bo¹, DAI Wei-guo¹, SUN Yi¹, CHENG Gang¹, HU Rong-feng^{1,2,3}, WANG Bin^{1,2}

(1. Experimental Research Center, Anhui University of Chinese Medicine, Anhui Hefei 230038, China; 2. Key Laboratory of Xin'an Medicine, Ministry of Education, Anhui Hefei 230038, China; 3. Anhui Province Key Laboratory of R&D of Chinese Medicine, Anhui Hefei 230038, China)

[Abstract] **Objective** To comparatively analyze the volatile components in Panax notoginseng extracted with different methods by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Methods** The volatile components in Panax notoginseng were extracted by reflux extraction, ultrasonic extraction, and static headspace extraction. The volatile components were identified by GC-MS and NIST mass spectral database (11.0), and the relative

山茱萸配方颗粒的质量研究

郑峙云¹,张茂婷¹,蒋晓静¹,陈培胜²,王举涛¹,桂双英^{1,3,4}

(1. 安徽中医药大学药学院,安徽 合肥 230012;2. 安徽济人药业有限公司,安徽 亳州 236000;3. 安徽省中医药科学院药物制剂研究所,安徽 合肥 230012;4. 大别山区农林特色产业协同创新中心,安徽 合肥 230012)

[摘要]目的 建立山茱萸配方颗粒的质量控制方法。方法 采用薄层色谱法对山茱萸配方颗粒中马钱苷进行定性鉴别,采用高效液相色谱法测定山茱萸配方颗粒中马钱苷含量。结果 薄层色谱法能定性检出马钱苷,斑点清晰、分离度好;马钱苷质量浓度在5~80 $\mu\text{g/mL}$ 范围内与峰面积呈良好的线性关系($r=0.999\ 9$),平均加样回收率为102.12%,RSD为2.46%($n=6$)。结论 所建立的方法可行,可用于山茱萸配方颗粒的质量控制。

[关键词]山茱萸;配方颗粒;马钱苷;薄层色谱法;高效液相色谱法

[中图分类号]R283 **[DOI]**10.3969/j.issn.2095-7246.2016.02.027

山茱萸为山茱萸科植物山茱萸(*Cornus officinalis* Sieb. et Zucc.)的干燥成熟果肉^[1],是40种用量较大的重点中药材之一。现代研究表明,山茱萸主要含有环烯醚萜、鞣质、黄酮、有机酸及其酯类、糖类、氨基酸和挥发性成分等,具有降血糖、延缓衰老、抗心律失常等药理作用^[2]。

中药配方颗粒是以中药饮片为原料,采用现代技术提取、浓缩、干燥、制粒而成的中药免煎颗粒^[3]。与传统中药汤剂相比较,具有质量稳定、疗效可靠、便于生产、服用方便等优点^[4]。笔者分别采用薄层色谱法、高效液相色谱法对山茱萸配方颗粒进行定性鉴别和含量测定研究,以期有效控制山茱萸配方颗粒的质量。

1 材料

1.1 仪器 JJ200B型分析天平:美国双杰兄弟江苏

常熟有限公司;DZF-6050型真空干燥箱:上海博迅实业有限公司;岛津LC-20A高效液相色谱仪(包括SPD-M20A紫外检测器、LC-20AB泵、LC-solution色谱工作站):日本岛津;KQ2200超声波清洗器:江苏省昆山市超声仪器有限公司;托盘天平:浙江省慈溪市华徐衡器实业有限公司;YP1002电子天平:上海佑科仪器仪表有限公司;SHB-3循环水式多用真空泵:河南省郑州长城科工贸有限公司;HH-S2系列恒温水浴锅:江苏省金坛市环宇科学仪器厂;WFH-203三用紫外分析仪:上海精科实业有限公司。

1.2 试药 马钱苷对照品:成都瑞芬思生物科技有限公司,纯度99.9%,批号M-010-110311;熊果酸对照品:成都曼斯特生物科技有限公司,纯度99.9%,批号MUST-13020602;硅胶G薄层板:青岛海洋化工厂分厂,规格100 mm×100 mm;点样毛细管:上海长城科学仪器商店;10批山茱萸配方颗粒:安徽济人药业有限公司,批号1310081~1310090。

基金项目:安徽省科技攻关项目(15011d04005)

作者简介:郑峙云(1970-),女,实验师

通信作者:桂双英,guishy0520@126.com

content of these compounds was determined by peak area normalization. **Results** Sixty, fifty, and twenty-four constituents were identified from the volatile compounds extracted through reflux extraction, ultrasonic extraction, and static headspace extraction, respectively. Among all the volatile components extracted by static headspace extraction, sabinene was the most predominant component, accounting for 24.97% of the total. Among all the volatile components extracted by reflux extraction and ultrasonic extraction, oxacyclotetradeca-4,11-diyne was the most predominant component, accounting for 9.97% and 14.75%, respectively, of the total. Three polyacetylenes and two steroids were identified from the volatile components of Panax notoginseng for the first time. **Conclusion** The main components of volatile components include alkanes, olefins, aldehydes, acids, esters, terpenes, polyacetylenes, steroids, and heterocyclic compounds. The volatile components in Panax notoginseng can be extracted fully by taking advantage of three different methods.

[Key words] Panax notoginseng; Volatile component; Gas chromatography-mass spectrometry