

气相色谱保留指数谱用于白芷鉴别的研究

北京市药品检验所(100035) 田立杰* 田南卉 方颖 张伟 凌大奎

摘要 根据规范化的色谱条件测定了4个主产地的23个白芷挥发油成分的气相色谱保留指数GCRI,并从中选择8个代表性成分的GCRI值组成白芷的气相色谱保留指数谱(GCRI_s)。实验测得的GCRI值重现性好。23个样品GCRI测定值,其相对标准偏差RSD(%)平均低于0.13。研究表明,GCRI_s可用于中药白芷的鉴别和质量评价,同时也进一步证明,气相色谱保留指数谱对于中药混乱品种的澄清、指导加工炮制和质量评价均具有可供实用的前景。利用GC/MS对白芷主要挥发性成分作出了鉴别。

关键词 气相色谱保留指数谱 中药鉴定 白芷

中药化学成分复杂,而且即使是同一品种的药材由于产地不同或采收季节的不同往往会造成化学成分的差异,这给中药材的鉴别和质量优劣的评价造成相当大的困难。传统的鉴别方法或物理性状试验常为经验所局限。不少学者曾借助现代分析技术试图解决中药的鉴别问题。目前,气相色谱法(GC)已广泛应用于植物挥发油的分析,GC法对被分离组分的定性鉴别,大多采用标准品对照、参考文献值或制备后再作光谱分析,但挥发性成分的对照品不易获得,文献值不仅分散,而且由于各实验室的色谱条件不规范而难以对比,色谱制备后的光谱分析更难作为常规分析手段。为此,洪筱坤等提出植物挥发油的气相色谱相对保留值的指纹分析(GC-FPS)^[1]。但GC-FPS仍存在较多的局限性,首先是仍未解决实验数据的标准化问题,而且相对保留值的重现性也较差,当待测成分与参考标准物的保留时间相差较远时尤为严重。常丽萍等曾尝试利用气相色谱保留指数(GCRI)对挥发性成分进行定性鉴别^[2]。

根据测定条件不同,保留指数分为两类:定温保留指数和线性程序升温保留指数,分别由Kovats和Van den Dool等提出,并为其他学者广为接受。随着高性能毛细管色谱

柱的发展及气相色谱仪性能的完善,分离分析组分复杂的样品已成为可能。Kovats保留指数(RI)被认为是可用于鉴定化学成分的物理常数,美国Sadtler实验室已建立了2000个化合物的标准GCRI数据库^[3],主要用于纯化合物的鉴别。凌大奎等利用程序升温气相色谱保留指数对6种中药材作过系统的研究^[4]。

中药白芷 *Angelica dahurica* 为伞形科当归属植物的干燥根。具有散风除湿、通窍止痛、消肿排脓的功能。主治风寒感冒、前额头痛、鼻窦炎、牙痛、痔漏、便血、白带、痈疮、肿毒、烧伤等症。川白芷还有治疗银屑病、杭白芷有治疗白癫风的效果。本品于《神农本草经》上列为上品。目前,野生白芷已越来越少,因此全国各地均有栽培。本课题采用线性程序升温毛细管气相色谱和气-质联机(GC-MS)分析技术,在规范化的色谱条件下,对4个主产地的23个白芷挥发油成分进行GCRI的测定和质谱定性分析。选择各白芷共有的代表性成分的GCRI值,组成白芷的气相色谱保留指数谱(GCRI_s)。并试图以此作为白芷鉴别和质量评价的依据。

1 样品

1.1 药材来源:由四川、浙江、河北和河南省

* Address: Tian Lijie, Beijing Municipal Institute for Drug Control, Beijing

药检所提供或自采而得或市场购买,并经当地药检所专家鉴定。详见表1。

表1 样品来源

序号	药材名	植物学名	产地	备注
1	川白芷	<i>Angelica dahurica</i> (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f. var <i>formosana</i> (Boiss.) Shan et Yuan	四川	切片
2			四川锦云	
3			四川灌县	切片
4			四川药检所提供	
5			四川射洪药材公司	1993~1994年
6			四川灌县	鲜根
7			四川遂宁荷花池市场采购	甲等
8			四川遂宁荷花池市场采购	陈货
9			同上	上等
10			同上	饮片
11			同上	1995年
12	杭白芷	<i>Angelica dahurica</i> (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f. var <i>formosana</i> (Boiss.) Shan et Yuan	浙江磐安浙江省药检所提供	
13			浙江绍兴市中药材公司	切片
14			杭州市药检所提供	
15			浙江缙云	
16			浙江缙云自采	鲜散枝
17	禹白芷	<i>Angelica dahurica</i> (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f.	河南禹州市古城乡	正宗豫
18			河南省药检所提供	
19	祁白芷	<i>Angelica dahurica</i> (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f.	河北安田	未加工
20			河北安国	切片
21~23	未知产地白芷		北京药店购买	

1.2 挥发油的提取:取干燥的白芷根砸成小碎块,称200 g用自制的挥发油提取器按常规方法水蒸汽蒸馏,乙醚萃取,无水Na₂SO₄干燥,过滤,自然挥干得挥发油。用安瓿分装,

充氮,熔封,避光冷藏。

2 气相色谱-保留指数测定

2.1 仪器、试剂及色谱条件

仪器:HP5890 SERIES I 气相色谱仪;FID 检测器;HP3396A 数据处理机。

试剂:正构烷烃;乙醚(AR级),经预处理去除过氧化物;无水亚硫酸钠。

色谱条件:色谱柱为美国HP公司Ultra-2(crosslinked 5% Ph Me silicone)25 m×0.2 mm×0.33 μm;柱温程序:初温50℃;初温不停留;终温270℃,升温速率4℃/min;检测器、进样口温度270℃;载气:高纯氮气;分流比50:1;柱头压43 kPa。

2.2 样品制备及测定

正构烷烃内标溶液:称取C₆~C₂₃各约0.30 g,混匀,加乙醚使溶解并稀释至10 mL作为内标溶液。

样品溶液:精密称取样品挥发油0.15 g,加内标溶液使成1 mL。

测定法照《中国药典》1995版附录方法,进样量0.5 μL,按面积归一化法计算各成分的百分含量。

2.3 气相色谱保留指数计算

线性程序升温保留指数计算公式:

$$RI=100n+100 \frac{Tr(X)-Tr(n)}{Tr(n+1)-Tr(n)}$$

RI:待测组分的保留指数;Tr:保留时间;X:待测组分;n和n+1:分别为具n和n+1个碳原子的正构烷烃

3 GC/MS 联机分析

3.1 气相色谱条件:同2.1。

3.2 质谱条件:电子轰击源源温150℃;离子化电压70 eV;倍增电压1.2 kV;质量扫描范围30~500 amu。

3.3 质谱检索:经由计算机检索内存谱库WILEY.L并参考Registry of Mass Spectral Data(5)。

4 结果与讨论

我们测定了白芷4个主产地,23个样品挥发油成分的气相色谱保留指数,在规范化的色谱条件下,实验测得的保留指数重现性

好,各样品的 GCRI 测定值,其相对标准偏差为 0.03%~0.13%。

在测定条件下,总计出峰 92 个,较强峰 19 个,其中 8 个为 23 个样品所共有,它们的保留指数即组成了白芷的气相色谱保留指数谱 GCRI_s(表 2)。本文所建立的 GCRI_s 可作

为鉴别白芷的依据。其中,环十二烷(RI, 1482)和 7-甲基-6-十三碳烯(RI,1684)为白芷挥发油的 2 个主成分,相对含量分别在 20%~80%和 9%~27%之间。川、祁、杭、禹白芷挥发油的典型色谱见图 1 所示。

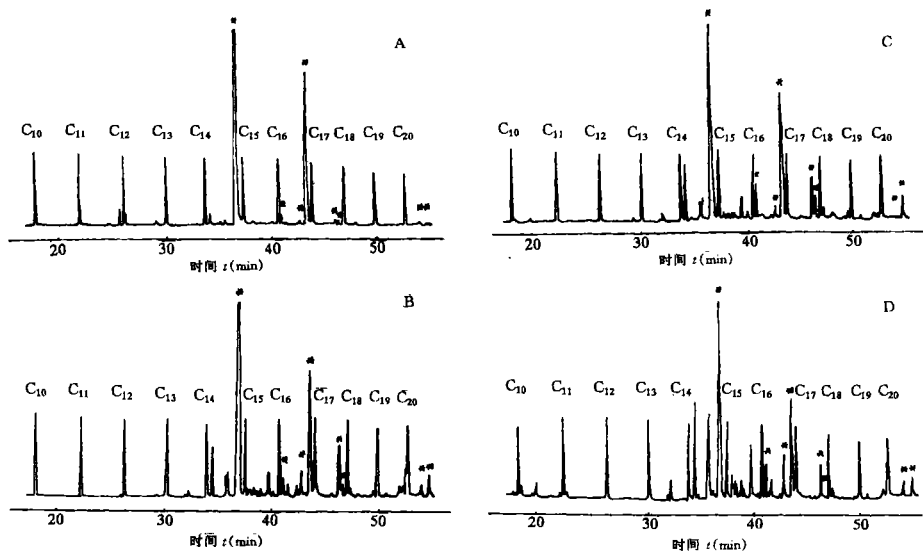


图 1 白芷挥发油的气相色谱图

A-川白芷 B-祁白芷 C-杭白芷 D-禹白芷 * -被选作构成 GCRI_s 的成分

表 2 白芷的气相色谱保留指数谱

序号	化合物名称	GCRI	RSD(%)
1	环十二烷	1 482	0.126
2	1-十二烷醇	1 609	0.034
3	未知物	1 662	0.114
4	7-甲基-6-十三碳烯	1 684	0.108
5	未知物	1 777	0.045
6	桥二环[3.3.1]壬烷-3-醇	1 783	0.078
7	十六烷酸乙酯	2 048	0.040
8	1,13-十四碳二烯	2 075	0.130

表 3 4 个主产地共有组分的含量范围 (相对含量%)

样品 产地	GCRI							
	1 482	1 609	1 662	1 684	1 777	1 783	2 048	2 075
四川	50~70	0.3~1.1	0.3~1.6	14~27	0.5~2.4	0.3~1.5	0.1~2.0	0.3~1.1
河北	37~50	0.8~1.3	2.8~3.1	15~17	2.5~4.8	1.1~1.3	0.8~2.5	1.9~2.4
浙江	17~40	1.8~3.0	1.4~3.0	12~15	2.4~5.3	0.7~2.3	0.2~1.2	0.4~3.8
河南	20~37	0.7~1.3	2.5~3.1	9.2~18	3.9~4.8	1.1~1.4	0.9~1.0	1.6~2.7

比较四川境内不同产地白芷挥发油成分的相对含量(表 4),遂宁县所产(RI,1 482)含量最高,约占总挥发油的 65%。特别应该指出的是,当年采收的白芷,其(RI,1 482)含

不同产地对白芷的成分具有不可忽视的影响(表 3),从 RI 为 1 482 和 1 684 的 2 个最强峰的相对含量看,4 个主产地的高低次序依次为四川、河北、浙江和河南,这与传统认为川白芷的品质最佳结果一致。

量明显高于陈货,且等级高者含量也高。这与文献报道^[5]及经验鉴定结果相吻合。说明(RI,1 482)的含量可作为评价白芷质量的依据。(RI,1 684)的含量与白芷质量的相关性

略差,但可配合(RI,1 482)用以评价白芷的质量。

表 4 四川产白芷主成分比较

样 品	1 482	1 684
	相对含量(%)	
锦云	55.0	25.8
四川药检所提供	55.3	14.2
灌县(切片)	58.6	19.3
遂宁(陈货)	49.9	27.3
遂宁(甲等)	60.7	22.7
遂宁(上等)	66.2	22.4
遂宁 1995 年产	64.4	25.9
遂宁(饮片)	68.2	19.6
灌县(鲜根)	59.1	16.7
射洪 1994 年产	60.6	22.1

由北京市场购买的 3 个未知产地的白芷,根据其色谱图的特点并与上述各白芷的色谱图比较,可分别判断为四川、河北和浙江产白芷。

参 考 文 献

1 洪筱坤,等. 药学学报,1988,23(11):839
2 常丽萍,等. 药学学报,1989,24(11):847
3 Division of Bio-Rad Laboratories. The Sadtler Standard Gas Chromatography Retention Index Library, Vol 1~4, Philadelphia: Sadtler Research Laboratories, 1986
4 凌大奎,等. 药物分析杂志,1995,15(4):13
5 潘世民,等. 中草药,1982,13(3):32

(1997-06-03 收稿)

Studies on the Identification of Dahurian Angelica (*Angelica dahurica*) Using GC Retention Index Spectrum

Tian Lijie, Tian Nanhui, Fang Ying, *et al* (Beijing Municipal Institute for drug Control, Beijing 100035)

Abstract Based on the normalized chromatographic conditions, determination of GC retention index (GCRI) for components of essential oil of 23 specimens cultivated in Sichuan, Hebei, Zhejiang and Henan Province, respectively, were reported. The retention indicates of 8 Common components were selected and constituted the GC retention index spectrum (GCRI) for radix *A. dahurica*. The measured value of the GCRI of each component was precise and reproducible, and the RSD was less than 0.13%. The results indicated that the GCRI is a prospective means for identification and quality evaluation of radix *A. dahurica*. The main volatile components of the specimens were identified by means of GC-MS.

Key Words GCRI Identification *Angelica dahurica*

全球华人中药现代化学术研讨会即将召开

由国家新药研究开发协调领导小组提出的“中药现代化科技产业行动计划”已经国务院正式批准,作为国家目标开始实施。为配合该行动计划,由国家科委、国家中医药管理局、卫生部、国家医药管理局、国家自然科学基金委员会、中国药学会、中国中医药学会、中西医结合学会联合主办的“全球华人中药现代化学术研讨会”将于1998-07-10~12在南京召开。大会主席由国家科委副主任、国家新药研究开发协调领导小组组长惠永正和卫生部副部长兼国家中医药管理局局长、国家新药研究开发协调领导小组副组长张文康担任。

大会的宗旨是汇集海内外全体华人的智慧和力量,从学术和策略上就中药现代化、国际化问题进行探讨。现正征集有关中药研究、开发、生产、销售和管理方面的学术论文。届时,由国家科委和中医药管理局牵头,“中药现代化科技产业行动计划”课题组历时2年的调查研究,汇集海内外100多位著名中药专家和政府管理官员意见编写的《中药现代化发展战略》一书也将公开出版发行,欢迎订购。

地 址:南京中央门外神农路1号 邮编 210038

中国药科大学中药学院

联系人:朱兴祥 电 话:025-5301528 传 真:025-5301528