

鸢尾中鸢尾酮的鉴定及含量测定

郭 涛, 杨克迪, 陈 钧, 杨小明*

(江苏大学生物与环境工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要:目的 建立鸢尾中鸢尾酮的鉴定和分析方法。方法 采用气相色谱-质谱法鉴定了鸢尾酮的 3 种异构体, 并采用气相色谱法测定了鸢尾浸膏中鸢尾酮的含量。结果 根据质谱裂解规律鉴定了 3 种鸢尾酮的异构体: α -、 β -、 γ -鸢尾酮, 并且鸢尾浸膏中主要含 γ -鸢尾酮。两批鸢尾中鸢尾酮的质量分数分别为 687、238 $\mu\text{g/g}$ ($n=6$), 质量分数差异较大。结论 采用气相色谱-质谱法和气相色谱法分析鸢尾中鸢尾酮, 方法高效、准确, 分析时间适中。

关键词: 鸢尾; 鸢尾酮; 气相色谱-质谱

中图分类号: R286.02

文献标识码: B

文章编号: 0253-2670(2004)08-0870-03

Analysis and determination of irone in *Iris tectorum*

GUO Tao, YANG Ke-di, CHEN Jun, YANG Xiao-ming

(School of Biological and Environmental Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: **Object** To establish an analysis method for determination of irone in *Iris tectorum* Maxim. f. *alba* Makino. **Methods** The three isomers of irone were quantitatively analyzed by GC-MS. Irone in *I. tectorum* extract was determined by GC. **Results** The three isomers of irone, α -, β -, γ -irone were speculated according to the MS splitting decomposition law. Irone contents in the extract were 687, 238 $\mu\text{g/g}$ ($n=6$), which had much difference. **Conclusion** The analysis method for irone by GC-MS and GC is higher efficiency, precise, and the analysis time is acceptable.

Key words: *Iris tectorum* Maxim. f. *alba* Makino; irone; GC-MS

鸢尾酮为无色或微黄色透明液体, 具有柔和的甜香, 香气清新纯正, 是一种国际公认的高级香料, 与紫罗兰酮类似, 以 3 种异构体 (α 、 β 、 γ 型) 形式存在 (图 1)。其中 α 型 (尤其是

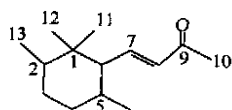


图 1 鸢尾酮的结构 ($\alpha\Delta^{4(5)}$, $\beta\Delta^{5(6)}$, $\gamma\Delta^{5(14)}$)

Fig. 1 Molecular structure of irone ($\alpha\Delta^{4(5)}$, $\beta\Delta^{5(6)}$, $\gamma\Delta^{5(14)}$)

在 (图 1)。其中 α 型 (尤其是 $\text{cis-}\alpha$ 型) 比 β 型和 γ 型香韵淡雅, 香味令人更愉快。鸢尾酮主要存在于鸢尾科各种植物的根茎以及橡苔植物中^[1], 其中含有大约 75% γ -鸢尾酮、25% α -鸢尾酮和微量 β -鸢尾酮。新鲜的鸢尾根茎并无香气, 经过 2~3 a, 甚至更长时间的陈化, 待鸢尾酮逐渐形成后才具有香气。鸢尾浸膏已被用于烟草的增香, 改善卷烟风味。其中鸢尾酮的含量是评价鸢尾浸膏质量的一个重要的指标。超临界 CO_2 萃取鸢尾中鸢尾酮的方法报道很少^[2,3]。本实验建立了鸢尾酮气相色谱-质谱联用分析法, 为鸢尾浸膏中鸢尾酮的含量分析提供依据。

成后才具有香气。鸢尾浸膏已被用于烟草的增香, 改善卷烟风味。其中鸢尾酮的含量是评价鸢尾浸膏质量的一个重要的指标。超临界 CO_2 萃取鸢尾中鸢尾酮的方法报道很少^[2,3]。本实验建立了鸢尾酮气相色谱-质谱联用分析法, 为鸢尾浸膏中鸢尾酮的含量分析提供依据。

1 仪器与试剂

超临界萃取装置 (江苏大学自行研制), H66MC 超声清洗机 (无锡超声电子厂), Agilent 4890D 气相色谱仪 (美国安捷伦公司), 6890N 气相色谱-质谱联用仪 (美国惠普公司), FW80 型高速万能试样粉碎机。鸢尾药材由云南烟草科学研究院提供, 为新鲜鸢尾根茎经 2~3 a 陈化后切片的自然晾干品, 经本校生药学研究所欧阳臻副教授鉴定为鸢尾科植物的白花鸢尾 *Iris tectorum* Maxim. f. *alba* Makino 的根茎。60℃ 烘干, 粉碎后过 36 目筛, 备用。 CO_2 气体 (纯度大于 99%) 购于江苏黄桥镇二氧化碳气厂; 鸢尾酮对照品为美国 Fluck 公司产品, 纯度大于 90%。试剂均为分析纯。

2 方法与结果

2.1 SEF- CO_2 萃取条件: 称取大约 26 g 鸢尾药材, 萃取温度 50℃、萃取压力 25 MPa, 解析温度 60℃、加入总质量 3% 的氯仿作为携带剂, 静态萃取 2 h, 然后动态萃取 5 h, 体积流量为 2 L/min, 得淡黄色鸢尾浸膏 1.222 g。

2.2 供试品溶液的制备: 精密称取适量鸢尾浸膏于 10 mL 量瓶中, 加少量正己烷超声促溶 1~2 min, 加

* 收稿日期: 2003-10-24

基金项目: 中国烟草总公司云南省公司项目 [2001(B)203]

作者简介: 郭 涛, 男, 生药学硕士研究生。Tel: (0511) 8791564 E-mail: gt010@sohu.com

正己烷至刻度,即得。分析时,0.45 μm 微孔滤膜滤过,10 μL 进样。

2.3 气相色谱条件:Agilent 4890D 气相色谱仪,HP-1 毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm),进样口温度 250 ,FID 检测器温度为 250 ,起始温度 130 ,保留 1 min,程序升温速率 3 /min,终止温度 220 ,保留 10 min,载气为氮气,载气体积流量 0.82 mL/min,总体积流量为 34 mL/min,分流比约 40 :1。

2.4 气相色谱-质谱条件:毛细管气相色谱柱 HP-5MS (30 mm $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm),载气为氦气,体积流量 50 mL/min,分流比 50 :1,进样口温度 240 ;柱温:初温 130 、保留 1 min,终温 250 、保留 5 min,升温速率 5 /min。电子轰击源 EI,电离能量 70 eV,离子源温度 260 ,质量扫描范围为 30~380 amu,进样量 1 μL 。

3 结果

3.1 气相色谱-质谱分离、鉴定 α -、 β -、 γ -鸢尾酮:

图2为鸢尾酮对照品的总离子流质谱图,经质谱测定,峰1的分子离子峰 m/z 206,基峰 m/z 121;峰2裂解规律与峰1相似;峰3的分子离子峰 m/z 206,基峰碎片离子 m/z 191。图3为 β -、 α -鸢尾酮可能的裂解过程。检索有关文献^[4,5],同时已知Fluck公司提供的鸢尾酮对照品主要为 α -鸢尾酮,并通过气相色谱的峰面积的比较证实峰1、2、3分别为 α -、 γ -、 β -鸢尾酮。气相色谱分析中通过保留时间 t_R 的比较,以及在样品中加入对照品后峰2得到显著增强,进一步确定峰2为 γ -鸢尾酮,说明鸢尾浸膏中主要含 γ -鸢尾酮。

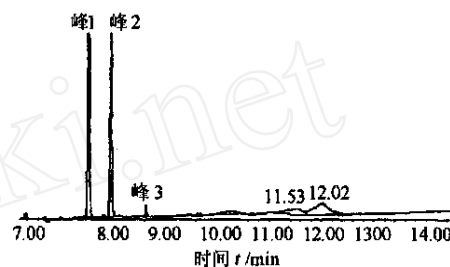


图2 鸢尾酮对照品的总离子流质谱图

Fig. 2 MS of total ion of irone

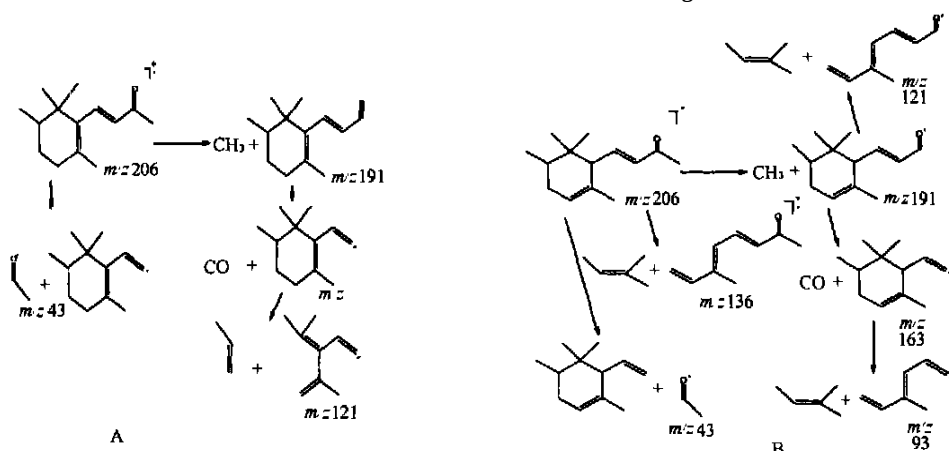


图3 β -鸢尾酮(A)和 α -鸢尾酮(B)的质谱裂解过程推测

Fig. 3 Speculating of splitting process of β -irone (A) and α -irone (B)

3.2 标准曲线的制备:精密称取鸢尾酮对照品适量,加正己烷溶解,制成25、40、80、120、260、600 $\mu\text{g/mL}$ 的鸢尾酮对照品溶液,进样10 μL ,分析。以质量浓度为横坐标, α -、 β -、 γ -鸢尾酮峰面积之和为纵坐标进行线性回归,得回归方程 $Y = 535.1348 + 2050.4400X$, $r = 0.9978$,线性范围为40~600 $\mu\text{g/mL}$ 。信噪比为2时,鸢尾酮的最低检出限为8.0 $\mu\text{g/mL}$ 。

3.3 精密度试验:取同一份鸢尾酮对照品溶液,连续进样5次,每次10 μL ,记录色谱图,以峰面积计

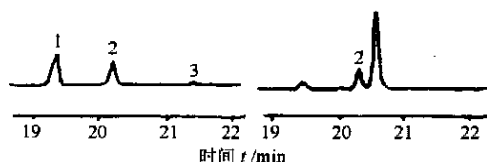
算鸢尾酮的质量分数,结果其RSD为1.77% ($n = 5$)。取鸢尾浸膏1份,制备供试品溶液,连续测定5次,每次进样10 μL ,结果鸢尾酮质量分数的RSD为2.16% ($n = 5$)。

3.4 稳定性试验:取鸢尾浸膏供试品溶液室温下于0、0.5、2、4、8、12、24 h测定,结果供试品溶液在24 h内基本稳定,鸢尾酮质量分数的RSD为1.89%。由于样品以正己烷为溶剂,而正己烷易挥发,因此样品宜现配现测,避免由于溶剂挥发造成的误差。

3.5 加样回收率试验:取已知质量分数的鸢尾原

料,添加 2 mL 0.524 mg/mL 鸢尾酮对照品正己烷溶液,自然挥干后进行超临界萃取浸膏,并制备供试品溶液,测定,计算回收率。结果平均回收率为 97.13%,RSD 为 1.98% ($n=5$)。

3.6 样品测定:对两批栽培生产环境和陈化条件不同的原料进行测定,鸢尾酮质量分数分别为 687, 238 $\mu\text{g/g}$ ($n=6$)。表明鸢尾中鸢尾酮的含量差异较大。色谱图见图 4。



1- α -鸢尾酮 2- γ -鸢尾酮 3- β -鸢尾酮

1- α -irone 2- γ -irone 3- β -irone

图 4 鸢尾酮对照品(A)和样品(B)的气相色谱图

Fig. 4 GC of irone (A) and sample (B)

4 讨论

4.1 不同的程序升温条件对鸢尾酮与其他成分的分离有一定的影响。试验发现程序升温速率为 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时, γ -鸢尾酮与样品中的脂肪酸不能达到基线分离,而升温速率为 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 分离效果较好。试

验考察了不同起始温度和终止温度对各组份分离的影响,结果表明起始温度 130 $^{\circ}\text{C}$ 、终止温度 220 $^{\circ}\text{C}$ 时分离效果较好、保留时间适宜。

4.2 两批原料的超临界浸膏测定结果表明,鸢尾酮的含量差异很大。这是因为鸢尾酮前体物的形成受生产环境影响,生产栽培条件的不同导致的前体物含量的差异,而陈化条件则影响了鸢尾酮前体物转化为鸢尾酮的生物转化过程,这两方面的因素严重影响了鸢尾酮的含量。鸢尾浸膏用做烟草添加剂,改善烟草风味、提高卷烟档次。应选择前体物含量高、陈化较好的鸢尾原料以获得鸢尾酮含量高、质量好的鸢尾浸膏。

References:

- [1] Sun C L, Lin J, Liu F C. Progress in synthesis of irones [J]. *Yunnan Chem Ind* (云南化学工业), 1996 (2): 13-19.
- [2] Goro A, Mac K, Yoshin T. Process for producing irone [P]. EP 049980A3, 1992-08-26.
- [3] Beatrice B, Didier C, Charles E. Bioconversion [P]. EP 353683A2, 1989-07-31.
- [4] Chen Y Z, Tu Y P. *Principle and Apply of Organic Mass* (有机质谱原理及应用) [M]. Beijing: Science Press, 2001.
- [5] Ning Y C. *Structure Determination of Organic Compound and Organic Spectroscopy* (有机化合物结构鉴定与有机波谱学) [M]. Beijing: Science Press, 2002.

均匀设计优选乳康胶囊中挥发油的包合工艺

武孔云¹,高文远²,梁光义^{1*}

(1. 贵阳医学院 药学系,贵州 贵阳 550002; 2. 天津大学药物科学与技术学院,天津 300072)

摘要:目的 对乳康胶囊中的挥发油进行包合,以减少损失。方法 以包合率为考察指标,采用均匀试验设计法对影响乳康胶囊中的挥发油包合的因素进行优选。结果 最佳包合条件为:挥发油(mL)与环糊精(g)量比为 1:6,40 $^{\circ}\text{C}$ 条件下包合 120 min。结论 最佳优选结果用于验证试验具有较好的重现性。

关键词:乳康胶囊;挥发油; β -环糊精;均匀试验

中图分类号:R284.02

文献标识码:B

文章编号:0253-2670(2004)08-0872-02

Optimum packing technology of volatile oil in Rukang Capsule by uniform test

WU Kong-yun¹, GAO Wen-yuan², LIANG Guang-yi¹

(1. Department of Pharmacy, Guiyang College of Traditional Chinese Medicine, Guiyang 550002, China;

2. College of Pharmaceutical Science and Biotechnology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: **Object** To study the suitable conditions for the packing of volatile oil in Rukang Capsule, which will inhibit the loss of volatile oil. **Methods** With the packing rate as index, even design method was applied to investigate the optimal packing conditions. **Results** The optimal packing conditions were found to be: volatile oil volume (mL)-cyclodextrin (g) = 1:6, the packing process should be carried out for 120 min under 40 $^{\circ}\text{C}$.

Conclusion The repetition rate is very good in the repetition experiments.

Key words: Rukang Capsule; volatile oil; β -cyclodextrin; uniform test