

提取率都具有显著的影响。

2.5 最佳工艺验证试验:在最佳提取条件下进行 3 次重复试验,所提取的总黄酮的质量分数平均值为 1.908%,大于正交设计中结果,也远高于传统提取方法(1.264%)。

3 讨论

常规提取方法普遍存在时间长、温度高、提取效率低等缺点。采用低体积分数的乙醇作为提取溶剂虽然成本较低又安全,但是提取液中含有较多的蛋白质和糖类等易溶于水的成分,在存放过程中易腐败变质,后续的滤过、浓缩和纯化等操作困难费时,温度高,能源浪费严重,且乙醇容易挥发。由此可见,超声提取尤其适合那些不适合高温或长时间提取的物质。另外本研究采用超声循环技术对扁蓄中总黄

酮进行提取,循环技术应用于超声提取中使药液更能均匀受热和接触超声波,提高了提取效率。

References:

- [1] Liu Q H, Liu Y C. *Practical Herbs* (实用植物本草) [M]. Tianjin: Tianjin Science and Technology Publishing House, 1998.
- [2] Cui S D. *Traditional Chinese Medicine* (中药大全) [M]. Harbin: Heilongjiang Science and Technology Publishing House, 1989.
- [3] Zhao R F. 25 Cases clinical observation of healing diabetes useing *Polygonum aviculare* L. [J]. *J Nantong Med Coll* (南通医学院学报), 1995, 15 (2): 274-275.
- [4] Dai R C, He W J, Chen P Q, et al. Determination of flavones in *Polygonum aviculare* L. [J]. *Chin Wild Plant Resour* (中国野生植物资源), 2003, 22 (6): 66-68.
- [5] Dai R C, He W J, Liu P, et al. Comparison of extracting procedure of total flavones in *Polygonum aviculare* L. [J]. *J Plant Resour Environm* (植物资源与环境杂志), 2003, 12 (3): 53-54.

当归挥发油的 GC 指纹图谱研究

阮 健^{1,3}, 王凤山¹, 车 鑫², 李春玲², 刘 珂^{2*}

(1. 山东大学药学院, 山东 济南 250012; 2. 烟台大学药学院, 山东 烟台 264003;

3. 烟台市药品检验所, 山东 烟台 264000)

摘 要:目的 建立当归挥发油指纹图谱的测定分析方法,为当归挥发油的质量控制提供参考。方法 采用水蒸气蒸馏法提取当归挥发油,用 GC 对其进行指纹图谱测定,并采用中国药品生物制品检定所推荐的中药指纹图谱计算软件进行计算,建立当归挥发油的共有指纹峰。结果 精密度、重现性、稳定性试验中共有峰相对峰面积、相对保留时间的 RSD 均小于 3%。结论 该方法准确可靠,重复性好,可用于当归挥发油的质量控制。

关键词:当归;挥发油;指纹图谱;质量控制

中图分类号:R286.02

文献标识码:B

文章编号:0253-2670(2006)09-1338-04

Fingerprint chromatography of volatile oil from *Angelica sinensis* by GC

RUAN Jian^{1,3}, WANG Feng-shan¹, CHE Xin², LI Chun-ling², LIU Ke²

(1. School of Pharmacy, Shandong University, Jinan 250012, China; 2. School of Pharmacy, Yantai University, Yantai 264003, China; 3. Yantai Institute for Drug Control, Yantai 264000, China)

Key words: *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels; volatile oils; fingerprint; quality control

当归为伞形科植物当归 *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels 的干燥根,主产于我国甘肃、云南、四川、山西、湖北等地。当归性甘、辛、温,归肝、心、脾经,具补血活血,调经止痛,润肠通便之功效^[1]。挥发油为其主要的活性部位,主要成分为萜本内酯。当归挥发油在平喘、中枢抑制、镇痛以及对免疫功能的影响等方面具有广泛的药理活性^[2],在临床上可以用

于妇女痛经,产后宫缩痛及感染性腹泻引起的急性腹痛^[3]。为评价当归的质量,本实验选用 10 个不同产地的当归提取挥发油,建立当归油的 GC 指纹图谱,为当归药材的质量评价提供依据。

1 仪器和材料

Agilent 6890 气相色谱仪, FID 检测器; Agilent 6890—5973 GC-MS 联用仪;聚甲基苯基乙烯基硅

收稿日期:2005-11-28

作者简介:阮 健(1970—),女,山东省烟台市人,山东大学药学院在读硕士研究生。

Tel: (0535) 6243276-8007 E-mail: ruan8007@tom.com

* 通讯作者 刘 珂 Tel: (0535) 6713858 E-mail: liuke@luye-pharm.com

氧烷(SE-54)固定液毛细管柱(50 m×0.2 mm×0.5 μm)。醋酸乙酯(分析纯)。

1~10号当归样品产地分别为:(1)甘肃岷县、(2)甘肃陇西、(3)湖北荆州、(4)云南迪庆、(5)山西芮城、(6)云南丽江、(7)云南大理、(8)甘肃渭源、(9)甘肃漳县、(10)甘肃。经本所中药室及烟台大学药学院生药室按《中国药典》2005年版一部鉴定。

2 方法与结果

2.1 当归挥发油的GC-MS分析

2.1.1 GC-MS条件:柱温80℃,以3℃/min升到250℃,保持10 min,氦气0.96 L/min,汽化室温度250℃。质谱条件:离子源和转移线温度分别为200℃和260℃,电离方式EI,电离能量70 eV,电离电流为0.22 A,离子源压力为 2.67×10^{-5} Pa,扫描质量范围为 m/z 40~350。

2.1.2 结果:取1号样品按2.2.2项下方法制备,采用GC-MS的方法,对当归中的主要苯酐类化合物进行了质谱分析,并对照文献报道的数据鉴定了当归挥发油中主要成分的结构^[3,4]。

化合物Ⅰ:保留时间:44.46 min;质谱碎片离子特征峰值:190(M^+ , 5), 133(100), 105(30), 77(10);分析结果:正丁基苯酐。

化合物Ⅱ:保留时间:45.27 min;质谱碎片离子特征峰值:188(M^+ , 20), 159(100), 146(34), 131(24), 103(23), 77(20);分析结果:正丁烯基苯酐。

化合物Ⅲ:保留时间:47.85 min;质谱碎片离子特征峰值:190(M^+ , 66), 161(100), 148(75), 134(16), 135(15), 120(12), 105(50), 91(14), 78(25), 77(26);分析结果:(Z)-藁本内酯。

化合物Ⅳ:保留时间:50.15 min;质谱碎片离子特征峰值:190(M^+ , 66), 161(100), 148(75), 134(16), 135(15), 105(50), 91(14), 78(25), 77(26);分析结果:(E)-藁本内酯。

2.2 不同产地当归油的指纹图谱分析

2.2.1 色谱条件:程序升温:起始温度100℃,保持8 min;以2℃/min升温至180℃,保持5 min;以10℃/min升温至240℃,保持5 min。柱前压210 kPa,汽化室温度250℃,检测器温度280℃,分流比1:30,尾吹40 mL/min,进样量0.5 μL。

2.2.2 供试品溶液的制备:取样品粉末(过三号筛)约120 g,精密称定,置挥发油测定器的烧瓶中,加水500 mL与玻璃珠数粒,摇匀混合后,连接挥发油测定器,自挥发油测定器的上端加水充满刻度部分,并溢入烧瓶时为止,用移液管加入醋酸乙酯2 mL,然

后连接回流冷凝管,置电热套中缓缓加热至沸,并保持微沸约4 h,停止加热,放置15 min,开启活塞使醋酸乙酯提取液下降至刻度0线平齐,放出醋酸乙酯提取液,置10 mL量瓶中,加醋酸乙酯稀释至刻度,作为供试品溶液。

2.2.3 精密度试验:取3号样品制备供试品溶液,精密量取0.5 μL,重复连续进样5次,检测1 h内的指纹图谱。结果表明:各共有峰的相对保留时间一致, RSD<1%;各共有峰的相对峰面积相同, RSD<2%,符合指纹图谱的要求。

2.2.4 重现性试验:取2号样品5份,制备供试品溶液,取0.5 μL进样,检测1 h内的指纹图谱。结果表明:各共有峰的相对保留时间和相对峰面积大体一致,其RSD<3%。

2.2.5 稳定性试验:取5号样品制备供试品溶液,取0.5 μL在1 d内进样5次,检测1 h内的指纹图谱。结果各共有峰的相对保留时间和相对峰面积的RSD<2%,由此可知常温下1 d可保持较好的稳定性。

2.3 当归挥发油的GC指纹图谱及技术参数^[5]

2.3.1 分析方法:精密吸取1~10号当归挥发油供试品各0.5 μL,分别注入气相色谱仪,在上述色谱条件下进样,记录1 h内的GC色谱图,各色谱峰的均值保留时间及峰面积见表1。

2.3.2 匹配结果:将得到的10个样品的指纹图谱数据输入中国药品生物制品检定所制定的“中药指纹图谱分析和管理系统”软件中,以1号样品的谱图为参照谱图进行相似度数据的自动匹配,相似度匹配数据及谱图分别见表2及图1。提取共有峰后以6号峰,即(Z)-藁本内酯的保留时间和色谱峰面积作为1,计算10批样品中各共有指纹峰的相对保留时间及相对峰面积,见表3。

3 讨论

不同来源的当归药材提取的挥发油指纹图谱有一定的差异。3号样品在相关系数法及夹角余弦法(峰高)和相关系数法(全谱图)中相似度较差;6号样品在相关系数法及夹角余弦法(峰高)和夹角余弦法(全谱图)中相似度较差;5号样品在相关系数法及夹角余弦法(峰面积及峰高)和夹角余弦法(全谱图中)匹配结果差异较大。

由整个相似度匹配结果可以看出:1~10号样品中共有7个较大且稳定的共有峰,经GC-MS检测及查阅有关材料得知^[4~6]:3号峰为正丁基苯酐,4号峰为正丁烯基苯酐,6号峰为(Z)-藁本内酯,7号

表 1 各样品峰的峰面积及均值保留时间

Table 1 Peak area and average retention time for each chromatographic peaks

峰号	保留时间	峰面积值									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	4.207	473.842	0	0	502.8342	504.6201	019.5601	881.360	166.701	584.674	445.883
2	4.898	22.297	0	0	31.564	99.841	44.857	70.417	0	0	0
3	5.842	802.988	97.7432	562.570	746.560	481.7801	337.4901	276.050	203.2241	914.020	470.683
4	6.121	25.737	0	0	446.463	0	42.766	54.206	0	213.429	0
5	8.813	39.185	0	196.917	359.105	40.055	108.718	84.545	0	135.256	35.197
6	10.179	53.223	0	462.055	81.598	55.117	78.142	103.814	0	113.481	56.372
7	12.642	0	0	80.236	0	0	0	0	0	0	0
8	18.451	98.912	73.121	199.884	120.955	38.328	58.821	164.302	83.801	167.796	82.665
9	20.619	110.551	96.439	98.458	0	0	0	0	0	0	0
10	21.065	43.726	54.996	194.640	76.424	43.710	53.316	105.268	0	119.346	0
11	26.424	25.194	69.551	328.868	38.795	0	28.048	0	0	58.649	0
12	28.552	21.036	44.676	223.783	0	0	0	0	0	0	0
13	30.567	0	0	0	78.993	45.146	32.699	0	0	0	0
14	31.446	0	0	226.242	0	0	0	0	0	0	0
15	32.564	95.372	87.235	0	0	0	0	0	58.793	56.422	110.235
17	34.728	46.005	69.190	0	82.708	47.203	0	38.198	0	218.557	0
18	35.776	43.868	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19	39.141	213.776	230.780	209.617	48.461	144.810	69.135	158.932	105.527	402.520	119.956
20	40.312	1371.1301	278.480	939.947	266.461	128.340	395.146	635.986	405.1151	496.170	380.808
21	41.236	0	0	0	0	0	0	40.521	0	0	0
22	42.817	227.287	209.881	184.851	103.250	42.753	61.133	119.022	88.943	170.421	93.872
23	43.146	193.438	111.444	98.174	0	69.701	0	0	0	189.660	0
24	44.282	8652.1407	680.7708	395.6508	336.6002	714.9003	146.4907	292.5903	847.6805	571.8704	458.940
25	47.236	282.843	271.062	260.143	559.829	105.102	92.973	211.715	124.520	211.817	126.361
26	52.991	0	0	0	0	0	0	56.879	0	0	0

表 2 不同来源样品的相似度评价结果(以 1 号样品为参照)

Table 2 Similarities of the fingerprint of volatile oil of *A. sinensis* from different areas (sample 1 for reference)

产 地	相关系数法(峰面积)	夹角余弦法(峰面积)	相关系数法(峰高)	夹角余弦法(峰高)	相关系数法(全谱图)	夹角余弦法(全谱图)
1 甘肃岷县	1.000 000	1.000 000	1.000 000	1.000 000	1.000 000	1.000 000
2 甘肃陇西	0.997 461	0.990 901	0.939 713	0.878 343	0.997 668	0.971 608
3 湖北荆州	0.978 05	0.975 659	0.831 109	0.819 446	0.849 776	0.929 692
4 云南迪庆	0.994 349	0.988 367	0.967 258	0.906 65	0.997 26	0.866 737
5 山西芮城	0.763 459	0.782 793	0.533 351	0.580 963	0.989 489	0.671 443
6 云南丽江	0.930 181	0.935 644	0.849 785	0.833 026	0.997 134	0.858 271
7 云南大理	0.979 234	0.980 938	0.917 691	0.890 754	0.997 39	0.936 838
8 甘肃渭源	0.998 745	0.997 159	0.964 586	0.965 325	0.998 243	0.938 862
9 甘肃漳县	0.968 261	0.967 554	0.893 841	0.913 664	0.998 289	0.930 214
10 甘肃	0.998 175	0.998 052	0.986 236	0.988 156	0.998 604	0.962 007

表 3 指纹图谱共有峰相对保留时间和相对峰面积

Table 3 Relative retention time /relative area of common peaks in samples' fingerprint

产 地	相对保留时间/相对峰面积						
	1 号峰	2 号峰	3 号峰	4 号峰	5 号峰	6 号峰	7 号峰
1 甘肃岷县	0.132/0.093	0.417/0.011	0.884/0.025	0.910/0.158	0.967/0.026	1/1	1.067/0.033
2 甘肃陇西	0.133/0.013	0.417/0.010	0.885/0.030	0.911/0.167	0.967/0.027	1/1	1.068/0.028
3 湖北荆州	0.133/0.305	0.417/0.024	0.884/0.025	0.910/0.112	0.967/0.022	1/1	1.068/0.031
4 云南迪庆	0.133/0.090	0.417/0.015	0.884/0.006	0.910/0.032	0.968/0.012	1/1	1.067/0.067
5 山西芮城	0.133/0.177	0.417/0.014	0.884/0.053	0.911/0.047	0.967/0.014	1/1	1.067/0.039
6 云南丽江	0.133/0.425	0.417/0.019	0.885/0.022	0.911/0.126	0.967/0.020	1/1	1.067/0.029
7 云南大理	0.132/0.175	0.418/0.023	0.885/0.022	0.910/0.087	0.967/0.016	1/1	1.067/0.029
8 甘肃渭源	0.132/0.053	0.418/0.022	0.885/0.027	0.910/0.105	0.967/0.023	1/1	1.067/0.032
9 甘肃漳县	0.133/0.344	0.417/0.030	0.884/0.072	0.910/0.269	0.967/0.031	1/1	1.067/0.038
10 甘肃	0.133/0.106	0.417/0.019	0.884/0.027	0.910/0.085	0.967/0.021	1/1	1.067/0.028

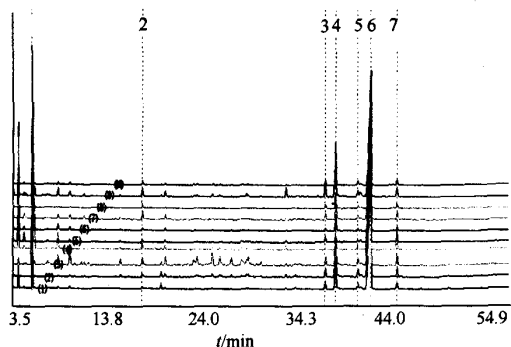


图 1 当归油的指纹图谱

Fig. 1 Fingerprint of volatile oil of *A. sinensis* from different areas

峰为(E)-蒿内内酯。这4种成分都属苯酐类化合物,是当归挥发油的主要活性成分。

References:

- [1] Ch P (中国药典) [S], Vol 1. 2005.
- [2] Liu L N, Mei Q B, Cheng J F. Advances in study on volatile oil of *Radix Angelica Sinensis* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2002, 24 (8): 621-623.
- [3] Li G S, Ma C J, Liu Z F, et al. Extraction of essential oil from *Angelica sinensis* by supercritical- CO_2 fluid in comparison with that by steam distillation [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2001, 32 (7): 581-583.
- [4] Li G S, Ma C J, Liu X Y, et al. The stability study of ligustilide and the GC-MS analysis of isomerization products [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2000, 31 (6): 405-407.
- [5] Zhou Y X. *Research on Fingerprint of Traditional Medicine* (中药指纹图谱研究) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [6] Chen N, Xue D Y. Studies on the SC-CO_2 extracted essential oil of *Radix Angelica Sinensis* [J]. *J Gansu Edu Coll* (甘肃教育学院学报), 2003, 17 (4): 30-33.

炮制对五味子中木脂素的影响

殷放宙, 陆兔林, 蔡宝昌

(南京中医药大学, 江苏 南京 210029)

摘要:目的 比较五味子不同炮制品中木脂素的差别。方法 采用薄层色谱方法、紫外分光光度法、高效液相色谱法比较了五味子不同炮制品中总木脂素、五味子醇甲、五味子乙素的差别。结果 从薄层色谱上看,生五味子、醋五味子及酒五味子无明显的差别,而总木脂素、五味子醇甲、五味子乙素均以酒五味子中的量稍高。结论 五味子经过炮制后,能增加其中所含的木脂素类成分的量。

关键词:五味子;炮制;总木脂素

中图分类号:R284.2;R286.02

文献标识码:B

文章编号:0253-2670(2006)09-1341-04

Influence of processing on total lignans in fruit of *Schisandrae chinensis*

YIN Fang-zhou, LU Tu-lin, CAI Bao-chang

(Nanjing University of Traditional Chinese Medicine, Nanjing 210029, China)

Key words: *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill.; processing; total lignans

五味子始载于《神农本草经》,是木兰科植物五味子 *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. 的干燥成熟果实。五味子味酸、性温,入肺、心、肾经,为固涩药,具有敛肺止咳、滋肾涩精、止汗止泻、生津止渴等多种作用,体现了中药“一药多效”的典型现象,这主要是由其内所含多种物质所决定。在临床上常用的五味子有生五味子、醋五味子和酒五味子。五味子生用入嗽药,蒸制入补药,酒制取其滋肾,而醋制则取其敛肺。五味子中主要含有木脂素类成分,是其保

肝、抗氧化的主要有效成分,此外还有有机酸、挥发油等成分。本实验采用高效液相色谱法比较了五味子不同炮制品中所含木脂素类成分五味子醇甲、五味子乙素的差异。

1 仪器与试剂

Agilent 1100 液相色谱仪(美国惠普公司);UV-2401(日本岛津公司);电子天平(Mettler Toledo AG285);KQ-500E 型医用超声清洗器(昆山超声仪器有限公司);数显恒温水浴锅 HH-4(国