

GC 法测定高良姜醇提物中两个二苯基庚烷类化合物

郭晓玲, 孟 青, 冯毅凡*, 黄济威

广东药学院 中心实验室, 广东 广州 510006

摘要: 目的 建立高良姜醇提物中 2 个二苯基庚烷类化合物的测定方法。方法 采用 GC 法, 色谱柱为 Cp Sil 5CB (30 m×0.25 mm, 0.25 μm) 石英毛细管柱; 检测器: FID; 柱温: 初始温度 80 °C, 保持 2 min, 以 20 °C/min 升温到 300 °C, 保持 45 min。结果 1-苯基-7-(3'-甲氧基-4'-羟基)苯基-5-醇-3-庚酮在 0.2~1.0 mg/mL ($r=0.998\ 8$)、1, 7-二苯基-5-醇-3-庚酮在 0.2~1.0 mg/mL ($r=0.997\ 8$) 有较好的线性关系; 平均回收率分别为 99.6%、100.6%。结论 本方法可靠、专属性强, 可作为高良姜醇提物中 2 个二苯基庚烷类化合物的测定方法。

关键词: 高良姜; 二苯基庚烷类化合物; 1-苯基-7-(3'-甲氧基-4'-羟基)苯基-5-醇-3-庚酮; 1, 7-二苯基-5-醇-3-庚酮; 气相色谱中图分类号: R286.02 文献标志码: B 文章编号: 0253-2670(2011)08-1554-03

Determination of two diphenyl heptanoids in ethanol extract from *Alpiniae Officinarum Rhizoma* by GC

GUO Xiao-ling, MENG Qing, FENG Yi-fan, HUANG Ji-wei

The Central Laboratory, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China

Key words: *Alpiniae Officinarum Rhizoma*; diphenyl heptanoids; 5-methoxy-1, 7-diphenyl-3-heptanone; 5-hydroxy-7-(4'-hydroxy-3'-methoxyphenyl)-1-phenyl-3-heptanone; gas chromatography (GC)

高良姜为姜科山姜属植物高良姜 *Alpinia officinarum* Hance 的干燥根茎, 其性热味辛, 归脾、胃经, 具温胃散寒、消食止痛的功效, 用于脘腹冷痛、胃寒呕吐、暖气吞酸等^[1-2]。研究表明, 高良姜中的二苯基庚烷类化合物 1-苯基-7-(3'-甲氧基-4'-羟基)苯基-5-醇-3-庚酮、1, 7-二苯基-5-醇-3-庚酮具有镇痛抗炎、抗氧化等多种活性, 广泛应用于炎症、溃疡、血栓等疾病的预防与治疗^[3-10]。因此, 对于高良姜二苯基庚烷类化合物的提取纯化及定量测定的研究具有重要意义。本研究探讨建立 GC 法测定高良姜醇提物中 1-苯基-7-(3'-甲氧基-4'-羟基)苯基-5-醇-3-庚酮和 1, 7-二苯基-5-醇-3-庚酮的方法, 为高良姜的深入研究和质量评价提供依据。

1 仪器与材料

Varian CP—3800 气相色谱仪, 氢离子火焰检测器 (FID), Galaxie 色谱工作站; BP210D (十万分之一) 电子天平。

1-苯基-7-(3'-甲氧基-4'-羟基)苯基-5-醇-3-庚酮、1, 7-二苯基-5-醇-3-庚酮对照品 (本实验室自制^[11], 质量分数≥98.5%); 乙醇为分析纯; 高良姜药材 (批号 030320、040607、080331) 产地为湛江徐闻, 经广州中医药大学李卫民教授鉴定为姜科植物高良姜 *Alpinia officinarum* Hance 的干燥根茎。

取药材粗粉 40 g, 加 80%乙醇溶液 400 mL 回流提取 2 h, 趁热滤过, 药渣再加 80%乙醇提取, 合并滤液 (弃药渣), 蒸干, 得黑色膏状物, 称质量。取黑色膏状物 10 g, 加入膏状物质量 4 倍量 95%乙醇, 60 °C 搅拌溶解 20 min, 趁热抽滤, 滤液放至室温, 加入蒸馏水调节至乙醇体积分数为 40%, 静置 2 d, 得沉淀, 滤过, 取沉淀干燥, 得高良姜醇提物。依法制备 3 批高良姜醇提物 (批号 030320、040607、080331)。

2 方法与结果

2.1 对照品溶液的制备

收稿日期: 2010-10-07

基金项目: 省部产学研项目 (2006D9054006)

作者简介: 郭晓玲 (1961—), 女, 回族, 福建惠安人, 副教授 (高级实验师), 主要从事植物新药、新剂型及质量研究。

Tel/Fax: (020)39352523 E-mail: guoxiaoling1961@163.com

*通讯作者 冯毅凡 Tel: (020)39352522 E-mail: yffeng@139.com

分别取 1-苯基-7-(3'-甲氧基-4'-羟基)苯基-5-醇-3-庚酮、1,7-二苯基-5-醇-3-庚酮对照品适量,精密称定,置于不同的 10 mL 量瓶中,加乙醇溶解并定容至刻度,摇匀,即得 1-苯基-7-(3'-甲氧基-4'-羟基)苯基-5-醇-3-庚酮 10.825 mg/mL、1,7-二苯基-5-醇-3-庚酮 10.56 mg/mL 对照品储备液。

2.2 供试品溶液的制备

取高良姜醇提物 150 mg,精密称定,置 10 mL 量瓶中,加乙醇稀释至刻度,摇匀,0.45 μm 滤膜滤过即得供试品溶液。

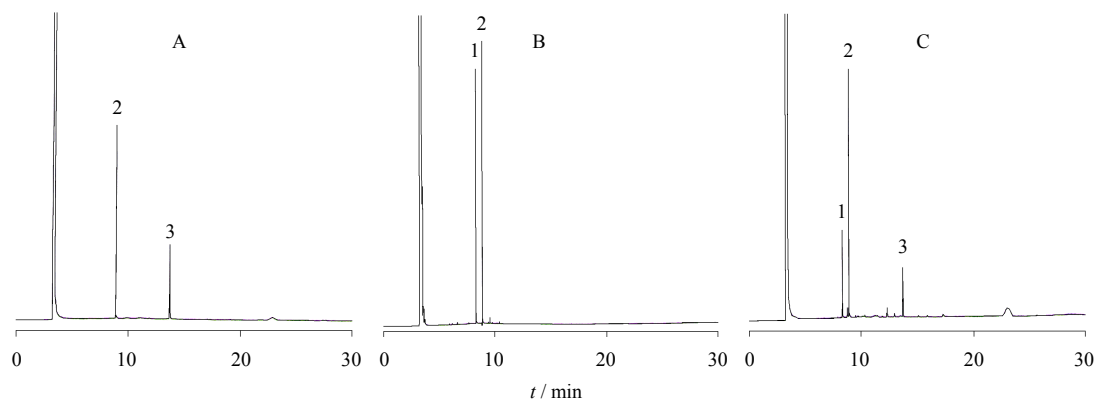
2.3 色谱条件的确定

根据对高良姜二苯基庚烷类提取物的研究,可知线性二苯基庚烷在高温下会裂解的特性,将 1-苯基-7-(3'-甲氧基-4'-羟基)苯基-5-醇-3-庚酮、1,7-二苯基-5-醇-3-庚酮对照品溶液分别进行气相分析以寻找 GC 测定方法的依据。

色谱条件:色谱柱为 Cp Sil 5 CB (30 m×0.25 mm, 0.25 μm, 100%二甲基硅氧烷, Varian) 石英毛细管柱;检测器: FID;进样口气化温度 300 °C,

检测器温度 300 °C,载气:高纯氮气;分流比为 1:30;进样体积 2 μL;柱温:初始温度 80 °C,保持 2 min,以 20 °C/min 升到 300 °C,保持 45 min,运行 58 min。在上述色谱条件下,经气相色谱仪进样测定,得出对照品与样品色谱图。由图 1 可知,1-苯基-7-(3'-甲氧基-4'-羟基)苯基-5-醇-3-庚酮及 1,7-二苯基-5-醇-3-庚酮在 300 °C 下气化均发生裂解,并均裂解出 2 个峰,而 1-苯基-7-(3'-甲氧基-4'-羟基)苯基-5-醇-3-庚酮与 1,7-二苯基-5-醇-3-庚酮在保留时间 8.9 min 均有一裂解峰出现,该峰经气质分析检定均为 4-苯基-2-丁酮,表明这两种化合物在气化后均裂解产生一种相同物质。在样品测定时裂解出的相同成分峰会叠加,故本测定选择其另外一个裂解峰即保留时间 13.7 min 和 8.3 min 作为 1-苯基-7-(3'-甲氧基-4'-羟基)苯基-5-醇-3-庚酮和 1,7-二苯基-5-醇-3-庚酮的测定依据,对高良姜醇提物中 1-苯基-7-(3'-甲氧基-4'-羟基)苯基-5-醇-3-庚酮和 1,7-二苯基-5-醇-3-庚酮进行测定。

2.4 方法学考察



1-1,7-二苯基-5-醇-3-庚酮裂解特征碎片 2-1-苯基-7-(3'-甲氧基-4'-羟基)苯基-5-醇-3-庚酮和 1,7-二苯基-5-醇-3-庚酮裂解共有碎片
3-1-苯基-7-(3'-甲氧基-4'-羟基)苯基-5-醇-3-庚酮裂解特征碎片
1-5-methoxy-1,7-diphenyl-3-heptanone cleavage characteristic fragment 2-cleavage fragments of total
3-5-hydroxy-7-(4'-hydroxy-3'-methoxyphenyl)-1-phenyl-3-heptanone cleavage characteristic fragment

图 1 1-苯基-7-(3'-甲氧基-4'-羟基)苯基-5-醇-3-庚酮(A)、1,7-二苯基-5-醇-3-庚酮(B)对照品和高良姜醇提物(C)的 GC 图

Fig. 1 GC chromatograms of 5-hydroxy-7-(4'-hydroxy-3'-methoxyphenyl)-1-phenyl-3-heptanone (A), 5-methoxy-1,7-diphenyl-3-heptanone (B), and ethanol extract from *Alpiniae Officinarum Rhizoma* (C)

2.4.1 线性关系考察 分别精密移取 10.825 mg/mL 1-苯基-7-(3'-甲氧基-4'-羟基)苯基-5-醇-3-庚酮、10.56 mg/mL 1,7-二苯基-5-醇-3-庚酮对照品溶液各 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mL 于 10 mL 量瓶中,乙醇溶解并定容至刻度。分别取 2 μL 进样测定,记录峰面积。以质量浓度为横坐标,裂解峰面积为纵坐标,进行

线性回归,得回归方程:1-苯基-7-(3'-甲氧基-4'-羟基)苯基-5-醇-3-庚酮 $Y=200.14 X+20.31$ ($r=0.9988$),1,7-二苯基-5-醇-3-庚酮 $Y=148.34 X+9.83$ ($r=0.9978$),表明 1-苯基-7-(3'-甲氧基-4'-羟基)苯基-5-醇-3-庚酮在 216.5~1 082.5 μg/mL,1,7-二苯基-5-醇-3-庚酮在 211.2~1 056.0 μg/mL 与各自

裂解峰面积呈良好线性关系。

2.4.2 精密度试验 精密吸取混合对照品溶液(1-苯基-7-(3'-甲氧基-4'-羟基)苯基-5-醇-3-庚酮 649.5 $\mu\text{g/mL}$ 、1,7-二苯基-5-醇-3-庚酮 633.6 $\mu\text{g/mL}$)重复进样5次,计算得1-苯基-7-(3'-甲氧基-4'-羟基)苯基-5-醇-3-庚酮和1,7-二苯基-5-醇-3-庚酮裂解峰面积的RSD分别为2.7%、3.1%。

2.4.3 重现性试验 取同批(批号030320)样品5份,制备供试品溶液,各取2 μL 进样测定,记录峰面积,计算得1-苯基-7-(3'-甲氧基-4'-羟基)苯基-5-醇-3-庚酮和1,7-二苯基-5-醇-3-庚酮质量分数的RSD分别为2.6%、2.1%。

2.4.4 稳定性试验 取同批(批号030320)样品制备供试品溶液,每隔2 h进样2 μL ,测定,记录峰面积,计算得1-苯基-7-(3'-甲氧基-4'-羟基)苯基-5-醇-3-庚酮和1,7-二苯基-5-醇-3-庚酮裂解峰面积的RSD分别为2.0%、2.2%,表明供试品溶液在8 h内稳定。

2.4.5 加样回收率试验 精密称取同批(批号030320)样品6份,每份约70 mg,精密称定,分别精密加入10.825 mg/mL 1-苯基-7-(3'-甲氧基-4'-羟基)苯基-5-醇-3-庚酮对照品溶液0.2 mL、10.56 mg/mL 1,7-二苯基-5-醇-3-庚酮对照品溶液0.1 mL,加乙醇溶解并定容至10 mL,各取2 μL 进样测定,记录峰面积,计算得1-苯基-7-(3'-甲氧基-4'-羟基)苯基-5-醇-3-庚酮和1,7-二苯基-5-醇-3-庚酮的平均回收率分别为99.6%、100.6%,RSD分别为4.36%、2.10%。

2.5 样品测定

分别称取3个批号样品,制备供试品溶液,各取2 μL 进样测定,每样重复3次,记录峰面积,外标法计算,结果见表1。

表1 样品测定

Table 1 Determination of samples

批号	1-苯基-7-(3'-甲氧基-4'-羟基)苯基-5-醇-3-庚酮/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	1,7-二苯基-5-醇-3-庚酮/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
030320	78.2	91.8
040607	84.1	101.7
080331	87.2	103.6

3 讨论

本实验主要研究GC法测定高良姜醇提物中1-苯基-7-(3'-甲氧基-4'-羟基)苯基-5-醇-3-庚酮和1,7-二苯基-5-醇-3-庚酮的量,在测定过程中,首先要寻找GC测定方法的理论依据,确定测定色谱条件并对测定方法进行方法学考察。

色谱条件的选择对实验结果很重要,本方法是在气质分析结果的基础上进行的,进样口温度是首选条件。通过对进样口温度200、220、250、280、300 $^{\circ}\text{C}$ 的考察,得出进样口温度在300 $^{\circ}\text{C}$ 时,1-苯基-7-(3'-甲氧基-4'-羟基)苯基-5-醇-3-庚酮和1,7-二苯基-5-醇-3-庚酮裂解较其他气化温度完全,故选择300 $^{\circ}\text{C}$ 作为进样口温度。实验结果表明本方法可靠、专属性强,可作为高良姜提取物中1-苯基-7-(3'-甲氧基-4'-羟基)苯基-5-醇-3-庚酮和1,7-二苯基-5-醇-3-庚酮的测定方法。

参考文献

- [1] 中国药典[S].一部.2010.
- [2] 江涛,唐春萍,冯毅凡,等.高良姜总黄酮对实验性胃黏膜损伤的保护作用及其机制[J].中草药,2009,40(7):1117-1119.
- [3] 沈健,张虎翼,徐波,等.高良姜中的抗氧化有效成分[J].天然产物研究与开发,1998,10(2):33-36.
- [4] 安宁,杨世林,徐丽珍,等.山姜属植物中双苯庚烷类化合物研究概况[J].国外医药:植物药分册,2006,21(5):185-189.
- [5] 李彩君,陈佃,何瑞.高良姜中二苯基庚烷类化合物研究进展[J].时珍国医国药,2000,11(4):367-368.
- [6] 罗京超,锋翼凡,吉星.天然线性二苯基庚烷类化合物的研究进展[J].中草药,2008,39(2):1912-1916.
- [7] 吴清和,荣向路,黄萍,等.高良姜有效部位的筛选研究[J].新中医,2000,32(6):31-32.
- [8] 朱自平,陈光娟,张明发,等.高良姜的温中止痛药理研究[J].中药材,1991,14(10):37-41.
- [9] 张明发,沈雅琴.高良姜的温里药理研究[J].陕西中医,1996,17(7):324-326.
- [10] 张明发,沈雅琴.温里药温经止痛除痹的药理研究[J].中国中医药信息杂志,2000,7(1):30-33.
- [11] 卜宪章,张敏,马林,等.天然二芳基庚烷类化合物的化学修饰及生理活性研究[J].中山大学学报:自然科学版,2000,39(2):41-45.