

用 GC/MS GC分析中药前胡中白花 前胡丙素、丁素和紫花前胡苷元*

Analysis of dl-Praeruptorin A, dl-Praeruptorin B and Nodakenetin in Qianhu by GC/MS and GC

刘布鸣 徐勤**

Liu Buming Xu Qin

(广西中医药研究所 南宁市东葛路 20-1 530022)

(Guangxi Institute of Traditional Medical and Pharmaceutical
Sciences, 20-1 Donggelu, Nanning, Guangxi, 530022, China)

摘要 为快速鉴别中药白花前胡 (*Peucedanum praeruptorum* Dunn.) 和紫花前胡 (*Peucedanum decursivum* Maxim.) 用气相色谱/质谱 (GC/MS) 气相色谱法 (GC) 分别定性、定量分析白花前胡丙素 (Pd-I a)、丁素 (Pd-II) 和紫花前胡苷元 (Nodakenetin) 在白花前胡中检出白花前胡丙素 (M/Z 386) 和丁素 (M/Z 426), 但未检出紫花前胡苷元; 在紫花前胡中检出紫花前胡苷元 (M/Z 246), 但未检出白花前胡丙素和丁素。线性关系: $Y_{Pd-I a} = 1.111X_{Pd-I a} + 0.021$ ($n=6$ $r=0.9995$), 线性范围: $0.175 \sim 1.919 \mu\text{g}$ $Y_{Pd-II} = 1.189X_{Pd-II} - 0.013$ ($n=6$ $r=0.9996$), 线性范围: $0.086 \sim 0.950 \mu\text{g}$ $Y_{Nodakenetin} = 0.901X_{Nodakenetin} - 0.024$ ($n=6$ $r=0.9999$), 线性范围: $0.089 \sim 1.062 \mu\text{g}$ 回收率: 白花前胡丙素 97.29%, 白花前胡丁素 98.81%, 紫花前胡苷元 96.34%。分析结果表明, 不同产地药材样品中各自特征成分含量不同, 分析中未能找到白花前胡和紫花前胡苷元共有的相同的有效成分或标志性成分。表明可用 GC/MS 区分白花前胡和紫花前胡苷元, 但未能用统一的化学对照品进行质量控制

关键词 前胡 白花前胡丙素, 白花前胡丁素 紫花前胡苷元 气相色谱/质谱

中图分类号 Q949.763.3; O657.71

Abstract For quick distinguishing *Peucedanum praeruptorum* Dunn. and *Peucedanum decursivum* Maxim., the gas chromatography/mass spectrometry (GS/MS) and gas chromatography (GS) are used to analyze dl-praeruptorin A (Pd-I a), dl-praeruptorin B (Pd-II) and Nodakenetin in the root samples of Qianhu (*Peucedanum*). The Pd-I a (M/Z 386) and Pd-II (M/Z 426) are found in *P. praeruptorum*, but not found in *P. decursivum*. The nodakenetin is found in *P. decursivum*, but not found in *P. praeruptorum*. The linear relations are show as follows $Y_{Pd-I a} = 1.111X_{Pd-I a} + 0.021$ ($n=6$ $r=0.9995$), ranging from 0.175 to 1.919 μg ; $Y_{Pd-II} = 1.189X_{Pd-II} - 0.013$ ($n=6$ $r=0.9996$), ranging from 0.086 to 0.950 μg ; $Y_{Nodakenetin} = 0.901X_{Nodakenetin} - 0.024$ ($n=6$ $r=0.9999$), ranging from 0.089 to 1.062 μg . The recoveries for Pd-I a, Pd-II and Nodakenetin are 97.29%, 98.81% and 96.34% respectively. The contents of characteristic components are different in the samples derived from different growth areas. The same effective component or marking component, which is contained in both *P. praeruptorum* and *P. decursivum* is not found. It is suggested that *P. praeruptorum* and *P. decursivum* could be distinguished by GC/MS, but their qualities could not be controlled in the base of the same control component.

Key words *Peucedanum*, dl-praeruptorin A (Pd-I a), dl-praeruptorin B (Pd-II), Nodakenetin, gas chromatography/mass spectrometry

前胡为常用中药,《中国药典》^[1] 记载的前胡为伞形科前胡属植物白花前胡 (*Peucedanum praeruptorum* Dunn.) 和紫花前胡 (*Peucedanum decursivum* Maxim.), 利用部位为干燥根。前胡中的主

2002-03-04收稿, 2002-05-20修回。

* 国家“九五”重点科技项目、广西分析测试基金资助项目。

** 中国药科大学药物分析专业硕士研究生。

要化学成分香豆素类化合物,为活性成分,其中白花前胡以角形吡喃香豆素为主,紫花前胡以线形吡喃和线形呋喃香豆素为主^[2]。白花前胡丙素(dl-praeruptorin A)(PdH a)和白花前胡丁素(dl-praeruptorin B)(PdH b)、紫花前胡苷元(Nodakenetin)为各前胡中的主要成分之一^[2]。白花前胡和紫花前胡两个品种的主要成分不论是在成分上还是在含量上都相差甚大^[2,3]。前胡中香豆素类成分的含量测定方法有极谱法^[4]、紫外分光光度法^[5]、HPLC法^[6]等。用GC/MS GC分析中药前胡中白花前胡丙素、丁素和紫花前胡苷元成分,到目前为止国内外尚未见报道。本文用GC/MS GC分析中药前胡中白花前胡丙素、丁素和紫花前胡苷元成分,试图快速鉴别区分白花和紫花前胡的指标性成分,为前胡药材的质量标准研究提供科学依据。

1 实验材料

1.1 药材

自各地采集收购的样品,经广西中医药研究所中药室赖茂祥副研究员鉴定,为 *Peucedanum praeruptorum* Dunn. 和 *Peucedanum decursivum* Maxim. 的干燥根,粉碎过40目筛,于50℃干燥6h后,置干燥器备用。

1.2 对照品

白花前胡丙素、丁素和紫花前胡苷元(由广西中医药大学研究所化学室黄平副研究员提供),分别由白花前胡植物和紫花前胡植物中提取,经各种理化常数和波谱数据鉴定,确证各自的化学结构。纯度检查:薄层色谱20~100μg梯度点样用3种不同展开系统均为单一斑点,用液相色谱面积归一化法测定的含量均在98%以上。

1.3 供试液制备

分别精密称取白花前胡和紫花前胡粉末0.5g和1.4g,分别置索氏提取器中,各加入氯仿60ml,回流提取6h,回收氯仿,残渣用甲醇溶解并定容至5ml,制成供试液。

2 实验条件

2.1 气相色谱 质谱

日本岛津GC-17A/QP-5000气相色谱 质谱联用仪。CBP1-M25弹性石英毛细管柱(25m×0.25mm×0.25μm);程序升温:初温240℃,保持1min,升温速率5℃/min,终温280℃,保持10min;载气He,分流比60:1;进样口温度300℃,EI电离方式,离子源温度200℃;电离能量70eV;扫描质量范围35~450u;进样量2μl

2.2 气相色谱

日本岛津GC-14B气相色谱仪。色谱柱:CBP1-M25弹性石英毛细管柱(25m×0.25mm×0.25μm);程序升温:初温240℃,保持1min,升温速率5℃/min,终温280℃,保持10min,分流比60:1;检测器:FID,温度300℃;进样口温度300℃;进样量1μl 仪器参数:载气N₂,柱前压:1.4kg/cm²,尾吹50ml/min;燃烧气H₂0.65kg/cm²,助燃气Air0.50kg/cm²;range1

3 实验方法与结果

3.1 GC/MS定性分析

在上述GC/MS条件下,取样品做GC/MS检测,并结合白花前胡丙素、丁素和紫花前胡苷元对照品的色谱图和质谱图,确认样品中的白花前胡丙素、丁素和紫花前胡苷元总离子流色谱峰,对相应的色谱峰进行质谱检测,得质谱图,MS数据见表1对基峰分子离子、碎片离子以及相对丰度与对照品和文献值比较,结果与对照品和文献[7,8]报道的MS数据基本一致。

表1 白花前胡丙素、丁素和紫花前胡苷元GC-MS测定结果
Table 1 Data of dl-praeruptorin A(PdH a), dl-praeruptorin B(PdH b) and Nodakenetin by GC/MS

化合物 Compound	碎片离子 Fragment ion	时间 Time	分子离子 Molecular ion	基峰 Base peak
白花前胡丙素 dl-praeruptorin A(PdH a)	326, 311, 286, 245, 229, 213, 83, 55, 40	8.4	386	83
白花前胡丁素 dl-praeruptorin B(PdH b)	327, 311, 244, 229, 213, 201, 83, 55, 40	11.0	426	83
紫花前胡苷元 Nodakenetin	213, 188, 187, 175, 160, 159, 147, 131, 102, 77, 69, 59, 43	5.1	246	187

通过GC/MS的测试数据,分析待测组分MS的碎片离子裂解规律,结合对比标准品的质谱,并核对文献数据,确认了待测组分的化学结构。在白花前胡中检出白花前胡丙素(M/Z 386)和丁素(M/Z 426),但未检出紫花前胡苷元;在紫花前胡中检出紫花前胡苷元(M/Z 246),但未检出白花前胡丙素和丁素。GC/MS测定结果表明,用GC/MS检测的方法可从化学成分上区别白花前胡和紫花前胡两个品种,为前胡药材化学成分研究提供了另一种快速、准确的分析手段。

3.2 GC定量分析

在上述GC条件下,取样品做GC检测。用内标法定量,内标物为正二十五烷(色谱纯),进样量1μl,色谱图见图1和图2。

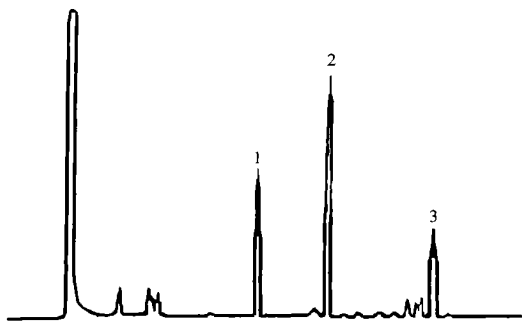


图 1 白花前胡气相色谱图

Fig. 1 Chromatograms of *Peucedanum praeruptorum* Dunn. by GC

1. C₂₅; 2. dl-praeruptorin A (PdH⁺ a); 3. dl-praeruptorin B (PdH⁺)

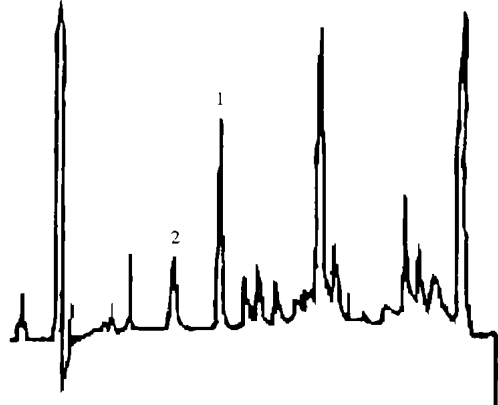


图 2 紫花前胡气相色谱图

Fig. 2 Chromatograms of *Peucedanum decursivum* Maxim. by GC

1. C₂₅; 2. Nodakenetin

3. 2. 1 标准液

白花前胡丙素 11.63 mg, 置 25 ml 量瓶中, 用甲醇溶解并稀释至刻度; 白花前胡丁素 11.52 mg, 置 50 ml 量瓶中, 用甲醇溶解并稀释至刻度; 紫花前胡苷元 17.71 mg, 置 25 ml 量瓶中, 用甲醇溶解并稀释至刻度, 备用。

3. 2. 2 内标液

取正二十五烷用醋酸乙酯配制成 0.4 mg/ml 的内标液。

3. 2. 3 对照品液

精密吸取白花前胡丙素、丁素标准液各 1.5 ml, 置具塞试管中, 水浴上挥干, 精密加入 0.8 ml 内标液溶解, 制成丙素、丁素混合对照品液。精密吸取紫花前胡苷元标准液 0.3 ml, 置具塞试管中, 水浴上挥干, 精密加入 0.8 ml 内标液溶解, 制成紫花前胡苷元对照品液。

3. 2. 4 测定液

分别精密吸取供试液 0.6 ml 置具塞试管中, 水浴上挥干, 精密加入 0.8 ml 内标液溶解, 制成待测样品。

3. 2. 5 线性关系与范围

分别精密取白花前胡丙素、丁素标准液各 0.3 0.9 1.5 2.1 2.7 3.3 ml, 置具塞试管中, 水浴上挥干, 再依次精密加入 0.8 ml 内标液溶解, 配成不同浓度的混合标准系列溶液; 精密取紫花前胡苷元标准液各 0.1 0.15 0.3 0.5 1.0 1.2 ml, 置具塞试管中, 水浴上挥干, 再依次精密加入 0.8 ml 内标液溶解, 配成不同浓度的标准系列溶液; 分别注入气相色谱仪, 以进样量为横坐标 (X), 待测物与内标物峰面积之比为纵坐标 (Y), 求得各标准曲线回归方程为:

$$\text{白花前胡丙素 } Y_{\text{PdH}^+ \text{ a}} = 1.111X + 0.021 (n = 6, r = 0.9995), \text{ 线性范围: } 0.175 \sim 1.919 \mu\text{g}$$

$$\text{白花前胡丁素 } Y_{\text{PdH}^+ \text{ b}} = 1.189X_{\text{PdH}^+ \text{ b}} - 0.013 (n = 6, r = 0.9996), \text{ 线性范围: } 0.086 \sim 0.950 \mu\text{g}$$

$$\text{紫花前胡苷元 } Y_{\text{Nodakenetin}} = 0.901X_{\text{Nodakenetin}} - 0.024 (n = 6, r = 0.9999), \text{ 线性范围: } 0.089 \sim 1.062 \mu\text{g}$$

3. 2. 6 回收率

取已知含量的生药材粉末适量, 各加入一定量的对照品, 依样品的制备和样品的测定方法进行测定, 计算加样回收率, 结果见表 2。

表 2 加样回收率测定结果

Table 2 Recovery of addition of samples

样品名称 Sample	原有量 Amount before added (mg)	加入量 Addi- tion (mg)	测得量 Obs- ervation (mg)	回收率 Reco- very (%)	平均回收率 Average recovery (%)	RSD (%)
白花前胡丙素 dl-praeruptorin A (PdH ⁺ a)	4.773	2.500	7.284	100.44	97.29	1.88
	4.840	2.500	7.292	98.08		
	4.973	2.500	7.381	96.32		
	2.507	2.500	4.884	95.08		
	2.510	2.500	4.933	96.92		
白花前胡丁素 dl-praeruptorin B (PdH ⁺)	2.494	2.500	4.916	96.88	98.81	1.98
	1.760	1.500	3.281	101.40		
	1.785	1.500	3.237	96.80		
	1.834	1.500	3.342	100.53		
	2.003	3.000	4.897	96.47		
紫花前胡苷元 Nodakenetin	1.910	3.000	4.871	98.70	96.34	1.69
	1.937	3.000	4.906	98.97		
	2.813	1.062	3.822	95.01		
	2.826	1.062	3.848	96.23		
	2.822	1.062	3.849	96.70		
	2.803	2.124	4.823	95.10		
	2.901	2.124	5.012	99.39		
2.893	2.124	4.924	95.62			

3.2.7 样品测定

按测定方法对不同产地的前胡药材进行测定,每个样品取 5 份,结果见表 3 表 4

表 3 白花前胡样品测定结果 (n= 5)

Table 3 The determination of *Peucedanum praeruptorum* Dunn. (n= 5)

样品来源 Sampling place	白花前 胡丙素 PdH _a (%)	RSD (%)	白花前 胡丁素 PdH _b (%)	RSD (%)	紫花前 胡苷元 Nodake- netin(%)
浙江开化 Kaihua, Zhejiang province	1. 610	1. 67	0. 596	1. 01	未检出 Unfound
浙江梅城 Haicheng, Zhejiang province	1. 556	1. 72	0. 482	0. 88	未检出 Unfound
浙江临安 Lin'an, Zhejiang province	1. 187	1. 86	0. 589	1. 34	未检出 Unfound
安徽黄山 Huang- shan, Anhui province	1. 506	1. 60	0. 700	1. 33	未检出 Unfound
湖南怀化 Huaihua, Hunan province	1. 23	1. 43	0. 367	1. 25	未检出 Unfound

表 4 紫花前胡样品测定结果 (n= 5)

Table 4 The determination of *Peucedanum decursivum* Maxim. (n= 5)

样品来源 Sampling place	紫花前胡苷元 Nodakenetin (%)	RSD (%)	白花前 胡丙素 PdH _a	白花前 胡丁素 PdH _b
浙江梅城 Meicheng, Zhejiang province	0. 152	2. 47	未检出 Unfound	未检出 Unfound
河南信阳 Xinyang, Henan province	0. 073	1. 95	未检出 Unfound	未检出 Unfound
江西武宁 Wuning, Jiangxi province	0. 197	1. 21	未检出 Unfound	未检出 Unfound
广西兴安 Xin'an, Guangxi province	0. 102	1. 53	未检出 Unfound	未检出 Unfound

4 结束语

本研究用 GC/MS GC法对前胡中白花前胡丙

素、丁素和紫花前胡苷元进行分析测定,结果表明,白花前胡丙素、丁素与紫花前胡苷元可作为鉴别区分白花和紫花前胡的指标性成分,采用 GC/MS GC法分离效果好、分析速度快、样品用量少,可快速地对前胡作出准确分析鉴定。对于白花前胡和紫花前胡药材,可采用薄层色谱进行鉴别^[2,3],但薄层色谱需要标准品,GC/MS则不需要标准品,而是通过质谱的特征离子或碎片离子,分析鉴定白花前胡和紫花前胡药材。GC/MS在白花前胡中检出白花前胡丙素和丁素,未检出紫花前胡苷元,在紫花前胡中检出紫花前胡苷元,未检出白花前胡丙素和丁素,根据这些特征性的化学成分,采用 GC/MS可将白花前胡和紫花前胡二者进行区分。

分析结果表明,不同产地来源的药材样品中各自的特征性成分含量也不同。至今尚未能找到中药前胡中白花前胡和紫花前胡二者共同具有的相同的有效成分或指标性成分,因此不能采用统一的化学对照品进行质量控制,而是每个基源种分别选用不同的化学对照品,制定不同的标准和测定方法。

参考文献

- 1 国家药典委员会编. 中华人民共和国药典. 一部. 北京: 化学工业出版社, 2000. 217.
- 2 徐国钧主编. 常用中药材品种整理和质量研究. 南方协作组第 4 册. 福州: 福建科学技术出版社, 2001. 5- 8.
- 3 赖茂祥, 黄平, 刘布鸣等. 前胡质量标准规范化研究. 南宁: 广西中医药研究所, 2000. 12.
- 4 张秀琴, 徐礼荣. 前胡中香豆素的测定. 中药通报, 1984, 9(2): 79.
- 5 彭维, 刘布鸣, 黄平等. 前胡中总香豆素的含量测定. 中药材, 1997, 20(1): 25.
- 6 徐勤, 刘布鸣, 张正行. HPLC法测定白花前胡中白花前胡丙素和紫花前胡中紫花前胡苷元的含量. 药物分析杂志, 2001, 21(2): 91.
- 7 陈政雄, 黄宝山, 余其龙等. 中药白花前胡化学成分的研究. 药学学报, 1979, 14(8): 486.
- 8 孔令义, 李锐, 裴月湖等. 白花前胡中前胡香豆素 D和前胡香豆素 E的分离和鉴定. 药化学报, 1994, 29(1): 49.

(责任编辑: 蒋汉明)