

气相色谱法测定榆叶合叶子中水杨醛的含量

王艳, 勉强辉, 郭金凤, 李新霞, 热娜·卡斯木*
(新疆医科大学药学院, 乌鲁木齐 830011)

[摘要] 目的:建立榆叶合叶子中水杨醛含量的气相色谱测定方法,为制定榆叶合叶子质量标准提供参考。方法:采用气相色谱法,RTX-1701色谱柱(0.25 mm × 30 m, 0.25 μm),FID监测器,检测器和进样口温度250℃;升温程序以70℃为起始温度,保持10 min,以1℃·min⁻¹的速率升温至105℃,保持1 min,再以15℃·min⁻¹的速率升温至250℃,保持15 min;载气氮气,流速1 mL·min⁻¹,进样方式分流进样,分流比80:1,进样量1 μL。结果:水杨醛在0.191 7~1.917 0 g·L⁻¹线性关系良好, $r=0.999 9$,平均回收率100.12%(RSD 2.5%)。结论:该方法简便、准确且重复性好,可作为榆叶合叶子中水杨醛的含量测定方法。

[关键词] 榆叶合叶子;水杨醛;气相色谱法

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)15-0053-03

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2015150053

Determination of Salicylaldehyde in *Filipendula ulmari* by Gas Chromatography WANG Yan, MIAN Qiang-hui, GUO Jin-feng, LI Xin-xia, RENA Kasimu* (School of Pharmacy, Xinjiang Medical University, Urumqi 830011, China)

[Abstract] **Objective:** To establish a method to determine the salicylaldehyde in *Filipendula ulmari* by gas chromatography (GC). **Method:** By using GC, RTX-1701 column (0.25 mm × 30 m, 0.25 μm) was analyzed with FID detector. The detector and sample inlet temperature were set at 250℃. The temperature programming began at 70℃ and increased to 105℃ at the rate of 1℃·min⁻¹ with in 10 min and then to 250℃ at the rate of 15℃ within 15 min. Nitrogen was the carrier gas and flew at the rate of 1 mL·min⁻¹. Split sampling was adopted, with the split ratio of 80:1 and sample size of 1 μL. **Result:** The linear ranges for salicylaldehyde were 0.191 7-1.917 0 g·L⁻¹ ($r=0.999 9$), with the average recovery of 100.12% (RSD 2.5%). **Conclusion:** The method is simple, accurate and highly reliable and so can be used for the determination of salicylaldehyde in *F. ulmari*.

[Key words] *Filipendula ulmari*; salicylaldehyde; GC

榆叶合叶子在国内主要分布于新疆阿勒泰地区,国外主要分布于英国、波兰、土耳其、苏联中亚地区及蒙古等国。由于其生长和分布的地域特色,它即是新疆哈萨克族民间常用药材,也是英国、印度、法国和俄罗斯等国的著名草药^[1]。榆叶合叶子民间用药历史悠久,传统治疗用于抗炎、抗风湿、解热镇痛、收敛止血、健胃、利尿^[2-3],而我国哈萨克族民间主要应用榆叶合叶子治疗高血压、高血脂引起的头痛、头晕、耳鸣^[4]。现代药理学研究表明,榆叶合

叶子除具有解热、镇痛、抗炎、健胃作用外,还具有抗氧化、抗肿瘤等作用^[5-6]。

苯酚类物质是榆叶合叶子的主要成分,包括水杨酸盐、酚苷类和酚酸类,研究表明,榆叶合叶子的解热、镇痛和抗炎作用主要与酚类成分有关^[7-8]。《欧洲药典》(第7版)、《匈牙利药典》(第8版)均收录了榆叶合叶子,《中国药典》未收录。《欧洲药典》(第7版)采用薄层色谱法鉴别其苯酚类成分,但未见对其苯酚类成分的含量测定方法。本实验建

[收稿日期] 20140910(019)

[基金项目] 新疆维吾尔自治区科技计划项目(201130105-2)

[第一作者] 王艳,硕士,副教授,从事新疆地方药用植物的研究,Tel:0991-4362473, E-mail:wangyan_1060@163.com

[通讯作者] *热娜·卡斯木,博士,教授,从事天然药物化学的研究, Tel:0991-4362473, E-mail:renakasimu@vip.sina.com

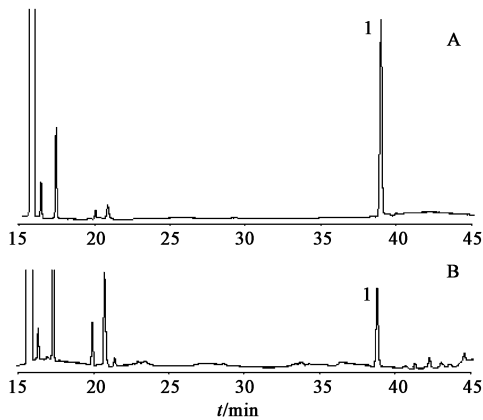
立了 GC 法测定榆叶合叶子中的主要苯酚类成分水杨醛的含量测定方法,并采用该方法对 10 批榆叶合叶子药材中的水杨醛含量进行了测定,以期为榆叶合叶子质量标准的建立奠定基础。

1 材料

GC-2010 型气相色谱仪(日本岛津), AB135-S 型分析天平(Mettler-Teledo, $d = 0.01/0.1 \text{ mg}$)。榆叶合叶子由新疆医科大学帕力达教授采集并鉴定为蔷薇科蚊子草属植物榆叶合叶子 *Filipendula ulmari* 的干燥带花地上部分,晒干,粉碎,过二号筛,置干燥阴凉处保存。水杨醛对照品(Sigma-Alorich, 批号 0001429349),其余试剂均为分析纯。

2 方法与结果

2.1 色谱条件 RTX-1701 色谱柱, FID 检测器, 气化和检测器温度均为 $250 \text{ }^\circ\text{C}$, 柱箱 $70 \text{ }^\circ\text{C}$; 升温程序 $70 \text{ }^\circ\text{C}$, 保持 10 min, 以 $1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $105 \text{ }^\circ\text{C}$, 保持 1 min, 再以 $15 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $250 \text{ }^\circ\text{C}$, 保持 15 min; 载气氮气, 流速 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样方式分流进样, 进样量 $1 \text{ } \mu\text{L}$, 分流比 80:1。水杨醛的分离度 > 1.5 ; 拖尾因子 1.001, 对照品及样品色谱图见图 1。



A. 对照品; B. 供试品; 1. 水杨醛

图 1 合叶子 GC

Fig. 1 GC chromatograms of *Filipendula ulmari*

2.2 对照品溶液的制备 精密称取水杨醛对照品适量, 置 10 mL 量瓶中, 用二甲苯溶解, 并用相同溶剂稀释至刻度, 摇匀, 得到质量浓度为 $19.17 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的对照品储备液, 备用。

2.3 供试品溶液的制备 精密称取榆叶合叶子全草粉末 50.0 g, 置于 1 000 mL 圆底烧瓶中, 加入蒸馏水 600 mL, 参照 2010 年版《中国药典》一部附录 X D 挥发油测定乙法提取^[9], 收集挥发油于瓶中, 再加入二甲苯 2 mL 于挥发油提取器中, 振摇, 使黏

附于瓶壁上的挥发油溶于二甲苯中, 收集二甲苯于瓶中, 加适量无水硫酸钠脱水干燥, 过滤, 将干燥后的挥发油置于 5 mL 量瓶中, 加入二甲苯定容至刻度, 摇匀, 作为供试品溶液。

2.4 线性关系考察 精密量取对照品储备液 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 mL 置 10 mL 量瓶中, 用二甲苯稀释至刻度, 摇匀, 得到 0.191 7, 0.383 4, 0.766 8, 1.150 3, 1.533 6, 1.917 0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 系列质量浓度的对照品溶液, 进样。以对照品溶液的质量浓度 $X (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ 为横坐标, 以对照品溶液峰面积 Y 为纵坐标, 得回归方程 $Y = 39\,489X + 1\,663.5 (r = 0.999\,9)$ 。试验结果表明, 水杨醛对照品溶液质量浓度在 0.191 7 ~ 1.917 0 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 线性关系良好。

2.5 精密度考察 取同一对照品溶液进行分析, 每次进样 $1 \text{ } \mu\text{L}$, 1 d 内连续进样 6 次, 测定水杨醛的峰面积, RSD 2.0%; 连续 6 d 进样, 峰面积 RSD 1.4%, 结果表明精密度良好。

2.6 稳定性试验 取同一供试品溶液, 分别于 0, 2, 4, 6, 8, 12, 24 h 在上述色谱条件下进样分析, 结果水杨醛色谱峰面积 RSD 1.3%, 表明供试品溶液在 24 h 内稳定性良好。

2.7 重复性试验 取同一批次榆叶合叶子样品 6 份, 每份 50 g, 按 2.3 项下方法制备, 进样分析。结果水杨醛的质量分数为 $138.60 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, RSD 0.8%。

2.8 回收率试验 精密称取已知含量的榆叶合叶子样品粉末 9 份, 各 25 g, 平均分为 3 组, 按低、中、高质量浓度加入 $1.917\,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水杨醛对照品溶液适量, 按 2.3 项下方法制备供试品溶液, 按上述色谱条件测定, 计算加样回收率, 结果见表 1。

表 1 榆叶合叶子中水杨醛的加样回收率测定

Table 1 Results of recovery test of *Filipendula ulmari*

取样量 /g	样品中量 /mg	加入量 /mg	测得量 /mg	回收率 /%	平均值 /%	RSD /%
25.009 8	2.873 3	1.533 6	4.378 5	98.15		
25.006 6	2.872 9	1.533 6	4.395 1	99.26		
25.007 7	2.873 0	1.533 6	4.363 5	97.18		
25.008 1	2.873 1	2.875 5	5.757 1	100.30		
25.000 9	2.872 3	2.875 5	5.801 2	101.86	100.12	2.5
25.004 0	2.872 6	2.875 5	5.861 5	103.94		
25.005 2	2.872 8	4.409 1	7.204 4	98.24		
25.010 3	2.873 3	4.409 1	7.264 5	99.59		
25.009 7	2.873 3	4.409 1	7.185 6	97.81		

2.9 样品含量测定 取 10 批榆叶合叶子,按 2.3 项下方法制备供试品溶液,按 2.1 项下方法操作,进样分析,计算浓度,结果见表 2。

表 2 榆叶合叶子中水杨醛的含量测定($n=3$)

Table 2 Content results of salicylaldehyde in *Filipendula ulmaria* ($n=3$)

产地	水杨醛/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	RSD/%
阿勒泰喀纳斯市	127.71	1.8
阿勒泰喀纳斯市	114.89	1.9
阿勒泰喀纳斯市	155.47	0.8
阿勒泰禾木乡	107.65	1.0
阿勒泰禾木乡	116.86	1.2
阿勒泰喀纳斯市	78.04	0.4
阿勒泰白哈巴乡	55.73	0.3
阿勒泰白哈巴乡	65.95	0.6
阿勒泰喀纳斯市	87.66	0.8
阿勒泰禾木乡	71.98	0.7

3 讨论

本实验旨在建立榆叶合叶子的质量标准,预试验时参照《欧洲药典》(第 7 版)记载的榆叶合叶子提取方法^[10],采用水蒸气蒸馏法,加入稀 HCl 提取,制备供试品溶液,经气相检测后发现,榆叶合叶子中两个主要的苯酚类物质水杨醛和水杨酸甲酯均可检测到。又采用水蒸气蒸馏法,加入水提取,制备供试品溶液,经气相检测后发现水杨醛可检测到,且含量变化小,而水杨酸甲酯的含量下降非常大,10 批次的药材中有 2 个批次的样品检测不到水杨酸甲酯。《欧洲药典》(第 7 版)的提取方法加入稀 HCl 提取,提取的样品为游离的水杨醛和水杨醛甲酯以及其糖苷水解后的产物的总和。而用水提取的方法,仅提取了样品中游离的水杨醛和水杨醛甲酯,实验表明榆叶合叶子中的水杨醛主要以游离形式存在,而水杨醛甲酯主要以与糖苷形式存在。考虑到水解产物作为含量测定的标准不适合于进入药典,因此含量测定的目标物仅选择了水杨醛,且提取方法为不加稀 HCl 的水蒸气蒸馏法,在此基础上,采用正交设计进行考察,比较了药材粉碎度、提取时间、料液比,确定了提取时间 3 h,粉碎度过 0~20 目筛,料液比 1:12。

气相测定时,最初采用的是 RTX-5 色谱柱,非

极性色谱柱,水杨醛色谱峰脱尾严重。后采用 RTX-1701 色谱柱,为中等极性色谱柱,改善了水杨醛色谱峰的脱尾现象,这可能是由于水杨醛有一定的酸性,有酸性的物质在进行气相色谱测定时,采用非极性色谱柱容易发生拖尾,而采用中等极性的色谱柱可有效的改善其拖尾现象。

综上所述,本文建立的榆叶合叶子中水杨醛的含量测定方法,简便、准确、重复性好、专属性强,可用于测定榆叶合叶子中水杨醛的含量,并为榆叶合叶子质量标准的建立提供科学依据。

[参考文献]

- [1] 吴征镒. 中国植物志. 第 37 卷[M]. 北京:科学出版社, 2004:10.
- [2] Yıldırım A B, Turker A U. *In vitro* adventitious shoot regeneration of the medicinal plant meadowsweet (*Filipendula ulmaria* (L.) Maxim) [J]. *In Vitro Cell Dev Biol Plant*, 2009, 45(2):135-144.
- [3] Shilova I V, Semenov A A, Suslov N I, et al. Chemical composition and biological and biological activity of a fraction of meadowsweet extract [J]. *Pharm Chem J*, 2009, 43(4):185-190.
- [4] 王仁. 哈萨克药志[M]. 乌鲁木齐:新疆科学技术出版社, 2009:76.
- [5] Proestos C, Bozaris I S, Kapsokefalou M, et al. Natural antioxidant constituents from selected aromatic plants and their antimicrobial activity against selected pathogenic microorganisms [J]. *Food Technol Biotech*, 2008, 46 (2):151-156.
- [6] Krasnov E A, Raldugin V A, Shilova I V, et al. Phenolic compounds from *Filipendula ulmaria* [J]. *Chem Nat Compd*, 2006,42(2):148-151.
- [7] Lima M J, Sousa D, Lima R T, et al. Flower extracts of *Filipendula ulmaria* (L.) Maxim inhibit the proliferation of the NCI-H460 tumour cell line [J]. *Ind Crops Prod*, 2014, 59:149-153.
- [8] Toiu A, Vlase L, I Oniga, et al. HPLC analysis of salicylic derivatives from natural products[J]. *Farmacia*, 2011, 59(1):106-112.
- [9] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京:中国医药科技出版社, 2010:附录 57.
- [10] 欧洲药品监督管理局. 欧洲药典 7.0[S]. 法国:欧洲药品监督管理局, 2014:1182-1183.

[责任编辑 顾雪竹]