

苗药黔产宽叶缬草根挥发油成分分析及含量测定

王淑亮^{1,2,4},苑春茂^{2,4},何莉³,张明^{2,4},曾艳荣^{2,4},路贵霖³,李亚男^{2,4*},郝小江^{1,2,4*}

¹贵州医科大学 药用植物资源功效利用与开发国家重点实验室;

²贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室/贵州省天然药物工程研究中心,贵阳 550014;

³贵州中医药大学药学院,贵阳 550002;⁴贵州苗药生物技术有限公司,铜仁 554300

摘要:为苗药宽叶缬草(*Valeriana officinalis* var. *latifolia*)根挥发油质量评价提供科学依据和方法,采用GC-MS分析鉴定挥发油中25种化合物并用峰面积归一法计算各成分相对含量。利用GC对挥发油中三个高含量成分(乙酸龙脑酯、莰烯及isobicyclogermacrenal)进行方法学研究,线性范围、稳定性、精密度和加样回收率良好;16批贵州不同产地宽叶缬草挥发油样品中乙酸龙脑酯、莰烯及isobicyclogermacrenal含量分别在34.02%~46.70%,13.09%~18.93%,7.44%~15.18%范围之间。首次从宽叶缬草挥发油中分离并鉴定isobicyclogermacrenal。以三个高含量成分为依据,系统评价黔产宽叶缬草根挥发油含量,为其质量标准的制订打下坚实基础。

关键词:苗药宽叶缬草根;挥发油;成分鉴定;含量测定

中图分类号:R284.1;R917

文献标识码:A

文章编号:1001-6880(2020)Suppl-0053-08

DOI:10.16333/j.1001-6880.2020.S.009

Constituents analysis and contents determination of the essential oil from Miao medicine the roots of *Valeriana officinalis* var. *latifolia* in Guizhou Province

WANG Shu-liang^{1,2,4}, YUAN Chun-mao^{2,4}, HE Li³, ZHANG Ming^{2,4},
ZENG Yan-rong^{2,4}, LU Gui-lin³, LI Ya-nan^{2,4*}, HAO Xiao-jiang^{1,2,4*}

¹State Key Laboratory of Functions and Applications of Medicinal Plants, Guizhou Medical University;

²Key Laboratory of Natural Product Chemistry of Guizhou Academy of Sciences, Guiyang/Guizhou Provincial Engineering Research Center for Natural Drugs, Guiyang 550014, China;

³Guizhou University of Traditional Chinese Medicine, College of Pharmacy, Guiyang 550025, China;

⁴Guizhou Miaoyao Biotechnology Co., Ltd., Tongren 554300, China

Abstract: In order to further improve the quality of volatile oil samples from Miao medicine the roots of *Valeriana officinalis* var. *latifolia* and provide scientific basis and method for its essential oil evaluation, GC-MS was applied for the analysis of essential oil to identify 25 chemical constituents. The relative contents of each constituent in the oil was determined by area normalization. In addition, the methodological study of 3 major constituents (bornyl acetate, camphene and isobicyclogermacrenal) was conducted with a GC system. Method validation results showed good linearity, stability, precision and a high sample recovery rate. The content of borneol acetate, camphene and isobicyclogermacrenal in 16 batches of volatile oil samples from different regions in Guizhou Province ranged from 34.02% to 46.70%, 13.09% to 18.93%, and 7.44% to 15.18%, respectively. This was the first time to isolate and identify isobicyclogermacrenal from the volatile oil in *Valeriana officinalis* var. *latifolia*. Three high content components were selected to evaluate the quality of the volatile oil, which could lay a solid foundation for the development of the quality standard of the volatile oil.

Key words: Miao medicine roots of *Valeriana officinalis* var. *latifolia*; volatile oil; component identification; contents determination

收稿日期:2019-08-26 接受日期:2020-04-01

基金项目:贵州省中医药管理局中医药、民族医药科学技术项目(QZYY-2019-066);研究生教育创新基地建设项目(GNYL[2017]008号-7-Y);国家基金联合基金(U1812403);贵州省科技计划(黔科合支撑[2018]2824)

*通信作者 Tel:86-851-83804649;E-mail:haoxj@mail.kib.ac.cn,124886709@qq.com

缬草 (*Valeriana officinalis* L.) 为败酱草科 (Valerianaceae) 缱草属 (*Valeriana*) 多年生草本药用植物^[1-2], 广泛分布于欧洲和亚洲西部, 在欧洲被称为“神草”。宽叶缬草 (*Valeriana officinalis* L. var. *latifolia*) 为缬草的变种, 又称宽裂缬草、阔叶缬草, 其根及根茎具有镇静、抗抑郁、调节血脂及抗脂质过氧化作用, 对肾脏有保护作用, 对胆囊结石和心脑血管系统疾病也有治疗作用^[3-7]。黔产宽叶缬草为少数民族苗族用药, 由《贵州省中药材、民族药材质量标准》收录, 在黔东南大量种植, 其挥发油主要出口欧美国家^[8]。然而, 宽叶缬草根挥发油质量标准研究的报道多以乙酸龙脑酯的含量作为指标性成分^[7,9-11], 然而乙酸龙脑酯并不仅仅是宽叶缬草根挥发油中高含量成分, 在其他植物挥发油中也大量存在, 因此, 以此作为特征性成分评价产品质量标准有待进一步提升。本文拟建立评价黔产宽叶缬草根挥发油质量的评价方法, 利用气相色谱测定高含量成分乙酸龙脑酯、莰烯及 isobicyclogermacrenal 的含量, 为宽叶缬草挥发油的质量标准制定及开发利用提供科学的理论依据。

1 材料与仪器

1.1 试剂

乙酸龙脑酯 (BLL4-05BE) 和莰烯 (C10945000) 标准品均购自中国食品药品检定研究院。Isobicyclogermacrenal 由本课题组分离纯化得到并通过核磁和质谱确证(纯度 >98%), 色谱乙醇购自上海泰坦科技有限公司。其他试剂均为国产分析纯, 有机溶剂(石油醚、氯仿、乙酸乙酯和甲醇等) 均为工业级, 用前重蒸; 氙代试剂为 Cambridge Isotope Laboratories 公司产品。

1.2 仪器

HP6890/5975C GC/MS 联用仪(美国 Agilent 公司); 7820A 气相色谱仪(美国 Agilent 公司); SQP/SECURA225D-1CN 1/10 万分析天平(德国 Sartorius 公司); Waters 2695 HPLC-Thermo Finnigan LCQ Advantage 离子阱质谱仪; WNMRI-500 核磁共振仪(武汉中科牛津波谱技术有限公司, 武汉, TMS 为内标); 柱色谱用硅胶 G(200~300 目) 及 GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶板(均为青岛海洋化工厂产品); 显色剂为 5% H₂SO₄ 的乙醇溶液, 喷洒后加热显色。

1.3 药材

本研究所用宽叶缬草药材样品均由贵州苗药生物技术有限公司采集并提供, 样品采集时间均为

2015 年 8 月。样品信息见表 1

表 1 宽叶缬草样品来源

Table 1 The origin of *Valeriana officinalis* var. *latifolia*

样品编号 Samples No.	产地 Habitat
XCY-1	贵州岑巩县样品 1
XCY-2	贵州岑巩县样品 2
XCY-3	贵州岑巩县样品 3
XCY-4	贵州岑巩县样品 4
XCY-5	贵州江口县样品 1
XCY-6	贵州江口县样品 2
XCY-7	贵州江口县样品 3
XCY-8	贵州江口县样品 4
XCY-9	贵州江口县样品 5
XCY-10	贵州江口县样品 6
XCY-11	贵州江口县样品 7
XCY-12	贵州江口县样品 8
XCY-13	贵州江口县样品 9
XCY-14	贵州江口县样品 10
XCY-15	贵州江口县样品 11
XCY-16	贵州剑河县样品 1

2 实验方法

2.1 宽叶缬草挥发油提取

采用水蒸气蒸馏法提取宽叶缬草根挥发油, 计算挥发油提取率。(计算公式: 挥发油提取率 = (提取的挥发油质量/称取的缬草根质量) × 100%)。

2.2 Isobicyclogermacrenal 分离

将挥发油(1 g) 过正相硅胶体系, 以石油醚/乙酸乙酯体系(1:0→1:10) 为流动相进行梯度洗脱, 共得到 5 段样品(Fr. 1~5)。Fr. 2(300 mg) 经过正相硅胶色谱系统(石油醚/丙酮) 得到 3 段组分(Fr. 2A~2C)。Fr. 2B 经反复多次硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20(甲醇) 凝胶柱得到化合物 1。

2.3 宽叶缬草挥发油化学成分分析

2.3.1 GC-MS 条件

GC 条件: Zebron ZB-5MSI 5% 苯-95% 二甲聚硅氧烷(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 弹性石英毛细管柱; 柱温 46 °C, 保持 2 min, 以 4 °C/min 升温至 206 °C, 以 8 °C/min 升温至 254 °C, 运行时间: 48 min; 汽化室温度 250 °C; 载气为高纯 He(99.999%); 柱前压 48.68 kPa; 载气流量 1.0 mL/

min;进样量 1 μL ;不分流进样;溶剂延迟时间 4 min。

MS 条件:离子源为 EI 源,温度 230 $^{\circ}\text{C}$;四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$;电子能量 70 eV;发射电流 34.6 μA ;倍增器电压 1 529 V;接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$;质量范围 29 ~ 500 amu。

2.3.2 气相色谱条件

Agilent 7820A 气相色谱仪,氢火焰离子化检测器(FID),色谱柱:Agilent 19091J-433;30 m \times 0.25 mm(SN:USP364021H)。进样:后 SSZ 进样口 N_2 ;出样:前检测器 FID;色谱条件:进样口温度 200 $^{\circ}\text{C}$;进样量:1.0 μL ;进样方式:分流进样,分流比 10:1;流速:10 mL/min。初始温度 100 $^{\circ}\text{C}$,保持时间 3 min,然后以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 170 $^{\circ}\text{C}$,再以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 195 $^{\circ}\text{C}$,最后以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 254 $^{\circ}\text{C}$ 。230 $^{\circ}\text{C}$ 后运行 3 min。检测器(FID)温度 280 $^{\circ}\text{C}$, H_2 流量 30 mL/min,空气流量 400 mL/min。

2.4 对照品溶液制备

精密称取莰烯、乙酸龙脑酯及 isobicyclogermacrenal 标准品适量,分别用无水乙醇溶解,置于 10 mL 容量瓶中,乙醇定容,摇匀,得到质量浓度分别为 2.4、3.6、1.2 mg/mL 标准品储备液。分别精密量取各标准品 1.5、3、3 mL 置于 10 mL 容量瓶,并用乙醇定容,得到混合标准品储备液。4 $^{\circ}\text{C}$ 保存备用。

2.5 供试样品溶液制备

精密称取供试样品 50 mg,用无水乙醇溶解,置于 25 mL 容量瓶中,乙醇定容,摇匀,得到质量浓度为 2 mg/mL 供试样品溶液。

2.6 方法学考察

2.6.1 线性关系考察

精密吸取“2.4”项下的对照品储备液,分别配制:① 0.06、0.12、0.24、0.4、0.8、1.2 和 2.4 mg/mL 蒸烯标准品溶液;② 0.09、0.18、0.36、0.6、0.9、1.8 和 3.6 mg/mL 乙酸龙脑酯标准品溶液;③ 0.02、0.05、0.1、0.2、0.3、0.6 和 1.2 mg/mL isobicyclogermacrenal 标准品溶液。用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,按“2.3.2”项下的色谱条件进行测试分析。

2.6.2 稳定性试验

精密吸取 XCY-1 供试样品溶液,按“2.3.2”项下的色谱条件,分别于制备后的 1、3、5、7、10 及 24 h 进样测定,记录峰面积。

2.6.3 精密度试验

精密吸取 XCY-1 供试样品溶液,按“2.3.2”项

下的色谱条件,连续进样 4 次,记录峰面积。

2.6.4 加样回收率试验

按“2.5”项下方法制备 XCY-1 供试样品溶液 9 份,随机分成 3 组,按高(120%)、中(100%)、低(80%)3 个水平分别加入标准品,按“2.3.2”项下的色谱条件,进行莰烯、乙酸龙脑酯及 isobicyclogermacrenal 加样回收率试验。

2.7 样品含量测定

按“2.5”项下方法制备供试样品溶液,并按“2.3.2”项下的色谱条件,进行宽叶缬草挥发油样品中莰烯、乙酸龙脑酯及 isobicyclogermacrenal 的定量分析,测定各成分峰面积,计算其在样品中的含量。

3 结果与分析

3.1 宽叶缬草挥发油提取

试验结果表明,用水蒸气蒸馏法提取宽叶缬草根挥发油,提取率为 2.75% (w/w)。

3.2 Isobicyclogermacrenal 鉴定

分离得到化合物 1 约 15 mg。Isobicyclogermacrenal(1)结果鉴定:无色油状物;ESI-MS: m/z 241.2 [$\text{M} + \text{Na}$]⁺; ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.03 (1H, dd, $J = 10.5, 4.8 \text{ Hz}$, H-1), 2.00 (1H, m, H-2), 2.10 (1H, m, H-2), 2.56 (1H, m, H-3), 1.95 (1H, m, H-3), 6.50 (1H, d, $J = 9.7 \text{ Hz}$, H-5), 1.56 (1H, t, $J = 9.5, 9.5 \text{ Hz}$, H-6), 0.96 (1H, m, H-7), 0.91 (1H, m, H-8), 1.76 (1H, m, H-8), 2.09 (1H, m, H-9), 2.00 (1H, m, H-9), 1.17 (3H, s, H-12), 1.12 (3H, s, H-13), 1.18 (3H, s, H-14), 9.26 (1H, s, H-15); ^{13}C NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 124.6 (C-1), 28.0 (C-2), 23.4 (C-3), 142.6 (C-4), 158.4 (C-5), 30.1 (C-6), 38.5 (C-7), 23.6 (C-8), 40.0 (C-9), 134.8 (C-10), 21.9 (C-11), 16.3 (C-12), 28.7 (C-13), 17.6 (C-14), 195.7 (C-15), 以上数据与文献^[11]报道一致。

3.3 宽叶缬草挥发油化学成分分析

3.3.1 GC-MS 分析

宽叶缬草挥发油化学成分的总离子流图,详见图 1。对总离子流图中的各峰经质谱计算机数据系统检索及核对 Nist2005 和 Wiley275 标准质谱图,共鉴定出宽叶缬草挥发油中 25 个化合物,包括 21 个萜类化合物、2 个甲苯衍生物和 2 个酯类化合物,用面积归一法测定挥发油中各种成分的相对含量,合计占总峰面积的 92.8%,具体检测分析结果见表 2。

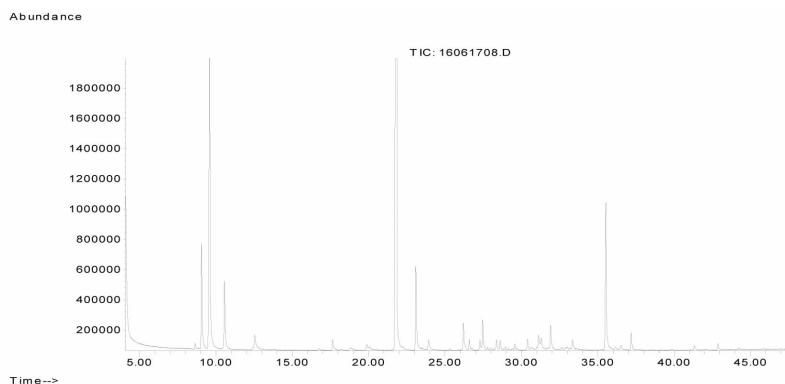


图1 宽叶缬草挥发油总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion flow chromatogram in volatile oil samples of *Valeriana officinalis* var. *latifolia*

表2 宽叶缬草挥发油主要化学成分

Table 2 The main chemical constituents in volatile oil samples of *Valeriana officinalis* var. *latifolia*

序号 No.	保留时间 Retention time (min)	化合物 Compound	分子式 Formula	分子量 Formula weight	相对含量 Relative content (%)
1	8.66	三环烯 Tricyclene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.202
2	9.07	α-蒎烯 α-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	4.174
3	9.59	莰烯 Camphene	C ₁₀ H ₁₆	136	17.902
4	10.50	桧烯 Sabinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.035
5	10.56	β-蒎烯 β-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	2.933
6	12.44	间-异丙烯甲苯 <i>m</i> -Cymene	C ₁₀ H ₁₄	134	0.057
7	12.54	D-柠檬烯 D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	136	1.366
8	16.75	樟脑 Camphor	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.103
9	17.65	龙脑 Borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.693
10	18.84	桃金娘烯醇 Myrtenol	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.269
11	19.89	2-异丙基-1-甲氧基-4-甲基苯 2-Isopropyl-1-methoxy-4-methylbenzene	C ₁₁ H ₁₆ O	164	0.37
12	20.05	1-异丙基-1-甲氧基-4-甲苯 1-Isopropyl-2-methoxy-4-methylbenzene	C ₁₁ H ₁₆ O	164	0.293
13	21.83	乙酸龙脑酯 l-Bornyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	50.382
14	23.10	乙酸桃金娘烯酯 Myrtenyl acetate	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	194	3.878
15	23.51	δ-榄香烯 δ-Elemene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.08
16	23.92	(+) -2-蒈烯 (+)-2-Carene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.597
17	25.89	α-古芸烯 α-Gurjunene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.039
18	26.21	反式-石竹烯 trans-Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.99
19	26.60	白菖烯 Calarene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.354
20	27.29	α-律草烯 α-Humulene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.329
21	28.62	环大根香叶烯 Bicyclogermacrene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.309
22	29.40	δ-杜松烯 δ-Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.06
23	31.13	桉油烯醇 Spathulenol	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.586
24	32.99	δ-蛇床烯 δ-Selinene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.104
25	35.53	Isobicyclogermacrenal	C ₁₅ H ₂₂ O	218	6.697
		总计 Total			92.8

3.3.2 气相色谱分析

将宽叶缬草挥发油样品及标准品进行气相色谱

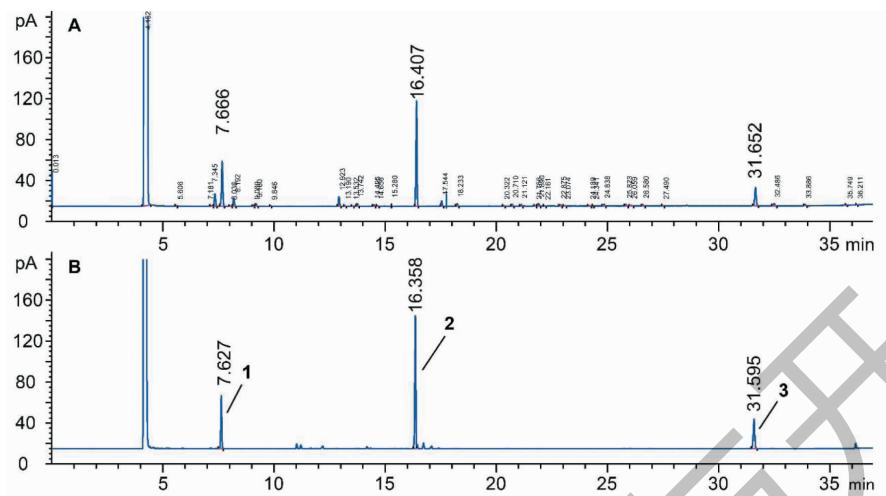


图 2 宽叶缬草挥发油样品(A)与标准品(B)的气相色谱图

Fig. 2 GC chromatograms of volatile oil sample (A) of *Valeriana officinalis* var. *latifolia* and standards (B)

注:1. 坎烯;2. 乙酸龙脑酯;3. Isobicyclogermacrenal。Note: 1. Camphene; 2. l-Bornyl acetate; 3. Isobicyclogermacrenal.

3.4 方法学考察

3.4.1 线性关系考察

考察坎烯、乙酸龙脑酯及 isobicyclogermacrenal 线性关系,以标准品溶液质量 $x(\mu\text{g})$ 为横坐标,峰面

积 y 为纵坐标绘制工作曲线。线性回归方程、线性范围和相关系数(R^2)如表 3 所示。结果表明,坎烯、乙酸龙脑酯及 isobicyclogermacrenal 在一定质量范围内线性关系良好。

表 3 3 种高含量成分的标准曲线和线性范围

Table 3 Regression equations and linear ranges of three high content components

成分 Component	回归方程 Regression equation	线性范围 Linear range(μg)	相关系数 R^2
坎烯 Camphene	$y = 516.06x - 0.7761$	0.06 ~ 2.4	1.000 0
乙酸龙脑酯 l-Bornyl acetate	$y = 475.19x - 7.9965$	0.09 ~ 3.6	0.999 9
Isobicyclogermacrenal	$y = 441.68x - 1.5644$	0.02 ~ 1.2	0.999 9

3.4.2 稳定性试验

宽叶缬草挥发油样品 XCY-1,制备后的 1、3、5、7、10 及 24 h 进样测定,结果表明坎烯、乙酸龙脑酯、isobicyclogermacrenal 峰面积的 RSD 分别为 0.96%、0.78% 和 1.68%,说明供试样品溶液在 24 h 内稳定。

3.4.3 精密度试验

宽叶缬草挥发油样品 XCY-1,连续进样 4 次,结果表明坎烯、乙酸龙脑酯峰面积的 RSD 分别为 0.89% 和 0.54%,说明仪器精密度符合要求。

3.4.4 加样回收率试验

宽叶缬草挥发油样品 XCY-1,分别进行坎烯、乙酸龙脑酯及 isobicyclogermacrenal 加样回收率测定,

结果分别见表 4、表 5、表 6 所示。

3.5 样品含量测定

将宽叶缬草挥发油样品中坎烯、乙酸龙脑酯及 isobicyclogermacrenal 进行定量分析,测定各成分峰面积,计算其在样品中的含量。黔产 16 个不同产地样品含量测定结果见表 7 和图 3 所示。

4 讨论

苗药宽叶缬草为传统药用植物,具有长期应用基础,在黔东南地区大量种植,其精油出口欧美多国。尽管有多篇文献报道宽叶缬草的含量测定及质量标准,文献多用 GC-MS 的面积归一法对其主要成分进行检测,但其相对含量测定并不准确,少数文献购买标准品乙酸龙脑酯对其进行含量测定。然而乙

表 4 苞烯加样回收率结果($n = 9$)
Table 4 Recovery of camphene ($n = 9$)

样品中含量 Original amount (mg)	加入量 Added amount (mg)	实测量 Detected amount (mg)	回收率 Recovery (%)	平均回收率 Average recovery (%)	RSD (%)
3.03	2.42	5.61	102.97		
3.03	2.42	5.47	100.37		
3.03	2.42	5.57	102.14		
3.03	3.03	6.35	104.85		
3.03	3.03	6.41	105.87	102.87	
3.03	3.03	6.07	100.26		
3.03	3.63	6.81	102.33		
3.03	3.63	6.88	103.32		
3.03	3.63	6.91	103.76		

表 5 乙酸龙脑酯加样回收率结果($n = 9$)
Table 5 Recovery of l-Bornyl acetate ($n = 9$)

样品中含量 Original amount (mg)	加入量 Added amount (mg)	实测量 Detected amount (mg)	回收率 Recovery (%)	平均回收率 Average Recovery (%)	RSD (%)
4.04	3.23	7.42	102.05		
4.04	3.23	7.45	102.47		
4.04	3.23	7.63	105.02		
4.04	4.04	8.15	101.79		
4.04	4.04	8.36	102.71	102.67	
4.04	4.04	8.26	103.23		
4.04	4.84	9.04	100.94		
4.04	4.84	9.12	103.53		
4.04	4.84	9.11	102.28		

表 6 Isobicyclogermacrenal 加样回收率结果($n = 9$)
Table 6 Recovery of isobicyclogermacrenal ($n = 9$)

样品中含量 Original amount (mg)	加入量 Added amount (mg)	实测量 Detected amount (mg)	回收率 Recovery (%)	平均回收率 Average Recovery (%)	RSD (%)
2.16	1.73	3.88	99.99		
2.16	1.73	4.04	103.85		
2.16	1.73	4.05	104.08		
2.16	2.16	4.30	99.55		
2.16	2.16	4.38	101.49	102.10	
2.16	2.16	4.45	102.98		
2.16	2.59	4.83	101.53		
2.16	2.59	4.83	101.66		
2.16	2.59	4.93	103.79		

表 7 黔产不同产地宽叶缬草挥发油样品中 3 种主要成分的含量(%)

Table 7 Contents of three standards in volatile oil samples of *Valeriana officinalis* var. *latifolia* from different regions in Guizhou Province (%)

样品编号 Sample No.	莰烯 Camphene	乙酸龙脑酯 l-Bornyl acetate	Isobicyclogermacrenal
XCY-1	17.31	36.86	9.92
XCY-2	14.99	40.50	13.77
XCY-3	13.21	40.22	12.51
XCY-4	18.93	40.10	7.82
XCY-5	16.87	42.95	7.44
XCY-6	16.64	42.84	9.96
XCY-7	14.28	39.84	14.16
XCY-8	14.73	41.25	10.49
XCY-9	14.30	38.92	12.31
XCY-10	13.13	38.03	10.73
XCY-11	13.09	34.02	14.40
XCY-12	15.18	36.46	14.10
XCY-13	13.86	46.70	8.12
XCY-14	16.36	40.93	11.19
XCY-15	16.11	38.39	13.75
XCY-16	14.50	40.31	15.18

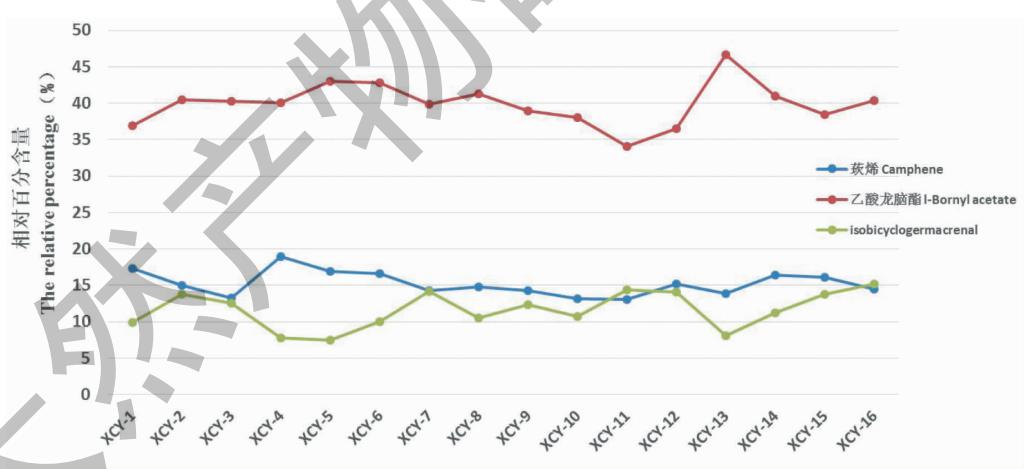


图 3 黔产不同产地宽叶缬草挥发油样品中 3 种主要成分的变化

Fig. 3 Changes of three main components in volatile oil samples of *Valeriana officinalis* var. *latifolia* from different regions in Guizhou Province

酸龙脑酯并不仅仅是宽叶缬草根挥发油中的高含量成分,在其他植物挥发油中也大量存在,因此宽叶缬草挥发油检测标准有待进一步提高。

从宽叶缬草根挥发油中首次分离得到化合物 isobicyclogermacrenal,并通过核磁和质谱对其进行

鉴定,HPLC 检测纯度为 98% 以上。为了建立准确、有效的宽叶缬草挥发油分析方法,利用 GC 同时测定乙酸龙脑酯、莰烯及 isobicyclogermacrenal 三个主要成分的含量。与以往文献仅仅以乙酸龙脑酯单一成分作为评价相比,三个主要成分的定量分析对其

挥发油质量及标准制定打下了坚实基础。本研究检测了16批贵州不同产地宽叶缬草根挥发油样品,实验结果表明不同产地的宽叶缬草根挥发油中乙酸龙脑酯、莰烯及isobicyclogermacrenal含量分别在34.02%~46.70%、13.09%~18.93%、7.44%~15.18%范围之间,这种含量的波动可能与不同采集地土壤情况、生态环境等方面不同有关。

综上所述,本文建立了宽叶缬草根挥发油中三个高含量成分的气相检测方法,经方法学研究,其线性范围、稳定性、精密度和加样回收率良好。该方法可用于宽叶缬草根挥发油中乙酸龙脑酯、莰烯及isobicyclogermacrenal含量测定,为黔产宽叶缬草根挥发油质量标准制定提供了科学依据。

参考文献

- 1 Leathwood PD, Chauffard F, Heck E, et al. Aqueous extract of valerian root (*Valeriana officinalis* L.) improves sleep quality in man [J]. *Pharmacol Biochem Behav*, 1982, 17 (1):65.
- 2 Jiangsu New Medical College, Dictionary of Chinese Materia Medica(中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai People's Press, 1977.
- 3 Ming DS, Liu HL, Guo CX, et al. Identification of chemical components of volatile oil from four drugs of *Valeriana* L. by GC-MS combination [J]. *Chin Tradit Pat Med*(中成药), 1994, 16(1):41-42.
- 4 Chen Y. Study on the chemical composition of essential oil from *Valeriana officinalis* L. [J]. *Chem Ind Forest Prod*(森林产物的化学与工业), 1989, 9(1):59-64.
- 5 Zhang ZX, Dou DQ, Liu K, et al. Studies on the chemical constituents of *Valeriana fauriei* Briq [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2006, 8:397-400.
- 6 Ding F, Fang Y, Wen L, et al. Comparative study on sedative and hypnotic effect of volatile oil and water extract from *Valerian* [J]. *Chin Pharm*(中国药师), 2011, 10:1411-1413.
- 7 Luo ZS, Qian ZY, Huang XP, et al. Quality standard for volatile oil from *Valeriana officinalis* [J]. *Chin Tradit Pat Med*(中成药), 2016, 38:2400-2404.
- 8 Guizhou drug administration, quality standard of traditional Chinese medicine and national medicine in Guizhou Province(贵州省中药材、民族药材质量标准) [M]. Guizhou: Guizhou Science and Technology Press, 2003.
- 9 Li X. Study on the extraction technology and quality standards for volatile oil from *Valeriana officinalis* L. var. *1atifolia* Miq [D]. Guiyang: Guizhou University(贵州大学), 2017.
- 10 Dai ZM, Zhou M, Huang XP, et al. Content determination of borneol acetate in volatile oil from roots of *Valeriana officinalis* by gas chromatography [J]. *Anhui Agr Sci*(安徽农业科学), 2013, 41:7112-7113.
- 11 Tucker DJ, Southwell IA, Lowe RF, et al. ¹H and ¹³C NMR assignments for the sesquiterpene aldehydes, lepidozenal and isobicyclogermacrenal from *Eucalyptus dawsonii* [J]. *Magn Reson Chem*, 2007, 45:1081-1083.

(上接第52页)

- 21 Toledo J, Dehal P, Jarrin F et al. Genetic variability of *Lepidium meyenii* and to other Andean *Lepidium* species (Brassicaceae) assessed by molecular markers [J]. *Ann Bot*, 1998, 82:523-530.
- 22 Zhang LJ. Study on the hypoglycemic effect and mechanism

- of Maca on type 2 diabetes [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences(中国科学院大学), 2017.
- 23 Mithen RF, Dekker M, Verkerk R et al. The nutritional significance, biosynthesis and bioavailability of glucosinolates in human foods [J]. *Sci Food Agr*, 2000, 80:967-984.