

泰国大风子挥发性成分 GC-MS 分析

陆宽¹, 黎明², 李凤², 崔伟¹, 王巧荣³, 刘建华^{4*}

(1. 贵州省生物技术研究开发基地, 贵阳 550002; 2. 贵州省科晖制药厂, 贵州 清镇 551400;
3. 贵州大学, 贵阳 550025; 4. 贵州省中科院天然产物化学重点实验室, 贵阳 550002)

[摘要] 目的: 分析泰国大风子的挥发性成分, 为泰国大风子的开发利用提供实验依据。方法: 利用水蒸气蒸馏法提取泰国大风子挥发油, 采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术对挥发油进行分析, HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane 弹性石英毛细管柱(0.25 μm × 250 μm × 30 m), 进样量 1 μL, 气化室温度 250 °C, 柱温 50 °C, 保持 2 min, 然后以 4 °C · min⁻¹ 升温至 230 °C, 保持 20 min, 柱前压 15.08 psi, 载气流量 2.0 mL · min⁻¹; 载气为高纯度氦气(99.999%), 分流比 40:1。结果: 共分离出 63 个化学成分, 对其中 49 个化学成分进行了鉴别, 占挥发油总量的 93.48%。其主要成分为 1,8-桉树油(17.28%), 茴香烯(9.28%), 异硫氰酸丙酯(7.76%), 双环[7.1.0]癸烷(4.73%), 丹皮酚(3.25%)。结论: 本文采用气相色谱-质谱联用法对泰国大风子的挥发性成分进行研究, 为该植物的深度开发提供参考。

[关键词] 泰国大风子; 水蒸气蒸馏; 气相色谱-质谱联用; 挥发油

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)19-0053-04

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2014190053

[收稿日期] 20140121(008)

[基金项目] 国家重点基础研究发展计划(973计划)(2012CB722601)

[第一作者] 陆宽, 硕士, 助理研究员, 从事食品科学研究, Tel:13511920014, E-mail:wukong4608@163.com

[通讯作者] *刘建华, 本科, 研究员, 从事中药新药研究, Tel:0851-5792246, E-mail:khliujh@163.com

症反应往往伴随着发热症状, 这些均可理解为三者具有一定“寒性”作用提供参考, 故可将梔子中水溶性成分看作其炮制过程中“缓寒性”变化的物质基础。炒梔子和焦梔子可缓和苦寒之性, 产生了新的功效, 临床上多用于凉血止血, 这可能与炮制后鞣质和西红花酸含量增加^[13], 梔子苷、绿原酸和西红花苷类化合物含量降低相关。由试验结果结合相关文献研究^[6-13]可知, 梔子炮制原理可归结为“减苷酯, 缓寒性, 增鞣质, 强止血”。

[参考文献]

[1] 贾天柱. 中药炮制学[M]. 2版. 上海: 上海科学技术出版社, 2013: 98.
[2] 曹进, 徐燕, 张永知, 等. 梔子药材的指纹图谱整体性分析[J]. 分析化学, 2004, 32(7): 875.
[3] 贾天柱. 中药生熟浅析[J]. 中成药, 1987(4): 17.
[4] 贾天柱. 再论中药生熟的变化与作用[J]. 2006, 28(7): 984.
[5] 刘璇, 钱之玉, 付健. 西红花苷-I 的高效液相色谱测定[J]. 中国医科大学学报, 1996, 27(12): 734.

[6] Yang Y S, Zhang T, Yu S C, et al. Transformation of geniposide into genipin by immobilized β-glucosidase in a two-phase aqueous-organic system [J]. Molecules, 2011, 16(5): 4295.
[7] 刘军海, 裘爱泳. 绿原酸及其提取纯化和应用前景[J]. 粮食与油脂, 2003(9): 44.
[8] Hong Y J, Yang K S. Anti-inflammatory activities of crocetin derivatives from processed *Gardenia jasminoides* [J]. Arch Pharm Res, 2013, 36(8): 933.
[9] 那莎, 郭国田, 王宗殿, 等. 梔子及其有效成分药理研究进展[J]. 中国中医药信息杂志, 2005, 12(1): 90.
[10] 乌兰, 张泽生. 金银花中绿原酸的提取及检测[J]. 食品科学, 2005, 26(6): 130.
[11] 史卉妍, 何鑫, 欧阳冬生, 等. 京尼平苷及其衍生物的药效学研究进展[J]. 中国药学杂志, 2006, 41(1): 4.
[12] 孙创斌, 刘艳霞, 刘国清, 等. 西红花苷的药理研究进展[J]. 西南国防医药, 2011, 21(8): 914.
[13] 李慧芬, 张学兰. 炒制温度和时间对梔子中梔子苷、绿原酸和鞣质含量的影响[J]. 食品与药品, 2007, 9(5): 7.

[责任编辑 刘德文]

Analysis of Volatile Constituents of *Hydnocarpus anthelminthica* by GC-MS

LU Kuan¹, LI Ming², LI Feng², CUI Wei¹, WANG Qiao-rong³, LIU Jian-hua^{4*}

(1. Guizhou Institute of Biotechnology Research and Development, Guiyang 550002, China;

2. Pharmaceutical Factory in Guizhou Province Kehui, Qingzhen 551400, China;

3. Guizhou University, Guiyang 550025, China; 4. The Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province and Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

[**Abstract**] **Objective:** This study aimed To analyze the volatile constituents of *Hydnocarpus anthelminthica* to provide the foundation of reasonable utilization of this herb. **Method:** The volatile oil was extracted from *H. anthelminthica* by team distillation. The chemical constituents were analyzed by GC-MS. **Result:** Sixty-three compounds were separated and 49 of them were identified, which accounted for 93. 48% of all the volatile oil. The major components were 1, 8-cineole (17. 28%), trans-anethole (9. 28%), 1-isothiocyanatopropane (7. 76%), bicyclo [7. 1. 0] decane (4. 73%), peonol (3. 25%). **Conclusion:** The volatile oil of *H. anthelminthica* was extracted by team distillation and analyzed by GC-MS.

[**Key words**] *Hydnocarpus anthelminthica*; steam distillation; GC-MS; volatile oil

泰国大风子又名麻风子、大疯子,是大风子科植物泰国大风子的干燥种仁。具有祛风燥湿、攻毒杀虫之功效,主要用于治疗麻风、疥癣、杨梅疮等,在民间具有一定的用药历史^[1]。泰国大风子原产于泰国,我国主要分布于云南西双版纳和广西南宁等地^[2]。大风子除含有木脂素苷类^[3]、二萜类^[4]等常见成分外,尚含有糖类^[5]、丙酮类^[6]及少许其他类成分^[7]。本文对泰国大风子采用水蒸气蒸馏法,从中提取挥发油,并用气相色谱-质谱-计算机联用系统对泰国大风子挥发性成分进行了定性定量研究,分析鉴定了 49 个化学成分。

1 材料

(Hewlett Packard) HP-6890/HP5973 型 GC-MS 气质联用仪(美国惠普公司)。所用试剂均为分析纯。泰国大风子(于 2011 年 12 月购于广西南宁)经贵研究阳中医学院陈德媛研究员鉴定为泰国大风子 *Hydnocarpus anthelminthica* 的干燥种仁。

2 方法

2.1 原料处理 取泰国大风子药材,粉碎成粗粉 100 g,于圆底烧瓶中加入 1 500 mL 水及 2 mL 正己烷,采用 2010 年版《中国药典》挥发油提取装置提取,收集得上层无色油状物 1. 2 mL,用无水硫酸钠干燥作为供试品。

2.2 气相色谱条件 HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane 弹性石英毛细管柱(250 μm \times 30 m, 0. 25 μm),进样量 1 μL ,气化室温度 250 $^{\circ}\text{C}$,柱温 50 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,然后以 4 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 230 $^{\circ}\text{C}$,保持

20 min,柱前压 15. 08 psi,载气流量 2. 0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,载气为高纯度氦气(99. 999%),分流比 40:1。

2.3 质谱条件 离子源 EI 源,离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$,四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$,发射电流 34. 6 μA ,倍增器电压 1 936 V,电子能量 70 eV,质量范围 m/z 10 ~ 550,接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$ 。

3 结果与分析

运用气相色谱-质谱联用对泰国大风子挥发性成分进行分析,成分鉴定根据 GC-MS 联用测定所得到的质谱信息,应用 HPMSD 化学工作站 NIST05. L 标准质谱图库和 WILEY275. L 质谱图库进行检索,通过与标准谱图对照、分析,确定泰国大风子挥发性物质的化学成分。总离子流见图 1,各挥发性化学成分分析鉴别结果见表 1。

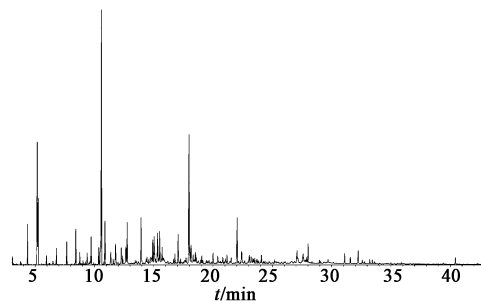


图 1 泰国大风子挥发性成分 GC-MS 总离子流

4 讨论

本文对泰国大风子的挥发性成分进行了研究,共分离出 63 个化学成分,对其中 49 个化学成分进

表 1 泰国大风子挥发性成分及相对含量

No.	保留时间 /min	化合物		分子式	相对分子 质量	相对含量 /%
		英文名称	中文名称			
1	4.359	hexanal	己醛	C ₆ H ₁₂ O	100	1.583
2	5.179	1-isothiocyanato-propane	异硫氰酸烯丙酯	C ₄ H ₇ N _S	101	7.755
3	5.264	bicyclo[7.1.0]decane	双环[7.1.0]癸烷	C ₁₀ H ₁₈	138	4.732
4	5.961	1-hexanol	1-己醇	C ₆ H ₁₄ O	102	0.451
5	6.791	N-heptanal	正庚醛	C ₇ H ₁₄ O	114	0.830
6	7.667	3-mercapto-5-methyl-1,2,4-triazole	3-巯基-5-甲基-1,2,4-三氮唑	C ₃ H ₃ N ₃ S	115	1.265
7	8.440	benzaldehyde	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	106	1.885
8	8.770	1-heptanol	1-庚醇	C ₇ H ₁₆ O	116	0.688
9	9.392	2-pentyl-furan	2-正戊基呋喃	C ₉ H ₁₄ O	138	0.753
10	9.731	octanal	辛醛	C ₈ H ₁₆ O	128	1.563
11	10.372	M-cymene	间异丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	134	1.046
12	10.598	1,8-cineole	1,8-桉树油	C ₁₀ H ₁₈ O	154	17.282
13	10.890	salicylic aldehyde	水杨醛	C ₇ H ₆ O ₂	122	2.744
14	11.380	(E)-N,N-dimethyl-2-butenethioamide	(E)-N,N-二甲基-2-丁烯硫代酰胺	C ₆ H ₁₁ NS	129	0.922
15	11.786	N-octanol	正辛醛	C ₈ H ₁₈ O	130	1.551
16	12.266	(+)-fenchone	茴香酮	C ₁₀ H ₁₆ O	152	1.389
17	12.389	2-nonanone	2-壬酮	C ₉ H ₁₈ O	142	0.547
18	12.653	linalool L	里那醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1.602
19	12.766	nonylaldehyde	壬醛	C ₉ H ₁₈ O	142	2.749
20	13.934	(-)-alcanfor	左旋樟脑	C ₁₀ H ₁₆ O	152	2.976
21	14.434	O-hydroxyacetophenone	邻羟基苯乙酮	C ₈ H ₈ O ₂	136	0.489
22	14.924	terpinene-4-ol	4-萜烯醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1.517
23	15.037	azulene	甘菊蓝	C ₁₀ H ₈	128	1.624
24	15.084	methylacetophenone	邻甲基苯乙酮	C ₉ H ₁₀ O	134	0.452
25	15.329	beta.-terpinene	β-萜品烯	C ₁₀ H ₁₆	136	2.580
26	15.508	estragole	草蒿脑	C ₁₀ H ₁₂ O	148	1.917
27	15.706	(Z)-3-decen-1-ol	3-癸烯-1-醇	C ₁₀ H ₂₀ O	156	0.872
28	16.790	carvone	香芹酮	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.666
29	17.063	4-methoxy-benzaldehyde	对甲氧基苯甲醛	C ₈ H ₈ O ₂	136	2.109
30	17.977	trans-anethole	茴香烯	C ₁₀ H ₁₂ O	148	9.280
31	18.043	safrole	黄樟素	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	162	0.957
32	18.147	2-methyl-naphthalene	2-甲基萘	C ₁₁ H ₁₀	142	1.562
33	18.326	5,14-dibutyl-octadecane	5,14-二丁基十八烷	C ₂₆ H ₅₄	366	0.669
34	18.524	octadecanal	十八醛	C ₁₈ H ₃₆ O	268	0.709
35	19.061	4-methoxysalicylaldehyde	4-甲基水杨醛	C ₈ H ₈ O ₃	152	0.435
36	20.004	gamma-nonanolactone	γ-壬内酯	C ₉ H ₁₆ O ₂	156	0.865
37	20.399	biphenyl	联苯	C ₁₂ H ₁₀	154	0.692
38	21.191	hexadecanal	十六醛	C ₁₆ H ₃₂ O	240	0.571
39	22.039	peonol	丹皮酚	C ₉ H ₁₀ O ₃	166	3.247
40	22.416	methylparaben	尼泊金甲酯	C ₈ H ₈ O ₃	152	1.126

续表1

No.	保留时间 /min	化合物		分子式	相对分子 质量	相对含量 /%
		英文名称	中文名称			
41	23.067	Ar-curcumene	α -姜黄素	C ₁₅ H ₂₂	202	0.790
42	23.208	<i>beta</i> -selinene	β -芹子烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.661
43	24.084	(-)-calamenene	1-去氢白菖烯	C ₁₅ H ₂₂	202	0.637
44	27.600	2-carbamoyl-adamantan-4,8-dione	金刚烷-2-氨基甲酰基-4,8-二酮	C ₁₁ H ₁₃ NO ₃	207	1.116
45	28.024	2-undecanone	甲基壬基甲酮	C ₁₁ H ₂₂ O	170	1.249
46	31.105	hexahydrofarnesyl acetone	植酮	C ₁₈ H ₃₆ O	268	0.630
47	31.586	dimethylglycol phthalate	邻苯二甲酸二甲氧乙酯	C ₁₄ H ₁₈ O ₆	282	0.440
48	32.246	2-pentadecanone	2-十五烷酮	C ₁₅ H ₃₀ O	226	0.875
49	40.436	(9Z),(12E)-tetradecadienyl acetate	(9Z),(12E)-十四碳二烯-1-醋酸	C ₁₆ H ₂₈ O ₂	252	0.434

行了鉴别,占挥发油总量的93.48%。其主要成分为1,8-桉树油(17.28%),茴香烯(9.28%),异硫氰酸烯丙酯(7.76%),双环[7.1.0]癸烷(4.73%),丹皮酚(3.25%)。含量最高的是1,8-桉树油,主要存在于果仁中;茴香烯含量次之,其具有升高中性粒细胞的作用,可用于因肿瘤化疗、放疗所致的白细胞减少症,以及其他原因所致的白细胞减少;异硫氰酸烯丙酯是人们常用调味剂芥末的主要成分^[8],并且具有广谱抑菌性^[9];丹皮酚在临床上用于治疗风湿痛、湿疹、过敏性皮炎等具有较好的疗效^[10],并且具有降压^[11]、抗肿瘤^[12]、保护心血管^[13]等作用。通过对大风子挥发油成分的分析鉴定及含量测定,为大风子综合利用提供了科学依据。

[参考文献]

[1] 中华本草编委会. 中华本草 [M]. 上海:上海科学技术出版社,1998:56.
 [2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京:科学出版社,1999:78.
 [3] Sharma D K, Ranganathan K R, Parthasarathy M R, et al. Flaconolignans from *Hydnocarpus wightiana* [J]. Plant Med, 1979, 37(1): 79.
 [4] Morita H, Nakayama M, Kojima H, et al. Structures and cytotoxic activity relationship of casearins, new clerodane diterpenes from *Casearia sylvestris* Sw. [J]. Chem Pharm Bull, 1991, 39(3): 693.
 [5] Yokomiso Hajime, Ariyoshi Utako. Monosaccharides and glycosides of plants and plant-origin drugs II. Monosaccharides and glycosides of seeds of *Hydnocarpus*

anthelmintica I [J]. Nihon Daigaku Yakugaku Kenkyu Hokoku, 1974, 14: 27.
 [6] Chang P T O, Cordell G A, Fong H H S, et al. Velutinic acid, a new friedelane derivative from *Xylosma velutina* (Flacourtiaceae) [J]. Phytochemistry, 1977, 16: 1443.
 [7] Chang K C, Duh C Y, Chen I S, et al. Acytotoxic butenolide, two new dolabellane diterpenoids, a chroman and a benzoquinol derivative from Formosan *Casearia membranacea* [J]. Plant Med, 2003, 69(7): 667.
 [8] 凌关庭. 食品添加剂手册 [M]. 北京:中国轻工业出版社,2000:35.
 [9] 陆宽,黄运安,武剑,等. 异硫氰酸烯丙酯包合物壳聚糖复合保鲜纸对冷鲜肉的保鲜效果 [J]. 贵州农业科学,2013,41(4):117.
 [10] 唐海燕,杨石,王见宾,等. 丹皮酚制备工艺、剂型改革及临床应用概述 [J]. 江苏中医药,2004,25(2):58.
 [11] 张微,李凌军,王瑛兰. 天钩降压胶囊中天麻苷、丹皮酚在大鼠离体小肠的吸收动力学 [J]. 中国实验方剂学杂志,2012,18(4):150.
 [12] 宋艺君,刘晓婷,冯丽莉,等. 丹皮酚在肝癌模型大鼠体内的药动学研究 [J]. 中国实验方剂学杂志,2012,18(21):145.
 [13] 郭齐,田昕,杨傲然,等. 丹皮酚和芍药苷配伍对大鼠心肌缺血损伤的保护作用 [J]. 中国实验方剂学杂志,2012,18(18):229.

[责任编辑 顾雪竹]