

# HS-SPME-GC/MS 分析紫珠花中的挥发性成分

李锦辉

(河南省对外科技交流中心, 郑州 450003)

**[摘要]** 目的:分析紫珠花的挥发性成分。方法:采用顶空固相微萃取和气质联用技术(HS-SPME-GC/MS),结合保留指数法并用峰面积归一化法测定紫珠花中的挥发性成分相对百分含量。结果:从紫珠花中鉴定出了 22 种挥发性成分,占总峰面积的 88.51%,其含量较高的成分为  $\alpha$ -石竹烯(30.30%),石竹烯(10.04%), $\beta$ -芹子烯(8.53%),3-辛醇(6.73%), $\beta$ -蒎烯(6.35%), $\beta$ -侧柏烯(3.99%)等。结论:紫珠花的主要挥发性成分类型为萜类。

**[关键词]** 紫珠;挥发性成分;固相微萃取;气质联用

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)03-0067-03

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2015030067

**Analysis of Volatile Constituents in *Callicarpa bodinieri* Flowers by HS-SPME-GC/MS** LI Jin-hui  
(Henan Science & Technology Exchange Center, Zhengzhou, 450003)

**[Abstract]** **Objective:** To assay the volatile constituents of *Callicarpa bodinieri* flowers. **Method:** The volatiles were analyzed by head-space solid micro-extraction, coupled with GC/MS and Kovats. **Result:** There were 22 different kinds of volatile constituents in *C. bodinieri* flowers, 88.51% of the total essential constituents respectively.  $\alpha$ -caryophyllene (30.30%), caryophyllene (10.04%),  $\beta$ -selinene (8.53%), 3-octanol (6.73%),  $\beta$ -pinene (6.35%) and  $\beta$ -thujene (3.99%) had higher contents. **Conclusion:** The major type volatile constituents of *C. bodinieri* flowers were terpenoids.

**[Key words]** *Callicarpa bodinieri*; volatile constituents; SPME; GC/MS

紫珠为马鞭草科落叶灌木,该属植物世界上共有 190 余种,我国有 46 种,主要分布于长江以南各省,其中药用有 30 种,24 种具有止血作用<sup>[1]</sup>。紫珠为常用中草药,根、茎叶及种子均可入药,具有清热解毒、凉血生肌、散瘀止血、消炎止痛、抗癌等功能,可用于治疗胃肠和子宫出血、上呼吸道感染等<sup>[2-3]</sup>。

为了寻找其镇痛活性成分,任风芝等对紫珠叶的化学成分进行了系统的研究,从中分离得到了苯丙素类、黄酮类、三萜类和甾醇等成分<sup>[4-5]</sup>,并采用乙酸扭体法对其分离得到的 6 个化合物进行了镇痛活性的评价。其中三萜类(2 $\alpha$ , 3 $\alpha$ , 24-三羟基-齐墩果-12-烯-28-酸)和黄酮类(3', 5, 7-三羟基黄酮-4'-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷和 5, 7-二羟基-3'-甲氧基黄酮-4'-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷)显示了很好的镇痛作用,但其作用机制有待进一步研究<sup>[6]</sup>。

目前紫珠花的挥发性成分未见报道,本文采用顶空固相微萃取(HS-SPME)和气质联用(GC/MS)的

方法对紫珠花的挥发性成分进行定性分析,并用峰面积归一化法测定相对含量,为紫珠花的开发利用提供一定理论依据。

## 1 材料

6890 N GC / 5975 MS 型气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦公司),手动固相微萃取(SPME)装置(美国 Supelco 公司),65  $\mu$ m 聚二甲基硅氧烷萃取纤维头为(PDMS-DVB),C<sub>6</sub>-C<sub>26</sub> 正构烷烃(Alfa Aesar)。

紫珠花于 2010 年 7 月采于贵州省黔南州饶人山,由黔南民族师范学院郭治友教授鉴定为马鞭草科植物紫珠 *Callicarpa bodinieri* 的花。

## 2 方法

**2.1 挥发性成分萃取** 参考文献[7]的方法,在使用前先将萃取纤维头在气相色谱的进样口 250  $^{\circ}$ C 老化 10 min,载气体积流量 1.0 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>。取紫珠花适量,置于 5 mL 样品瓶中,插入萃取纤维头,于 50

**[收稿日期]** 20140725(014)

**[基金项目]** 郑州市重点科技攻关计划项目(20131015)

**[第一作者]** 李锦辉,博士,副研究员,从事植物芳香成分研究,E-mail: lijinhui72@163.com, Tel: 13938510530

℃下顶空取样 30 min 后,立即插入色谱仪进样口(温度 250 ℃)脱附 1 min。

**2.2 气相色谱条件** DB-5 MS 石英弹性毛细管柱(250 μm × 30.0 m, 0.10 μm),载气为高纯氦气(99.999%),流速 1.0 mL·min<sup>-1</sup>,进样口温度 250 ℃;色谱柱初始温度 50 ℃(保持 2.00 min),以 4 ℃·min<sup>-1</sup>升温至 120 ℃(保持 2.00 min),最后以 6 ℃·min<sup>-1</sup>升温至 230 ℃(保持 10.00 min)。分流进样,分离比 10:1。

**2.3 质谱条件** 电离方式 EI 源,电离能量 70 eV,离子源温度 230 ℃,四极杆温度 150 ℃,传输线温度 280 ℃,电子倍增器电压 1 553 V。质量扫描范围 *m/z* 30.0 ~ 400.0,谱图检索采用 RTLPEST3. L 和 NIST05. L 进行检索。

**2.4 成分分析**<sup>[8]</sup> 将色谱正构烷烃样品混合后,按 2.2 和 2.3 项下的条件进行分析,测定各正构烷烃的保留时间,然后在相同的条件下对紫珠花样品进行测试,得到紫珠花挥发性成分总离子流,见图 1,对总离子流图中的各峰经 RTLPEST3. L 和 NIST05. L 进行检索,并结合图谱分析,鉴定各种化学成分,按峰面积归一化法计算各峰的相对百分含量,并根据各组分的保留时间计算 Kovats 保留指数,结果见表 1。

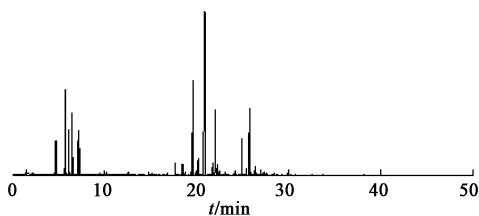


图 1 紫珠花挥发性成分的总离子流

Fig. 1 The volatile total ion chromatograms of callicarpa bodinieri flowers

### 3 结果与讨论

从紫珠花中鉴定出 22 个组分,占总峰面积的 88.51%。紫珠花中已鉴定的主要挥发性成分是萜类化合物,如倍半萜类化合物 α-石竹烯(30.3%),石竹烯(10.04%),β-芹子烯(8.52%)以及石竹烯氧化物(3.54%)等的含量较高。此外,粟学俐和朱书奎<sup>[9]</sup>采用固相微萃取对采摘于武汉东湖植物园的紫珠(*Callicarpa bodinieri*)的挥发性组分进行富集浓缩,用 GC/MS 联用技术对其挥发组分进行分析,并用峰面积归一化法相对定量。结果显示,从中得到 40 个组分,占总含量的 84.039%,主要挥发性成分有萆澄茄(1.470%),胡椒烯(3.686%),衣兰油

表 1 紫珠花挥发性成分 GC-MS 分析

Table 1 Volatile GC analyze of *Callicarpa kedinieri* flowers

No.	化学成分	相对含量 /%	KI
1	1 <i>R</i> -α-pinene 1 <i>R</i> -α-蒎烯	2.16	926.6
2	β-pinene β-蒎烯	6.35	970.3
3	3-octanone 3-辛酮	3.62	984.3
4	3-octanol 3-辛醇	6.73	999.7
5	cylokinin 百里香素	2.26	1 080.4
6	β-thujene β-侧柏烯	3.99	1 098.9
7	limonene 柠檬烯	0.52	1 191.9
8	4-(2-propenyl)-phenol 4-(2-丙烯基)苯酚	0.33	1 259.3
9	4-ethyl-2-methoxy-phenol 4-乙基-2-甲氧基苯酚	0.29	1 269.1
10	eugenol 丁香酚	1.43	1 347.6
11	β-bourbonene β-波旁烯	1.02	1 372.1
12	β-elemene β-榄香烯	0.32	1 380.9
13	eugenol methyl ether 丁香油酚甲醚	0.36	1 400
14	caryophyllene 石竹烯	10.04	1 406.3
15	α-guaiene α-愈创木烯	2.02	1 422.9
16	α-caryophyllene α-石竹烯	30.30	1 442.1
17	<i>D</i> germacrene <i>D</i> 大根香叶烯	1.95	1 467.1
18	β-selinene β-芹子烯	8.52	1 475.8
19	α-selinene α-芹子烯	2.04	1 482.4
20	δ-cadinene δ-萆澄茄烯	0.27	1 507.9
21	γ-elemene γ-榄香烯	0.45	1 544.9
22	caryophyllene oxide 石竹烯氧化物	3.54	1 568.6

烯(3.152%),雅槛兰-1(10), 11-二烯(30.145%),长叶松萜烯(5.653%),杜松-3,9-二烯(15.152%),古巴烯(1.232%)等。另外,研究发现该属某些植物的叶子治疗各种出血性疾患取得较好效果,为了解其组分,在 20 世纪 80 年代王国平等<sup>[10]</sup>已运用毛细管 GC/MS 测定了 9 种紫珠叶的挥发油组分,其量达 0.27% ~ 1.43%。其中,他们采用常压煮沸蒸馏提取裸花紫竹叶(来源于广西南宁)的挥发性成分,利用 GC/MS 分析其成分。结果显示,裸花紫珠叶挥发油的主要成分为单萜、倍半萜及其衍生物,如蒎烯、β-蒎烯、柠檬烯、对-聚萹花素和石竹烯等。王治平等<sup>[11]</sup>采用《中国药典》2000 年版 I 部附录 XD 方法水蒸气蒸馏法提取购自广东省药材公司的裸花紫珠 *Callicarpae nudiflorae* 的干燥叶的挥发油,GC/MS 联用技术分析其化学成分。结果显示,从中鉴定出 29 个化合物,鉴定率 48.3%,其主要化学成分有石竹烯氧化物,1, 5, 5, 8-四甲基-12-含氧双环[9.1.0]十二烷-3, 7-二烯,桉叶烷-4(14), 11-二烯,α-石竹烯、石竹烯、异香树素环氧化物、绿茶白千层醇和香橙烯等。对比发现,紫珠花中的挥发性成分与裸花紫珠叶中有相同的成分,但是采用不同的方法提取挥发性,会导致挥发性成分有区别。

蒎烯、柠檬烯和石竹烯是萜类香气成分,其可能是紫珠花的释香成分。萜类化合物具有很好的抑菌、抗炎、镇痛等活性,如  $\beta$ -侧柏烯具有抑制疼痛和胆碱酯酶的作用<sup>[12]</sup>;桉香烯具有抗肿瘤作用;波旁烯;柠檬烯具有抗菌作用等<sup>[13]</sup>;石竹烯具有抗氧化作用,石竹烯氧化物具有镇痛、抗炎和抗真菌作用等<sup>[14]</sup>;  $\alpha$ -蒎烯是植物性芳香油单体,对许多害虫具有较强的杀灭作用,是目前防治储粮虫害的常用除虫剂防霉剂,且具有广谱抗真菌作用<sup>[15]</sup>,这为后续的研究提供一定的科学依据。此外,在裸花紫珠叶中也具有蒎烯、柠檬烯和石竹烯等成分,也可能具有类似的作用。可见,该属植物挥发性成分在医药和香料工业有一定的应用价值,但其作用机理尚须深入研究。通过鉴定分析紫珠花中的挥发性成分,总结其潜在药用和工业价值,也为促进该属植物进一步开发利用提供参考依据。

挥发油的提取方法有水蒸气蒸馏、压榨法、二氧化碳萃取、层析、油脂分离等<sup>[16]</sup>。而固相微萃取技术(SPME)集采样、萃取、浓缩、进样为一体,对样品富集作用强,分析灵敏度高,装置便于携带,操作简单,成本低廉,且可实现野外采样。该技术可应用于气体、液体、固体或顶空样品的采样分析,样品的萃取和进样过程可使用常规自动进样器实现全面自动化操作<sup>[17]</sup>。固相微萃取中,萃取头涂层的种类和厚度对灵敏度的影响较大,不同的萃取头适用于分析不同种类的化合物<sup>[18-19]</sup>。萃取温度对固相微萃取技术具有双重效应的影响。温度升高可以加快液体内分子的热运动,有利于分析物在基质中的扩散,缩短平衡时间,加快分析速度,尤其对于顶空固相微萃取;但升高温度使分析物在涂层与基质中的分配系数降低,涂层对分析物的吸附量减小,影响 SPME 法的灵敏度,温度降低,分子运动慢,不利于分析<sup>[20]</sup>。不同的预处理手段和分析方法,对紫珠花中不同的化学成分感应程度不同,所以检测出的成分会有差别。即使是同一种方法,采用的色谱柱不同,能鉴定的组分的数量和含量也有差别。可能在生长的不同时期,各组分的含量等也可能发生相对变化。

#### [参考文献]

[1] 吴征镒. 中国植物志. 第 6 卷第 1 分册[M]. 北京: 科学出版社, 1982: 25.  
[2] 蒋慧娣, 季燕萍, 张水利. 紫珠属药用植物体外抗氧化作用[J]. 中药材, 1999, 23(3): 139.  
[3] 王艳晶, 杨义芳, 高岱. 紫珠属植物的化学成分及生

物活性研究进展[J]. 中草药, 2008, 39(1): 133.

[4] 任风芝, 栾新慧, 屈会化, 等. 紫珠叶的化学成分研究[J]. 中国药理学杂志, 2001, 36(7): 445.  
[5] 任风芝, 屈会化, 栾新慧, 等. 紫珠叶的化学成分研究 I [J]. 天然产物研究与开发, 2000, 13(1): 33.  
[6] 任风芝, 牛桂云, 栾新慧, 等. 紫珠叶化学成分的镇痛活性研究[J]. 天然产物研究与开发, 2003, 15(2): 155.  
[7] 尹震花, 王海燕, 彭涛. HS-SPME-GC-MS 分析河南产牛至挥发性成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(6): 77-80.  
[8] Kang W Y, Wei J F, Tian P Y. Analysis of Volatiles in the Flower of *Patrinia scabiosifolia* by HS-SPME-GC-MS [J]. Chem Nat Comp, 2011, 47(1): 101.  
[9] 粟学俐, 朱书奎. 紫珠几种主要挥发性化学组分的分析[J]. 荆门职业技术学院学报, 2008, 23(3): 7-10.  
[10] 江南平. 紫珠叶挥发油成分的 GC/MS 分析[J]. 分析测试通报, 1987, 6(3): 72.  
[11] 王治平, 樊化, 杨珂, 等. 裸花紫珠挥发油化学成分的气相色谱-质谱联用分析[J]. 时珍国医国药, 2006, 17(9): 1640.  
[12] Federica Menichini, Rosa Tundis, Monica R Loizzo, et al. Acetylcholinesterase and butyrylcholinesterase inhibition of ethanolic extract and monoterpenes from *Pimpinella anisoides* [J]. Fitoterapia, 2009(80): 297.  
[13] 姜平川, 周军, 曹斌, 等. 九里香挥发油成分研究[J]. 中药材, 2009, 32(8): 1224-1227.  
[14] 刘晓宇, 陈旭冰, 陈光勇.  $\beta$ -石竹烯及其衍生物的生物活性与合成研究进展[J]. 林产化学与工业, 2012, 32(1): 104-110.  
[15] 李开泉, 唐陶. 山苍子油抗真菌有效成分的研究[J]. 中国医学院药学杂志, 1986, 6(11): 3.  
[16] 贾金平, 何翊, 黄俊雄. 固相微萃取技术与环境样品前处理[J]. 化学进展, 1998, 10(1): 74.  
[17] 李颖, 李宗. 顶空固相微萃取技术及其在中药分析领域的应用[J]. 中国实验方剂学杂志, 2008, 14(7): 76-79.  
[18] 傅彦斌. 固相微萃取分析条件的优化[J]. 干旱环境检测, 2006, 20(1): 5.  
[19] 魏宁漪, 段天璇, 马长华. 固相微萃取技术及其在天然产物分析中的应用[J]. 中国中药杂志, 2004, 29(3): 197-199.  
[20] 于海平, 杨显辉, 康文艺. 野菊挥发油的固相微萃取处理条件优化[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(15): 52-57.

[责任编辑 顾雪竹]