

HS-SPME-GC-MS 测定中药半枝莲中的挥发性成分

曹英夕, 张东, 杨立新, 薛鹏, 杨岚*, 张轲, 梁彩霞
(中国中医科学院 中药研究所, 北京 100700)

[摘要] 目的:分析比较不同产地半枝莲的挥发性成分。方法:采用 PDMS/DVB SPME 萃取头,与气相色谱-质谱联用,分析江苏、广西南岭、江西南昌、湖南、四川 5 个产地半枝莲的挥发性成分,用归一化法计算各成分的相对含量,比较不同产地半枝莲含挥发性成分的差异。结果:从江苏、广西南岭、江西南昌、湖南、四川 5 个产地的半枝莲中共鉴定出挥发性化合物 45 个,共有化合物 13 个,分别为 1-辛烯-3-醇,3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇甲酸酯,苯乙醇,甘菊环,2-甲氧基-3-(2-丙烯)苯酚,1,2-二甲氧基-4-(2-丙烯)苯,十五烷,2-甲基-,1-(1,1-二甲基乙基)-2-甲基-1,3-丙二醇丙酸酯,正十六烷,6,10,14-三甲基-2-十五烷酮,十六酸甲酯,邻苯二甲酸二丁酯,十六烷酸。结论:这 13 个共有峰可作为半枝莲挥发性成分中特征性指标成分,但不同产地半枝莲所含挥发性主成分有较大差异。

[关键词] 半枝莲;挥发性成分;顶空-固相萃取-气相色谱-质谱

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)12-0040-04

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2015120040

Analysis of the Volatile Compounds in *Scutellaria barbata* Using HS-SPME-GC-MS CAO Ying-Xi, ZHANG Dong, YANG Li-Xin, XUE Peng, YANG Lan*, ZHANG Ke, LIANG Cai-xia (Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze the volatile compounds in *Scutellaria barbata* from different places. **Method:** A headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) method followed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) is described for the analysis of volatile compounds in *S. barbata* from Jiangsu, Guangxi, Jiangxi, Hunan and Sichuan provinces. The volatile compounds were extracted by PDMS/DVB SPME fiber. The relative content of each component was calculated by the normalization method. **Result:** There are 45 compounds identified in total and 13 volatile compounds in common from the five places mentioned above. The 13 volatile compounds are 1-octen-3-ol, 3, 7-dimethyl-1, 6-octadien-3-ol methyl ester, phenylethyl alcohol, azulene, 2-methoxy-3-(2-propenyl)-phenol, 1, 2-dimethoxy-4-(2-propenyl)-benzene, pentadecane, propanoic acid, 2-methyl-, 1-(1, 1-dimethylethyl)-2-methyl-1, 3-propanediyl ester, hexadecane, 6, 10, 14-trimethyl-2-pentadecanone, hexadecanoic acid methyl ester, dibutyl phthalate, *n*-hexadecanoic acid. **Conclusion:** The 13 volatile compounds were identified as the marker components in *S. barbata*. The results also suggest that there are some differences in the volatile compounds in *S. barbata* from different places.

[Key words] *Scutellaria barbata*; volatile compounds; HS-SPME-GC-MS

半枝莲为常用中药,收载于 2010 年版《中国药典》一部,具有清热解毒、活血化瘀、消肿止痛及抗癌等功效。用于治疗痈疽疔毒、咽喉肿痛、跌扑肿痛、毒蛇咬伤、水肿、黄疸等^[1]。近代药理学研究证明其有很好的临床治疗作用。Yun 等^[2]发现

半枝莲三氯甲烷部位能诱导白细胞 U937 的凋亡;Wu 等^[3]发现半枝莲多糖 B3-PS1 有抗补体活性作用,可用于治疗风湿性关节炎、老年痴呆等疾病;Zhao 等^[4]发现半枝莲乙醇提取物有抗肿瘤和抗血管生成活性。Yu 等^[5]对半枝莲挥发油的

[收稿日期] 20140709(012)

[基金项目] 国家国际科技合作专项(2011DFA30870)

[第一作者] 曹英夕,在读硕士,从事中药化学研究,Tel:18201020144,E-mail:414241341@qq.com

[通讯作者] *杨岚,硕士,研究员,从事中药化学研究,Tel:010-64014347,E-mail:ylan_66@163.com

化学成分及其抗微生物活性进行研究,发现革兰阳性菌,包括抗甲氧西林的金黄色葡萄球菌,对半枝莲挥发油的敏感性高于革兰阴性菌和酵母菌。

SPME 是一种集萃取、浓缩、解吸于一体的样品前处理技术,具有方便、快捷、样品用量少、不使用有机溶剂等特点,同时可避免样品中不稳定成分的氧化、分解等问题。近年来多与 GC-MS 相结合,已被应用于许多天然植物的研究中。本文采用 HS-SPME-GC-MS 方法检测半枝莲挥发性成分,为半枝莲挥发性成分的开发利用提供一定的参考依据。

1 材料

半枝莲干燥全草分别产自江苏、广西南岭、江西南昌、湖南、四川。样品经北京中医药大学刘春生教授鉴定为唇形科植物半枝莲 *Scutellaria barbata* 的干燥全草,标本存放于中国中医科学院中药研究所。样品经粉碎,过 6 号筛备用。QP2010 Ultra 型气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司),HS-2 型顶空进样器(北京中惠普有限责任公司),手动固相萃取(SPME)装置和萃取纤维头(65 μm , PDMS/DVB)由 Supleco 公司生产。

2 方法与结果

2.1 半枝莲的 HS-SPME 和挥发油的 GC-MS 分析

HS-SPME 条件:取半枝莲粉末 0.6 g,置萃取瓶中,加热 80 $^{\circ}\text{C}$ 恒温,将经老化处理过的 PDMS/DVB 萃取头插入顶空瓶中萃取 30 min,迅速将萃取头置于进样口解析 2 min,GC-MS 分析。

GC-MS 色谱条件:手动进样,进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$,载气 He,载气为恒流模式,柱流速 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,升温程序初始温度 80 $^{\circ}\text{C}$,以 3 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 140 $^{\circ}\text{C}$,以 2 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度程序升温至 200 $^{\circ}\text{C}$,再以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度程序升温至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min,共计 68 min。

质谱条件:质谱电离能量 70 eV,离子源温度 280 $^{\circ}\text{C}$,质量扫描范围 m/z 50~500,使用 NIST05 数据库。

2.2 测定结果 从江苏、广西南岭、江西南昌、湖南、四川 5 个产地的半枝莲共鉴定挥发性化合物 45 个。其中共有化合物有 13 个,分别为 1-辛烯-3-醇, 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇甲酸酯,苯乙醇,甘菊环,2-甲氧基-3-(2-丙烯)苯酚,1,2-二甲氧基-4-(2-丙烯)苯,十五烷,2-甲基,1-(1,1-二甲基乙基)-2-甲基-1,3-丙二醇丙酸酯,正十六烷,6,10,14-三甲基-2-十五烷酮,十六酸甲酯,邻苯二甲酸二丁酯,十六

烷酸,可作为半枝莲挥发性成分中特征性指标成分。

从江苏的半枝莲中鉴定挥发性成分 29 个,含量占总峰面积的 78.53%。其中含量大于 4% 的化合物有 1-辛烯-3-醇 17.48%,邻苯二甲酸二丁酯 8.25%,草烯酮 8.22%,十六烷酸 5.98%,2-甲氧基-3-(2-丙烯)苯酚 5.13%,1S-(1 α ,3 $\alpha\alpha$,3 $b\beta$,6 $a\beta$)-十氢-3a-甲基-6-亚甲基-1-异丙基-环丁烷-[1,2,3,4]并二环戊烯 4.11%。从广西南岭的半枝莲鉴定挥发性成分 25 个,含量占总峰面积的 76.1%。其中含量大于 4% 的化合物有 1-辛烯-3-醇 16.6%,辛醇 9.38%,邻苯二甲酸二丁酯 8%,pentadecane 4.46%。从江西南昌的半枝莲中鉴定挥发性成分 25 个,占总峰面积的 76.33%。其中含量大于 4% 的化合物有 1-辛烯-3-醇 24.77%,邻苯二甲酸二丁酯 9.51%,邻苯二甲酸二异丁酯 4.51%,3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇甲酸酯 4.38%。从湖南的半枝莲中鉴定挥发性成分 24 个,含量占总峰面积的 79.56%。其中含量大于 4% 的化合物有邻苯二甲酸二丁酯 27.26%,1-辛烯-3-醇 13.3%,邻苯二甲酸二异丁酯 6.78%,十六烷酸 4.21%,3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇甲酸酯 4.09%。从四川的半枝莲中鉴定出挥发性成分 28 个,含量占总峰面积的 72.17%。其中含量大于 4% 的化合物有 1-辛烯-3-醇 13.78%,正十六烷 5.22%,辛醇 4.88%,6,10,14-三甲基-2-十五烷酮 4.83%,正十七烷 4.04%。见表 1。

3 讨论

近年来,很多学者对半枝莲挥发性成分做了研究。王兆玉等^[6]采用 2005 年版《中国药典》附录 XD 甲法提取半枝莲全草的挥发油成分,通过 GC-MS 进行成分分析,并用归一化法计算各成分相对含量,共鉴定出了 54 种化合物。张福维等^[7]采用蒸馏-萃取法提取半枝莲挥发性化学成分,用 GC-MS 共鉴定出了 35 种化学成分。杨文文等^[8]应用 GC-MS 技术分析半枝莲超临界 CO₂ 萃取物,采用 MS 谱库检索鉴定了半枝莲挥发性化学成分 45 个。

以上研究方法多采用水蒸气蒸馏法提取半枝莲挥发性成分并进行研究,此方法耗时长,操作繁琐。本研究采用固相萃取技术与 GC-MS 联用,分析半枝莲挥发性成分。发现不同产地半枝莲共有峰有 13 个,可作为半枝莲挥发性成分中特征性指标成分。但不同产地半枝莲所含挥发性主成分有较大差异,其与药材质量的相关性有待进一步研究。

表1 半枝莲全草挥发油成分及其相对含量

Table 1 Identified components and the relative content of the volatile oils in *Scutellariabarbata*

%

No.	化合物	相对质量分数				
		江苏	广西 南岭	江西 南昌	湖南	四川
1	1-辛烯-3-醇 1-octen-3-ol	17.48	16.6	24.77	13.3	13.78
2	辛醇 3-octanol	-	9.38	-	-	4.88
3	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇甲酸酯 3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol	0.43	3.55	4.38	4.09	1.35
4	1-辛烯-3-醇乙酸酯 1-octen-3-yl-acetate	1.09	-	-	-	-
5	苯乙醇 phenylethylalcohol	0.81	1.21	0.78	0.28	1.59
6	甘菊环 azulene	1.27	1.65	2.63	1.63	0.41
7	2-甲氧基-4-甲基-1-(1-甲基乙基)苯 benzene, 2-methoxy-4-methyl-1-(1-methylethyl)-	0.79	-	-	-	1.15
8	1-甲氧基-4-甲基-2-(1-甲基乙基)苯 benzene, 1-methoxy-4-methyl-2-(1-methylethyl)-	-	-	-	-	2
9	麝香草酚 thymol	-	2.06	-	-	0.9
10	2-甲氧基-3-(2-丙烯)苯酚 phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)-	5.13	1.7	2.79	1.65	3.35
11	脱氢乙酸 dehydroacetic acid	1.23	-	-	-	-
12	1S-(1 α ,3 α ,3b β ,6a β)-十氢-3a-甲基-6-亚甲基-1-异丙基-环丁烷-[1,2,3,4]并二环戊烯 cyclobuta[1,2,3,4]dicyclopentene, decahydro-3a-methyl-6-methylene-1-(1-methylethyl)-, [1S-(1 α ,3 α ,3b β ,6a β)]	4.11	0.86	1.94	-	1.97
13	1,2-二甲氧基-4-(2-丙烯)苯 benzene, 1,2-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	0.67	1.9	2.69	1.09	1.27
14	石竹烯 caryophyllene	-	0.55	2.38	0.59	0.62
15	1-(2-羟基-4-甲氧苯基)乙酮 ethanone, 1-(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-	1.18	-	-	-	1.18
16	异胡薄荷醇酯 isopulegol acetate	-	-	1.44	-	-
17	7,7-二甲基二环[2.2.1]庚烷-2-酮-1-甲磺酸 acetic acid 7,7-dimethyl-2-oxobicyclo[2.2.1]hept-1-yl-methyl ester	1.43	-	-	-	-
18	(Z)-4-氯-2,3-二甲基-1,3-己二烯 (Z)-4-chloro-2,3-dimethyl-1,3-hexadiene	-	-	1.23	0.32	-
19	cyclopropanecarboxylic acid, 2,2-二甲基-3-(2-甲基-1-丙烯基), 2-甲基-4-氧-3-(2,4-烯丙基)-2-环戊烯-1-醇酯 2,2-dimethyl-3-(2-methyl-1-propenyl)-, 2-methyl-4-oxo-3-(2,4-pentadienyl)-2-cyclopenten-1-yl-ester	-	-	-	1.05	-
20	罗汉柏烯 thujopsene	-	1.07	-	-	-
21	草烯酮 humulen-(v1)	8.22	-	1.32	-	3.63
22	十五烷 pentadecane	0.5	4.46	0.52	0.54	1.95
23	1 α ,4 α ,8 α -7-甲基-4-甲烯基-1-异丙基-1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢萘 naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-, (1 α ,4 α ,8 α)-	-	-	1.08	-	-
24	二苯并呋喃 dibenzofuran	1.29	-	-	0.22	-
25	喇叭烯 1H-cycloprop[e]azulene, 1a,2,3,5,6,7,7a,7b-octahydro-1,1,4,7-tetramethyl-, [1aR-(1 α ,7 α ,7a β ,7b α)]-	1.04	-	1.04	-	-
26	二氧猕猴桃内酯 2(4H)-benzofuranone, 5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-, (R)-	-	1.39	0.69	1.33	0.84
27	月桂酸 dodecanoic acid	1.31	0.63	0.57	0.75	-
28	2-甲基-,1-(1,1-二甲基乙基)-2-甲基-,3-丙二醇丙酸酯 propanoic acid, 2-methyl-, 1-(1,1-dimethylethyl)-2-methyl-1,3-propanediyl ester	1.01	0.86	0.67	0.64	0.26
29	表蓝按醇 epiglobulol	1.04	0.35	0.66	-	0.49
30	正十六烷 hexadecane	1.13	1.79	1.53	0.99	5.22
31	柏木醇 cedrol	0.28	1	0.55	2.92	-

续表1

No.	化合物	相对质量分数				
		江苏	广西 南岭	江西 南昌	湖南	四川
32	2,6,10-三甲基十五烷 pentadecane, 2,6,10-trimethyl-	0.73	0.63	-	0.54	3.69
33	9,12,15-十八碳三烯酸 9,12,15-octadecatrienoic acid, (Z,Z,Z)-	-	-	-	2.84	-
34	正二十八烷 octacosane	-	-	-	-	1.4
35	2,2',5,5'-四甲基-1,1'-联苯 1,1'-biphenyl, 2,2',5,5'-tetramethyl-	-	1.32	-	-	-
36	十九烷 nonadecane	-	3.08	-	1.04	-
37	正十七烷 heptadecane	1.32	-	-	-	4.04
38	2,6,10,14-四甲基十五烷 pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	-	-	-	-	1.65
39	2,6,10-三甲基十六烷 hexadecane, 2,6,10-trimethyl-	1.48	-	-	-	2.06
40	2,6,10,14-四甲基十六烷 hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	1.24	-	-	-	1.3
41	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮 2-pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-	2.85	3.94	2.84	3.09	4.83
42	邻苯二甲酸二异丁酯 1,2-benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	3.59	3.69	4.51	6.78	-
43	十六酸甲酯 hexadecanoic acid, methyl ester	1.65	2.47	2.78	1.37	1.93
44	邻苯二甲酸二丁酯 dibutyl phthalate	8.25	8	9.51	27.26	2.56
45	十六烷酸 n-hexadecanoic acid	5.98	1.96	1.99	4.21	1.87

[参考文献]

[1] 蔡震峰,任凤莲,申定珠,等. 中草药半枝莲的研究进展[J]. 广州化学,2006,31(4):55-60.

[2] Yun Y C, Eun O L, Hyo J L, et al. Methylene chloride fraction of *Scutellaria barbata* induces apoptosis in human U937 leukemia cells via the mitochondrial signaling pathway[J]. Clinica Chimica Acta, 2004, 348(1/2): 41-48.

[3] Yan W, Dao F C. Anti-complementary effect of polysacchride B3-PS1 in Herba *Scutellariae Barbatae* (*Scutellaria barbata*) [J]. Immunopharm Immunot, 2009, 31(4):696-701.

[4] Zhi H Z, Lori H, When S, et al. Antitumor and anti-angiogenic activities of *Scutellaria barbata* extracts *in vitro* are partially mediated by inhibition of Akt/protein kinase B [J]. Molecular Medicine Reports, 2012, 5(3): 788-792.

[5] Jian Q Y, Jia C L, Huai D Y, et al. Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oil of *Scutellaria barbata* [J]. Phytochemistry, 2004, 65(7): 881-884.

[6] 王兆玉,汪铁山,陈飞龙,等. 半枝莲全草挥发油的 GC-MS 分析 [J]. 南方医科大学学报, 2009, 29(7): 1482-1483.

[7] 张福维,回瑞华,侯冬岩. 半枝莲挥发性化学成分分析 [J]. 质谱学报, 2009, 30(3): 175-178.

[8] 杨文文,胡金芳,杨帅,等. 正交试验优选半枝莲超临界二氧化碳萃取条件及 GC/MS 分析 [J]. 现代仪器, 2012, 18(5): 11-14.

[9] Zhang C, Qi M L, et al. Analysis of the volatile compounds in *Ligusticum chuanxiong* Hort. using HS-SPME-GC-MS [J]. J Pharmaceut Biomed, 2007, 44(2): 464-470.

[责任编辑 顾雪竹]