

HS-SPME-GC/MS 分析鸡矢藤挥发性成分

张伟, 尹震花*

(黄河科技学院, 郑州 450063)

[摘要] 目的:分析鸡矢藤的挥发性成分。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相对含量。结果:从鸡矢藤中鉴定出了 18 个挥发性成分,占总峰面积的 95.28%,其中百里香酚(30.97%),二甲基二硫(9.78%),喹啉(5.74%),十六酸(5.53%),邻苯二甲酸二丁酯(5.07%),邻苯二甲酸二甲酯(3.67%),壬醛(3.65%)和邻苯二甲酸二异丁酯(3.18%)等的含量较高。结论:鸡矢藤的主要挥发性成分为百里香酚和邻苯二甲酸酯类。

[关键词] 鸡矢藤;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)23-0055-03

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2015230055

Analysis of Volatile Constituents in *Paederia scandens* by HS-SPME-GC/MS ZHANG Wei, YIN Zhen-hua*
(Huanghe Science and Technology College, Zhengzhou 450063, China)

[Abstract] **Objective:** To assay the volatile constituents of *Paederia scandens*. **Method:** The volatiles were analyzed by head-space solid micro-extraction, coupled with GC/MS and Kovats index. **Result:** There were 18 kinds of volatile constituents in *P. scandens*, 95.28% of the total essential constituents. The contents of thymol (30.97%), dimethyl disulfide (9.78%), quinoline (5.74%), *n*-hexadecanoic acid (5.53%), dibutyl phthalate (5.07%), dimethyl phthalate (3.67%), nonanal (3.65%), and diisobutyl phthalate (3.18%) were higher. **Conclusion:** The major volatile constituents of *P. scandens* were thymol and phthalate esters.

[Key words] *Paederia scandens*; volatile constituents; SPME; GC/MS

鸡矢藤主要分布于印度、菲律宾、马来西亚、日本和中国等国家,我国的陕西、甘肃、山东、江苏、安徽、湖北、湖南、贵州等省区均有分布^[1]。现代研究表明,鸡矢藤中含有挥发油、黄酮类、甾体类、三萜类、环烯醚萜类及其他多种成分^[2-3],具有抗炎、镇痛、降尿酸和保肾等作用,临床用于多种疼痛和胃肠道等疾病的治疗^[4]。目前关于鸡矢藤挥发油的化学成分已有较多报道,主要是对不同产地的鸡矢藤采用超临界 CO₂ 技术和水蒸气蒸馏法等提取挥发油^[5-6],鸡矢藤品种多,不同品种、不同产地、不同生长环境、干品、鲜品鸡矢藤的挥发性化学成分有较大差异。本文采用顶空固相微萃取鸡矢藤中的挥发性成分,利用 GC-MS 分析其成分,为快速检测鸡矢藤中的挥发性成分提供理论依据。

1 材料

GC 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),萃取头为 65 μm 聚二甲基硅氧烷(PDMS-DVB),C₆~C₂₆ 正构烷烃(Alfa Aesar)。

鸡矢藤于 2010 年 7 月采于贵州都匀地区,由贵州省黔南民族师范学院郭志友教授鉴定为茜草科草本植物鸡矢藤 *Paederia scandens* 的全草。

2 方法与结果

2.1 挥发性成分萃取 鸡矢藤粉碎、称重后,置于 5 mL 的样品瓶中,盖上盖子密封。将在气相色谱进样口 250 °C 老化 10 min 的 SPME 萃取纤维头插入样品瓶中,于 80 °C 下顶空取样 30 min,拔出后立即插

[收稿日期] 20150116(002)

[基金项目] 河南省科技厅重点攻关项目(142102310147);郑州市科技局科技攻关计划(20120684,20140790);河南省高等学校青年骨干教师资助计划(2013GGJS-220)

[第一作者] 张伟,硕士,副教授,从事中药活性成分研究,Tel:0371-69083296,E-mail:zzzwwqq@126.com

[通讯作者] *尹震花,硕士,助教,从事中药活性成分与新药开发研究,Tel:0371-87540851,E-mail:yinzhenhua1000@126.com

入色谱仪进样口解吸 1 min, GC-MS 分析。

2.2 气相色谱条件 DB-5 ms 石英弹性毛细管柱 (250.0 μm × 30.0 m, 0.1 μm), 恒流模式高纯氦气 (99.999%), 流量 1.0 mL · min⁻¹, 进样口温度 250 °C; 升温程序为初始温度 50 °C, 保持 2.0 min, 以 4 °C · min⁻¹ 升温至 120 °C, 保持 2 min, 以 6 °C · min⁻¹ 升温至 230 °C, 保持 10 min。分流比 10:1。

2.3 质谱条件 离子源方式 EI, 电离能量 70 eV, 离子源温度 230 °C, 四极杆温度 150 °C, 传输线温度 280 °C, 电子倍增器电压 1 553 V, 质量扫描范围 *m/z* 30 ~ 400。

2.4 定性分析 按照文献[7]将色谱正构烷烃样品 (C₆ ~ C₂₆) 各取等量混合后, 按上述 GC-MS 条件进行色谱分析, 测定各正构烷烃的保留时间, 再在完全相同的条件下, 对样品进行分析, 测定各组分的保留时间计算出各组分的 Kovats 保留指数。通过质谱获得的谱图, 经计算机质谱库 Nist 08. L 检索及人工解析, 确定化合物的结构; 根据质谱离子流图的峰面

积, 应用峰面积归一化法确定各化合物的相对含量。

2.5 结果 按上述实验方法和条件进行试验, 对鸡矢藤挥发性成分进行顶空固相微萃取, GC-MS 分析得到总离子流图, 见图 1。按峰面积归一化法确定各组分在挥发性物质中的相对含量。根据 GC-MS 联用所得的质谱信息经系统检索与标准图谱对照, 并结合有关文献从基峰、相对丰度和 KI 值等几个方面进行直观比较, 从而确定了其中的部分化学成分, 结果见表 1。

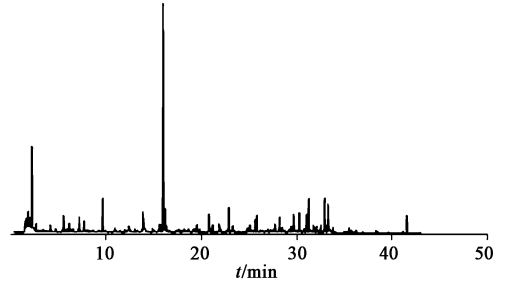


图 1 鸡矢藤总离子流
Fig. 1 Total ion current chromatograms of *Paederia scandens*

表 1 鸡矢藤中挥发性组分的 GC-MS 分析

Table 1 GC-MS analytical results of volatile compounds in *P. scandens*

No.	<i>t</i> /min	相对质量分数/%	化合物	KI
1	2.213	9.78	dimethyl disulfide 二甲基二硫	735.85
2	5.531	2.74	dimethyl trisulfide 二甲基三硫	961.54
3	7.182	2.06	limonene 柠檬烯	1 023.99
4	9.658	3.65	nonanal 壬醛	1 104.51
5	13.868	5.74	quinoline 喹啉	1 231.16
6	15.968	30.97	thymol 百里香酚	1 294.45
7	16.193	3.03	3-methyl-4-isopropylphenol 3-甲基-4-异丙基酚	1 301.28
8	20.778	3.67	dimethyl phthalate 邻苯二甲酸二甲酯; 避蚊酯	1 440.13
9	22.863	5.05	pentadecane 十五烷	1 498.85
10	25.822	1.96	hexadecane 十六烷	1 598.88
11	28.198	2.79	heptadecane 十七烷	1 698.24
12	29.648	3.11	tetradecanoic acid 肉豆蔻酸	1 768.38
13	30.249	1.92	octadecane 十八烷	1 797.57
14	31.007	2.17	perhydrofarnesyl acetone 植酮	1 838.08
15	31.257	3.18	diisobutyl phthalate 邻苯二甲酸二异丁酯	1 851.53
16	32.925	5.07	dibutyl phthalate 邻苯二甲酸二丁酯	1 944.88
17	33.258	5.53	<i>n</i> -hexadecanoic acid 十六酸	1 964.37
18	41.519	2.86	phthalic acid, dioctyl ester 邻苯二甲酸二正辛酯	2 204.86

3 讨论

从鸡矢藤中共鉴定出 18 种挥发性成分, 占挥发性成分的 95.28%。从已鉴定的成分来看, 组成鸡矢藤挥发油的化学成分是酯、烃、酮、醛、羧酸和含硫

有机化合物等。这与文献[8]报道的化学定性鉴定的结果是相符。但是, 从化合物的相对含量来看, 鸡矢藤挥发油中主要成分为其主要成分有百里香酚 (30.97%), 二甲基二硫 (9.78%), 喹啉 (5.74%),

十六酸(5.53%),邻苯二甲酸二丁酯(5.07%),邻苯二甲酸二甲酯(3.67%),壬醛(3.65%)和邻苯二甲酸二异丁酯(3.18%)等。在这些已鉴定出的成分中,百里香酚具有广泛的抗肿瘤、杀菌消炎、防腐、抗氧化、祛痰、驱蛔和除螨等活性,多用于制作香料、防腐剂、医用杀菌剂和驱蛔虫剂^[9-12]。棕榈酸是一种不饱和脂肪酸,具有诱导胰岛素瘤细胞 MIN6 细胞和大鼠主动脉内皮细胞凋亡等^[13-14]。

钟可和刘芑^[15]采用水蒸气蒸馏法提取产自贵阳市龙洞堡和贵州务川县的鸡矢藤挥发油,从前者鉴定出42种化学成分,占挥发油总量的93.31%,其主要成分为2-乙氧基-丁烷(26.80%),芫妥醇(14.29%),西可巴比妥(9.78%)及左旋龙脑(6.65%);后者鉴定出33种化学成分,占挥发油总量的94.75%,其主要成分为芫妥醇(26.11%),左旋龙脑(9.72%),1-辛烯-3-醇(5.49%),西可巴比妥(4.58%)和苯甲酸己酯(4.09%);余爱农等^[16]采用水蒸气蒸馏法提取鸡矢藤鲜品的挥发油,从中鉴定出27个化合物,占挥发性成分总峰面积的99.98%,主要化学成分是乙酸(31.14%),2-甲基-2-丁烯-1-醇(3.32%),糠醛(7.49%),3-呋喃甲醇(6.10%),3-甲硫基丙醛(0.61%),氧化芳樟醇(8.54%),反式氧化芳樟醇(10.37%),芳樟醇(3.93%),异佛尔酮(1.90%),5-甲基-6,7-二氢-5(H)-环戊并吡嗪(0.72%),环氧里哪醇(1.00%),异冰片(6.35%)和 β -葑醇(7.30%)等;马养民等^[8]采用水蒸气蒸馏法提取鸡矢藤挥发油,从中鉴定出31种成分,占挥发油总量的77.16%,主要成分乙酸异戊酯(20.21%),乙酸苯甲酯(8.04%),十五碳酸乙酯(6.79%),软脂酸(6.78%)和癸酸异戊酯(5.72%)。可见,采用相同的方法提取产地不同的鸡矢藤挥发油,其挥发性成分的含量及其种类不同;尹桂豪等^[5]采用超临界CO₂萃取鸡矢藤的挥发性成分,经分析鉴定出15种挥发性成分,其主要成分为植物醇(31.9%),角鲨烯(26.4%),亚麻酸(17.6%),花生酸甲酯(8.96%),棕榈酸(7.41%)和豆甾醇(5.42%)等。对比分析可以看出,种类和含量的差异可能与其产地、提取的方法不同有关,这对探讨鸡矢藤药材的品质与生态环境之间的规律具有重要意义。

[参考文献]

[1] 中国科学院西北植物研究所. 秦岭植物志. 第1

卷. 第5册[M]. 北京:科学出版社,1985:12.

- [2] 王鑫杰, 缪刘萍, 周海凤, 等. 鸡矢藤的研究进展[J]. 世界临床药物, 2012, 33(5):303-307.
- [3] Zhuang C L, Wang X J, Miao L P, et al. Chemical constituents of *Paederia scandens*[J]. Chem Nat Comp, 2013, 49(2):379-382.
- [4] 徐金龙, 刘雷, 张巧艳, 等. 鸡矢藤的化学成分、药理活性及临床应用研究进展[J]. 药学实践杂志, 2011, 29(6):401-404.
- [5] 尹桂豪, 王明月, 曾会才. 鸡矢藤叶中挥发油的超临界萃取及气相色谱-质谱分析[J]. 食品科技, 2009, 34(12):303-304.
- [6] 任竹君, 赵鸿宾, 姜艳萍, 等. 鸡矢藤挥发油化学成分分析[J]. 黔南民族医学学报, 2011, 24(3):168-170.
- [7] Yang B C, Yin Z H, Kang W Y. Study of volatiles in *Lysimachia parvifolia* flower using HS-SPME-GC-MS[J]. Chem Nat Comp, 2014, 50(6):1130-1131.
- [8] 马养民, 毛远, 傅建熙. 鸡矢藤挥发油化学成分的研究[J]. 西北植物学报, 2000, 20(1):145-148.
- [9] Hummel brunner L A, Isman M B. Acute, sublethal, antifeedant, and synergistic effects of monoterpenoid essential oil compounds on the tobacco cutworm, *Spodoptera litura* (Lep, Noctuidae)[J]. J Agric Food Chem, 2001, 49(2):715.
- [10] Mansour S A, Messeha S S, el-Gengaihi S E. Botanical biocides 4 Mosquitocidal activity of certain *Thymus capitatus* constituents[J]. J Nat Toxins, 2000, 9(1):49-62.
- [11] Venturini M E, Blanco D, Oria R. *In vitro* antifungal activity of several antimicrobial compounds against *Penicillium expansum*[J]. J Food Prod, 2002, 65(5):834-839.
- [12] 殷清华, 庄英帆, 严奉祥. 百里香酚的抗肿瘤作用[J]. 现代生物医学进展, 2011, 10(11):2073-2075.
- [13] 张丹, 曹翠平, 王威, 等. 棕榈酸诱导大鼠主动脉内皮细胞凋亡[J]. 中国现代医学杂志, 2012, 22(8):19-22.
- [14] 王威, 曹翠平, 陈颖, 等. 棕榈酸诱导胰岛素瘤细胞 MIN6 细胞凋亡[J]. 基础医学与临床, 2010, 30(4):401-405.
- [15] 钟可, 刘芑. 黔产苗药鸡矢藤和贵州鸡矢藤挥发油化学成分的研究[J]. 中国民族医药杂志, 2008, 13(8):34-36.
- [16] 余爱农, 龚发俊, 刘定书. 鸡矢藤鲜品挥发油化学成分的研究[J]. 湖北民族学院学报:自然科学版, 2003, 21(1):41-43.

[责任编辑 顾雪竹]