

维吾尔族医常用药材榅桲子挥发性成分 GC-MS 分析

哈及尼沙¹, 阿合买提江·吐尔逊¹, 阿力木江·阿布力孜², 阿吉艾克拜尔·艾萨^{2*}
(1. 新疆医科大学药学院, 乌鲁木齐 830011;
2. 中国科学院新疆理化技术研究所, 干旱区植物资源化学重点实验室, 乌鲁木齐 830011)

[摘要] 目的:分析榅桲子的挥发性成分,为药用植物榅桲子的开发利用提供试验依据。方法:利用水蒸气蒸馏法提取榅桲子挥发油,采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术结合保留指数法对维吾尔族医常用药材榅桲子挥发性成分进行分析,并用峰面积归一化法测定相对百分含量。结果:在榅桲子中分离得到38个化合物,鉴定24个化合物,占相对总含量的98.56%。其主要成分为苯甲醛(46.37%),顺-9-十八碳烯酸(30.54%),棕榈酸(6.13%),胡萝卜次醇(2.37%),3-甲基正丁醛(1.81%),糠醛(1.37%),2-甲基正丁醛(1.22%),2-丁基苯乙酸(1.17%)。结论:榅桲子挥发性成分主要为醛类(51.92%),其次为酸类(31.25%)。

[关键词] 榅桲种子;挥发性成分;气相色谱-质谱联用;保留指数

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2016)06-0042-03

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2016060042

GC-MS Analysis on Volatile Constituents of *Cydonia oblonga* Seeds in Uighur Medicine

Hajinisa¹, Ahmatjan Tursun¹, Alimjan Abuliz², Haji Akber Aisa^{2*}

(1. College of Pharmacy, Xinjiang Medical University, Urumqi 830011, China;

2. The Key Laboratory of Plant Resources and Chemistry of Arid Zone, Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze the volatile constituents of *Cydonia oblonga* seeds and provide experimental basis for reasonable development and utilization of *C. oblonga* seeds. **Method:** Steam distillation method was used to extract the volatile oil of *C. oblonga* seeds, and its volatile constituents were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) combined with retention indices. Their relative percentage contents were determined with peak area normalization method. **Result:** The 38 chemical constituents were isolated from the *C. oblonga* seeds, and 24 compounds of them were identified, accounting for 98.56% of the total volatile oil. The main constituents included benzaldehyde (46.37%), (*Z*)-octadec-9-enoic acid (30.54%), *n*-hexadecanoate (6.13%), carotol (2.37%), 3-methyl-butyraldehyde (1.81%), furfural (1.37%), 2-methyl-butyraldehyde (1.22%), and 2-butyl benzene acetate (1.17%). **Conclusion:** The aldehydes (51.92%) were the main volatile constituents in *C. oblonga* seeds, followed by acids (31.25%).

[Key words] *Cydonia oblonga* seeds; volatile constituents; GC-MS; retention indices

榅桲子是维吾尔族医常用药材^[1]。榅桲子富含油性,气微味淡,有光滑皮肤,退烧,止咳,降低干燥等作用^[2],主治大便秘结、烦躁不安、口干津少、咳嗽、肺结核等^[3],并具有抗氧化^[7-8]、抗溶血^[9]、抗

[收稿日期] 20150201(006)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(31360078);新疆“天山英才工程”项目(Y0382026);新疆医科大学博士科研启动基金(80-91071801)

[第一作者] 哈及尼沙,博士,副教授,从事药用植物研究,Tel:0991-4362471, E-mail:ajinsa@sina.com

[通讯作者] *阿吉艾克拜尔·艾萨,博士,研究员,从事药用植物研究,Tel:0991-3835679, E-mail:haji@ms.xjbu.ac.cn

肾癌细胞增殖^[10]、抗皮肤毒性^[11]等药理作用。化学成分研究发现榅桲子主要含有黄酮类、萜类、酚酸类、蛋白质等化学成分^[4-6],黏液质约达 20%,苦杏仁苷约 0.53%,脂肪油约 8.15%^[2]。但未见对榅桲子挥发性成分的研究报道,本试验采用水蒸气蒸馏法提取榅桲子的挥发油,结合气相色谱-质谱联用技术和保留指数法分析榅桲子的挥发油化学成分,为综合开发利用该植物资源提供科学依据。

1 材料

QP2010 型 GC-MS 联用仪(日本岛津公司), YP5120 型电子分析天平(上海光正医疗仪器有限公司), C₇ ~ C₃₀ 正构烷烃(美国 Sigma Aldrich 公司),正己烷色谱纯,乙醚、无水硫酸钠等均为分析纯。

榅桲种子于 2011 年 11 月采于新疆克州上阿图什乡,经中科院新疆生态与地理研究所植物分类研究室沈观冕研究员鉴定为蔷薇科植物榅桲 *Cydonia oblonga* 的种子。

2 方法与结果

2.1 挥发油的提取 取干燥榅桲种子 200 g 粉碎,加 4 倍量蒸馏水,采用 2010 年版《中国药典》挥发油提取装置提取,将馏出液用乙醚萃取使挥发油分配到乙醚层中,加适量无水硫酸钠过夜,旋转蒸发回收乙醚,得无色透明油状挥发油。

2.2 样品的前处理 榅桲子挥发油用正己烷稀释成质量分数为 10% 的溶液,保留指数测定用经正己烷稀释成质量分数为 1% 的正构烷烃(C₇ ~ C₃₀)溶液,进样前均用 0.45 μm 有机相滤膜过滤,同等色谱条件下进行分析。

2.3 气相色谱-质谱(GC-MS)分析

2.3.1 色谱条件 采用 RTX-5MS 石英毛细管色谱柱(5% 二苯基-95% 二甲基硅氧烷共聚物,0.32 mm × 30 m, 1.0 μm),载气高纯氦气(99.999%),流速 1.0 mL·min⁻¹,溶剂正己烷,进样量 1.0 μL,分流比 30:1,进样口温度 260 °C,升温程序为初始温度 40 °C,保持 2 min,再以 5 °C·min⁻¹ 的速率升温至 300 °C,保持 5 min,压力 3.4 kPa。

2.3.2 质谱条件 接口温度 250 °C,电离方式 EI 离子源,离子源温度 200 °C,电子能量 70 eV,质量扫描范围 *m/z* 30 ~ 500,全扫描方式。标准质谱库 Wiley7, NIST147 进行检索。

2.4 样品测定结果 按 2.2 和 2.3 项下的条件对新疆榅桲种子进行了挥发性成分的分析,以峰面积归一化法测得各成分的相对百分含量,可以分离出

有 38 个色谱峰,各组分均得到了较理想的分离效果。见图 1。

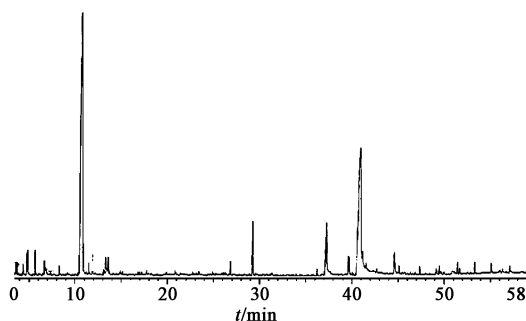


图 1 榅桲种子挥发油总离子流色谱

Fig. 1 Total ion current chromatogram of volatile oils from seeds of *Cydonia oblonga*

通过计算机质谱库(Wiley7 和 NIST147 数据库)检索及人工解析,结合保留时间、保留指数(Retention Index)确定并选取相似度在 90% 以上的 24 个化合物,占已分离总组分含量的 98.56%。结果见表 1。

由表 1 可见,榅桲子挥发油中主要成分有苯甲醛(46.37%),顺-9-十八碳烯酸(30.54%),棕榈酸(6.13%),胡萝卜次醇(2.37%),3-甲基正丁醛(1.81%),糠醛(1.37%),2-甲基正丁醛(1.22%),2-丁基苯乙酸(1.17%)等。

3 讨论

表 1 显示,榅桲子挥发油中含有醛、酸、酯、醇等类成分,其中醛类化合物含量高,约占总含量的 51.92%,其次是酸类占 31.25%。醛类化合物一般来自脂肪酸氧化和氨基酸的代谢,酸类化合物多是通过脂肪酸的 β-氧化而生成的^[12]。它们大都具有低的香气阈值和良好的感官特性,可能对构成榅桲种子的总体风味有所贡献。榅桲子挥发油中含量最高的成分苯甲醛又称为安息香醛,具有特殊的杏仁气味,是工业上最常用的芳醛,用于医药、染料、香料的中间体。顺-9-十八碳烯酸为一种分子结构中含有一个碳碳双键的不饱和脂肪酸,是组成油精的脂肪酸,医学研究表明,不饱和脂肪酸有明显降低血清胆固醇的作用,进而降低高血压、心脏病及中风等疾病的发病率^[13]。糠醛用于神经性皮炎、银屑病、慢性湿疹及角化性皮肤病等。榅桲子挥发油具有甜果仁样气息,似苯甲醛样香气较显,被认为是榅桲子的特征香气成分之一,无毒可用。通过对榅桲子挥发油成分的分析鉴定及含量测定,为望榅桲子药材的综合利用提供科学依据。

表 1 榅桲种子挥发性成分

Table 1 Volatile compounds identified in seeds of *Cydonia oblonga*

No.	t_R /min	化合物	分子式	保留指数	相对质量分数/%
1	3.027	3-methyl-butanal 3-甲基正丁醛	C ₅ H ₁₀ O	684	1.81
2	3.123	2-methyl-butanal 2-甲基正丁醛	C ₅ H ₁₀ O	689	1.22
3	3.554	<i>n</i> -pentanal 正戊醛	C ₅ H ₁₀ O	710	0.27
4	3.707	2,5-dimethylfuran 2,5-二甲基呋喃	C ₆ H ₈ O	717	0.19
5	4.357	1-methylpyrrole 1-甲基吡咯	C ₅ H ₇ N	749	0.17
6	4.859	toluene 甲苯	C ₇ H ₈	774	0.77
7	5.651	<i>n</i> -hexanal 己醛	C ₆ H ₁₂ O	809	0.88
8	6.664	furfural 糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	844	1.37
10	8.258	bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-triene 双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯	C ₈ H ₈	898	0.48
12	10.838	benzaldehyde 苯甲醛	C ₇ H ₆ O	976	46.37
13	11.478	2-pentyl furan 2-戊基呋喃	C ₉ H ₁₄ O	996	0.44
14	13.101	(<i>E</i>)-2-hexenal 己烯醇	C ₆ H ₁₂ O	1045	0.39
15	13.315	2-butyl benzene acetate 2-丁基苯乙酸	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	1052	1.17
16	13.585	<i>n</i> -butylbenzene 丁基苯	C ₁₀ H ₁₄	1060	0.44
18	16.809	pentyl benzene 戊基苯	C ₁₁ H ₁₆	1160	0.17
21	20.833	1-methoxy-4-(1-propenyl)-benzene 1-甲氧基-4-(1-丙烯基)-苯	C ₁₀ H ₁₂ O	1293	0.28
22	26.813	1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)-cyclohexene 1-甲基-4-(5-甲基-1-亚甲基-4-己烯基)-环己烯	C ₁₅ H ₂₄	1512	0.55
23	29.259	carotene 胡萝卜次醇	C ₁₅ H ₂₆ O	1612	2.37
24	36.235	methyl palmitate 十六烷酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	1922	0.31
25	37.276	palmitic acid 棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	1974	6.13
26	39.634	methyl 8,11-octadecadienoate 十八碳二烯酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	2091	0.85
27	39.729	methyl 9-octadecenoate 9-十八烯酸甲酯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	2096	0.60
28	40.973	(<i>Z</i>)-9-octadecenoic acid 顺-9-十八碳烯酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	2162	30.54
29	41.180	stearic acid 硬脂酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	2174	0.71

[参考文献]

[1] 尼米吐拉·艾白都拉,买买提江·马合木提,木塔力甫·艾力,等. 维吾尔医常用药材[M]. 乌鲁木齐:新疆人民卫生出版社,2005:133.

[2] 《中国医学百科全书》编辑委员会. 中国医学百科全书维吾尔医学[M]. 上海:上海科学技术出版社,2005:177.

[3] 中华人民共和国卫生部药品委员会. 中华人民共和国卫生部药品标准(维吾尔药分册)[M]. 乌鲁木齐:新疆科技卫生出版社,1999:104-105.

[4] Silva B M, Andrade P B, Patrícia V, et al. Quince (*Cydonia oblonga* Miller) fruit (pulp, peel, and seed) and Jam; antioxidant activity[J]. J Agr Food Chem, 2004, 52(15):4705-4712.

[5] Nogala K M, Rudzinska M, Zadernowski R, et al. Phytochemical content and antioxidant properties of seeds of unconventional oil plants[J]. J Am Oil Chem Soc, 2010, 87(12):1481-1487.

[6] Magalhaes A S, Silva B M, Pereira J A, et al. Protective effect of quince (*Cydonia oblonga* Miller) fruit against oxidative hemolysis of human erythrocytes[J]. Food Chem Toxicol, 2009, 47(6):1372-1377.

[7] Carvalho M, Silva B M, Silva R, et al. First report on *Cydonia oblonga* miller anticancer potential; differential antiproliferative effect against human kidney and colon

cancer cells[J]. J Agr Food Chem, 2010, 58(6):3366-3370.

[8] Asghar H A, Hibatoallah K, Amir J, et al. Healing effect of quince seed mucilage on T-2 toxin-induced dermal toxicity in rabbit[J]. Exp Toxicol Pathol, 2012, 64(3):181-186.

[9] Silva B M, Andrade P B, Federico F, et al. Composition of quince (*Cydonia oblonga* Miller) seeds: phenolics, organic acids and free amino acids[J]. Nat Prod Res, 2005, 19(3):275-281.

[10] Ferreres F, Silva B M, Andrade P B, et al. Approach to the study of C-glycosyl flavones by ion trap HPLC-PAD-ESI/MS/MS; application to seeds of quince (*Cydonia oblonga*) [J]. Phytochem Anal, 2003, 14(6):352-359.

[11] 哈及尼沙,王强,阿吉艾克拜尔·艾萨. 维药榅桲子脂肪酸化学成分气相色谱-质谱法分析[J]. 时珍国医国药, 2011, 22(11):2665-2666.

[12] 张波,韩舜愈,蒋玉梅,等. 杏果挥发性风味成分分析[J]. 食品科学, 2008, 29(12):559-563.

[13] 白成科,张媛,马瑜娟,等. 巴戟天不同部位脂溶性成分的 GC-MS 分析[J]. 中草药, 2007, 38(6):828-830.

[责任编辑 顾雪竹]