

斑竹沥的主要化学成分分析

李红*, 金晓飞, 蒋孟良
(湖南中医药大学, 长沙 410208)

[摘要] 目的:研究竹沥中化学成分。方法:采用气质联用法,对干馏 50 min 的竹沥进行分析。结果:干馏 50 min 的竹沥检出物质为 57 个,可定性物质为 31 个,可定性物质含量占检测物质含量的 83.18%。结论:匹配度在 95% 以上且含量较高的成分有 5 种,包括羟基丙酮、糠醛、糠醇、2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮、5-羟甲基糠醛。

[关键词] 竹沥; 化学成分; 气质联用

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2013)15-0121-03

[doi] 10.11653/syfj2013150121

GC-MS Analysis on Bamboo Juice

LI Hong*, JIN Xiao-fei, JIANG Meng-liang
(Hunan University of Traditional Chinese Medicine, Changsha 410208, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical composition of Bamboo Juice. **Method:** The components of Bamboo Juice were analyzed by GC-MS. **Result:** The bamboo juice that prepared for 50 min from which the qualitative material were 31 out of 57 detected material, the content of qualitative material in detected material were 83.18%. **Conclusion:** Five compounds were found with the match degree above 95%, including 2-propanone, 1-hydroxy-, furfural; 2-furylmethanol; 4h-pyran-4-one, 2, 3-dihydro-3, 5-dihydroxy-6-methyl-, 2-furancarboxaldehyde, 5- (hydroxymethyl).

[Key words] Bamboo Juice; chemical composition; GC-MS

鲜竹沥为禾本科植物淡竹、灰竹或同属其他种的鲜秆经加热后沥出的液体^[1],具有清热豁痰、镇惊开窍功能^[2],对热咳痰稠最具卓效,用于肺热痰壅,咳逆胸闷,亦可用于痰热蒙蔽清窍诸证,中风痰迷,惊痫癫狂等,为痰家之圣剂^[3]。竹的种类有 500 余种,用作提取竹沥的主要有淡竹、苦竹、斑竹、董竹、慈竹、甜竹、水竹等^[4]。有报道称竹沥中主要成分为酚类^[5]。但对竹沥中主要化学成分分析未见报道。本实验以斑竹为研究对象,采用气质联用法^[6],对所制竹沥的成分进行分析。

1 材料

1.1 仪器 日本岛津 GCMS-QP2010 型气质联用仪

(EI 源,检测电压 1 kV,柱压 57.5 kPa),岛津 DB-23 毛细管色谱柱(0.25 mm × 30 m,0.25 μm),AE100S 型电子分析天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司),Tw1100 型高速万能粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司)。

1.2 试剂 甲醇(HPLC 色谱淋洗剂,国药集团化学试剂有限公司,批号 20120102),其他试剂均为分析纯。

1.3 药物 斑竹经湖南中医药大学药学院周日宝教授鉴定为禾本科刚竹属植物 *Phyllostachys heteroclada* Oliver 的新鲜秆茎,产于湖南省长沙市含浦镇。

2 方法

2.1 竹沥的炮制 取斑竹,洗净,锯成约 10 cm 长的段,再用刀劈开成宽约 0.5 cm 的片,称取 377.19 g,将其置于坛中,挤紧,倒扣于具孔的盆中卡紧,周围放点燃的木炭加热,坛口下端放一搪瓷

[收稿日期] 20121018(016)

[基金项目] 湖南省科技厅项目(2010SK3017)

[通讯作者] *李红,硕士,副教授,从事化学、中药制剂及质量研究,Tel:13973193967,E-mail:hgy_li@163.com

碗,接受流出的竹沥,加热 50 min,停止加热,收集竹沥,得 31 mL 黄色澄明液汁,即竹沥,具轻微的烟熏焦香气。

2.2 供试品溶液的制备 量取上述竹沥样品溶液 5 mL,置于小蒸发皿中,于 97 °C 电热恒温水浴锅上蒸干,残渣用甲醇少量多次溶解,倾入 5 mL 量瓶中,加甲醇至刻度,摇匀,置 4 °C 冰箱中,次日取出,过 0.45 μm 微孔滤膜,得供试品溶液,备测。

2.3 色谱条件 岛津 2010 型气相色谱仪, DB-23 毛细管色谱柱(0.25 mm × 30 m, 0.25 μm),柱温起始温度 60 °C,保持 2 min,然后以 3 °C · min⁻¹ 的升温速率升至 180 °C,保持 10 min;再以 6 °C · min⁻¹ 升至 230 °C;进样口温度 250 °C,载气氦气,流速 1 mL · min⁻¹,分流进样,分流比 5:1,进样量 1 μL。

2.4 质谱条件 GCMS-QP2010 型气质联用仪(日本岛津),安捷伦 DB-23 毛细管色谱柱。质谱检测器离子源温度 200 °C;接口温度 250 °C;质量范围 *m/z* 35 ~ 800,扫描间隔 0.2 s,溶剂切除时间 2.5 min。

3 结果

3.1 竹沥供试品溶液总离子流图 对竹沥供试品溶液进行 GC-MS 定性分析,得到其总离子流图,见图 1。

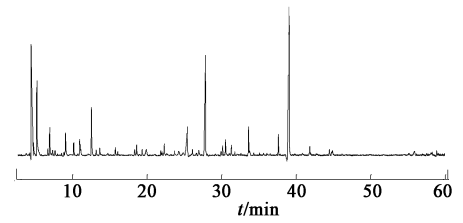


图 1 竹沥甲醇溶液总离子流

3.2 竹沥供试品溶液成分分析 经过 GC-MS 分析,所得质谱利用数据处理系统对其内存谱库进行自动搜索,并结合人工谱图解析,按各色谱峰的质谱裂片图或与相关文献核对,分别对各色谱峰加以确定。各成分的相对面积用面积归一化法来计算。在竹沥供试品溶液中,初步鉴定出 31 种成分(表 1),其中包括烯类,酚类,酸类,醇类,酯类,醛类,酮类等。

表 1 竹沥供试品溶液主要成分

No.	CAS 号	<i>t_R</i> /min	名称	分子式 /相对分子质量	匹配度 /%	相对含量 /%
1	616-62-6	4.433	propylmalonic acid 丙基丙二酸	C ₆ H ₁₀ O ₄ /146.06	76	19.86
2	64-18-6	4.767	formic acid 甲酸	CH ₂ O ₂ /46.03	84	3.93
3	116-09-6	5.236	2-propanone, 1-hydroxy- 羟基丙酮	C ₃ H ₆ O ₂ /74.09	95	4.94
4	79-09-4	6.701	propionic acid 丙酸	C ₃ H ₆ O ₂ /74.09	83	0.34
5	1464-53-5	6.959	2,2'-bioxirane 双环氧丁二烯	C ₄ H ₆ O ₂ /38.06	90	1.66
6	13831-30-6	7.354	aceticacid, (acetyloxy)-r 乙酰氧基乙酸	C ₄ H ₆ O ₄ /118.10	81	0.36
7	10230-62-3	8.88	2,4-dihydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furan-3-one 2,4-二羟基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃-3-酮	C ₆ H ₈ O ₄ /114.14	83	0.48
8	98-01-1	9.074	furfural 糠醛	C ₅ H ₄ O ₂ /96.09	95	2.42
9	600-22-6	10.181	propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester 丙酮酸甲酯	C ₄ H ₆ O ₃ /102.10	92	0.75
10	108-24-7	11.001	acetic anhydride 乙酸酐	C ₄ H ₆ O ₃ /102.10	90	1.43
11	592-20-1	11.123	2-propanone, 1-(acetyloxy)- 丙酮基乙酸	C ₅ H ₈ O ₃ /116.13	87	0.46
12	98-00-0	12.545	2-furylmethanol 糠醇	C ₅ H ₆ O ₂ /98.11	96	4.63
13	930-60-9	13.193	2-cyclopentene-1,4-dione 2-环戊烯-1,4-二酮	C ₅ H ₄ O ₂ /96.09	82	0.41
14	620-02-0	13.660	2-furancarboxaldehyde, 5-methyl- 5-甲基呋喃醛	C ₆ H ₆ O ₂ /110.12	88	0.50
15	1120-72-5	15.751	2-methylcyclopentanone 2-甲基环戊酮	C ₆ H ₁₀ O/98.16	83	0.58
16	122-78-1	16.09	benzeneacetaldehyde 苯乙醛	C ₈ H ₈ O/120.88	77	0.19
17	591-81-1	18.622	butanoic acid,4-hydroxy- 4-羟基丁酸乙酯	C ₄ H ₈ O ₃ /104.84	88	0.72
18	150-76-5	19.770	mequinol 4-甲氧基苯酚	C ₇ H ₈ O ₂ /124.15	70	0.12
19	110-87-2	19.931	dihydropyran 3,4-二氢-2H-吡喃	C ₅ H ₈ O/84.13	77	0.84
20	118-71-8	22.014	maltol 甲基麦芽酚	C ₆ H ₆ O ₃ /126.12	73	0.24
21	3658-77-3	22.317	2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone 4-羟基- 2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮	C ₆ H ₈ O ₃ /128.14	89	0.83
22	108-95-2	22.651	phenol 苯酚	C ₆ H ₆ O/94.12	69	0.09
23	611-13-2	23.700	methyl 2-furoate 2-糠酸甲酯	C ₆ H ₆ O ₃ /126.12	79	0.29
24	28564-83-2	27.842	4H-pyran-4-one, 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl- 2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮	C ₆ H ₈ O ₄ /144.14	95	11.68

续表 1

No.	CAS 号	t_R /min	名称	分子式 /相对分子质量	匹配度 /%	相对含量 /%
25	89155-38-4	29.939	2-pentylpentanoate 2-戊烷基-戊酸戊酯	$C_{10}H_{20}O_2/172.30$	80	0.76
26	110-62-3	30.548	valeral 正戊醛	$C_5H_{10}O/86.15$	83	1.15
27	19444-84-9	31.318	2-hydroxy-gamma-butyrolactone 2-羟基-丁酸酐	$C_4H_6O_3/102.10$	89	0.84
28	91-10-1	36.620	phenol, 2,6-dimethoxy- 紫丁香醇	$C_8H_{10}O_3/154.18$	94	0.10
29	67-47-0	39.047	2-furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)- 5-羟甲基糠醛	$C_6H_6O_3/126.12$	95	21.82
30	54571-66-3	44.473	DL-proline, 5-oxo-, methyl ester 外消旋,5-氧代-,甲酯	$C_6H_9NO_3/143.16$	73	0.40
31	2423-71-4	58.844	phenol, 2,6-dimethyl-4-nitro- 4-硝基-2,6-二甲苯酚	$C_8H_9NO_3/167.18$	62	0.36

3.3 竹沥供试品溶液中既有高匹配度又有高含量的物质 通过表 1,可见得到的竹沥供试品溶液中既有高匹配度又有高含量的物质共有如下 5 种:①羟基丙酮(2-propanone, 1-hydroxy-):工业羟基丙酮是从石油化工的副产物回收而来,也可以用丙酮和丙二醇氧化制得^[7]。主要用作生化试剂,现在大多用来合成医药中间体。②糠醛(furfural):糠醛不仅可以制备糠醇、呋喃、四氢呋喃、顺酐、糠酸等重要有机化工原料,而且在合成树脂、合成纤维、合成橡胶、医药、农药、石油炼制、染料、香料等工业有着广泛的用途^[8]。③糠醇(2-furylmethanol):由糠醇制得的增塑剂的耐寒性优于丁、辛醇酯类增塑剂,糠醇还可以用于有机合成,经水解制得的乙酰丙酸(果酸)是营养药物^[9]。④2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮:(4H-pyran-4-one, 2, 3-dihydro-3, 5-dihydroxy-6-methyl-)该物质具有抗菌、抗炎、抑制增生的作用^[10]。⑤5-羟甲基糠醛[2-furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-]是一种重要的化工原料,用于合成许多有用化合物和新型高分子材料,包括医药、树脂类塑料、柴油燃料添加剂等^[11]。近年来有研究发现,5-羟甲基糠醛(5-HMF)具有抗氧化、抗心肌缺血等对人体有益的作用^[12]。

4 小结

在可定性的 31 种成分中,匹配度 95% 以上且含量最高的是 2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮(含量 11.68%)和 5-羟甲基糠醛(含量 21.82%)。2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮广泛地存在于自然植物中,以游离态或与糖结合成苷的形式存在,表现出多种多样的药理活性,能防治心脑血管系统的疾病和呼吸系统的疾病,具有抗炎抑菌、降血糖、抗氧化、增强免疫力等药理作用^[13]。5-羟甲基糠醛是一种重要的呋喃结构化合物,其衍生物广泛应用于医药、杀菌剂、柴油燃料添加剂、树脂类塑料等产业中,还可以转化为一种极具

商业化潜力的可运输燃料 2,5-二甲基呋喃^[14]。

[参考文献]

- [1] 湖南省食品药品监督管理局. 湖南省中药饮片炮制规范[S]. 长沙:湖南科学技术出版社,2010:514.
- [2] 蔡华芳. 鲜竹沥镇咳祛痰作用的实验研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2007,13(5):43.
- [3] 龚千峰. 中药炮制学[M]. 北京:中国医药出版社,2007:349.
- [4] 熊艳,吴学文,蒋孟良. 淡竹沥四种不同制备工艺的比较研究[J]. 中成药,2006,28(12):1825.
- [5] 柯铭清. 中草药有效成分理化与药理特性[M]. 长沙:湖南科学技术出版社,1982:83.
- [6] 李运,郭泉生,段博文,等. 甘肃产百里香挥发油成分的 GC/MS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2010,16(11):83.
- [7] 张涛,邓贤勇. 丙酮醇的测定[J]. 四川化工,1996,4(2):30.
- [8] 包玉华. 糠醛的开发前景[J]. 四川化工与腐蚀控制,2002,5(1) 58.
- [9] 章思规. 实用精细化学品手册(有机卷)[M]. 北京:化学工业出版社,1996.
- [10] Muthuchelian K Int J. Analysis of bioactive constituents from the Ethanolic leaf extract of *Tabebuia rosea* (Bertol.) DC by GC-MS Spectrometry[J]. Chem Tech Res,2011,3(3):357.
- [11] 王军. 5-羟甲基糠醛制备及应用的研究进展[J]. 化工进展,2008,27(5):702.
- [12] 普文英. 5-羟甲基糠醛的药物用途[P]. 中国:1704050. 2005-12-7.
- [13] 曹纬国,刘志勤,邵云,等. 黄酮类化合物药理作用的研究进展[J]. 西北植物学报,2003,23(12):2241.
- [14] 李向阳,郑志锋,宁静,等. $CrCl_3$ 催化果糖制备 5-羟甲基糠醛的研究[J]. 西南林业大学学报,2012,32(2):18.

[责任编辑 邹晓翠]