

地锦草挥发性成分的 HS-SPME-GC-MS 分析

张伟¹, 卢引², 顾雪竹³, 康文艺^{1,2*}

(1. 黄河科技学院, 郑州 450063; 2. 河南大学中药研究所, 河南 开封 475004;
3. 中国中医科学院中药研究所, 北京 100700)

[摘要] 目的: 研究地锦草的挥发性成分。方法: 采用顶空固相微萃取-气质联用技术对地锦草全草挥发性成分进行分析 and 鉴定, 并用峰面积归一化法计算其相对百分含量。结果: 从地锦草中共鉴定出 22 种成分, 相对含量占挥发性成分总峰面积的 93.89%, 其中主要成分为酮 (32.33%)、酸 (25.32%) 和酯 (14.55%) 等。结论: 研究表明含量较高的挥发性成分为棕榈酸 (20.35%)、植醇 (16.41%) 和 2-甲氧基-4-乙烯苯酚 (10.98%)。其中二氢猕猴桃内酯和可巴烯可能是地锦草主要的赋香成分。

[关键词] 地锦草; 挥发性成分; 固相微萃取; 气相色谱-质谱法

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)21-0066-03

Volatile Compounds from *Euphorbia humifusa*

ZHANG Wei¹, LU Yin², GU Xue-zhu³, KANG Wen-yi^{1,2*}

[收稿日期] 20120408(004)

[基金项目] 河南省科技厅重点攻关项目(102102310019)

[第一作者] 张伟, 副教授, 从事中药活性成分研究, Tel: 0371-66607902, E-mail: zzzwwvqq@126.com

[通讯作者] * 康文艺, 教授, 从事中药活性成分及新药研究, Tel: 0378-3880680, E-mail: kangwenyi@hotmail.com

发油的含量。鱼腥草挥发油中癸酰乙醛的含量较高, 是鱼腥草的主要有效成分之一, 但经水蒸气蒸馏提取的鱼腥草挥发油不含癸酰乙醛, 甲基正壬酮含量较高^[3,4]的原因可能为癸酰乙醛在加热条件下降解为甲基正壬酮, 因此选用甲基正壬酮作为定量指标成分。参考文献[5-6]方法, 经过反复摸索, 确定本实验色谱条件。

表 1 毛支清口服液加样回收率试验 (n=6)

样品中含量 /mg	加入量 /mg	测得量 /mg	回收率 /%	平均值 /%	RSD /%
0.556 0	0.641 6	1.178 2	96.98		
0.556 0	0.641 6	1.166 9	95.22		
0.556 0	0.641 6	1.180 8	97.38		
0.556 0	0.641 6	1.182 4	97.63	97.76	1.82
0.556 0	0.641 6	1.190 2	98.85		
0.556 0	0.641 6	1.200 7	100.48		

本文建立的毛支清口服液中甲基正壬酮的含量测定方法简便、快速、准确, 灵敏度高、重复性好, 可用于毛支清口服液的质量控制。

[参考文献]

- [1] 中国药典. 一部[S]. 2010:209.
- [2] 胡汝晓, 肖冰梅, 谭周进, 等. 鱼腥草的化学成分及其药理作用[J]. 中国药业, 2008, 17(8):23.
- [3] 曾虹燕, 蒋丽娟, 张英超. 鱼腥草挥发油的化学成分[J]. 植物资源与环境学报, 2003, 12(3):50.
- [4] 郑宗坤, 刘波, 蒲一涛, 等. 超临界 CO₂ 萃取鱼腥草挥发油[J]. 食品研究与开发, 2007, 28(10):4.
- [5] 邓六勤, 钟鸣, 陈怡禄, 等. 复方毛冬青注射液中甲基正壬酮的含量测定[J]. 儿科药理学杂志, 2006, 12(3):42.
- [6] 臧琛, 杨立新, 李慧, 等. 鱼腥草中甲基正壬酮气相色谱的定量方法研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(14):82.

[责任编辑 顾雪竹]

(1. Huanghe Science and Technology College, Zhengzhou 450063, China;

2. Institution of Natural Products, Henan University, Chinese Medical Research Institute, Kaifeng 475004, China;

3. Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China)

[Abstract] Objective: To study the volatiles from *E. humifusa* **Method:** The volatile compounds from *Euphorbia humifusa* were extracted by head-space solid-phase micro-extraction (HS-SPME) coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). A quantitative analysis in percentage was performed by peak area normalization measurements. **Result:** Twenty-two compounds were identified, presenting for 93.89% of total volatiles. The volatile constituents were mainly ketones (32.33%), acids (25.32%), esters (14.55%), and other substances. **Conclusion:** The main compounds were *N*-hexadecanoic acid (20.35%), phytol (16.41%), 2-methoxy-4-vinylphenol (10.98%) and so on. The main fragrance constituents were dihydroactindiolide and copaene.

[Key words] *Euphorbia humifusa*; volatile compounds; SPME; GC-MS

地锦草为大戟科大戟属地锦的干燥全草,是一种常用中药材,也是一种维吾尔药材和蒙药材。地锦草具有清热解毒、凉血止血等功效,多用于治疗菌痢、肠炎、病毒性肝炎、咳血、尿血、便血等。其化学成分主要有黄酮、三萜、香豆素、甾醇、鞣质及酚酸类等化合物。药理研究表明其具有抗菌、抗炎、抗氧化、抗过敏、免疫调节、保肝、止血、抑制肾功能损伤等多种作用,尤其抗真菌作用明显,是一种药用价值很高的植物^[1-3]。国内外未见用 SPME 法分析地锦草挥发性成分。为此,我们利用该技术对地锦草全草的挥发性成分进行研究。

1 材料

地锦草于 2009 年 7 月采集于河南开封河南大学校园,由河南大学李昌勤副教授鉴定为大戟科大戟属地锦草 *Euphorbia humifusa* Willd., 标本存于河南大学中药研究所。

6890 N 型气相色谱-5975 型质谱联用仪(美国安捷伦公司),手动固相微萃取进样器和 65 μm 聚二甲基硅氧烷(PDMS-DVB)萃取头(美国 Supelco 公司), $\text{C}_6 \sim \text{C}_{26}$ 正构烷烃样品(Alfa Aesar)

2 方法

2.1 SPME 取样 使用前先将 SPME 的萃取纤维头在气相色谱的进样口老化 10 min,老化温度 250 $^{\circ}\text{C}$,载气体积流量 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。取阴干地锦草全草 0.7 g,置于 5 mL 的样品瓶中,插入 65 μm PDMS 萃取纤维头,于 80 $^{\circ}\text{C}$ 下顶空取样 30 min 后,立即取出,在气相色谱仪进样口(250 $^{\circ}\text{C}$),脱附 1 min。

2.2 气相色谱-质谱联用仪分析条件 气相色谱: HP-5 MS 石英弹性毛细管柱(0.25 $\mu\text{m} \times 250 \mu\text{m} \times$

30.0 m),载气为高纯氦气(99.999%),流速 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$,色谱柱初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$ (保持 1.0 min),以 3 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 120 $^{\circ}\text{C}$ (保持 2 min),最后以 4 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 210 $^{\circ}\text{C}$ (保持 10 min)。不分流进样。

质谱条件:电离方式 EI 源,电离能量 70 eV,离子源温度 250 $^{\circ}\text{C}$,四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$,传输线温度 280 $^{\circ}\text{C}$,四级杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$,电子倍增器电压 1 765 V。质量扫描范围 m/z 30 ~ 440,谱图检索采用 RTLPEST3. L 和 NIST05. L 进行检索。

2.3 保留指数测定 按照文献[4-5]进行 KI (Kovats 保留指数)计算。

3 结果与讨论

3.1 结果 用 HS-SPME-GC-MS 法从地锦草鉴定出 22 种成分,通过 HPMSD 化学工作站数据处理系统,按峰面积归一化确定了各组分在挥发油中的相对含量,其相对含量占总峰面积的 93.89%。结果见表 1。由化学工作站给出的数据绘制总离子流图,见图 1。

3.2 讨论 结果表明,挥发性成分主要为酮(32.33%)、酸(25.32%)和酯(14.55%)等物质,主要挥发性成分为棕榈酸(20.35%)、植醇(16.41%)、2-甲氧基-4-乙烯苯酚(10.98%)等。

棕榈酸具有降血脂、抗动脉粥样硬化、抗血小板聚集及血栓形成的作用;亚麻酸和亚油酸分别属于 *n*-6 和 *n*-3 系多不饱和脂肪酸,是人体必须脂肪酸,这两种多不饱和脂肪酸很多情况下互相协调制约,共同调节生物体的生命活动^[6],对降低人体血压,降低血清胆固醇有明显疗效,对防止血管粥样硬化、

表 1 地锦草挥发性化学成分和相对含量

No.	化合物	相对百分含量/%	保留时间/min	KI
1	furfural 糠醛	0.95	3	835
2	pyranone 吡喃酮	3.53	9.37	1143
3	2-methoxy-4-vinylphenol 2-甲氧基-4-乙烯苯酚	10.98	13.73	1306
4	copaene 可巴烯	1.48	15.25	1361
5	trans- geranylacetone 反式-香叶基丙酮	0.69	17.63	1440
6	α -ionone α -紫罗酮	2.66	18.53	1468
7	dehydroionone 脱氢紫罗酮	1.13	18.64	1471
8	dihydroactindiolide 二氢猕猴桃内酯	3.25	19.95	1511
9	hexadecane 十六烷	0.75	22.57	1595
10	<i>N</i> -[9-borabicyclo[3.3.1]non-9-yl]-propylamine <i>N</i> -[9-硼杂双环[3.3.1]-9-基]-丙胺	6.72	23.45	1624
11	heptadecane 十七烷	0.62	25.5	1695
12	tetradecanoic acid 月桂酸	1.54	27.45	1765
13	hexahydrofarnesyl acetone 合金环丙酮	8.1	29.29	1834
14	phthalic acid isobutyl nonyl ester 邻苯二甲酸异壬酯	1.34	29.62	1846
15	hexadecanoic acid methyl ester 棕榈酸甲酯	4.28	31.46	1917
16	dibutyl phthalate 邻苯二甲酸二丁酯	2.2	31.99	1938
17	<i>N</i> -hexadecanoic acid 棕榈酸	20.35	32.7	1967
18	linoleic acid methyl ester 亚油酸甲酯	0.99	35.32	2078
19	linolenic acid methyl ester 亚麻酸甲酯	2.49	35.44	2084
20	phytol 植醇	16.41	35.74	2097
21	linoleic acid 亚油酸	0.8	36.37	2125
22	α -linolenic acid α -亚麻酸	2.63	36.49	2130

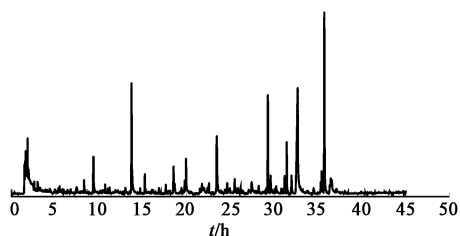


图 1 地锦草挥发性成分的总离子流

冠状动脉硬化和血栓的形成有着积极的作用。在地锦草挥发性成分中,这两者与其甲酯同时出现;且亚麻酸甲酯有抗寒冷作用^[7]。

植醇为二萜类含氧化合物,是合成维生素 E 和维生素 K1 的主要原料;邻苯二甲酸酯有抗氧化、抗癌、抗菌及驱虫避蚊等活性。二氢猕猴桃内酯于上个世纪 60 年代从猕猴桃属木天蓼植物中分离得到,具有典型的木香、茶香和桃子香气的特征^[8]。因此二氢猕猴桃内酯和可巴烯可能是地锦草主要的赋香成分。

[参考文献]

[1] 买买提江·阿布都瓦克, 龚千峰. 地锦草的研究概况

[J]. 江西中医学院学报, 2008, 20(4): 78.

[2] 柳润辉, 孔令义. 地锦草脂溶性成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(4): 437.

[3] 朱英. 地锦草的研究进展[J]. 现代中药研究与实践, 2003, 17(5): 62.

[4] 陈龙, 张一冰, 顾海鹏, 等. 锦鸡儿脂溶性成分 GC-MS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(7): 123.

[5] Kang W Y, Ji Z Q, Wang J M. Composition of the essential oil of *Adiantum flabellulatum*. [J]. Chem Nat Compd, 2009, 45(4): 575.

[6] 张洪涛, 单雷, 毕玉平. *n*-6 和 *n*-3 多不饱和脂肪酸在人和动物体内的功能关系[J]. 山东农业科学, 2006(2): 115.

[7] Daligault F, Reed D W, Savile C K, et al. Mechanistic characterization of omega-3 desaturation in the green alga *Chlorella vulgaris* [J]. Phytochemistry, 2003, 63(7): 739.

[8] 但东明, 李庆延, 贺继欣, 等. 二氢猕猴桃内酯的合成及其对卷烟香气的作用[J]. 香料香精化妆品, 2006, 34(4): 4.

[责任编辑 顾雪竹]