

甜地丁脂溶性成分的 GC-MS 分析

刘红燕, 张永清*

(山东中医药大学, 济南 250355)

[摘要] 目的:应用气相色谱-质谱法(GC-MS)分析甜地丁脂溶性化学成分。方法:采用石油醚提取甜地丁中的脂溶性成分,气相色谱-质谱联用技术对所得的脂溶性成分进行分析。结果:共鉴定出22个成分,占脂溶性成分总量的98.12%。其中含量较高成分为3-异辛氧基丙胺(23.178%), α -脱氢孤挺花宁碱(20.388%),2-甲氧基苯硫酚(11.387%),3-甲基十七烷(9.278%),(*Z*)-3-十六烯(7.000%)。结论:甜地丁脂溶性成分中含烷、烯、酮、酚、醇、醛、酯等多种化学成分,具有较高的医药、食品应用价值,分析结果为甜地丁资源的进一步开发利用提供了科学依据。

[关键词] 甜地丁;脂溶性成分;气相色谱-质谱法(GC-MS)

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)02-0121-03

GC-MS Analysis of Liposoluble Constituents from Herba Gueldenstaedtia Vernae

LIU Hong-yan, ZHANG Yong-qing*

(Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Ji'nan 250355, China)

[Abstract] **Objective:** The liposoluble constituents from Herba Gueldenstaedtia Vernae were analyzed by GC-MS. **Method:** The liposoluble constituents were extracted by solvents petroleum ether and further identified by GC-MS and their relative content was calculated by area normalization method. **Result:** Through comparison with mass spectra database, twenty-two components, which accounted for 98.12% of the peak areas, were separated and identified. The major components were 3-(2-ethylhexyloxy)-propylamine (23.178%), α -dihydrocaranine (20.388%), 2-methoxy benzenethiol (11.387%), 3-methylheptadecane (9.278%), (*Z*)-3-hexadecene (7.000%). **Conclusion:** The liposoluble constituents have high application value in medicine and food industry and mainly consisted of alkane, olefin, ketone, phenol, alcohol, aldehyde, ester, etc. The present experiments provided a scientific basis for the further exploitation and utilization of this herb.

[Key words] Herba Gueldenstaedtia Vernae; liposoluble constituents; GC-MS

[收稿日期] 20110917(001)

[基金项目] 国家科技重大专项(2010ZX09401-302-5-12);山东省科技发展计划项目(2008GG2NS02022)

[第一作者] 刘红燕, 硕士, 讲师, E-mail: lhyano@163.com

[通讯作者] *张永清, 教授, 博士生导师, 从事中药资源与中药材质量控制研究, Tel: 0531-89628085, E-mail: zyzq622003@163.com

- [8] 郑晓珂, 冯卫生, 王彦志, 等. 松针的化学成分研究[J]. 中国药学杂志, 2004, 39(11): 820.
- [9] 陈云华, 龚慕辛, 卢旭然, 等. 鬼箭羽的降糖有效部位的化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(7): 42.
- [10] 许枏, 步显坤, 周翎, 等. 烫狗脊中的酚性化合物研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(8): 71.
- [11] 冯卫生, 郑晓珂, 王彦志, 等. 马尾松松针中化学成分的分离与鉴定[J]. 天然产物研究与开发, 2004, 16(6): 500.
- [12] 王燕. 中甸兔儿风的活性成分研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2009: 90.
- [责任编辑 邹晓翠]

甜地丁为豆科米口袋属多年生草本植物米口袋的干燥全草^[1],味甘、苦,性寒,有清热解毒、凉血消肿的功能,临床用于治疗疔疮、痈疽及一切化脓性炎症^[2]。现代药理研究证明,甜地丁具有抗氧化、抗菌抗炎等活性^[3-4]。目前,有关甜地丁的化学研究主要集中在黄酮、萜、挥发油、甾醇及有机酸类成分上^[5],有关脂溶性成分的研究尚未见报道。本文采用石油醚提取甜地丁中的脂溶性成分,利用气相-质谱(GC-MS)联用技术对其进行了分析研究,旨在为进一步开发利用米口袋植物资源提供依据。

1 材料

甜地丁药材于 2010 年 7 月购于山东平邑,经山东中医药大学周凤琴教授鉴定为豆科米口袋属多年生草本植物米口袋 *Gueldenstaedtia verna* (Georgi) A. Bor. 干燥全草。药材标本保存于山东中医药大学药用植物园。

美国 Agilent 6890N-5973N 型 GC-MS 型(气相色谱-质谱联用仪),HP-5MS Phenyl Methyl Siloxane (0.25 μm × 250 μm × 30.0 m) 弹性石英毛细管柱。石油醚(沸点 60 ~ 90 °C)、乙酸乙酯均为国产分析纯。

2 方法

2.1 样品提取 称取甜地丁全草粉末 50 g,室温条件下,用 10 倍量石油醚回流提取 2 次,每次 3 h,过滤,合并滤液,减压浓缩得干燥浸膏,用乙酸乙酯溶解,备用。

2.2 GC-MS 测定 进样量 0.2 mL,进样口温度 250 °C,溶剂延迟 2.50 min,载气为高纯氦气(99.999%),柱前压 7.58 psi,流速 1.0 mL·min⁻¹,分流比 1:1。程序升温条件:初始温度 50 °C,以 25 °C·min⁻¹升温至 150 °C,再以 10 °C·min⁻¹升温至 280 °C(保持 10 min)。电离源 EI 源,离子源温度 230 °C,四极杆温度 150 °C,电离能量 70 eV,电子倍增器电压 1 765.5 V,溶剂延迟 2.50 min,数据采集扫描模式为全扫描。

3 结果与分析

3.1 GC-MS 总离子流 经扫描获得甜地丁脂溶性成分 GC-MS 总离子流图,见图 1。

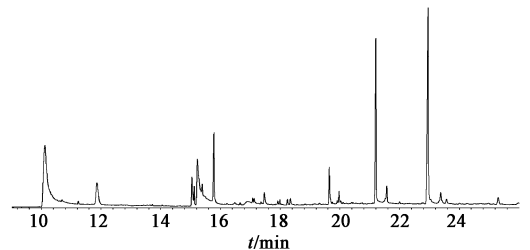


图 1 甜地丁脂溶性成分总离子流

3.2 成分组成 根据甜地丁 GC-MS 总离子流图,以峰面积归一化法计算各组分的相对含量。将各色谱峰对应的质谱图经联用仪的计算机谱库检索进行定性,质谱库为 NIST 库(library version 2.0),相似度(SI)均为 85% 以上,再经过质谱图核对,结合质核比确定各组分化学成分结构,结果见表 1。

表 1 甜地丁脂溶性化学成分及相对含量

No.	t_R /min	化合物	分子式	相对分子质量	含量/%
1	10.121	3-3-(2-ethylhexyloxy)-propylamine3-异辛氧基丙胺	C ₁₁ H ₂₅ NO	187	23.178
2	11.865	cyclododecane 环十二烷	C ₁₂ H ₂₄	168	4.168
3	15.048	tetramethyl urea 四甲基脲	C ₅ H ₁₂ N ₂ O	116	2.580
4	15.123	dibutylphthalate 邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	278	1.342
5	15.235	3-methylheptadecane 3-甲基十七烷	C ₁₈ H ₃₈	254	9.278
6	15.392	hexadecanoic acid, ethylester 棕榈酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	5.669
7	15.779	(Z)-3-hexadecene (Z)-3-十六烯	C ₁₇ H ₃₄	238	7.000
8	16.655	(E)-3-eicosene (E)-3-二十碳烯	C ₂₀ H ₄₂	280	1.441
9	17.080	linoleic acid ethylester 亚油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	308	0.526
10	17.124	oleic acid 油酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	0.888
11	17.469	octadecanoic acid 硬脂酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	1.339
12	17.925	N-methyl-tetrahydro-solasodine N-甲基四氢澳洲茄胺	C ₂₈ H ₄₉ NO ₂	431	0.285
13	17.994	2-hexadecanol 2-十六醇	C ₁₆ H ₃₄ O	242	0.388
14	18.250	8-octadecenal 8-十八烯醛	C ₁₈ H ₃₄ O	266	0.388

续表 1

No.	t_R /min	化合物	分子式	相对分子质量	含量/%
15	18.344	methyl tetradecanoate 肉豆蔻酸甲酯	$C_{15}H_{30}O_2$	130	0.663
16	19.645	3,3'-dimethoxybenzidine 邻联茴香胺	$C_{14}H_{16}N_2O_2$	244	2.585
17	19.970	hydrocodone 氢可酮	$C_{18}H_{21}NO_3$	299	0.709
18	21.200	2-methoxy benzenethiol 2-甲氧基苯硫酚	$C_{16}H_{19}NO_3$	140	11.387
19	21.566	benzene, 1-chloro-2-propyl-1-氯-2-丙基-苯	C_7H_8OS	154	1.639
20	22.954	α -dihydrocaranine α -脱氢孤挺花宁碱	$C_{16}H_{19}NO_3$	273	20.388
21	23.373	benzo[g] pteridine-10(2H)-acetaldehyde, 3,4-dihydro-7,8-dimethyl-2,4-dioxo-苯并[G] 蝶啶-10(2H)-乙醛, 3,4-二氢-7,8-二甲基-2,4-二氧	$C_{14}H_{12}N_4O_3$	284	1.462
22	25.306	androst-4-ene-3,6,17-trione 雄甾-4-烯-3,6,17-三酮	$C_{19}H_{24}O_3$	300	0.819

表 1 结果显示,从甜地丁脂溶性成分中共检出 22 个化学成分,占总成分含量的 98.12%。检出成分的种类丰富,涵盖了烷、烯、酮、酚、醇、醛、酯类等,其中含量较高者为 3-异辛氧基丙胺(23.178%), α -脱氢孤挺花宁碱(20.388%),2-甲氧基苯硫酚(11.387%),3-甲基十七烷(9.278%),(*Z*)-3-十六烯(7.000%)等。

4 讨论

米口袋为豆科多年生草本植物,资源丰富,其脂溶性成分具有较高的化工和医药价值。如含量最高的 3-异辛氧基丙胺在工业生产中被用作染料中间体;2-甲氧基苯硫酚是芳香族含硫及巯基化合物,是一类重要的精细化学品中间体,可直接用于合成医药、农药、染料及助剂等;邻联茴香胺是工业芳香胺类染料;硬脂酸是药物制剂、油膏、肥皂和栓剂的主要原料;油酸既有抗癌作用,又是合成硝基油酸的主要原料^[6];氢可酮具有镇痛、镇咳的作用等。因此,米口袋在医药、食品、日用化工等领域具有广阔的开发利用前景。

酯类是甜地丁的主要芳香性成分,占脂溶性成分含量的 8.2%,常用作香料香精及药品原料。邻

苯二甲酸二丁酯、棕榈酸乙酯、亚油酸乙酯、肉豆蔻酸甲酯等 4 种酯类系首次在甜地丁脂溶性成分中发现。曾有报道^[7]称米口袋挥发油中含有较多萜类及倍半萜类化合物,而本文结果显示萜类化合物较少,这可能与提取方法、药材产地差异等有关。

[参考文献]

- [1] 中国药典.一部[S].2000:附录Ⅲ.
- [2] 段旭静,李佳,张永清.米口袋属药用植物研究[J].山东中医药大学学报,2010,34(2):181.
- [3] 张德山,陈国联,任茜,等.19种药用地丁抗菌作用的实验研究[J].中医药学报,1991,17(2):45.
- [4] 黄海兰,徐波.米口袋清除自由基活性及其成分的研究[J].青岛大学学报:自然科学版,2006,19(4):30.
- [5] 陈丽,王军宪,栗燕,等.米口袋属植物研究概况[J].陕西中医,2001,22(3):184.
- [6] Haiping W. Nitro-oleic acid protects against endotoxin-induced endotoxemia and multi-organ injury in mice[J]. Am J Physiol Renal Physiol,2010,297(3):F553.
- [7] 韩毅丽,高黎明,魏太宝.米口袋挥发油化学成分研究[J].山西中医学院学报,2010,11(1):18.

[责任编辑 邹晓翠]