

贵州金丝桃挥发性成分的分析

孙建勋¹, 王金梅¹, 杨飞², 康文艺¹, 李昌勤^{1*}

(1. 河南大学中药研究所, 河南 开封 475004; 2. 郑州市食品药品检验所, 郑州 450006)

[摘要] 目的: 研究贵州金丝桃叶的挥发性成分。方法: 采用固相微萃取技术 (solid-phase microextraction, SPME) 从贵州金丝桃叶中提取挥发油, 用气相色谱-质谱法 (GC-MS) 结合保留指数法对化学成分分析鉴定, 并用峰面积归一化法测定其相对质量分数。结果: 从贵州金丝桃中鉴定了 35 个化合物, 占叶中挥发性成分的 94.46%。结论: 贵州金丝桃的挥发性成分主要为 β -蛇床烯 (12.30%)、 α -蛇床烯 (11.75%) 和石竹烯 (10.71%)。

[关键词] 贵州金丝桃; 挥发性成分; 气相色谱-质谱; 固相微萃取技术

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)14-0115-03

Analysis of Volatile Constituents in *Hypericum koutchense*

SUN Jian-xun¹, WANG Jin-mei¹, YANG Fei², KANG Wen-yi¹, LI Chang-qin^{1*}

(1. Institute of Chinese Materia Medica, Henan University, Kaifeng 475004, China;

2. Zhengzhou Institute for Food and Drug Control, Zhengzhou 450006, China)

[Abstract] **Objective:** To investigate the volatile constituents in *Hypericum koutchense*. **Method:** The volatile constituents from leaves of *H. koutchense* were analyzed by SPME (Solid-phase Microextraction), coupled with GC-MS. A quantitative analysis in percent was performed by peak area normalization measurements. **Result:** Thirty-five compounds (94.46%) were identified from the volatile constituents in *H. koutchense*. **Conclusion:** The main volatile constituents in *H. koutchense* were β -selinene (12.30%), α -selinene (11.75%) and caryophyllene (10.71%).

[Key words] *Hypericum koutchense*; volatile constituents; GC-MS; solid-phase microextraction

藤黄科金丝桃属植物贵州金丝桃 *Hypericum koutchense* 主要产于贵州, 生于草地山坡等^[1], 以果实和根入药, 具有解热、利湿、消积和镇痛作用, 可治疗急性咽喉炎、结膜炎、肝炎等, 还有祛风除湿作用。由于该植物分布地域的狭窄, 对该植物的化学与药理学研究较少。化学研究表明贵州金丝桃含黄酮类化合物^[2], 生物活性研究发现贵州金丝桃挥发性成

分主要为依兰油烯和石竹烯氧化物, 对白色念珠菌、绿脓杆菌和大肠埃希菌均有明显抑制作用^[3]。

固相微萃取技术 (solid-phase microextraction, SPME) 是一项新型的无溶剂化样品前处理技术。它具有分析样品使用量少, 对被测样品选择性高, 溶质更易洗脱, 几乎无空白值和重现性好等特点。目前, 国内外未见采用 SPME 法提取分析贵州金丝桃叶挥发性成分。为此, 我们利用该技术对贵州金丝桃叶的挥发性成分进行研究。

1 材料

贵州金丝桃于 2010 年 10 月采集于贵阳, 由贵阳中医学院陈德媛教授鉴定为藤黄科金丝桃属植物贵州金丝桃 *Hypericum koutchense*, 标本存于河南大学中药研究所。

美国安捷伦公司 GC 6890 N GC/ 5975 MS 气相

[收稿日期] 20110210(003)

[基金项目] 河南省科技厅重点攻关项目 (102102310019)

[第一作者] 孙建勋, 高级工程师, 从事中药活性成分及抗衰老药物研究, Tel: 0378-3880680, E-mail: lyssjx@sina.com

[通讯作者] * 李昌勤, 副教授, 从事中药活性成分及新药研究, Tel: 0378-3880680, E-mail: xiaoya0204@163.com

色谱-质谱联用仪,美国 Supelco 公司手动固相微萃取 (SPME) 装置,萃取头为 65 μm 聚二甲基硅氧烷 (PDMS-DVB), $\text{C}_6\text{-C}_{26}$ 正构烷烃 (Alfa Aesar)。

2 方法

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 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。取阴干贵州金丝桃 0.7 g, 置于 5 mL 的样品瓶中, 盖上盖子, 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。

2.1 色谱条件 HP-5 MS 石英弹性毛细管柱 (0.25 $\mu\text{m} \times 250 \mu\text{m} \times 30.0 \text{ m}$); 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。

2.2 质谱条件 电离方式 EI 源, 电离能量 70 eV, 离子源温度为 250 $^{\circ}\text{C}$, 四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$, 传输线温度为 280 $^{\circ}\text{C}$, 四级杆温度为 150 $^{\circ}\text{C}$, 电子倍增器电压 1765 V。质量扫描范围 m/z 30 ~ 440, 谱图检索: 采用 RTLPEST 3. L 和 NIST0 5. 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

按上述实验条件, 得到贵州金丝桃挥发性成分, 采用计算机检索和人工解析各峰相应的质谱图, 共鉴定了 35 个化合物, 占挥发性成分总量的 94.46%, 定性结果和相对含量见表 1。

4 讨论

利用固相微萃取技术对贵州金丝桃叶进行挥发性成分研究, 鉴定了其中的 35 个化合物, 占总组分的 94.46%, 其中 24 个萜类化合物, 占总组分的 71.63%; 10 个烷烃类化合物, 占总组分的 22.39%; 1 个芳香性化合物。主要萜类化合物为 β -蛇床烯 (12.30%), α -蛇床烯 (11.75%) 和石竹烯 (10.71%)。目前仅有郁建平等对采集于贵州遵义地区的贵州金丝桃地上部分用水蒸气蒸馏法进行挥发油提取和分析, 鉴定了其中的 49 个化合物, 占总成分的 40.83%, 主要成分 γ -衣兰油烯 (10.86%) 和石竹烯氧化物 (8.67%)。

本文首次利用固相微萃取法对贵州金丝桃叶的挥发性成分进行研究, 该方法与常规的方法水蒸气

表 1 贵州金丝桃挥发性成分

No.	化合物	质量分数/%	KI
1	2-methyl-octane 2-甲基-辛烷	5.29	655
2	nonane 壬烷	1.62	698
3	1 <i>R</i> - α -pinene 1 <i>R</i> - α -蒎烯	4.61	927
4	3-methyl-nonane 3-甲基-壬烷	2.38	966
5	β -pinene β -蒎烯	0.86	970
6	β -trans-ocimene (<i>E</i>)- β -罗勒烯	0.42	1 032
7	<i>p</i> -ocimene <i>p</i> -罗勒烯	0.53	1 042
8	2-methyl-decane 2-甲基-癸烷	4.32	1 063
9	undecane 十一烷	4.81	1 100
10	2-methyl-dodecane 2-甲基-十二烷	2.22	1 263
11	tridecane 十三烷	0.72	1 298
12	α -cubebene α -葶澄茄油萜	2.44	1 337
13	ylangene 衣兰烯	0.46	1 358
14	cadine-1,4-diene 葶澄茄 1,4-二烯	0.36	1 372
15	β -cedrene β -雪松烯	5.29	1 401
16	caryophyllene 石竹烯	10.71	1 407
17	α -himachalene α -雪松烯	0.47	1 431
18	(<i>Z</i>)- β -farnesene (<i>Z</i>)- β -金合欢烯	2.97	1 448
19	α -cedrene α -雪松烯	1.43	1 451
20	γ -selinene γ -蛇床烯	1.11	1 460
21	α -muurolene α -衣兰油烯	3.07	1 464
22	10 <i>s</i> ,11 <i>s</i> -himachala-3(12),4-diene 10 <i>s</i> ,11 <i>s</i> -雪松-3(12),4-二烯	1.73	1 469
23	β -selinene β -蛇床烯	12.30	1 477
24	α -selinene α -蛇床烯	11.75	1 486
25	α -bergamotene α -佛手柑油烯	2.40	1 488
26	γ -muurolene γ -衣兰油烯	3.27	1 501
27	δ -cadinene δ -葶澄茄烯	1.93	1 509
28	nerolidol 橙花叔醇	0.94	1 559
29	(<i>Z</i>)-benzoate 3-hexen-1-ol (<i>Z</i>)-苯甲酸盐 3-己烯-1-醇	0.44	1 565
30	caryophyllene oxide 石竹烯氧化物	1.50	1 568
31	β -eudesmol β -桉叶油醇	0.33	1 626
32	2-methyl-hexadecane 2-甲基-十六烷	0.30	1 663
33	α -bisabolol α -红没药醇	0.75	1 677
34	1-hexadecene 1-十六烯	0.42	1 876
35	nonadecane 十九烷	0.31	1 895

蒸馏法、溶剂萃取法和同时蒸馏萃取法相比, 具有萃取效率高、操作简便、无需溶剂、时间短和萃取条件温和, 不破坏化学成分等优点, 是提取金丝桃叶挥发

苦皮藤根皮的化学成分

朱文丽^{1,2}, 沈国鹏¹, 张海艳², 赵天增^{2*}

(1. 郑州大学 化工与能源学院, 郑州 450001; 2. 河南省科学院天然产物重点实验室, 郑州 450002)

[摘要] 目的: 研究苦皮藤根皮醇提物的化学成分。方法: 采用硅胶柱色谱和高效液相分离纯化, 通过 NMR 鉴定化合物的结构。结果: 分离并鉴定了 11 个化合物, 分别为 celahin B(1), celastrine A(2), celahin D(3), 苦皮素 E(4), 苦皮素 A(5), celangulatin C(6), 苦皮藤素 XIX(7), 苦皮素 P(8), 苦皮素 H(9), 苦皮藤素 III(10), 苦皮素 J(11)。结论: 化合物 1~3 为首次从苦皮藤中分离得到。

[关键词] 苦皮藤; 醇提物; 化学成分; 分离鉴定

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)14-0117-06

Chemical Constituents of Root Barks of *Celastrus angulatus*

ZHU Wen-li^{1,2}, SHEN Guo-peng¹, ZHANG Hai-yan², ZHAO Tian-zeng^{2*}

(1. Department of Chemical and Energy Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. Key Laboratory of Natural Products, Henan Academy of Science, Zhengzhou 450002, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents from the alcohol extract of root bark of *Celastrus angulatus*. **Method:** The compounds, whose structures were confirmed by NMR spectra, were separated and purified by silica gel and preparative HPLC. **Result:** The structures of eleven compounds were conformed, they were celahin B(1), celastrine A(2), celahin D(3), angulatin E(4), angulatin A(5), celangulatin C(6), celangulin XIX(7), angulatin P(8), angulatin H(9), celangulin III(10), and angulatin J(11). **Conclusion:** Compound 1-3 were first found in *C. angulatus*.

[Key words] *Celastrus angulatus*; alcohol extract; chemical constituents; isolation and identification

[收稿日期] 20110211(007)

[基金项目] 河南省发改委产业化研发专项(2060403)

[第一作者] 朱文丽, 硕士研究生, 研究方向: 天然产物化学

[通讯作者] * 赵天增, 研究员, 博士生导师, 研究方向: 天然产物化学和波谱解析, Tel: 0371-65353128, E-mail: tianzeng_zhao@163.com

性组分的优良方法。得到的主要成分 β -蛇床烯和 α -蛇床烯为首次从贵州金丝桃挥发油中发现; 石竹烯在文献中为痕量成分; 而文献报道的含量较高的 γ -衣兰油烯和石竹烯氧化物在本研究中的含量较低。

[参考文献]

[1] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志. 第 50 卷. 第 2 分册 [M]. 北京: 科学出版社, 1990: 31.

[2] 刘兴宽, 郁建平, 谷练权. 贵州金丝桃中黄酮类成分研究[J]. 中药材, 2005, 28(10): 893.

[3] 郁建平, 刘兴宽, 谷练权, 等. 贵州金丝桃挥发油成分及抗菌活性研究[J]. 中国药学杂志, 2002, 37(12): 900.

[4] 吴彩霞, 邢煜君, 曹乃峰, 等. 宜昌胡颓子挥发性成分的 HS-SPME-GC-MS 研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(10): 53.

[5] 孙慧玲, 张倩, 李东, 等. 固相微萃取/气象色谱法分析锦鸡儿茎挥发性成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(10): 63. **[责任编辑]** 邹晓翠