

固相微萃取-气质联用法分析贵州产杏香兔耳风挥发性成分

赵辉, 王巍, 赵双双, 金靖谊, 康文艺*
(河南大学中药研究所, 河南 开封 475004)

[摘要] 目的: 研究杏香兔耳风挥发油成分。方法: 采用固相微萃取法从杏香兔耳风全草中提取挥发油, 并用气相色谱-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百分含量。结果: 共分鉴定出 14 种成分。相对含量占挥发性成分总峰面积的 59.92%。结论: 主要挥发性成分为(3-乙基-8-甲基-S-三唑[4,3-a]吡嗪(43.37%)、石竹烯(8.89%)、Z,Z,Z-1,5,9,9-四甲基-1,4,7-环十一碳三烯(2.47%)等成分。

[关键词] 杏香兔耳风; 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(2011)08-0135-03

Analysis of Volatile Compounds from *Ainsliaea Fragrans* in Guizhou by SPME-GC/MS

ZHAO Hui, WANG Wei, ZHAO Shuang-shuang, JIN Jing-yi, KANG Wen-yi*
(Institute of Chinese Materia Medica, Henan University, Kaifeng 475004, China)

[Abstract] **Objective:** The volatile compounds from *Ainsliaea fragrans* were studied. **Method:** Solid-phase micro-extraction (SPME) was used to extract the volatiles. The chemical constituents were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) coupled with Kovats indece. A quantitative analysis in percent was performed by peak area normalization measurements. **Result:** Fourteen compounds were identified, 59.92% of total volatiles. **Conclusion:** The main compounds were 3-ethyl-8-methyl-S-triazolo [4, 3-a] pyrazine (43.37%), caryophyllene (8.89%), Z,Z,Z-1,5,9,9-tetramethyl-1,4,7-cycloundecatriene (2.47%).

[Key words] *Ainsliaea fragrans*; volatile compounds; SPME; GC-MS

杏香兔耳风为菊科兔耳风属植物杏香兔耳风 *Ainsliaea fragrans* Champ. 的全草, 又叫一支香、金边兔耳、白走马胎, 分布于江苏、浙江、江西、福建、台湾、湖南、广东等地。其味甘、微苦, 性凉。具有清热补虚, 凉血止血, 利湿解毒之功效。主治虚劳骨蒸, 肺癆咳血, 妇女崩漏, 湿热黄疸, 水肿, 痈疽肿毒, 瘰疬结核, 跌打损伤, 毒蛇咬伤^[1]。化学研究表明, 杏香兔耳风中黄酮、酚类、倍半萜和三萜类化合物^[1-5]。药理作用发现水煎液对金黄色葡萄球菌有明显的抑制作用^[1]。

目前, 国内外未见用 SPME 法分析杏香兔耳风

挥发性成分。为此, 我们利用该技术对杏香兔耳风全草的挥发性成分进行研究。

1 材料

杏香兔耳风于 2007 年 7 月采集于贵州贵阳, 由贵州中医学院刘凡教授鉴定为菊科兔耳风属杏香兔耳风 *A. fragrans*, 标本存于河南大学天然药物研究所。

美国安捷伦公司 GC 6890 N GC/ 5975 MS 气相色谱-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 $^{\circ}\text{C}$, 载气体积流量为 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。取阴干杏香兔耳风全草 0.7 g, 置

[收稿日期] 20110113(009)

[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: kangwangi@ hotmail

于5 mL的样品瓶中,盖上盖子,插入65 μm PDMS萃取纤维头,于80 °C下顶空取样30 min后,立即取出,在气相色谱仪进样口(250 °C),脱附1 min。

3 GC-MS 分析条件

3.1 色谱条件 HP-5 MS 石英弹性毛细管柱(0.25 μm × 30.0 m × 250 μm),载气为高纯氦气(99.999%),流速1.0 mL·min⁻¹,进样口温度为250 °C,色谱柱初始温度50 °C(保持1.0 min),以3 °C·min⁻¹升温至120 °C(保持2 min),最后以4 °C·min⁻¹升温至210 °C(保持10 min)。不分流进样。

3.2 质谱条件 电离方式 EI 源,电离能量70 eV;离子源温度为250 °C;四级杆温度150 °C;传输线温度为280 °C;四级杆温度为150 °C;电子倍增器电压1 765 V。质量扫描 *m/z* 30 ~ 440,谱图检索采用 RTLPEST3. L 和 NIST05. L 进行检索。

4 保留指数测定

按照文献[6-7]进行 *KI* (Kovats 保留指数) 计算。

5 结果与讨论

经过质谱数据系统检索,并查对有关质谱资料和相关文献,用 HS-SPME-GC-MS 法从杏香兔耳风鉴定出14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59.92%。实验结果表明,挥发性成分主要为烯、酸、醇、萜、萜环、酯、酮、稠和多环等物质,主要挥发性成分为(3-乙基-8-甲基-*S*-三唑[4,3-*a*] 吡嗪(43.37%)、石竹烯(8.89%)、*Z,Z,Z*-1,5,9,9-四甲基-1,4,7-环十一碳三烯(2.47%) 等成分。结果见表1。

表1 杏香兔耳风挥发性化学成分和相对含量

No.	化合物	<i>t_R</i> /min	相对 含量/%	<i>KI</i>
1	acetic acid 乙酸	2.14	0.05	730.31
2	1 <i>aR</i> -(1 <i>αα</i> ,4 <i>αα</i> ,7 <i>β</i> ,7 <i>αβ</i> ,7 <i>βα</i>)]-1 <i>a</i> ,2,3,4,4 <i>a</i> ,5,6,7 <i>b</i> -octahydro-1,1,4,7-tetramethyl-1 <i>H</i> -cycloprop[<i>e</i>]azulene 1 <i>aR</i> -(1 <i>αα</i> ,4 <i>αα</i> ,7 <i>β</i> ,7 <i>αβ</i> ,7 <i>βα</i>)]-1 <i>a</i> ,2,3,4,4 <i>a</i> ,5,6,7 <i>b</i> -十八氢-1,1,4,7-四甲基-4-亚甲基-1 <i>H</i> -环丙烷并甘菊环	14.16	0.58	1 321.73
3	9-methyltetraacyclo[7.3.1.0(2.7).1(7.11)]tetradecane 9-甲基四环[7.3.1.0(2.7).1(7.11)]十四烷	14.57	0.53	1 336.55
4	3-ethyl-8-methyl- <i>S</i> -triazolo[4,3- <i>a</i>]pyrazine 3-乙基-8-甲基- <i>S</i> -三唑[4,3- <i>a</i>] 吡嗪	15.78	43.37	1381.04
5	caryophyllene 石竹烯	16.59	8.89	1 408.84
6	<i>Z,Z,Z</i> -1,5,9,9-tetramethyl-1,4,7-cycloundecatriene <i>Z,Z,Z</i> -1,5,9,9-四甲基-1,4,7-环十一碳三烯	17.67	2.47	1 441.60
7	(1 <i>S</i> - <i>cis</i>)-1,2,3,5,6,8 <i>a</i> -hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)- <i>n</i> -naphthalene <i>δ</i> -萜澄茄烯	19.76	0.20	1 505.09
8	caryophyllene oxide 石竹烯氧化物	21.62	0.59	1 564.37
9	1, <i>Z</i> -5, <i>E</i> -7-dodecatriene 1, <i>Z</i> -5, <i>E</i> -7-十二碳三烯	21.69	0.49	1 566.47
10	(<i>Z</i>)-3,7-dimethyl-2,6-octadien-1-ol acetate (<i>Z</i>)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇乙酸酯	22.67	0.54	1 597.90
11	10,10-dimethyl-2,6-dimethylenebicyclo[7.2.0]undecan-5 <i>β</i> -ol 10,10-二甲基-2,6-二亚甲基二环[7.2.0]十一烷-5 <i>β</i> -醇	23.36	0.37	1621.22
12	[1 <i>aR</i> -(1 <i>αα</i> ,4 <i>αα</i> ,7 <i>β</i> ,7 <i>αβ</i> ,7 <i>βα</i>)]-decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene-1 <i>H</i> -cycloprop[<i>e</i>]azulene [1 <i>aR</i> -(1 <i>αα</i> ,4 <i>αα</i> ,7 <i>β</i> ,7 <i>αβ</i> ,7 <i>βα</i>)]-十氢-1,1,7-三甲基-4-亚甲基-1 <i>H</i> -环丙烷并[<i>e</i>]甘菊环	23.95	0.58	1 641.48
13	6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone 6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	29.29	0.32	1 833.81
14	<i>N</i> -hexadecanoic acid 正十六酸	32.69	0.92	1 966.29

石竹烯和氧化石竹烯有抗菌消炎和抗真菌等活性,是毛大丁草根中分离筛选出的具有良好止咳化痰作用的活性成分之一^[8]。甘菊环烷是生药母菊的

有效成分,可用于治疗胃炎、胃溃疡、阴道炎、肌肉疼痛和疮痍等。萜澄茄烯具有抗菌作用。均与药理作用中的对金黄色葡萄球菌有明显抑制作用相呼应。

HPLC 测定康尔肤胶囊中葛根素的含量

李雪晴, 文爱东*

(第四军医大学西京医院药剂科, 西安 710032)

[摘要] 目的: 采用 HPLC 对方中主要成分葛根素进行含量测定。方法: 采用高效液相色谱法, 以 Kromasil C₁₈ (4.6 mm × 250 mm, 5 μm) 为分析柱, 流动相甲醇-水 (27:73), 流速 1 mL·min⁻¹, 检测波长 250 nm, 柱温室温。结果: 葛根素回归方程 $Y = 93\ 128X + 92\ 301$ ($r = 0.999\ 5, n = 6$), 葛根素在 0.06 ~ 0.18 μg 线性关系良好; 方法的平均回收率为 100.53%, 精密度 RSD 1.41%。结论: 该方法操作简便、快速、准确、灵敏, 适用于康尔肤胶囊的质量控制。

[关键词] 康尔肤胶囊; 葛根素; 高效液相色谱法

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)08-0137-03

HPLC Determination of Puerarin in Kangerfu Capsule

LI Xue-qing, WEN Ai-dong*

(The Fourth Military Medical University Xijing Pharmacy Department, Xian 710032, China)

[Abstract] **Objective:** HPLC method prescribed in the main component of puerarin content. **Method:** HPLC to Kromasil C₁₈ (4.6 mm × 250 mm, 5 μm) column for the analysis of the mobile phase was methanol-water (27:73), flow rate 1 mL·min⁻¹, detection wavelength 250 nm, **Result:** puerarin regression equation $Y = 93\ 128X +$

[收稿日期] 20100802(004)

[第一作者] 李雪晴, 药师, 硕士, 从事药品质量标准的研究制定与提高工作, Tel: 029-84775475-8402, E-mail: lixue369369@126.com

[通讯作者] *文爱东, 主任药师, 硕士, 从事新药研发及新药临床实验管理工作, Tel: 029-84775475-8401, E-mail: wad@fumm.com.cn

6 结论

应用固相微萃取-气质谱联用技术对杏香兔耳风挥发性成分进行分析, 共鉴定出 14 个组分, 相对含量占总挥发油总峰面积 59.92%, 烯、酸、醇、苷、菊环、酯、酮、稠和多环等物质为其主要成分。其中 (3-乙基-8-甲基-S-三唑[4,3-a] 吡嗪) 含量最高, 其次为石竹烯。

[参考文献]

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草. 第 21 卷 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 6682.
- [2] 邢春秀, 谢宁, 杨念云, 等. 杏香兔耳风的化学成分 [J]. 江苏药学与临床研究, 2006, 14(2): 107.
- [3] 邢春秀, 谢宁, 杨念云, 等. 可香兔耳风的化学成分

[J]. 江苏药学与临床研究, 2006, 14(2): 39.

- [4] 刘波, 谢亮亮, 王英锋. 杏香兔耳风化学成分研究 [J]. 首都师范大学学报: 自然科学版, 2007, 28(6): 36, 41.
- [5] 张锐, 曾宪仪, 张正行. 杏香兔耳风的化学成分研究 (II) [J]. 中草药, 2006, 37(3): 347.
- [6] 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.
- [7] 孙慧玲, 张倩, 李东, 等. 固相微萃取/气相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.
- [8] 唐小江, 黄华容, 方铁铮, 等. 毛大丁草根止咳化痰活性成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2003, 28(5): 425.

[责任编辑 蔡仲德]