

DOI:CNKI;11-3495/R. 20110321. 1132. 005

顶空进样 GC-MS 结合保留指数分析补骨脂挥发性成分

刘朋¹, 徐琳琳², 吕青涛^{1*}, 巩丽丽¹, 容蓉¹

(1. 山东中医药大学, 济南 250355; 2. 山东齐都药业有限公司, 山东 淄博 255400)

[摘要] 目的:分析补骨脂中的挥发性成分。方法:采用顶空直接进样技术采集补骨脂的挥发性成分,GC-MS 结合保留指数进行分析鉴定。结果:采用 GC-MS 分析,检出 39 个组分;MS 结合保留指数定性,鉴定出 20 个挥发性成分。结论:该方法分析补骨脂中挥发性成分,更准确、简单、快速并节省药材。

[关键词] 补骨脂;挥发性成分;气相色谱质谱仪;保留指数;顶空进样

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)10-0074-03

GC-MS Combined with Kovats Retention Index Analysis for Volatile Compounds in Psoraleae Fructus by Headspace Injection

LIU Peng¹, XU Lin-lin², LV Qing-tao^{1*}, GONG Li-li¹, RONG Rong¹

(1. College of Pharmacy, Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Jinan 250355, China;
2. Shandong Qidu Pharmaceutical Co., Ltd. Zibo 255400, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze the volatile compounds in Psoraleae Fructus. **Method:** Volatile components in Psoraleae Fructus were analyzed and identified by GC-MS combined with Kovats retention index by head-space injection. **Result:** Thirty-nine components in Psoraleae Fructus were detected by GC-MS and 20 compounds were identified by MS combined with Kovats retention index. **Conclusion:** GC-MS combined with Kovats retention index by headspace injection is a simple, rapid and accurate way for the analysis of volatile compounds in Psoraleae Fructus.

[Key words] Psoraleae Fructus; volatile compounds; GC-MS; Kovats retention index; headspace injection

补骨脂为豆科植物补骨脂 *Psoralea corylifolia* L. 的干燥成熟果实。秋季果实成熟时采收果序,晒干,搓出果实,除去杂质^[1]。补骨脂常用于治肾虚冷泻,遗尿,滑精,小便频数,阳痿,腰膝冷痛,虚寒喘嗽等,

外用可以治白癜风。现代药理研究表明补骨脂具有抗菌、抗肿瘤、抗氧化、抗炎、抗抑郁等作用^[2]。

欧阳兵等^[3]认为,中药的物质基础与其功效及药性之间存在这客观的、必然的联系。运用现代物质联用技术对补骨脂挥发性成分进行表征,将有助于认识决定其药性的物质基础。本试验采用顶空进样技术,对补骨脂挥发性成分进行了 GC-MS 分析,并结合保留指数(Kovats retention index, KI)对其主要成分进行了定性分析。

1 仪器和试剂

GC 6890N 气相色谱仪,MS 5975 质谱仪,7694 E 顶空进样器,色谱数据处理系统(MSD Chemstation D. 03. 00. 611)(美国 Agilent 公司);质谱检索数据库:NIST MS search 2. 0;正构烷烃混合对照品 C₈ ~

[收稿日期] 20101129(003)

[基金项目] 国家重点基础研究发展计划("973"计划)(2007CB512601)项目

[第一作者] 刘朋,硕士研究生,研究方向:药物化学, E-mail: le-le-8@163. com

[通讯作者] * 吕青涛,博士,副教授,研究方向:天然药物化学成分及化学分析, Tel: 0531-89628593, E-mail: luqingtao9@126. com

[网络出版时间] 2011-03-21 11:32

C₄₀(美国 AccuStandard 公司,编号 DRH-008S-R2, 500 μg·mL⁻¹ in Chloroform)。药材由山东中医药大学药学院李峰教授鉴定为补骨脂 *P. corylifolia* 果实(产地四川)。

2 方法

2.1 挥发性成分的提取 取新鲜粉碎的补骨脂粉末(过 40 目筛)0.5 g,准确称定,放入 10 mL 顶空瓶中密封,置顶空进样器中按顶空进样条件进样。顶空进样条件:样品瓶加热温度 120 ℃;样品环温度 140 ℃;传输线温度 160 ℃;样品瓶加热时间 30 min,样品环平衡时间 0.05 min,进样时间 1 min。

2.2 GC-MS 分析条件 色谱条件:色谱柱 Agilent HP-5 MS(0.25 μm × 250 μm × 30 m);进样口温度 250 ℃;载气为 He 气,柱流量 1 mL·min⁻¹;程序升温条件初始温度 40 ℃(保持 3 min),以 2 ℃·min⁻¹ 的速度升温至 150 ℃(保持 2 min),再以 10 ℃·min⁻¹ 的速度升温至 280 ℃。

质谱条件:标准谱图调谐;电离方式 EI,电子能

量 70 eV;离子源温度 230 ℃;数据采集扫描模式全扫描;溶剂延迟时间 1 min。

2.3 KI 值测定^[4-5] 精密移取正构烷烃混合对照品 20 μL 加入 0.5 g 已粉碎的补骨脂药材中,按照 2.2 项下条件分析,记录各正烷烃保留时间,采用线性升温公式计算各组分的 KI, $KI = 100n + \frac{100(t_x - t_n)}{t_{n+1} - t_n}$,其中 t_x , t_n 和 t_{n+1} 分别为被分析组分和碳原子数处于 n 和 $n+1$ 之间的正烷烃($t_n < t_x < t_{n+1}$)的流出峰的保留时间(min)。

3 结果与讨论

3.1 结果 按 2.2 项下分析条件,对补骨脂挥发性成分进行顶空 GC-MS 分析。

各组分相对含量的确定采用峰面积归一化法。各峰质谱图进行 NIST 标准谱库检索,选取质谱匹配度高的前 10 个可能物质,计算其 KI,并与 NIST 库 KI 检索结果相比较,以质谱和 KI 匹配度最高的化学结构为最佳鉴定结果,结果见表 1。

表 1 补骨脂挥发性化学成分 GC-MS 分析

No.	化合物	分子式	质量分数/%	KI ²⁾	KI ¹⁾
1	α-pinene α-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	0.73	928	933
2	β-pinene β-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	0.35	970	987
3	6-methyl-5-hepten-2-one 6-甲基-5-庚烯-2-酮	C ₈ H ₁₄ O	0.67	988	984
4	β-myrcene β-月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	1.70	990	989
5	1-methyl-2-(1-methylethyl)-benzene 1-甲基-2-异丙基-苯	C ₁₀ H ₁₄	1.21	1 021	1 022
6	D-limonene D-柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	1.36	1 024	1 032
7	γ-terpinene γ-松油烯	C ₁₀ H ₁₆	0.51	1 055	1 056
8	cis-limonene oxide 顺式-柠檬烯氧化物	C ₁₀ H ₁₆ O	4.59	1 081	1 073
9	terpinolene 异松油烯	C ₁₀ H ₁₆	0.41	1 085	1 088
10	linalool 芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	1.38	1 100	1 098
11	isopulegol 异蒲勒烯	C ₁₀ H ₁₈ O	0.55	1 176	1 196
12	6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]heptane-2-carboxaldehyde 6,6-二甲基-二环[3,1,1]庚-2-醛	C ₁₀ H ₁₆ O	19.95	1 178	1 180
13	copaene 古巴烯	C ₁₅ H ₂₄	0.86	1 370	1 375
14	α-gurjunene α-古芸烯	C ₁₅ H ₂₄	0.57	1 403	1 401
15	caryophyllene 石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	36.24	1 412	1 412
16	calarene 白菖油烯	C ₁₅ H ₂₄	2.79	1 424	1 432
17	α-caryophyllene α-石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	1.83	1 446	1 444
18	aromadendrene 香橙烯	C ₁₅ H ₂₄	0.26	1 456	1 461
19	(+)-δ-cadinene(+)-δ-杜松烯	C ₁₅ H ₂₄	0.52	1 519	1 524
20	caryophyllene oxide 石竹烯氧化物	C ₁₅ H ₂₄ O	7.48	1 575	1 574

注:1)为 NIST 谱库检索值(HP-5 MS 柱),2)为测定值。

3.2 讨论 本试验采用顶空直接进样法从补骨脂中检出 39 种组分,鉴定出其中的 20 种,其相对含量

总和占总检出物的 83.97%,含量较高的化合物分别为石竹烯(36.24%)、6,6-二甲基-二环[3,1,1]

庚-2-醛(19.95%)、石竹烯氧化物(7.48%)、顺式-柠檬烯氧化物(4.59%)、白菖油烯(2.79%)等。

杨再波等^[6]研究发现补骨脂的挥发性成分主要为萜烯类及其含氧衍生物等,其中反-石竹烯(26.8%)、石竹烯氧化物(9.83%)、白菖油烯(4.48%)等含量较高。廖堃等^[7]报道,补骨脂挥发性成分中烃类化合物和烃类含氧有机化合物(包括醇、醚、醛、酮、酸、酯类)分别约占40%和60%,其中石竹烯、石竹烯氧化物、异补骨脂素、补骨脂素等为主要成分。本试验分离鉴定的主要成分在种类和相对含量上与文献报道的有一定的差异,其中6,6-二甲基-二环[3,1,1]庚-2-醛为首次发现,且含量较高;分析原因,除了补骨脂药材的产地、采收期、药材存储方式等因素会对药材挥发性成分造成一定的影响外,样品前处理方式和测定方法等因素也是影响鉴定结果差异的主要原因。本试验采用顶空直接进样分析补骨脂药材,分析时将新鲜粉碎的药材粉末装入顶空样品瓶中,加热平衡后,取挥发性气体直接进样分析,大大减少了样品预处理的繁琐操作,更加简单、快速,且无溶剂残留,避免了一些化学成分加热分解、转化的可能。

[参考文献]

- [1] 中国药典.一部[S].2010:174.
- [2] 辛丹,颜冬梅,王跃飞,等.补骨脂及其相关化学成分的药理与毒理研究进展[J].辽宁中医药大学学报,2009,11(7):70.
- [3] 欧阳兵,王振国,王鹏,等.“组群中药四性组合性效谱”假说及其论证[J].山东中医杂志,2006,25(3):154.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 杨再波,钟才宁,邓维先,等.顶空气相色谱-质谱法分析补骨脂挥发油化学成分[J].分析实验室,2008,27(4):87.
- [7] 廖堃,刘梅,肖竟,等.SPME-GC/MS法分析补骨脂挥发性成分[J].中药材,2000,26(10):719.

[责任编辑 蔡仲德]

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20110321.1132.005.html>

欢迎订阅 2011 年度《中国实验方剂学杂志》

《中国实验方剂学杂志》由国家中医药管理局主管,中国中医科学院中药研究所和中国中西医结合学会中药专业委员会主办的学术刊物,已成为“中国科技论文统计源期刊”(中国科技核心期刊)、“中国中文核心期刊”;“中国学术期刊综合评价数据库来源”期刊、“中国期刊网、中国学术期刊光盘版”全文收录期刊;并被评为“中国中医药优秀期刊”及“中国学术期刊优秀期刊”。本刊创刊于1995年10月,本着提高为主,提高与普及相结合的办刊方针,主要设置:工艺与制剂、化学与分析、药理、临床、综述、学术交流、基层园地、消息等栏目,交流方剂的药效学、毒理学、药物动力学、药物化学、制剂学、质量标准、配伍研究、临床研究、学术专论以及方剂主要组成药物的研究结果与最新进展。本刊的读者对象是从事中西医药,尤其是方剂教学、科研、医疗、生产的高、中级工作者,以及中医药院校的高年级学生等。

本刊为半月刊,16开本,290页,标准刊号:ISSN1005-9903;CN11-3495/R。2011年每期定价25元,全年24期定价为600元。国内外公开发行,国内由北京市报刊发行局办理总发行,邮发代号:2-417;国外由中国国际图书贸易总公司办理发行,代号:BM4655。欢迎订阅。本编辑部也办理邮购。地址:北京市东直门内南小街16号,《中国实验方剂学杂志》编辑部,邮编:100700,联系电话:(010)84076882,电子邮件:czd@vip.sina.com,网址:www.syfjxzz.com