

固相微萃取 / 气相色谱 / 质谱法分析锦鸡儿茎挥发性成分

孙慧玲, 张倩, 李东, 康文艺*

(河南大学中药研究所, 河南 开封 475004)

[摘要] 目的: 研究锦鸡儿挥发性成分。方法: 首次采用固相微萃取 / 气相色谱 / 质谱法 (HS-SPME-GC-MS) 分析锦鸡儿茎中挥发油化学成分。结果: 共鉴定出 19 个成分, 占总挥发油成分峰面积的 99.98%。结论: 主要为烯烃 (55.79%) 和饱和烷烃类化合物 (22.99%)。Z-5-十九碳烯 (31.65%), 8-十七碳烯 (15.82%), 二十八烷 (9.48%), 十七烷 (7.66%), 二十二烷 (5.85%), 6,9-十七碳二烯 (5.15%) 和十九烷 (5.02%) 是锦鸡儿茎的主要挥发性成分。

[关键词] 锦鸡儿; 挥发油; 固相微萃取 / 气相色谱 / 质谱法

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-9903(2010)10-063-03

Volatile Oils in Stem of *Caragana sinica* by Head-space Solid Micro-extraction

SUN Hui-ling, ZHANG Qian, LI Dong, KANG Wen-yi*

(Institute of Chinese Materia Medica, Henan University, Kaifeng 475004, China)

[Abstract] Objective: To study the volatiles of *Caragana sinica*. **Method:** The volatiles were analyzed by head-space solid micro-extraction, coupled with GC-MS for the first time. **Result:** Nineteen compounds were identified from the *C. sinica* and account for 99.98% of the total volatiles. **Conclusion:** Olefin (55.79%) and alkane (22.99%) were dominant volatiles. Z-5-nonadecene (31.65%), 8-heptadecene (15.82%), octacosane (9.48%), heptadecane (7.66%), docosane (5.85%), 6,9-heptadecadiene (5.15%) and nonadecane (5.02%) were the main compounds.

[Key words] *Caragana sinica*; volatiles; HS-SPME-GC-MS

锦鸡儿 *Caragana sinica* (Buc 'hoz) Rehd. 为豆科锦鸡儿属植物, 在我国大多数省区均有分布。其根或根皮入药, 中药名为金雀根, 具有祛风活血、除湿利尿、止咳化痰, 舒筋等功效, 民间主要用于治疗虚损劳热、咳嗽、高血压、妇女白带、血崩、关节痛风、跌打损伤等^[1]。目前对锦鸡儿化学成分的研究比较多, 主要含二苯乙烯类、异黄酮类、皂苷类、甾体类和生物碱类化合物^[2-3]。其中, 二苯乙烯类化合物及其低聚体对蛋白激酶 C 有很强的抑制作用, 异黄酮类具有抗骨质疏松活性, 近几年来已在防治妇女更年

期骨质疏松症等方面得到广泛应用^[4-5]。药理研究表明, 锦鸡儿具有抗癌、抗炎、抗疱疹和免疫调节作用^[6-7]。锦鸡儿花的挥发油成分已有报道^[8], 未见有对锦鸡儿茎挥发性成分的研究。

作者旨在寻求一种快速检测锦鸡儿茎挥发油的方法, 首次采用固相微萃取 / 气相色谱 / 质谱联用 (HS-SPME-GC-MS) 技术对其挥发性成分进行了分析, 为进一步开发利用锦鸡儿资源提供了参考依据。

1 材料与仪器

HP6890GC/5973MS 气相色谱-质谱联用仪 (美国安捷伦公司)。手动固相微萃取 (SPME) 装置 (美国 Supelco 公司), 萃取纤维头为: 65 μ m PDMS/DVB (美国 Supelco 公司)。锦鸡儿药材: 2007 年 5 月采于贵州省黔南州都匀市, 由贵州中医学院刘凡副教授鉴定为豆科锦鸡儿属植物锦鸡儿 *Caragana sinica*, 标本存放于河南大学中药研究所。

[收稿日期] 20100321(004)

[基金项目] 河南省骨干教师资助计划(2008-755)

[第一作者] 孙慧玲, 高级实验师, 从事中药活性成分研究

[通讯作者] * 康文艺, Tel: 0378-3880680, E-mail: kangweny@hotmail.com

2 方法

称取 1.0 g 锦鸡儿茎部样品(经粉碎过 40 目筛),置于 15 mL 专用采样瓶中,插入装有 65 μm PDMS/DVB 纤维头的手动进样器,90 $^{\circ}\text{C}$ 下顶空萃取保持 30 min 取出,立即插入气相色谱仪进样口(温度 250 $^{\circ}\text{C}$)中,脱附 1.0 min。

3 GC/MS 分析条件

色谱条件: HP5-MS 石英弹性毛细管柱(0.25 mm \times 30 m, 0.25 μm);载气 He, 流量 1 mL \cdot min $^{-1}$;进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$;色谱柱初始温度 60 $^{\circ}\text{C}$ (保持 1 min),以 8 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率升至 210 $^{\circ}\text{C}$ (保持 10 min);不分流。

质谱条件: 电离方式 EI 源, 能量 70 eV; 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$; 四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$; 传输线温度 280 $^{\circ}\text{C}$; 质量范围 m/z 30 ~ 350; 电子倍增器电压 1 700 V。谱图检索: 采用 Nist98 谱库进行检索。

4 结果

锦鸡儿茎挥发油化学成分的分析 按照以上条件进行试验,经过质谱数据系统检索,从基峰相对丰度等几个方面进行直观比较,并查对有关质谱资料和有关文献,从而确定出锦鸡儿茎挥发油中的 19 个组分,其总离子流程图见图 1。并通过 HPMSD 化学工作站数据处理系统,按峰面积归一化确定了各组

表 1 锦鸡儿茎挥发油的化学成分和相对含量

No.	t_R /min	化合物	相对含量/%
1	1.86	acetic acid 乙酸	1.05
2	4.35	methoxy-phenyl-oxime 甲氧基苯基肟	0.85
3	14.22	decanal 癸醛	0.85
4	30.86	hexadecane 十六烷	1.47
5	33.16	6,9-heptadecadiene 6,9-十七碳二烯	5.15
6	33.49	8-heptadecene 8-十七碳烯	15.82
7	34.32	heptadecane 十七烷	7.66
8	36.52	(E)-5-octadecene (E)-5-十八碳烯	2.12
9	37.31	octadecane 十八烷	2.31
10	38.41	6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone 6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	1.07
11	39.31	Z-5-nonadecene Z-5-十九碳烯	31.65
12	40.04	nonadecane 十九烷	5.02
13	40.67	hexadecanoic acid methyl ester 棕榈酸甲酯	1.14
14	41.83	N-hexadecanoic acid 棕榈酸	2.96
15	42.54	eicosane 二十烷	1.03
16	44.20	10-heneicosene 10-二十碳烯	1.05
17	44.91	heneicosane 二十一烷	3.45
18	47.17	docosane 二十二烷	5.85
19	49.33	octacosane 二十八烷	9.48

分在挥发油中的相对含量,其相对含量占总挥发油组分峰面积的 99.98%,结果见表 1。

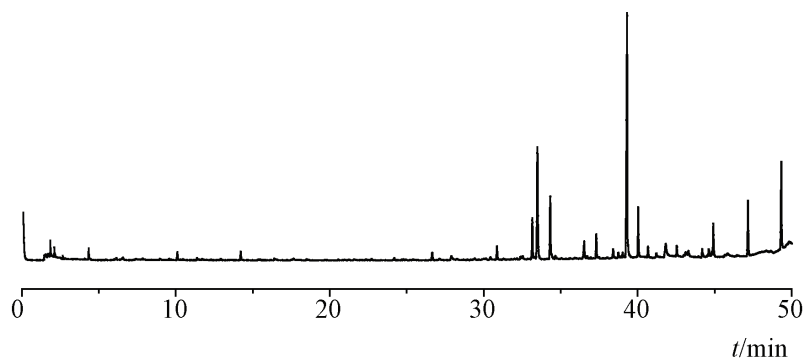


图 1 锦鸡儿茎挥发油 GC-MS 总离子流图

5 讨论

从锦鸡儿茎中分离鉴定出了 19 个化学成分,主要为烯烃(55.79%)和饱和烷烃类化合物(22.99%)。8-十七碳烯是酶促反应生成的一类化学感应物质,作为生物信息素在愈伤中起到一定的作用^[9],锦鸡儿茎中高含量的 8-十七碳烯的作用及产生机制有待进一步的研究。

[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[M]. 42 卷. 第 1 分册. 北京: 科学出版社, 1993: 18.
- [2] 胡昌奇, 骆宏丰, 张礼萍, 等. 金雀根二苯乙烯低聚体成分的研究[J]. 中国药学(英文版), 2000, 47(35): 83.
- [3] 周红. 金雀根化学成分研究[D]. 上海: 复旦大学, 2006.
- [4] 徐光, 张礼萍, 陈力芳, 等. 二苯乙烯类化合物对蛋白激酶 C 的抑制作用[J]. 药学学报, 1994, 29(11): 818.
- [5] 亓建斌, 舒娜, 马大友, 等. 金雀根中的异黄酮成分[J]. 中国天然药物, 2007, 5(2): 101.
- [6] Meng Q X, Yu Niu, Niu X W, et al. Ethnobotany, phytochemistry and pharmacology of the genus Caragana used in traditional Chinese medicine [J]. J Ethnopharmacol, 2009, 124(3): 350.
- [7] Woo E R, Kim H J, J Kwa K H, et al. Anti-herpetic activity of various medicinal plant extracts[J]. Arch Pharm Res, 1997, 20(1): 58.
- [8] Chen Y G, Liu Y, Setzer W N. Chemical composition of the essential oil of Caragana sinica flowers[J]. Chem Nat Comp, 2008, 44(4): 537.
- [9] 伊纪峰, 朱建一, 韩晓磊, 等. HS-SPME-GC-MS 联用检测红毛菜中的挥发性成分[J]. 南京师大学报: 自然科学版, 2009, 32(2): 103.

[责任编辑 邹晓翠]

芳香新塔花药材质量标准的研究

杨伟俊^{1,2*}, 何江¹, 满尔哈巴¹, 阿不都沙拉木¹, 毛燕¹, 于睿¹

(1. 新疆维吾尔自治区药物研究所, 乌鲁木齐 830004;

2. 新疆维吾尔药重点实验室, 乌鲁木齐 830004)

[摘要] 目的: 制定芳香新塔花药材的质量标准, 为该药用植物的资源开发和合理利用提供科学依据。方法: 生药学研究, 水分测定, 灰分测定, 薄层色谱法, 高效液相色谱法测定。结果: 对芳香新塔花的性状、显微特征、薄层特征进行了描述; 对总灰分、酸不溶性灰分和水分进行了测定; 高效液相色谱法测定金合欢素含量的线性范围为 $1.168 \sim 12.848 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 加样回收率为 100.87%, RSD 为 2.19%; 结论: 本质量控制方法可以用来评价芳香新塔花药材的质量。

[关键词] 芳香新塔花; 质量标准; 显微鉴别; 薄层色谱; 金合欢素; 高效液相色谱法

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-9903(2010)10-0065-04

Study on Quality Specification of *Ziziphora clinopodioides* Lam.

YANG Wei-jun^{1,2*}, HE Jiang¹, Manerhaba¹, Abudushalamu¹, MAO Yan¹, YU Rui¹

(1. Xinjiang Institute of Materia Medica, Urumqi 830004, China;

2. Key Laboratory of Xinjiang Uygur Medicine, Urumqi 830004, China)

[Abstract] **Objective:** To provide scientific basis for the utilization and development of *Ziziphora clinopodioides* by setting up the quality control specification of *Z. clinopodioides*. **Method:** The pharmacognostical methods were applied, moisture and ash were determined. And the constituents were analyzed by TLC and HPLC. **Result:** The morphological, histological and TLC characters of *Z. clinopodioides* were observed. Content of total ash, acid-insoluble ash, and moisture were determined. The content of acacetin was determined by HPLC, with good linearity between $1.168 \sim 12.848 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The average recovery of chrysophanol was 100.87%, and RSD was 2.19%, respectively. **Conclusion:** The method developed can be used for the quality control of *Z. clinopodioides*.

[Key words] *Ziziphora clinopodioides*; quality specification; microscopical identification; TLC; acacetin; HPLC

芳香新塔花 *Ziziphora clinopodioides* Lam. 为唇形科新塔花属植物, 系维吾尔医习用药材。生于砾石坡地及半荒漠草滩上。我国分布于新疆, 国外前苏联、蒙古亦有分布。味辛性寒, 具有疏散风热、清利头目、宁心安神、利水清热、壮骨强身、清胃消食之功能。主治感冒发热、目赤肿痛、头痛咽痛、心悸失眠等症^[1-2]。Suzan Ozturk 等^[3]的研究表明, 芳香新塔

花还具有抗菌活性。但是, 目前尚无芳香新塔花药材的质量标准研究, 限制了资源利用和开发。课题组长期致力于芳香新塔花资源及分类研究, 取得了积极成果。为更好的利用芳香新塔花资源, 建立了其质量标准。

1 材料

1.1 仪器 OLYMPUS CX31 型照相显微镜(日本奥林巴斯公司), LY-WN-HPCCD 型动态显微成像系统(成都励扬精密机电有限公司); BS110S 型电子天平(Sartorius); Millipore simplicity-185 超纯水器(美国密理博公司); KQ-100DE 型数控超声波发生器(昆山市超声仪器有限公司); Shimadzu-LC 2010C 全自动液相色谱仪, Shimadzu CLASS-VP V6.14 SP1 数

[收稿日期] 2009-12-27

[基金项目] 新疆维吾尔自治区科技基础条件平台建设项目(PT0708); 新疆维吾尔药实验室课题(xjys0207-2008-03)

[通讯作者] * 杨伟俊, Tel: 0991-2320292, E-mail: wilfred3106@163.com