

## 宜昌胡颓子根挥发性成分的 HS-SPME-GC-MS 研究

吴彩霞<sup>1,2</sup>, 邢煜君<sup>1</sup>, 曹乃锋<sup>1</sup>, 康文艺<sup>1\*</sup>

(1. 河南大学中药研究所, 河南 开封 475004; 2. 河南省疾病预防控制中心, 郑州 450003)

[摘要] 目的: 分析宜昌胡颓子根中挥发油化学成分。方法: 采用固相微萃取/气相色谱/质谱法对宜昌胡颓子根挥发油成分进行分离和鉴定。结果: 共鉴定出 21 个化学成分, 占总挥发性成分的 50.95%。化合物结构类型包括醇、酸、酯、烯炔和烷烃等。结论: 宜昌胡颓子根中主要挥发性成分为菜油甾醇 (7.09%), 4,6,6-三甲基-2-(3-甲基-1,3-二丙烯)-3-氧三环[5.1.0.0(2,4)]辛烷 (6.67%), 十七烷 (4.86%), 蒲公英甾醇 (4.55%), 5-溴-4-氧代-4,5,6,7-四氢苯并呋 (3.94%), 羽扇豆醇 (3.15%), 苯并[b]萘并[2,3-d]呋 (2.26%), 2,6,10,14-四甲基十六烷 (2.19%), 十八烷 (2.11%) 和 Z-5-十九碳烯 (2.06%)。

[关键词] 宜昌胡颓子; 挥发油; HS-SPME-GC-MS

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-9903(2010)10-0053-04

## Volatile Oils in Root of *Elaeagnus henryi* by HS-SPME-GC-MS

WU Cai-xia<sup>1,2</sup>, XING Yu-jun<sup>1</sup>, CAO Nai-feng<sup>1</sup>, KANG Wen-yi<sup>1\*</sup>

(1. Institute of Chinese Materia Medica, Henan University, Kaifeng 475004, China; 2. Henan Center for Control Disease and Prevention, Zhengzhou 450003, China)

[Abstract] **Objective:** To study the volatiles oils of *Elaeagnus henryi*. **Method:** The constituents of volatiles oils of *E. henryi* were analyzed by head-space solid micro-extraction, coupled with GC-MS. **Result:** 21 compounds were identified from the *E. henryi* and account for 50.95% of the total volatiles. Alcohols, acids, esters, alkenes and alkanes were dominant volatiles. **Conclusion:** The main compounds were campesterol (7.09%), 4,6,6-trimethyl-2-(3-methylbuta-1,3-dienyl)-3-oxatricyclo[5.1.0.0(2,4)]octane (6.67%), heptadecane (4.86%), taraxasterol (4.55%), 5-bromo-4-oxo-4,5,6,7-tetrahydrobenzofurazan (3.94%), lupeol (3.15%), benzo[b]naphtho[2,3-d]furan (2.26%), 2,6,10,14-tetramethyl-hexadecane (2.19%), octadecane (2.11%) and Z-5-nonadecene (2.06%).

[Key words] *Elaeagnus henryi*; volatiles; HS-SPME-GC-MS

宜昌胡颓子 *Elaeagnus henryi* Warb. Ex Diels 为胡颓子科胡颓子属常绿灌木, 又名红鸡踢香、羊奶奶。胡颓子属植物全球约有 80 余种, 广布于亚洲东部及东南部的亚热带和温带, 我国约有 55 种<sup>[1]</sup>。本

属植物中许多为珍贵的药食两用植物, 宜昌胡颓子集药用、食用和观赏价值于一体。其果实、叶、根均可入药, 常用于治疗痢疾、肺虚气短、吐血、疥疮、脑血栓等。其果实含有丰富的矿物质, 特别是钾的含量很高, 作为饮料可补充夏季时人体的无机盐损失, 调节人体血液的渗透压。此外, 宜昌胡颓子外形漂亮, 耐修剪, 常作为庭院观赏树种、绿篱或盆景树<sup>[2-4]</sup>。

目前对宜昌胡颓子的研究很少, 主要集中于生药学、栽培种植和药用价值方面<sup>[5-7]</sup>, 未见对其化学成分和药理作用的研究。本文首次采用固相微萃

[收稿日期] 20100418(001)

[基金项目] 河南省教育厅青年骨干教师资助计划(教高 2008-755)

[第一作者] 吴彩霞, 主管药师, 从事天然活性成分研究及新药开发, E-mail: dxdbz@163.com

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

## 取/气相色谱/质谱联用技术对宜

昌胡颓子根的挥发性成分进行了分析,为该植物的综合开发利用提供依据。

### 1 材料与仪器

**1.1 材料** 宜昌胡颓子于 2007 年 11 月 7 日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胡颓子科胡颓子属植物宜昌胡颓子 *Elaeagnus henryi*,标本存放于河南大学中药研究所。

**1.2 仪器** 6890 N 型气相色谱-5975 型质谱联用仪(美国安捷伦公司);手动固相微萃取进样器和 65  $\mu\text{m}$  聚二甲基硅氧烷(PDMS-DVB)萃取头(美国 Supelco 公司); $\text{C}_6 \sim \text{C}_{26}$  正构烷烃样品(Alfa Aesar)。

### 2 方法

**2.1 挥发性成分的提取** 使用前先将 SPME 的萃取纤维头在气相色谱进样口 250 老化 10 min,载气体积流量为  $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。取宜昌胡颓子根 1.0 g(经粉碎),置于 15 mL 的样品瓶中,插入 65  $\mu\text{m}$  PDMS 萃取纤维头,于 90 下顶空萃取 30 min 后取出,立即插入色谱仪进样口(温度 250),脱附 1 min。

**2.2 GC/MS 分析条件** 色谱条件 DB-5 MS 石英弹性毛细管柱(250  $\mu\text{m} \times 30.0 \text{ m}, 0.25 \mu\text{m}$ );载气为高纯氦气(99.999%),流速  $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ;进样口温度为 250;升温程序:起始温度 50 (保持 1.0 min),以  $3 \cdot \text{min}^{-1}$  升温至 120 (保持 2 min),最后以  $4 \cdot \text{min}^{-1}$  升温至 210 (保持 10 min);不分流进样。

质谱条件:电离方式 EI 源,电离能量 70 eV;离子源温度为 250;传输线温度为 280;四级杆温度为 150;电子倍增器电压 1 765 V。质量扫描范围  $m/z 30 \sim 440$ ,谱图库为 Rtlpest 3. L 和 Nist 05. L。

**2.3 保留指数测定** 按照文献[8],将色谱正构烷烃样品( $\text{C}_6 \sim \text{C}_{26}$ )各取等量混合后,按上述 GC 条件进行色谱分析,测定各正构烷烃的保留时间,然后在完全相同的条件下,将挥发性成分样品进行分析,测定各组分的保留时间,计算出各组分的 Kovats 保留指数。

$$\text{KI} = 100n + 100 [t_{R(x)} - t_{R(n)}] / [t_{R(n+1)} - t_{R(n)}]$$

式中, KI 为 Kovats 保留指数;  $t_R$  为被测组分的保留时间;下标为  $x$  为被测组分符号;下标  $n$  和  $n+1$  为分别具有  $n$  和  $n+1$  个碳原子的正构烷烃符号。且  $t_{R(n+1)} > t_{R(x)} > t_{R(n)}$ 。

### 3 结果

按上述实验方法和条件进行实验,由 MSD 化学工作站给出各自总离子流图(图 1),对各峰经质谱扫描后得质谱图,经过质谱数据系统检索,并结合有关文献从基峰、相对丰度和 KI 值等几个方面进行直观比较,从而确定出各自挥发油中的组分。并通过化学工作站数据处理系统,按峰面积归一化法确定各组分在挥发性物质中的相对含量,其结果见表 1。

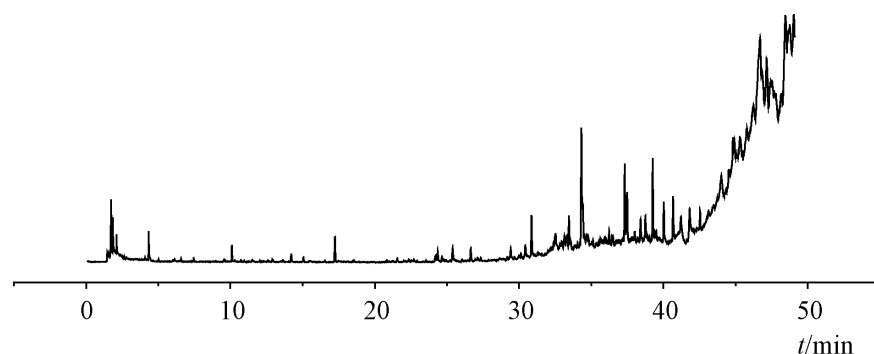


图 1 宜昌胡颓子根挥发油 GC-MS 总离子流图

### 4 讨论

表 1 显示,通过 GC-MS 分析,从宜昌胡颓子根中分离鉴定出了 21 个化学成分,占总挥发性成分的 50.95%。化合物结构类型包括醇、酸、酯、烯炔和烷烃等。宜昌胡颓子根中主要挥发性成分为菜油甾醇(7.09%),4,6,6-三甲基-2-(3-甲基-1,3-二丙烯)-3-氧三环[5.1.0.0(2,4)]辛烷(6.67%),十七烷(4.86%),蒲公英甾醇(4.55%),5-溴-4-氧代-4,5,6,7-四氢苯并呋(3.94%),羽扇豆醇(3.15%),苯并[b]萘并[2,3-d]呋(2.26%),2,6,10,14-四甲基十六烷(2.19%),十八烷(2.11%)和 Z-5-十九碳烯(2.06%)。

之前未见对宜昌胡颓子挥发油的报道,仅有对其同科同属植物胡颓子和角花胡颓子挥发性成分的报道。贾献慧等<sup>[12]</sup>人曾用常规水蒸气蒸馏法提取安徽亳州产的胡颓子叶的挥发油,该挥发油中以脂肪酸类化合物居多。魏娜等<sup>[13]</sup>人曾对海南省万宁市产角花胡颓子的挥发性成分进行分析,共分离鉴定得到 13 个化合物,挥发油主要成分角鲨烯、植醇和二十五烷。而本文用固相微萃取法提取的挥发油中醇类和烷烃类化合物较多。这可能是由于部位不同、产地不同其化学成分不同,也可能与样品的前处理不同有关。

植物甾醇能够抑制人体对胆固醇的吸收、促进胆固醇的降解代谢、抑制胆固醇的生化合成,而且还有抗癌、抗肿瘤、消炎、提高免疫、调节生长、抗病毒等作用。近年来研究证实植物甾醇还具有良好的抗氧化性,可用作食品抗氧化剂;羽扇豆醇在动物实验

表 1 宜昌胡颓子根挥发油的化学成分和相对含量

No.	t/min	化合物	相对含量/%	KI
1	1.86	acetic acid 乙酸	0.83	666.75
2	4.34	methoxy-phenyl-oxime 甲氧基苯基肟	0.56	927.68
3	17.24	(1 <i>S</i> -endo)-acetate-1,7,7-trimethyl bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol (1 <i>S</i> -endo)-1,7,7-三甲基双环[2.2.1]庚-2-醇	0.67	1428.50
4	30.86	hexadecane 十六烷	1.2	1893.24
5	33.45	( <i>Z</i> )-3-heptadecene ( <i>Z</i> )-3-十七碳烯	0.8	1996.97
6	34.31	heptadecane 十七烷	4.86	2034.43
7	37.31	octadecane 十八烷	2.11	2167.10
8	37.48	2,6,10,14-tetramethyl-hexadecane 2,6,10,14-四甲基十六烷	2.19	2174.69
9	38.74	phthalic acid isobutyl nonyl ester 邻苯二甲酸异壬酯	0.68	2232.32
10	39.25	<i>Z</i> -5-nonadecene <i>Z</i> -5-十九碳烯	2.06	2255.90
11	40.02	nonadecane 十九烷	1.16	2291.71
12	40.67	hexadecanoic acid methyl ester 棕榈酸甲酯	1.63	2323.48
13	41.82	<i>N</i> -hexadecanoic acid 棕榈酸	1.24	2380.76
14	44.81	lupeol 羽扇豆醇	3.15	2508.49
15	44.9	benzo[ <i>b</i> ]naphtho[2,3- <i>d</i> ]furan 苯并[ <i>b</i> ]萘并[2,3- <i>d</i> ]呋	2.26	2511.64
16	45.79	5-bromo-4-oxo-4,5,6,7-tetrahydrobenzofurazan 5-溴-4-氧代-4,5,6,7-四氢苯并呋	3.94	2541.20
17	45.98	24-methyl-5-Cholestene-3-ol 24-甲基-5-胆甾烯-3-醇	1.44	2547.80
18	47.15	campesterol 菜油甾醇	7.09	2586.80
19	47.47	4,6,6-trimethyl-2-(3-methylbuta-1,3-dienyl)-3-oxatricyclo[5.1.0.0(2,4)]octane 4,6,6-三甲基-2-(3-甲基-1,3-二丙烯)-3-氧三环[5.1.0.0(2,4)]辛烷	6.67	2597.49
20	47.67	(3.β.)-ergost-5-en-3-ol (3)-麦角甾-5-烯-3-醇	1.87	-
21	48.75	taraxasterol 蒲公英甾醇	4.55	-
总计	-	-	50.95	-

中有抗炎、抗氧化、促进皮肤愈合等药理作用<sup>[9-11]</sup>。宜昌胡颓子根中甾醇(菜油甾醇和蒲公英甾醇)含量高达 11.64%，羽扇豆醇含量达到 3.15%，提示宜昌胡颓子根可能具有潜在的抗氧化活性和药理活性。菜油甾醇、蒲公英甾醇和羽扇豆醇可能是宜昌胡颓子根的有效成分。

[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]. 52 卷第 2 分册. 北京: 科学出版社, 1993: 37.  
 [2] 陈新. 川渝地区胡颓子属药用植物资源研究 [J]. 成都中医药大学学报, 2001, 24(2): 40.  
 [3] 杨勇春. 浙江省胡颓子植物资源及其开发利用 [J]. 安徽农学通报, 2007, 13(3): 55.  
 [4] 彭国全, 季梦成. 江西胡颓子属植物资源及开发利用研究 [J]. 江西农业大学学报, 2004, 26(1): 63.  
 [5] 叶学件, 寿平台. 庆元县胡颓子属植物资源及其利用 [J]. 现代农业科技, 2009, 37(4): 76.  
 [6] 蔡毅, 姜建萍, 朱意麟. 红鸡踢香的显微结构研究 [J]. 广西中医学院学报, 2004, 7(4): 47.  
 [7] Yun C K, Xie J X, Paul P H. Fertility regulating agents

from traditional Chinese medicines [J]. J Ethnopharmacol, 1986, 15(1): 1.

[8] 王金梅, 许启泰, 康文艺. 金银花不同部位挥发油成分研究 [J]. 精细化工, 2008, 25(12): 1075.  
 [9] Naaimi D, Epemon R, Baudouin C, et al. Lupeol stimulates the production of high-quality type I collagen in human skin through HSP47 induction [J]. J Am Acad Dermatol, 2008, 58(2): AB62.  
 [10] Sudhakar V, Kumar S A, Mythili Y, et al. Remedial effect of lupeol and its ester derivative on hypercholesterolemia-induced oxidative and inflammatory stresses [J]. Nutr Res, 2007, 27(12): 778.  
 [11] Geetha T, Varalakshmi P. Anti-inflammatory activity of lupeol and lupeol linoleate in rats [J]. J Ethnopharmacol, 2001, 76(1): 77.  
 [12] 贾献慧, 王晓静, 牟忠祥, 等. 中药胡颓子叶的挥发油成分分析 [J]. 中成药, 2009, 31(6): 947.  
 [13] 魏娜, 王勇, 曾念开, 等. GC-MS 法分析角花胡颓子挥发油成分 [J]. 江苏大学学报: 医学版, 2008, 18(5): 405.

[责任编辑 邹晓翠]

## 山刺玫不同药用部位中总黄酮的含量测定

王隶书<sup>1</sup>, 王海生<sup>1</sup>, 高军<sup>1</sup>, 刘永宏<sup>2\*</sup>

(1. 吉林省中医药科学院, 长春 130012; 2. 中国科学院南海海洋研究所, 广州 510301)

[摘要] 目的: 建立山刺玫总黄酮的含量测定方法并检测其不同部位总黄酮的含量。方法: 以芦丁为对照品, 采用分光光度法于 510 nm 处测定山刺玫各药用部位中总黄酮的含量。结果: 芦丁在 5 ~50 mg · L<sup>-1</sup> 呈良好的线性关系 ( $r=0.9998$ ), 平均回收率(根、茎、果实) 分别为 99.1%, 99.5%, 100.3%, RSD 分别为 1.86%, 1.94%, 1.57%。结论: 该方法简便、准确、可靠, 可作为该药材中总黄酮含量检测的方法。

[关键词] 山刺玫; 总黄酮; 芦丁

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-9903(2010)10-056-03

## Determination of Contents of Total Flavonoids from Different Medicinal Parts in *Rosa davurica*

WANG Li-shu<sup>1</sup>, WANG Hai-sheng<sup>1</sup>, GAO Jun<sup>1</sup>, LIU Yong-hong<sup>2\*</sup>

(1. Jilin Province Academy of Chinese Medicine, Changchun 130012, China; 2. South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Traditional Sciences, Guangzhou 510301, China)

[Abstract] To develop a quantitative method for the determination of total flavonoids from different medicinal parts in *Rosa davurica*. **Method:** Using rutin as a standard substance, the content of total flavonoids in *R. davurica* was determined by spectrophotometer with absorption at 510 nm. **Result:** The linear range of rutin were 5 ~50 mg · L<sup>-1</sup> ( $r=0.9998$ ). The average recoveries (root, stem, fruit of *Rosa Davurica*) were 99.1%, 99.5%, 100.3%, with RSD of 1.86%, 1.94%, 1.57%. **Conclusion:** The method is simple, accurate and reliable. It can be used as a quality control method to determine the content of total flavonoids in different medicinal parts of *R. davurica*.

[Key words] *Rosa davurica* Pall; total flavonoids; rutin

山刺玫为蔷薇科蔷薇属植物 *Rosa davurica* Pall., 广泛分布于东北三省、内蒙古、河北、山西等地, 资源丰富。药用部位为果实、根、茎, 果实性温、味酸, 《中药大辞典》谓其有健脾理气、养血调经的作用<sup>[1]</sup>, 用于治疗消化不良、气滞腹泻、胃痛、月经不调等; 根能止咳祛痰、止痢、止血, 用于治疗经血不止、

功能性子宫出血、肠炎、细菌性痢疾等<sup>[2]</sup>; 茎皮亦有报道具有保肝作用<sup>[3]</sup>。

有文献报道从山刺玫果实中提取出的多种黄酮成分<sup>[4]</sup>, 用于高血压及动脉硬化的治疗, 收到了较好的疗效。为更好地开发利用山刺玫药材, 对其不同药用部位总黄酮含量进行测定。本实验以芦丁为标准品, 采用亚硝酸钠-硝酸铝比色法测定了山刺玫不同药用部位中总黄酮的含量, 建立了稳定可靠且重现性好的测定方法, 为科学开发利用山刺玫不同药用部位提供了可靠依据。

### 1 仪器与试剂

UV-1600 型紫外-可见分光光度计(日本岛津); 722 型光栅分光光度计(上海第三分析仪器厂); KQ-3200 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);

[收稿日期] 20100122(003)

[基金项目] 国家科技支撑计划项目(2007BAI38B05)

[第一作者] 王隶书, 博士, 主任药师, 主要从事中药新药研究及植化分离, Tel: 0431-86058657, E-mail: wls6856@163.com

[通讯作者] \* 刘永宏, 博士, 研究员, 主要从事天然药物中活性成分的分离研究, Tel: 020-89023244, E-mail: yonghongliu@scsio.ac.cn