

豫西柴胡属 3 种柴胡挥发油的 GC-MS 分析

符玲^{*}, 贾陆¹ 王健², 王海波², 毕跃峰¹

(1. 郑州大学药学院, 郑州 450001; 2. 河南省食品药品检验所, 郑州 450051)

[摘要] 目的: 分析豫西产 3 种柴胡中挥发油的主要化学成分, 以从中找出鉴别特征。方法: 采用水蒸汽蒸馏法从 3 种柴胡中提取挥发油, 利用 GC-MS 联用仪对其化学成分进行分析。并且用面积归一化法计算含量。结果: 共分离 97 个化合物, 鉴定了其中 63 个组分。结论: 为柴胡药材的进一步开发研究提供了科学依据。

[关键词] 柴胡根; 挥发油; GC-MS 分析

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-9903(2010)04-0051-02

柴胡性味苦, 微寒。归肝、胆经。具有和解表里, 疏肝升阳的功效。临床上常用于感冒发热、寒热往来、胸胁胀痛、月经不调、子宫脱垂、脱肛等症。05 版《中国药典》一部收载, 正品柴胡为伞形科植物柴胡 *Bupleurum chinense* DC. 或狭叶柴胡 *Bupleurum scorzonrifolium* Willd. 的干燥根, 二者分别作为“北柴胡”和“南柴胡”入药。05 版《中国药典》一部中还特别提到了大叶柴胡 *Bupleurum longiradiatum* Turcz. 的干燥根茎有毒, 不可当柴胡用^[1]。我省豫西地区, 地处伏牛山区, 药材资源丰富, 主要有以下 3 种柴胡: 北柴胡 *Bupleurum chinense* DC.、小五台柴胡 *Bupleurum smithii* Wolff.、大叶柴胡 *Bupleurum longiradiatum* Turcz. 在市场上流通^[2], 我们首次对豫西产 3 种柴胡的挥发油进行了 GC-MS 指纹图谱分析, 希望从中找到彼此的鉴别特征, 为临床用药和制剂生产提供安全保障和依据。

1 仪器与试剂

HP-6890 型气相色谱仪, 氢焰离子化检测器; HP-6890/5973N 气-质联用系统(美国 Agilent)。正己烷、无水硫酸钠均为分析纯。

柴胡 *Bupleurum chinense* DC.、小五台柴胡 *Bupleurum smithii* Wolff.、大叶柴胡 *Bupleurum longiradiatum* Turcz. 的干燥根。(均采自河南省龙浴湾, 经郑州大学药学院中药教研室潘成学副教授鉴定, 标本现保留于郑州大学药学院标本馆)

2 方法与结果

2.1 供试品溶液的制备 取 3 种柴胡粉碎, 过 40 目筛, 各取约 200 g 精密称定, 分别置 5000 mL 圆底烧瓶中加 8 倍量水浸润 20 h, 与挥发油提取器连接, 于挥发油提取器水层上方精密加正己烷 3 mL, 回流提取 6 h, 分取正己烷层, 用无水硫酸钠脱水并滤过置 5 mL 量瓶中, 用正己烷洗涤并定容, 摇匀, 即得 3 种柴胡的供试品溶液(密封冷藏)。

2.2 色谱条件 色谱柱 HP-5 柱(0.25 mm × 30 m, 0.25 μm); 程序升温, 初始温度为 50 °C, 以 10 °C · min⁻¹ 升至 160 °C; 保持 5 min, 再以 6 °C · min⁻¹ 升至 250 °C; 流速 0.7 mL · min⁻¹; 分流比 30 : 1; 进样口温度 250 °C; 进样量 10 μL。电离方式 EI, 离子源温度 230 °C, 电子能量 70 eV; 采集方式: 全谱扫描, 扫描质量范围 0 ~ 800 AMU; 载气 He。

2.3 主要色谱峰的鉴定 按照上述实验条件取 3 种柴胡的供试品溶液分别进样 1.5 μL, 得到 3 种柴胡的总离子流图。对总离子流图中各峰经质谱扫描后, 通过 NIST Version 图谱库进行检索和与有关文献资料进行核对^[3], 确认各化合物, 按峰面积归一化法计算各化合物在挥发油中的相对含量, 经分析, 北柴胡中检出 48 个峰, 鉴定了 25 种化合物; 小五台柴胡中检出 29 个峰, 鉴定了 25 种化合物; 大叶柴胡检出 20 个峰, 鉴定了 13 种化合物, 结果见表 1~3。

3 讨论

通过对豫西产 3 种柴胡挥发油的 GC-MS 分析, 可以看出其中主要含低分子脂肪烃类化合物, 通过面积归一化法计算, 其中小五台柴胡中相对质量分数最高的 4 种成分分别依次是十一碳烷(22.16%)、-蒎烯(10.42%)、石竹烯(6.76%)、月桂烯(6.23%); 北柴胡中相对质量分数最高的 4 种成分

[收稿日期] 2009-09-15

[通讯作者] * 符玲, Tel: (0371) 67781890; E-mail: fuling1011

@ 126.com,

表 1 豫西产小五台柴胡的 GC-MS 分析

No.	保留时间/min	化合物	质量分数/%
1	3.62	1-戊醇	0.47
2	4.32	己醛	0.48
3	5.85	3-己烯-1-醇	0.62
4	6.35	4-甲基-1-己醇	0.40
5	7.63	庚醛	0.41
6	9.03	-蒎烯	10.42
7	11.93	月桂烯	6.23
8	14.15	柠檬烯	3.99
9	15.33	-罗勒烯	4.83
10	19.01	十一碳烷	22.16
11	23.81	奥	3.10
12	32.08	十三碳烷	4.32
13	34.98	异丁子香酚	0.18
14	36.45	可巴烯	6.21
15	37.21	-葑烯	0.40
16	37.34	榄香烯	0.18
17	39.11	石竹烯	6.76
18	39.67	-古芸烯	1.82
19	42.84	吉玛烯 D	1.88
20	43.87	-法呢烯	0.27
21	44.67	十六烷	1.33
22	45.22	杜松烯	2.77
23	48.64	石竹烯氧化物	1.42
24	50.20	-没药烯环氧化物	0.11
25	52.90	葑烯醇	0.16

表 2 豫西产小五台柴胡的 GC-MS 分析

No.	保留时间/min	化合物	质量分数/%
1	4.40	己醛	1.58
2	6.18	3-己烯-1-醇	0.20
3	6.65	(E)-2-己烯-1-醇	3.43
4	8.60	Heptanal	0.79
5	10.68	-蒎烯	3.19
6	19.79	3-环己烯, 1-甲基	0.66
7	25.61	-水芹烯	0.77
8	32.86	Phenol, m-tert-butyl-	0.24
9	33.67	紫苏烯	0.28
10	32.16	-里哪醇	0.26
11	71.67	可巴烯	0.79
12	76.91	石竹烯	13.19
13	78.78	顺-6-烯基-4-十三炔	1.06
14	81.27	-葑烯	5.41
15	87.61	-法呢烯	11.35
16	89.00	反- -香柠檬烯	2.44
17	95.65	匙叶桉油烯醇	0.79
18	95.98	石竹烯氧化物	6.86
19	106.69	十六烷	1.12
20	108.53	-没药醇	1.81
21	109.79	-愈创木烯	0.26
22	113.87	2-Methyl-4-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-enyl)-2-en-1-ol	3.89
23	120.13	3,7,11,15-Tetramethyl-2-hexadecen-1-ol	1.04
24	127.51	十六碳酸	3.43
25	134.50	绿叶醇	3.27

表 3 豫西产大叶柴胡的 GC-MS 分析

No.	保留时间/min	化合物	质量分数/%
1	4.32	己醛	1.92
2	5.87	3-己烯-1-醇	4.73
3	6.35	1-己醇	1.89
4	7.63	庚醛	1.75
5	9.01	-蒎烯	46.79
6	14.14	柠檬烯	2.81
7	18.20	6-蒎烯	0.47
8	27.12	-香茅醇	4.21
9	32.01	正十三烷	0.23
10	37.95	-榄香烯	2.31
11	43.43	-石竹烯	2.11
12	48.26	-法呢烯	4.70
13	49.74	十五烷	6.79

分别是石竹烯(13.19%)、-法呢烯(11.35%)、石竹烯氧化物(6.86%)、-葑烯(5.41%);大叶柴胡中含量最高的4种成分分别是-蒎烯(46.79%)、十五烷(14.50%)、3-己烯-1-醇(4.73%)、-法呢烯(4.70%)。

3种柴胡中共同具有的成分有己醛、3-己烯-1-醇、-蒎烯、-法呢烯;此外小五台柴胡和北柴胡都含有可巴烯、十六烷、石竹烯氧化物;大叶柴胡和北柴胡都含有庚醛、柠檬烯、十三烷、榄香烯。

大叶柴胡作为柴胡的伪品,其总离子图和检出化合物都表明其挥发油中所含成分非常少,而-蒎烯和十五烷的含量非常高,这些可作为大叶柴胡的鉴别特征之一。

伞形科柴胡属植物有很多,地方用药品种也不少,此研究为柴胡药材的使用和鉴别提供了依据和参考,有关不同种柴胡的鉴别和使用有待于进一步的深入研究。

[参考文献]

[1] 国家药典委员. 中华人民共和国药典[S]. 一部. 北京: 化学工业出版社, 2005:198.
 [2] 丁宝章, 王遂义. 河南省植物志. [M]. 第三册. 郑州: 河南科学技术出版社, 1997:146.
 [3] 肖蓉, 张志斐, 韩学静, 等. 不同产地柴胡药材 GC-MS 指纹图谱研究[J]. 中草药, 2006, 37(8):1248.