

顶空固相微萃取-气质联用法分析露珠珍珠菜挥发性成分

石磊¹, 姬志强¹, 康文艺^{2*}

(1. 解放军第 155 中心医院药械科, 河南 开封 475003; 2. 河南大学中药研究所, 河南 开封 475004)

[摘要] 目的: 研究露珠珍珠菜的挥发性成分。方法: 采用顶空固相微萃取和气质联用技术(HS-SPME-GC-MS), 首次分析了露珠珍珠菜的挥发性成分。结果: 共鉴定出 17 个化合物, 占露珠珍珠菜挥发性成分的 98.75%。结论: 露珠珍珠菜挥发性成分主要为棕榈酸(48.00%)、6, 10, 14-三甲基-2-十五烷酮(12.93%)和(Z, Z)-9, 12-十八碳二烯酸(7.42%)。

[关键词] 露珠珍珠菜; 挥发性成分; 固相微萃取; 气相色谱-质谱

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-9903(2010)07-0077-03

Analysis of Volatile Constituents in *Lysimachia Circaeoides* by Head-space Solid Micro-extraction, Coupled with GC-MS

SHI Lei¹, JI Zhi-qiang¹, KANG Wen-yi^{2*}

(1. Pharmacy department of The 155th Central Hospital of PLA, Kaifeng 475003, China;

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

[Abstract] **Objective:** To investigate the volatile constituents from *Lysimachia circaeoides* Hemsl. **Method:** The volatile constituents of *L. circaeoides* were analyzed by head-space solid micro-extraction, coupled with GC-MS for the first time. **Result:** 17 compounds were identified, 98.75% of the total essential constituents. **Conclusion:** The main volatile constituent of *L. circaeoides* were *n*-hexadecanoic acid (48.00%), 6, 10, 14-trimethyl-2-pentadecanone (12.93%) and (Z, Z)-9, 12-octadecadienoic acid(7.42%).

[Key words] *Lysimachia circaeoides* Hemsl.; volatile constituents; SPME; GC-MS

露珠珍珠菜为报春花科珍珠菜属植物露珠珍珠菜 *Lysimachia circaeoides* Hemsl. 的带根全草, 多年生草本。又叫水红袍、对叶红线草、见缝合、黄金楼、大散血、苋菜三七、沙红七、退血草。分布于陕西、江西、湖北、湖南、四川、贵州、云南等地。味辛、苦, 性寒。有清热解毒, 散瘀止血之功效。主治咽喉肿痛、咯血、痈肿疮疖、跌打损伤、骨折、外伤出血、烫火伤、疮疖、乳痛、咽喉痛、蛇咬伤等^[1]。珍珠菜属植物主要含有黄酮类、三萜皂苷类、酸性成分等, 具有清热

利湿、活血化瘀、解毒消痈、抗菌消炎等药理作用^[2]。

珍珠菜属其他植物的挥发性成分已有文献报道^[3], 但国内外未见对露珠珍珠菜挥发性成分的研究。本文采用 HS-SPME-GC-MS 技术结合保留指数法首次鉴定了露珠珍珠菜挥发性成分, 为进一步开发露珠珍珠菜植物资源提供理论依据。

1 材料

1.1 药材 露珠珍珠菜于 2007 年 7 月采集于贵州都匀地区, 由河南大学中药研究所生药教研室李昌勤副教授鉴定为报春花科珍珠菜属露珠珍珠菜 *L. circaeoides* Hemsl.。

1.2 仪器 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), C₆-C₂₆ 正构烷烃 (Alfa Aesar)。

[收稿日期] 20100319(003)

[第一作者] 石磊, 硕士, 主任药师, 长期从事医院药学工作, Tel: (0378) 3958759, E-mail: 155sl@163.com

[通讯作者] * 康文艺, 博士, 副教授, 长期从事天然药物化学与新药研发工作, Tel: (0378) 3880680, E-mail: kangwenyi@hotmail.com

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, 老化温度为 250 , 载气体积流量为 1.0 mL · min⁻¹。取阴干珍珠菜全草 0.7 g, 置于 5 mL 的样品瓶中, 盖上盖子, 插入 65 μm PDMS 萃取纤维头, 于 80 下顶空取样 30 min 后, 立即取出, 在气相色谱仪进样口(250), 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 × 250 μm × 30.0 m); 载气为高纯氦气(99.999%), 流速为 1.0 mL · min⁻¹; 进样口温度为 250 ; 色谱柱初始温度 50 (保持 1.0 min), 以 3 · min⁻¹ 升温至 120 (保持 2 min), 最后以 4 · min⁻¹ 升温至 210 (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 ; 四极杆温度 150 ; 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 ~ 440, 谱图检索采

用 RTLPEST 3. L 和 NIST 05. L 进行检索。

4 保留指数测定

保留指数 (KI) 是化学物质在相应类型分离柱中对应正构烷烃的一种比较稳定的性质, 可大大提高鉴定结果的准确性。在芳香精油复杂组分鉴定中, 该方法在国际上得到普遍认可并大量使用^[4]。首先测定各正构烷烃的保留时间, 然后再完全相同的条件下, 将挥发性成分样品进行分析, 按照文献 [5-8] 方法计算公式算出各组分的保留指数。

5 结果

本实验按上述实验条件, 首次从露珠珍珠菜的挥发性成分中鉴定了 17 种化合物, 结果见表 1。露珠珍珠菜的挥发性成分中相对百分含量 3% 以上的有十二烷酸、十四烷酸、6, 10, 14 -三甲基-2 -十五烷酮、棕榈酸甲酯、棕榈酸、顺-7-癸烯基-1-乙酸和 (Z, Z) -9, 12 -十八碳二烯酸。其中以棕榈酸的峰面积占总峰面积的 48.00%, 其次是 6, 10, 14 -三甲基-2 -十五烷酮 (12.93%) 和 (Z, Z) -9, 12 -十八碳二烯酸 (7.42%)。

表 1 露珠珍珠菜的挥发性成分

No.	成分	KI	相对含量 /%
1	furfural 糠醛	832.83	1.20
2	2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one 2,3 -二氢-3,5 -二羟基-6 -甲基-4H -吡 -4 -酮	1143.16	1.44
3	1-methoxy-4-(1-propenyl)-benzene 1-甲氧基-4-(1 -丙烯基) 苯	1281.06	1.59
4	dodecanoic acid 十二烷酸	1574.25	3.71
5	4-(3-hydroxy-1-butenyl)-3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-one 4 - (3 -羟基-1 -丁烯基) -3,5,5 三甲基-2 -环己烯-1-酮	1630.55	0.95
6	tridecanoic acid 十三烷酸	1667.85	1.60
7	tetradecanoic acid 十四烷酸	1769.42	3.10
8	6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone 6,10,14 -三甲基-2-十五烷酮	1834.88	12.93
9	phthalic acid isobutyl octyl ester 邻苯二甲酸异辛酯	1846.62	1.41
10	octadecane 十八烷	1891.82	1.00
11	hexadecanoic acid methyl ester 棕榈酸甲酯	1916.67	3.81
12	1,2-benzenedicarboxylic acid butyl 2-methylpropyl ester 邻苯二甲酸丁基二甲基酯	1938.26	2.71
13	n-hexadecanoic acid 棕榈酸或正十六酸	1977.28	48.00
14	eicosane 二十烷	1990.15	1.44
15	(Z,Z)-9,12-octadecadienoic acidmethyl ester (Z,Z) -9,12 -十八碳二烯酸甲酯	2078.70	1.13
16	cis-7-dodecen-1-yl acetate 顺-7-癸烯基-1-乙酸	2129.54	5.31
17	(Z,Z)-9,12-octadecadienoic acid (Z,Z) -9,12 -十八碳二烯酸	2135.25	7.42
总计 (%)			98.75

6 讨论

从露珠珍珠菜中鉴定出 17 种挥发性成分, 其中棕榈酸为主要成分, 相对含量为 48.00%。棕榈酸

是人体最重要的产能脂肪酸, 它在甘油三酯上的位置分布对脂肪酸的消化和吸收有很大的影响^[9]。有研究发现饱和脂肪酸棕榈酸能够抑制 MIN6 细胞的

生长和复制, 显示出其对 细胞的细胞毒性作用^[10]。

以棕榈酸和 *L*-抗坏血酸为原料可以合成 *L*-抗坏血酸棕榈酸酯 (AP)。AP 简称维生素 C 棕榈酸酯, 是一种高效、安全无毒的脂溶性抗氧化剂。它是世界卫生组织食品添加剂委员会认可的营养型抗氧化剂^[11], 并为美国药典收载^[12]。

7 结论

本实验对露珠珍珠菜的挥发性成分进行分析, 共鉴定出 17 个组分, 相对含量占总挥发性成分的 98.75%, 其中含量最高的为棕榈酸 (48.00%)。棕榈酸对细胞的作用和维生素 C 棕榈酸酯抗氧化活性提示了露珠珍珠菜的挥发性成分的潜在药用价值。

[参考文献]

[1] 国家中医药管理局中华本草编委会. 中华本草 [M]. 16 卷. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 5358.
[2] 常海涛, 孔维梁, 屠鹏飞. 珍珠菜属植物化学成分及药理作用研究进展 [J]. 中国中药杂志, 2004, 29 (4): 295.
[3] 田景奎, 邹忠梅, 徐丽珍, 等. 珍珠菜属植物化学成分研究进展 [J]. 国外医学中医中药分册, 2002, 24 (2): 80.

[4] 钟瑞敏, 曾庆孝, 张振明, 等. 气质联用结合保留指数对比在 5 种木兰科芳香精油成分鉴定中的应用 [J]. 分析测试学报, 2006, 25 (5): 16.
[5] 石磊, 王金梅, 康文艺. HS-SPME-GC-MS 分析 2 种木兰属植物的挥发性成分 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(12): 1429.
[6] 吴彩霞, 王金梅, 康文艺. 金银花在阴干、55 烘干时挥发油成分 HS-SPME-GC-MS 分析 [J]. 中成药, 2009, 31(8): 1246.
[7] 康文艺, 王金梅, 姬志强, 等. 迎春挥发性成分 HS-SPME-GC-MS 分析 [J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(1): 84, 121.
[8] 姜平川, 李嘉, 梁江昌. 广西产艾叶挥发油从成分 GC-MS 分析 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2009, 15 (12): 25.
[9] Small D M. The effects of glyceride structure on absorption and metabolism [J]. Annu Rev Nutr, 1991, 11: 413.
[10] 崔巍, 黄葶, 刘均利. 棕榈酸抑制胰岛 MIN6 细胞生长的分子机制 [J]. 细胞与分子免疫学杂志, 2009, 25(3): 219.
[11] 王红勇, 陶桂全. 抗坏血酸棕榈酸酯的抗氧化效果观察 [J]. 中国畜产与食品, 1997, 4(5): 200.
[12] 陆豫, 甘利军, 陈葆仁. *L*-抗坏血酸棕榈酸酯的合成 [J]. 精细化工, 1996, 13(3): 17.

[责任编辑 邹晓翠]