

鸡骨草挥发性成分的GC-MS分析^Δ

王巧荣^{1*},高玉琼²,刘建华^{2#},霍 昕²,徐淑楠¹(1.贵州大学,贵阳 550025;2.贵州省生物技术研究开发基地,贵阳 550002)

中图分类号 R284.1;R917 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2013)39-3700-03
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2013.39.17

摘要 目的:分析鸡骨草的挥发性成分,为其开发利用提供实验依据。方法:利用水蒸气蒸馏法提取鸡骨草挥发油,采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术对挥发油进行分析:色谱柱为HP-5MS 5% 苯基甲基硅氧烷弹性石英毛细管柱(30 m×250 μm×0.25 μm),气化室温度为250℃,载气为高纯氦气(99.999%),载气流速为2.0 ml/min,分流比为40:1,程序升温,离子源为电轰击电离(EI)源,电子能量为70 eV,离子源温度为230℃,四极杆温度为150℃,接口温度为280℃,质量扫描范围为10~550 amu;并采用峰面积归一化法计算各化合物的质量分数。结果:共分离出91个化学成分,鉴别出其中77个,占挥发油总量的90.98%,主要成分为β-蒎烯(18.166%)、α-古芸烯(9.507%)、白菖油萜(8.026%)、δ-榄香烯(5.694%)、α-蒎烯(5.306%)、δ-石竹烯(3.736%)、环氧化异香烯(2.815%)、[3.1.1]-3-庚醇(2.281%)、表姜烯酮(2.217%)等。结论:该试验为首次采用GC-MS联用技术对鸡骨草的挥发性成分进行研究,可为鸡骨草的综合利用提供科学依据。

关键词 鸡骨草;水蒸气蒸馏法;气相色谱-质谱联用技术;挥发油;成分分析

GC-MS Analysis of Volatile Constituents of *Abrus cantoniensis*

WANG Qiao-rong¹, GAO Yu-qiong², LIU Jian-hua², HUO Xin², XU Shu-nan¹(1. Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Guizhou Institute of Biotechnology Research and Development, Guiyang 550002, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To provide the foundation for reasonable utilization by analyzing the volatile constituents of *Abrus cantoniensis*. METHODS: The volatile oil was extracted from *A. cantoniensis* by steam distillation. The chemical constituents were analyzed by GC-MS: HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane elastic quartz capillary column (30 m×250 μm×0.25 μm), vaporizer temperature of 250 °C, carrier gas of high purity helium (99.999%), the flow rate of 2.0 ml/min, split ratio of 40:1, temperature programming, EI source, electron energy of 70 eV, ion source temperature of 230 °C, quadrupole temperature of 150 °C, interface temperature of 280 °C, mass scan range of 10-550 amu. Mass fraction of each compound was calculated by peak area normalization method. RESULTS: 91 chemical components were isolated and 77 of them were identified, which accounted for 90.98% of all the volatile oil. The major components were β-pinene (18.166%), α-terpineol (11.230%), α-gurjunene (9.507%), calarene (8.026%), δ-elemene (5.694%), α-pinene (5.306%), δ-carphyphyllene (3.736%), isoaromadendrene epoxide (2.815%), [3.1.1]-3-heptanol (2.281%) and epizonarene (2.217%), et al. CONCLUSIONS: The volatile oils of *A. cantoniensis* is studied by GC-MS for the first time, which can provide scientific evidence for the comprehensive utilization of *A. cantoniensis*.

KEY WORDS *Abrus cantoniensis*; Steam distillation; GC-MS; Volatile oil; Component analysis

鸡骨草为豆科植物广州相思子 *Abrus cantoniensis* Hance 的干燥全株^[1],是一种常用中药材,具有利湿退黄、清热解毒、疏肝止痛之功效,常用于治疗湿热黄疸、胃脘胀痛、乳痈肿痛^[2]。另外,程瑛琨等^[3]发现鸡骨草75%乙醇提取物对铜绿假单胞菌有良好的抑制效果。鸡骨草全草主要含相思子碱、甾醇、皂苷、黄酮、大黄酚、大黄素甲醚、氨基酸等化合物^[4]。其中,皂苷、黄酮、生物碱类物质是其主要有效活性成分^[5]。目前,对鸡骨草的研究主要集中在其化学成分方面,但关于其挥发性成分的研究尚未见报道。因此,笔者采用水蒸气蒸馏法提取鸡骨草的挥发油,并采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术对其挥发油进行

了分析。

1 材料

1.1 仪器

HP6890/HP5973 型GC-MS联用仪(美国惠普公司)。

1.2 药材

鸡骨草购于2010年,产自广东,经贵阳中医学院陈德媛研究员鉴定为豆科植物广州相思子 *A. cantoniensis* Hance 的干燥全草。

1.3 试剂

所用试剂均为分析纯。

2 方法

2.1 样品提取

取鸡骨草药材粗粉100 g,加入1 000 ml水、2 ml正己烷,充分摇匀,采用2010年版《中国药典》(一部)挥发油提取装置^[1]进行提取,收集上层油状物,共计1.9 ml,呈淡黄色,用无水硫酸钠干燥,作为供试品溶液。

^Δ 基金项目:贵州省科技计划课题(No.黔科合院所创能[2009]4010)

* 硕士研究生。研究方向:天然药物与生化药学。电话:0851-5713626。E-mail: qiaorong20121219@163.com

通信作者:研究员,硕士研究生导师。研究方向:中药新药。电话:0851-5792246。E-mail: liujianhua58@yahoo.com.cn

2.2 GC 条件

色谱柱:HP-5MS 5% 苯基甲基硅氧烷弹性石英毛细管柱 (30 m×250 μm×0.25 μm);程序升温:初始温度为 50 ℃,保持 2 min,然后以 4 ℃/min 升温至 230 ℃,保持 20 min;气化室温度:250 ℃;载气:高纯氦气(99.999%);载气流量:2.0 ml/min;柱前压:15.08 psi;分流进样,分流比:40:1;进样量:1 μl。

2.3 MS 条件

离子源:电轰击电离(EI)源;离子源温度:230 ℃;四极杆温度:150 ℃;接口温度:280 ℃;电子能量:70 eV;发射电流:34.6 μA;倍增器电压:1 936 V;质量扫描范围:10~550 amu。

3 结果

本试验应用GC-MS 联用技术对鸡骨草挥发性成分进行分析,共分离出 91 个峰,然后将得到的峰用 MSD 化学工作站检索 Nist98 标准 MS 图库和 WILEY275 MS 图库,同时结合有关文献解析,以确认鸡骨草挥发油的化学成分。结果,共鉴别出 77 个峰,占挥发油总量的 90.98%。鸡骨草挥发性成分的 GC-MS 总离子流图见图 1;采用峰面积归一化法计算各挥发性成分的质量分数,结果见表 1。

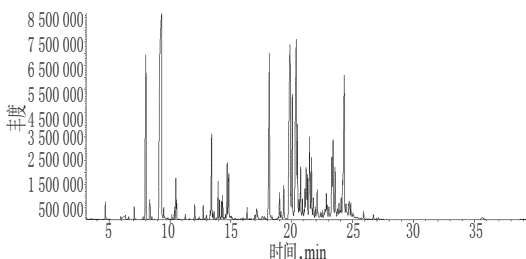


图 1 鸡骨草挥发性成分的 GC-MS 总离子流图

Fig 1 TIC of volatile oil from *A. cantoniensis*

表 1 鸡骨草的挥发性成分及其质量分数

Tab 1 Volatile constituents and mass fraction of *A. cantoniensis*

序号	保留时间, min	化合物	分子式	分子量	质量分数, %
1	4.689	己醛 Hxanal	C ₆ H ₁₂ O	100	0.271
2	6.367	异戊烯 Iso-Cvaleric acid	C ₈ H ₁₆ O ₂	102	0.335
3	6.602	4-萘烯 4-Carene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.087
4	7.064	壬烷 Nonane	C ₉ H ₂₀	128	0.228
5	7.799	侧柏烯 Thujene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.071
6	8.025	α-蒎烯 α-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	5.306
7	8.327	α-葑烯 α-Fenchene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.399
8	8.374	莰烯 Camphene	C ₁₀ H ₁₄	134	0.278
9	9.316	β-蒎烯 β-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	18.166
10	9.486	月桂烯 Myrcene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.354
11	10.165	α-萜品烯 α-Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.088
12	10.372	对-伞花烃 Para cymene	C ₁₀ H ₁₄	134	0.212
13	10.494	双戊烯 Limonene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.756
14	10.542	桉叶油醇 Eucalyptol	C ₁₀ H ₁₆ O	154	0.299
15	11.258	γ-萜品烯 γ-Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.093
16	12.031	异松油烯 Terpinolene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.319
17	12.398	壬醛 Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	142	0.052
18	12.737	葑烯 Fenchol	C ₁₀ H ₁₆ O	154	0.288
19	13.001	龙脑烯醛 3-Cyclopentene-1-acetaldehyde	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.112
20	13.303	二环[3.1.1]庚烷-2-酮 Bicyclo[3.1.1]heptan-2-one	C ₈ H ₁₄ O	138	0.198
21	13.425	[3.1.1]-3-庚醇 Bicyclo[3.1.1]heptan-3-ol	C ₁₀ H ₁₆ O	152	2.281
22	13.520	马鞭烯醇 Bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-ol	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.150
23	13.953	松香芹酮 Pinocarvone	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.758

续表 1

Continued tab 1

序号	保留时间, min	化合物	分子式	分子量	质量分数, %
24	14.076	合成右旋龙脑 Borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.404
25	14.245	二环[3.1.1]庚烷-3-酮 Bicyclo[3.1.1]heptan-3-one	C ₈ H ₁₄ O	132	0.324
26	14.330	4-萜烯醇 Terpinene-4-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.489
27	14.453	β-环氧蒎烯 β-Pinene oxide	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.052
28	14.698	α-松油醇 α-Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1.230
29	14.811	桃金娘烯醛 Benihinal	C ₁₀ H ₁₆ O	150	0.905
30	14.839	桃金娘烯醇 Myrtenol	C ₁₀ H ₁₈ O	152	0.733
31	15.046	(-)-莰烯 (-)-Camphene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.093
32	15.112	3,5-二甲苯-4-亚乙基-环己-2-烯-1-酮 3,5-Dimethyl-4-ethylidene-cyclohex-2-ene-1-one	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.032
33	16.017	2-戊酰呋喃 2-Pentanyloxy furan	C ₈ H ₁₂ O ₂	152	0.030
34	16.978	黄樟素 Safrole	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	162	0.110
35	17.101	百里香酚 Thymol	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.221
36	18.166	δ-榄香烯 δ-Elementene	C ₁₅ H ₂₄	204	5.694
37	18.383	α-葑烯 α-Cubebene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.091
38	18.892	α-衣兰烯 α-Ylangene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.068
39	19.005	α-蒎烯 α-Copaene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.609
40	19.344	δ-榄香烯 δ-Elementene	C ₁₅ H ₂₄	204	1.004
41	19.872	α-古芸烯 α-Gurjunene	C ₁₅ H ₂₄	204	9.507
42	20.051	δ-石竹烯 δ-Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	3.736
43	20.371	白菖油萜 Calarene	C ₁₅ H ₂₄	204	8.026
44	20.409	香橙烯 Aromadendrene	C ₁₅ H ₂₂	202	0.696
45	20.475	表姜烯酮 Naphthalene	C ₁₀ H ₈	128	2.217
46	20.597	(+)-香橙烯 (+)-Aromadendrene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.480
47	20.692	(+)-异喇叭烯 (-)-Isodene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.512
48	20.729	α-石竹烯 α-Humulene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.980
49	20.880	别香橙烯 Alloaromadendrene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.521
50	21.021	去氢白菖烯 Calamenene	C ₁₅ H ₂₂	202	0.202
51	21.087	γ-古芸烯 γ-Gurjunene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.691
52	21.182	α-榄香烯 α-Elementene	C ₁₅ H ₂₄	204	1.367
53	21.295	右旋大根香叶烯 Germacerene-D	C ₁₅ H ₂₄	204	0.973
54	21.417	1H-环丙[e]甘菊蓝 1H-Cycloprop[e]azulene	C ₁₅ H ₁₄	204	0.767
55	21.483	β-马榄烯 β-Maaliene	C ₁₅ H ₂₄	204	2.062
56	21.625	牛儿烯 Bicyclogermacrene	C ₁₅ H ₂₄	204	2.043
57	21.775	α-古芸烯 α-Gurjunene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.730
58	21.936	γ-杜松烯 γ-Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.317
59	22.030	新异长叶烯 Neoisolongifolene	C ₁₅ H ₂₂	202	0.122
60	22.086	d-杜松烯 d-Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.640
61	22.152	(-)-异喇叭烯 (-)-Isodene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.178
62	22.379	β-愈创木烯 β-Guaiene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.279
63	22.511	α-二氢菖蒲烯 α-Calacorene	C ₁₅ H ₂₀	200	0.257
64	22.727	1,7,7-三甲基双环[2.2.1]庚-5-烯-2-醇 1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-ol	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.216
65	22.916	塞林-4,7(11)-二烯 Selin-4,7(11)-diene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.398
66	23.293	斯巴醇 Spathuleno	C ₁₅ H ₂₀ O	220	1.881
67	23.396	环氧化异香树烯 Isoaromadendrene epoxide	C ₁₅ H ₂₂ O	220	2.815
68	23.566	雅榄蓝烯 Eremophilene	C ₁₅ H ₂₄	204	1.521
69	23.764	β-愈创木烯 β-Guaiene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.414
70	24.056	6-芹子烯-4醇 Selina-6-en-4-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.541
71	24.179	水菖蒲烯 Calarene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.880
72	24.433	(-)-斯巴醇 (-)-Spathulenol	C ₁₅ H ₂₀ O	220	0.440
73	24.480	σ-蒎醇 σ-Muurolool	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.346
74	24.678	1,2,4-三乙苯 1,2,4-Triethyl-benzene	C ₁₅ H ₁₈	162	0.345
75	24.725	杜松醇 α-Cadinol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.600
76	26.949	愈创蓝油烃 Azulol	C ₁₅ H ₁₈	198	0.042
77	27.110	(4R,4aS,6S)-6-异丙烯基-4,4a-二甲苯-3,4,4a,5,6,7-六氢萘(2H)-酮 (4R,4aS,6S)-6-Isopropenyl-4,4a-dimethyl-3,4,4a,5,6,7-hexahydronaphthalen-1(2H)-one	C ₁₅ H ₂₂ O	218	0.047

HPLC法同时测定女贞子中木犀草素和芹菜素的含量

范永春^{1*},徐小燕²,杨元勋²(1.江苏省中医药研究院,南京 210028;2.南京大学医学院附属鼓楼医院,南京 210008)

中图分类号 R284.1;R927.2 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2013)39-3702-03
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2013.39.18

摘要 目的:建立同时测定女贞子中木犀草素和芹菜素含量的方法。方法:采用高效液相色谱法。色谱柱为 ZORBAX SB-C₁₈(150 mm×4.6 mm, 5 μm),流动相为甲醇溶液-0.1%甲酸溶液(55:45, V/V),流速为 1.0 ml/min,柱温为 30 ℃,检测波长为 345 nm。结果:木犀草素和芹菜素的进样量分别在 0.040 8~0.652 8、0.049 2~0.787 2 μg 范围内与各自峰面积积分值呈良好的线性关系(r 分别为 0.999 9、0.999 8);精密度、重复性、稳定性试验的 RSD<2%;平均加样回收率分别为 100.6%和 100.1%,RSD 分别为 1.04%和 1.10%($n=6$)。结论:该方法准确、可靠、灵敏度高、重复性好,可作为评价女贞子质量的依据之一。

关键词 高效液相色谱法;女贞子;木犀草素;芹菜素;含量测定

Content Determination of Luteolin and Apigenin in *Ligustrum lucidum* by HPLC

FAN Yong-chun¹, XU Xiao-yan², YANG Yuan-xun²(1.Jiangsu Provincial Institute of Traditional Chinese Medicine, Nanjing 210028, China; 2.The Affiliated Drum Tower Hospital of Medical College, Nanjing University, Nanjing 210008, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To establish the method for the content determination of luteolin and apigenin in *Ligustrum lucidum*. METHODS: HPLC method was adopted. ZORBAX SB-C₁₈(150 mm×4.6 mm, 5 μm) column was used with methanol-0.1% formic acid (55:45, V/V) as mobile phase at the flow rate of 1.0 ml/min. The column temperature was set at 30 ℃ and detection wavelength was 345 nm. RESULTS: The linear range of luteolin and apigenin were 0.040 8-0.652 8 μg($r=0.999 9$) and 0.049 2-0.787 2 μg($r=0.999 8$), respectively. RSDs of precision, reproducibility and stability tests were all lower than 2%. The average recoveries were 100.6% (RSD=1.04%, $n=6$) and 100.1% (RSD=1.10%, $n=6$). CONCLUSIONS: The method is accurate, reliable, sensitive and reproducible, and it is suitable for the quality evaluation of *L. lucidum*.

KEY WORDS HPLC; *Ligustrum lucidum*; Luteolin; Apigenin; Content determination

4 讨论

本试验对鸡骨草的挥发性成分进行了研究,共分离出 91 个化学成分,鉴别出其中 77 个,其质量分数占挥发油总量的 90.98%。其中,质量分数>2%的成分有β-蒎烯(18.166%)、α-古芸烯(9.507%)、白菖油烯(8.026%)、δ-榄香烯(5.694%)、α-蒎烯(5.306%)、δ-石竹烯(3.736%)、环氧化异香树烯(2.815%)、[3.1.1]-3-庚醇(2.281%)、表姜烯酮(2.217%)、β-马榄烯(2.062%)、牛儿烯(2.043%)。

质量分数最大的β-蒎烯具有抑菌、抗感染、抗氧化等作用。肖会敏等^[6]研究表明,β-蒎烯对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、乙型链球菌、肺炎球菌、流感嗜血杆菌等具有显著的抑制活性,并且其抑菌活性随β-蒎烯质量浓度增加而加强。α-古芸烯在人参、三七等多种药材的挥发油中均可测出,但鲜见对其活性的研究报道。白菖油烯是药香型董酒中重要的倍半萜烯类化合物。王茜莎等^[7]通过对δ-榄香烯体内、外抗肿瘤活性的研究表明,其具有一定的抗肿瘤作用。α-蒎烯是一种重要的单萜烯,具有镇咳、祛痰、抗真菌作用^[8],且经氧化后的产物在香料、医药和食品添加剂等领域都是重要的中间体^[9]。石竹烯及其氧化物具有平喘和抗菌作用。

综上,通过对鸡骨草挥发性成分的分析鉴定,可为鸡骨草的综合利用提供科学依据。

参考文献

- [1] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:一部[S]. 2010年版.北京:中国医药科技出版社,2010:180.
- [2] 黄勇斌,孙毅东,李耿,等.鸡骨草药材指纹图谱研究[J]. 今日药学,2011,21(5):280.
- [3] 程瑛琨,陈勇,王璐,等.鸡骨草醇提物抗菌活性研究[J]. 现代中药研究与实践,2006,20(2):39.
- [4] 马柏林,邓师勇,张北生,等.鸡骨草化学成分的研究[J]. 西北林学院学报,2008,23(5):152.
- [5] 单纯,江振洲,王涛,等.中药鸡骨草的化学成分及其研究近况[J]. 药学进展,2011,35(6):264.
- [6] 肖会敏,何悦,王四旺,等.连翘挥发油体外抑菌试验研究[J]. 内蒙古中医药,2011(15):99.
- [7] 王茜莎,杨威,李明,等.δ-榄香烯体外抗肿瘤活性研究[J]. 中华医药杂志,2006,6(8):841.
- [8] 梁可,姬巍,闫小玉,等.GC法同时测定桂枝挥发油中α-蒎烯、β-蒎烯和柠檬烯的含量[J]. 中国药房,2012,23(39):3694.
- [9] 郑敏,何必飞,徐琼,等.α-蒎烯氧化中的催化作用研究进展[J]. 林产化学与工业,2012,32(3):126.

(收稿日期:2013-01-08 修回日期:2013-03-26)

* 副主任中药师。研究方向:医院制剂的开发和检验、临床药学。电话:025-85368884。E-mail:feeyc@163.com