

蒺藜挥发性成分的GC-MS分析^Δ

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

中图分类号 R284.1;R284.2 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2014)11-1025-03

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2014.11.23

摘要 目的:为蒺藜的开发利用提供试验依据。方法:利用水蒸气蒸馏法提取蒺藜的挥发性成分,采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术对挥发性成分进行分析,用峰面积归一化法测定各化学成分的质量分数。结果:共分离出64个化学成分,鉴别出其中54个,占挥发油总量的96.920%。主要成分有(*E,E*)-2,4-癸二烯醛(9.156%)、香芹烯(7.951%)、反式-茴香烯(7.625%)、肉桂酸乙酯(6.687%)、己醛(5.846%)、 α -松油醇(4.457%)、科绕魏素(4.050%)、2-戊烷基-呋喃(3.529%)、(*E*)-2-庚烯醛(3.507%)、芳樟醇(3.312%)、2,4-癸二烯醛(3.058%)。结论:该试验可为蒺藜的综合利用提供科学依据。

关键词 蒺藜;气相色谱-质谱联用技术;挥发性成分

GC-MS Analysis of Volatile Oil from the Fruits of *Tribulus terrestris*

HUO Xin¹, LIU Jian-hua¹, GAO Yu-qiong¹, WANG Qiao-rong², XU Shu-nan²(1.Guizhou Base of Biotechnology Research and Development, Guiyang 550002, China; 2.College of Pharmacy, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To provide reference for the development and utilization of *Tribulus terrestris*. METHODS: The volatile oil was extracted from the fruit of *Tribulus terrestris* by steam distillation. GC-MS was used to analyze the volatile oil from the fruit of *T. terrestris*. The mass fractions of chemical constituents were determined by peak area normalization method. RESULTS: 64 chemical compounds were separated and 54 of them were identified, which accounted for 96.920% of all the volatile oil. The major components were (*E,E*)-2,4-decadienal (9.156%), limonene (7.951%), trans-anethole (7.625%), ethyl cinnamate (6.687%), hexanal (5.846%), α -terpineol (4.457%), 2-pentyl-furan (3.529%), (*E*)-2-heptenal (3.507%), linalool (3.312%) and 2,4-decadienal (3.058%). CONCLUSIONS: The study provides scientific evidence for the utilization of *T. terrestris*.

KEYWORDS *Tribulus terrestris*; GC-MS; Volatile oil

蒺藜为蒺藜科植物蒺藜 *Tribulus terrestris* L.的干燥成熟果实,是一种传统中药,收载于2010年版《中国药典》(一部),性微温,味辛、苦,有小毒,归肝经,具有平肝解郁、活血祛风、明目、止痒之功效^[1]。另据研究报道,蒺藜还具有散风明目、下行气血、补肾益精之作用^[2]。蒺藜中的主要活性成分为甾体皂苷类化合物,吴克磊等^[3]从蒺藜全草中首次分离出 uttroside B 和 polianthoside D 两种甾体皂苷。张小丽等^[4]进行的蒺藜总皂苷对犬心肌缺血、血流动力学和对小鼠微循环的实验结果表明,蒺藜总皂苷的活血化瘀作用是其治疗心脑血管疾病的的机制之一。但是,对蒺藜的挥发性成分目前还鲜有报道。鉴于此,本试验首次利用水蒸气蒸馏法提取蒺藜的挥发油,并采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术对其进行成分分析,按峰面积归一化法计算各组成成分的质量分数^[5-6]。

1 材料

1.1 仪器

HP6890/HP5973型GC-MS联用仪(美国惠普公司)。

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

* 副主任药师。研究方向:药品研发及质量控制。电话:0851-5713626。E-mail:1073071220@qq.com

通信作者:研究员。研究方向:中药新药。电话:0851-5792246。E-mail:khliujh@163.com

1.2 试剂

所用试剂均为国产分析纯。

1.3 药材

蒺藜药材于2011年购自贵阳市太升中药批发市场,经贵阳医学院陈德媛研究员鉴定为蒺藜科植物蒺藜 *T. terrestris* L.的干燥成熟果实。

2 方法与结果

2.1 样品提取

取蒺藜药材粗粉100 g,加入2 000 ml水与4 ml正己烷,充分摇匀,采用2010年版《中国药典》挥发油提取装置^[1],收集上层油状物共2.6 ml,无色,用无水硫酸钠干燥,作为供试品。

2.2 试验条件

2.2.1 GC条件 色谱柱:HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxan弹性石英毛细管柱(30 m×250 μ m×0.25 μ m);柱温:初始温度为50 $^{\circ}$ C,保持2 min,然后以4 $^{\circ}$ C/min升温至230 $^{\circ}$ C,保持20 min;气化室温度:250 $^{\circ}$ C;载气:高纯氦气(99.999%);载气流速:2.0 ml/min;柱前压:15.08 psi;进样量:1 μ l;分流比:40:1。

2.2.2 MS条件 离子源:电轰击电离(EI)源;离子源温度:230 $^{\circ}$ C;四极杆温度:150 $^{\circ}$ C;电子能量:70 eV;发射电流:34.6 μ A;倍增器电压:1 936 V;接口温度:280 $^{\circ}$ C;质量扫描范围:10~550 amu。

2.3 结果与分析

按上述试验条件,应用GC-MS联用技术对蒺藜挥发性成分进行分析,共分离出64个峰。将所得峰用HPMSD化学工作站检索Nist98标准MS图库和WILEY275 MS图库,同时结合有关MS的文献解析,以确认蒺藜挥发油的化学成分。结果,共鉴别出54个峰,占挥发油总量的96.920%。总离子流图见图1;蒺藜挥发性成分及其质量分数见表1。

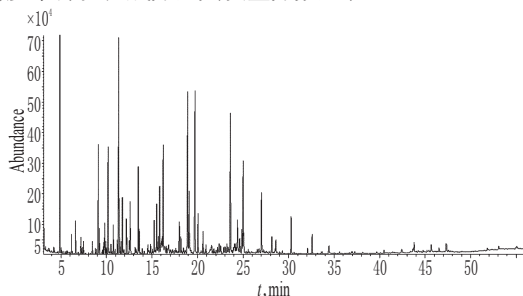


图1 蒺藜挥发性成分的GC-MS总离子流图

Fig 1 Total ion chromatogram of volatile oil from *T. terrestris*

表1 蒺藜挥发性成分及其质量分数

Tab 1 The volatile constituents and mass fraction of *T. terrestris*

序号	保留时间, min	化合物	分子式	分子质量	质量分数, %
1	4.868	Hexanal 己醛	C ₆ H ₁₂ O	100	5.846
2	5.028	(E)-2-Octene (E)-2-辛烯	C ₈ H ₁₆	112	0.126
3	5.471	3-Cyclohepten-1-one 3-环庚烯-1-酮	C ₇ H ₁₀ O	110	0.066
4	6.140	2-Hexenal 2-己烯醛	C ₈ H ₁₄ O	98	0.525
5	6.593	1-Hexanol 1-己醇	C ₆ H ₁₄ O	102	0.916
6	7.177	2-Heptanone 2-庚酮	C ₇ H ₁₄ O	114	0.160
7	7.196	Styrene 苯乙烯	C ₈ H ₈	104	0.442
8	7.460	Heptanal 庚醛	C ₇ H ₁₄ O	114	0.364
9	8.883	Camphene 樟脑萜	C ₁₀ H ₁₆	136	0.144
10	9.090	(E)-2-Heptenal (E)-2-庚烯醛	C ₇ H ₁₂ O	112	3.507
11	9.213	Benzaldehyde 苯甲醛	C ₇ H ₆ O	106	0.814
12	9.627	Sabinene 桉烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.178
13	9.731	beta-Pinene β-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.188
14	9.740	1-Octen-3-one 1-辛烯-3-酮	C ₈ H ₁₄ O	126	0.294
15	9.816	1-Octen-3-ol 1-辛烯-3-醇	C ₈ H ₁₆ O	128	0.899
16	9.929	1-Octen-3-ol 2,3-辛二酮	C ₈ H ₁₄ O ₂	142	0.405
17	10.174	2-Pentyl-furan 2-戊烷基-呋喃	C ₉ H ₁₆ O	138	3.529
18	10.494	Octanal 辛醛	C ₈ H ₁₆ O	128	0.379
19	10.739	(+)-3-Carene 菝烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.961
20	11.182	1-Methyl-2-(1-methylethyl)-benzene 1-甲基-2-(1-甲基乙基)-苯	C ₁₀ H ₁₄	134	0.466
21	11.333	d-Limonene 香芹烯	C ₁₀ H ₁₆	136	7.951
22	11.399	Eucalyptol 桉树脑	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1.479
23	11.588	trans-Ocimene 反式罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.449
24	11.748	Benzeneacetaldehyde 苯乙醛	C ₈ H ₈ O	120	1.926
25	12.181	(E)-2-Octenal (E)-2-辛烯醛	C ₈ H ₁₄ O	126	1.123
26	12.247	gamma-Terpinene γ-萜品烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.540
27	12.596	1-Octanol 1-辛醇	C ₈ H ₁₈ O	130	2.040
28	13.482	Linalool 芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	3.312
29	13.586	Nonanal 壬醛	C ₉ H ₁₈ O	142	0.921
30	14.839	l(-)-Camphor 左旋樟脑	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.397
31	15.244	Isoborneol 异龙脑	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1.248
32	15.499	Borneol 龙脑	C ₁₀ H ₁₈ O	154	2.043
33	15.829	(-)-4-Terpineol (-)-4-萜品醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	2.588
34	16.111	Butyldiglycol 丁基卡必醇	C ₈ H ₁₈ O ₂	162	0.423
35	16.234	alpha-Terpineol α-松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	4.457
36	18.024	Piperiton 胡椒酮	C ₁₀ H ₁₆ O	152	1.678

续表 1

Continued tab 1

序号	保留时间, min	化合物	分子式	分子质量	质量分数, %
37	18.156	(E)-2-Decenal (E)-2-癸烯醛	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.636
38	18.901	trans-Anethole 反式-茴香烯	C ₁₀ H ₁₂ O	148	7.625
39	19.070	2,4-Decadienal 2,4-癸二烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O	152	3.058
40	19.730	(E,E)-2,4-Decadienal (E,E)-2,4-癸二烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O	152	9.156
41	20.041	2-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyde 2-羟基-4-甲氧基苯甲醛	C ₈ H ₈ O ₂	152	1.722
42	20.597	2-Bornene 2-茨烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.864
43	23.594	Ethyl cinnamate 肉桂酸乙酯	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	176	6.687
44	24.367	Pentadecane 十五烷	C ₁₅ H ₃₂	212	1.394
45	24.612	alpha-Farnesene α-法呢烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.678
46	24.678	beta-Bisabolene β-甜没药烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.297
47	24.998	Myristicin 肉豆蔻醚	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	192	1.206
48	25.008	Croweacin 科绕魏素	C ₁₅ H ₂₄	204	4.050
49	27.025	Cedrol 雪松醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	2.656
50	28.146	p-Methoxycinnamate ethyl 对甲氧基肉桂酸乙酯	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	206	0.776
51	30.285	4-Methoxycinnamic acid ethyl ester 4-甲氧基肉桂酸乙酯	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	206	1.576
52	32.594	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester 邻苯二甲酸二异丁酯	C ₁₆ H ₂₀ O ₄	278	0.758
53	34.404	Palmitic acid 棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	0.273
54	34.442	2,6,10,15-Tetramethyl-heptadecane 2,6,10,15-四甲基十七烷	C ₂₁ H ₄₄	296	0.349
合计					96.920

3 讨论

本试验对蒺藜的挥发性成分进行了研究,共分离出64个化学成分,鉴别出其中54个,占挥发油总量的96.920%。其中,质量分数大于3%的有(E,E)-2,4-癸二烯醛(9.156%)、香芹烯(7.951%)、反式-茴香烯(7.625%)、肉桂酸乙酯(6.687%)、己醛(5.846%)、α-松油醇(4.457%)、科绕魏素(4.050%)、2-戊烷基-呋喃(3.529%)、(E)-2-庚烯醛(3.507%)、芳樟醇(3.312%)、2,4-癸二烯醛(3.058%)。(E,E)-2,4-癸二烯醛因含有柑桔、油炸鸡肉及芫荽的香气,常用于柠檬、柑桔香精中,用来表现这类水果脂蜡的香气^[7]。反式-茴香烯具有良好的体外抗幽门螺杆菌作用,且不易产生耐药性,与甲硝唑不具有交叉耐药性^[8]。以α-松油醇为主要杀菌成分的复方松油醇皮肤消毒液原液,对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、铜绿假单胞菌、白色念珠菌作用1 min,平均杀灭率均能达到99.90%以上^[9]。天然芳樟醇不只是高级香料,药理作用表明其对中枢神经系统,包括睡眠、抗惊厥、降体温等,有随着剂量增加而作用增强的现象^[10]。

综上,本试验通过对蒺藜挥发性成分的分析鉴定及含量测定,可为蒺藜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: 330, 附录63.

[2] 吕阿丽, 张囡, 马宏宇, 等. 蒺藜果实的化学成分研究[J]. 中国药物化学杂志, 2007, 17(3): 170.

[3] 吴克磊, 康利平, 熊呈琦, 等. 蒺藜全草中甾体皂苷类化学成分研究[J]. 天津中医药大学学报, 2012, 31(4): 225.

[4] 张小丽, 张静云, 范引科, 等. 蒺藜总皂苷对血瘀模型大鼠血液流变学和体外血栓形成的影响[J]. 中国药房, 2005, 16(11): 826.

[5] 李计龙, 刘建华, 高玉琼, 等. 石吊兰素挥发油成分的研究

RP-HPLC法同时测定4种唇形科植物中3个苯乙醇苷的含量^Δ

李茂星^{1,2*}, 尉丽力¹, 陶锐^{1,2}, 张超¹, 邱建国¹, 张泉龙¹(1.兰州军区兰州总医院全军高原特殊环境损伤防治重点实验室, 兰州 730050; 2.兰州大学药学院, 兰州 730000)

中图分类号 R284.1; R927.2 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2014)11-1027-03

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2014.11.24

摘要 目的:建立同时测定唇形科植物独一味、糙苏、螃蟹甲和萝卜秦艽中3个苯乙醇苷成分(actsoside、alyssonoside、isoactsoside)含量的方法。方法:采用高效液相色谱法。色谱柱为Symmetry C₁₈(150 mm×4.6 mm, 5 μm),流动相为乙腈-水(用醋酸调pH为4.5,梯度洗脱),流速为1.0 ml/min,柱温为20 ℃,检测波长为330 nm。结果:actsoside、alyssonoside、isoactsoside的质量浓度分别在20~620、5~125、5~125 μg/ml范围内与各自峰面积积分值呈良好线性关系(r 分别为0.999 4、0.999 8、0.999 7);精密性、稳定性、重复性试验的RSD<5%;平均加样回收率分别为101.15%、96.98%、102.01%,RSD分别为3.41%、3.64%、1.80%(n 均为6)。结论:该方法简便、准确、重复性好,可用于测定独一味、糙苏、螃蟹甲和萝卜秦艽中3个苯乙醇苷的含量。

关键词 独一味;糙苏;螃蟹甲;萝卜秦艽;苯乙醇苷;反相高效液相色谱法;含量测定

Simultaneous Determination of 3 Kinds of Phenylethanoid Glycosides in 4 Lamiaceae Plants by RP-HPLC

LI Mao-xing^{1,2}, WEI Li-li¹, TAO Rui^{1,2}, ZHANG Chao¹, QIU Jian-guo¹, ZHANG Quan-long¹(1. Key Laboratory of the Prevention and Treatment for the Plateau Environment Damage, Lanzhou General Hospital of Lanzhou Military Command, Lanzhou 730050, China; 2. Pharmacy College of Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To establish the method for the content determination of 3 kinds of phenylethanoid glycosides (actsoside, alyssonoside, isoactsoside) in *Lamiophlomis rotata*, *Phlomis umbrosa*, *Phlomis younghusbandii* and *Phlomis medicinalis*. METHODS: HPLC method was adopted. The determination was performed on Symmetry C₁₈(150 mm×4.6 mm, 5 μm) column with mobile phase consisted of acetonitrile-water (pH adjusted to 4.5 using acetic acid, gradient elution) at the flow rate of 1.0 ml/min. The column temperature was 20 ℃ and the detection wavelength was set 330 nm. RESULTS: The linear ranges of actsoside, alyssonoside, isoactsoside were 20-620 μg/ml($r=0.999 4$), 5-125 μg/ml($r=0.999 8$) and 5-125 μg/ml($r=0.999 7$), respectively. RSDs of precision, stability and reproducibility tests were all lower than 5%. The average recoveries of them were 101.15% (RSD=3.41%, $n=6$), 96.98% (RSD=3.64%, $n=6$) and 102.01% (RSD=1.80%, $n=6$). CONCLUSIONS: The method is simple, accurate, reproducible and suitable for the content determination of 3 kinds of phenylethanoid glycosides in *L. rotata*, *P. umbrosa*, *P. younghusbandii* and *P. medicinalis*.

KEYWORDS *Lamiophlomis rotata*; *Phlomis umbrosa*; *Phlomis younghusbandii*; *Phlomis medicinalis*; Phenylethanoid glycosides; RP-HPLC; Content determination

独一味[*Lamiophlomis rotata*(Benth.)Kudo]为唇形科独一味属植物,以全草或根及根茎入药,具有活血止痛、化瘀止血之功效,用于治疗各种外科手术后的刀口疼痛、出血、外伤骨折等^[1-2]。糙苏(*Phlomis umbrosa*)、螃蟹甲(*P. younghusbandii* Mukerjee)和萝卜秦艽(*P. medicinalis* Diels)为唇形科糙苏属植物,该属植物具有抗炎、免疫抑制、抗自由基突变及抗菌等生

理活性,民间用于滋补强壮、跌打损伤、消肿祛痛等。化学成分研究表明,独一味、糙苏、螃蟹甲和萝卜秦艽这4种植物中都含有苯乙醇苷类成分^[3-6],该类成分具有抗菌、抗炎、抗病毒、抗肿瘤、抗氧化、免疫调节、增强记忆、保肝和强心等作用^[7-9],可能为这几种药用植物的有效成分。本试验以3个苯乙醇苷成分——actsoside、alyssonoside、isoactsoside作为含量测定指标,

[J].中国药房,2011,22(27):2560.

[6] 杨迺嘉,刘文伟,霍昕,等.绣线菊挥发性成分研究[J].天然产物研究与开发,2008,20(5):852.

[7] 张华.反式-2-烯醛类化合物和反,反-2,4-二烯醛类化合物在香精中的应用[J].香料香精化妆品,2006(2):30.

Δ 基金项目:甘肃省科技重大专项计划项目(No.1102FKDA012)

* 副主任药师,硕士研究生导师,博士。研究方向:天然药物化学、中药新药研发。电话:0931-8994676。E-mail:limaox2005@aliyun.com

[8] 李玉红,郭刚,毛旭虎,等.反式茵香烯具有体内外抗幽门螺杆菌作用[C]//中华医学会第七次全国消化病学术会议论文集汇编.济南,2007:271.

[9] 孙贵娟,唐振柱,苏伟东,等.复方松油醇皮肤消毒液消毒性能的试验观察[J].中国消毒学杂志,2006,23(2):116.

[10] 林翔云.天然芳樟醇与合成芳樟醇[J].化学工程与装备,2008(7):21.

(收稿日期:2013-03-25 修回日期:2013-05-20)