

琥珀挥发油成分的GC-MS分析

程松*,潘英妮,孙琦,刘晓秋*(沈阳药科大学中药学院,沈阳 110016)

中图分类号 R284.1;R284.2 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2014)27-2556-03

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2014.27.20

摘要 目的:研究琥珀挥发油的化学成分。方法:采用水蒸气蒸馏法提取琥珀挥发油,用气相色谱-质谱联用技术进行分离测定,结合质谱数据库对分离的化合物进行结构鉴定,应用气相色谱峰面积归一化法确定各成分的质量分数。结果:共鉴定出琥珀挥发油中49个化合物,占总峰面积的91.38%,主要成分有(-)-斯巴醇(16.635%)、氧化石竹烯(12.927%)、 α -咕巴烯(7.858%)、马兜铃铃环氧化物(5.819%)、 β -榄香烯(5.710%)、*l*-石柱烯(4.203%)、氧化蛇麻烯II(3.792%)等。结论:该试验首次分析了琥珀挥发油的化学成分,可为琥珀的进一步评价及开发利用提供科学依据。

关键词 琥珀;挥发油;气相色谱-质谱联用技术;成分分析

Analysis of Volatile Oil from Succinum by GC-MS

CHENG Song, PAN Ying-ni, SUN Qi, LIU Xiao-qiu (School of TCM, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To analyze the chemical components of the volatile oil from Succinum. METHODS: The volatile oil was extracted from Succinum by water-steam distillation and analyzed by GC-MS. The structures of the compounds were identified on the basis of mass spectrum database. The components were quantitatively determined with normalization method. RESULTS: A total of 49 compounds had been identified, accounting for 91.38% of the total volatile oil. The main components of volatile oil included (-)-spathulenol (16.635%), caryophyllene oxide (12.927%), α -copaene (7.858%), aristolene epoxide (5.819%), β -elemene (5.710%), *l*-caryophyllene (4.203%), humulene epoxide II (3.792%), etc. CONCLUSIONS: Chemical components are determined in volatile oil from Succinum for the first time, and it provides scientific basis for further evaluation and exploitation.

KEYWORDS Succinum; Volatile oil; GC-MS; Component analysis

琥珀是古代松科松属植物的树脂埋藏地下年久转化而成的化石,具有定惊安神、活血散瘀、利尿通淋之功效^[1]。琥珀主

含树脂,包括琥珀松香高酸、琥珀银松酸、琥珀脂醇、琥珀松香醇、琥珀松香酸及琥珀酸等^[2-3]。2010年版《中国药典》(一部)

长范围内进行扫描,发现甘草苷在279 nm、柚皮苷和橙皮苷在280 nm波长处有最大吸收。通过比较全光谱扫描图,3种对照品在280 nm波长处均有紫外吸收且分离效果好,峰形也好,故采用280 nm为本研究检测波长。

3.2 提取溶剂的选择

对样品分别采用乙醇溶液、50%甲醇溶液、甲醇为溶剂进行提取,发现甘草苷、柚皮苷对3种溶剂无选择性,而橙皮苷以甲醇为溶剂时提取率最高,故选择甲醇作为本研究提取溶剂。

3.3 流动相的选择

对流动相为乙腈-0.3%磷酸溶液(15:85, V/V)与甲醇-0.3%磷酸溶液(27:73, V/V)进行比较,发现两种流动相测定的理论板数及拖尾因子均较理想,差别不大,但因乙腈毒性较大、成本较高,从降低毒性和成本考虑,最终确定以甲醇-0.3%磷酸溶液(27:73, V/V)为本研究流动相。

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: 69-70、80-81、

176-177、318、1 222-1 223、附录34.

- [2] 刘翔,黄京.HPLC法同时测定麻仁丸中芍药苷、柚皮苷及橙皮苷的含量[J]. 中国药品标准, 2010, 11(6): 442.
- [3] 陈永刚,林励,魏燕华,等.超声波提取法与索氏提取法提取化橘红柚皮苷的比较研究[J]. 中药新药与临床药理, 2008, 19(4): 309.
- [4] 王福霞,彭柳,康红英.HPLC法测定开胸顺气丸中橙皮苷的含量[J]. 中国药房, 2008, 19(18): 1 413.
- [5] 孙全明,柯红梅,熊贤锋.HPLC法同时测定开胸顺气丸中4种成分的含量[J]. 中国药品标准, 2010, 11(2): 131.
- [6] 成英,宋九华. HPLC测定逍遥丸中甘草苷、异甘草素和甘草酸的含量[J]. 中国现代应用药学, 2012, 29(2): 163.
- [7] 邓秋丽,徐文升,李胜.RP-HPLC法测定祛瘀散结胶囊中柚皮苷的含量[J]. 中国医药指南, 2010, 8(30): 13.
- [8] 王显著,王卫峰.HPLC法测定接骨续筋片中柚皮苷的含量[J]. 现代中医药, 2008, 28(2): 40.
- [9] 张赞华,董媛,李忠琼,等.HPLC-DAD法同时测定气滞胃痛颗粒中5个成分的含量[J]. 药物分析杂志, 2012, 32(9): 1 661.

(收稿日期:2013-08-26 修回日期:2013-11-22)

* 硕士研究生。研究方向:中药质量控制。E-mail: loosecs@163.com

通信作者:教授,博士。研究方向:中药药效物质基础及中药新药的研发。电话:024-23986469。E-mail: liuxiaoqi3388@163.com

里含有琥珀的复方达20个,都是加琥珀粉制成蜜丸,大部分用作镇静催眠,且民间用琥珀做枕头来提高睡眠质量,具有很好的效果。关于琥珀挥发油化学成分的分析研究国内外尚未见报道,故笔者首次采用水蒸气蒸馏法提取琥珀挥发油,通过气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术定性定量地分析了其主要化学成分,共鉴定出49个化合物,占总峰面积的91.38%。

1 材料

1.1 仪器

6890-5973N型GC-MS联用仪、G1701DAMSD型化学工作站(美国Agilent公司);标准玻璃挥发油提取器(上海满贤经贸有限公司)。

1.2 试剂

所用试剂均为分析纯。

1.3 药材

琥珀于2013年8月采购于安徽亳州药材市场,经辽宁省药品检验所王维宁主任药师鉴定为真品。

2 方法与结果

2.1 挥发油的提取

将50g琥珀粉碎后置于500ml圆底蒸馏瓶中,加300ml蒸馏水浸泡12h^[4],按照2010年版《中国药典》(一部)附录XD“挥发油测定法”甲法测定,保持微沸5h,经乙酸乙酯萃取分离,加入活化过的无水硫酸镁脱水,得淡黄色油状物0.40ml,密封避光贮藏,备用。

2.2 挥发油的检测条件

2.2.1 GC条件 色谱柱:HP-5MS 5%苯甲基硅氧烷毛细管色谱柱(30m×250μm×0.25μm);载气:氦气;分流比:30:1;柱流量:1.0ml/min;进样口温度:250℃;检测器温度:280℃;程序升温:初始温度为60℃,保持3min,以4℃/min的速率升至150℃,保持3min,再以60℃/min的速率升至250℃,保持5min。

2.2.2 MS条件 离子源:电子轰击电离源(EI);离子源温度:230℃;电子能量:70eV;电子倍增器电压:1.5kV;质量扫描范围(*m/z*):30~500amu;扫描方式:全扫描;进样量:1.0μl。

2.3 结果

试样经GC-MS联用仪分析,得到总离子流图(见图1)。检索数据库为NIST02.L标准谱库,并结合相关文献进行图谱分析,以确定挥发油成分。用峰面积归一化法测定各化学成分在挥发油中的质量分数,结果见表1。

由表1可知,从琥珀挥发油中鉴定出49个化合物,占总峰

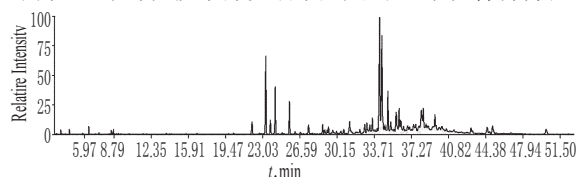


图1 琥珀挥发油化学成分的总离子流图

Fig 1 TIC of the volatile oil from Succinum

表1 琥珀挥发油化学成分分析结果

Tab 1 Analysis of chemical constituents of volatile oil from Succinum

编号	保留时间(<i>t_R</i>), min	化合物名称	分子式	分子量	质量分数, %	相似度, %
1	3.266	4-甲基-3-烯戊醛 3-Pentenal, 4-methyl	C ₆ H ₁₀ O	98	0.030	92
2	3.715	4-甲基-4-羟基-2-戊酮 2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	0.161	94
3	5.818	α-蒎烯 α-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.232	91
4	6.395	2-甲基-6-庚酮 2-Heptanone, 6-methyl-	C ₈ H ₁₆ O	128	0.670	92
5	7.042	β-蒎烯 β-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.401	90
6	7.376	6-甲基-5-庚烯-2-酮 5-Hepten-2-one, 6-methyl-	C ₈ H ₁₄ O	126	0.038	93
7	7.770	长松针烯(+)-4-Carene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.085	86
8	8.541	对-伞花烃 p-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	134	0.188	95
9	8.681	d-柠檬烯 Limonene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.070	94
10	8.754	桉叶油素 Eucalyptol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.227	95
11	8.851	3-甲基-1-乙基苯 Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C ₈ H ₁₂	120	0.040	88
12	9.208	2-异丙基-环己酮 Cyclohexanone, 2-(1-methylethyl)-	C ₈ H ₁₆ O	140	0.062	83
13	10.228	2,5-己二酮 2,5-Hexanedione	C ₈ H ₁₄ O ₂	144	0.045	76
14	11.622	香茅醛 Citronellal	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.032	89
15	13.812	(-)-4-萜品醇 Terpinen-4-ol	C ₁₀ H ₁₆ O	154	0.048	90
16	16.751	5-甲基-2-异丙基茴香烯 Benzene, 2-methoxy-4-methyl-1-(1-methylethyl)-	C ₁₁ H ₁₆ O	164	0.066	92
17	17.106	异胡椒酮 Isopiperitenone	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.034	90
18	22.046	β-愈创木烯 β-Guaiene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.512	94
19	22.713	环茴香烯 Cyclosativene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.884	92
20	23.337	α-咕巴烯 α-Copaene	C ₁₅ H ₂₄	204	7.858	96
21	23.766	(-)-波旁烯 (-)-Bourbonene	C ₁₅ H ₂₄	204	2.152	96
22	24.246	β-榄香烯 β-Elemene	C ₁₅ H ₂₄	204	5.710	95
23	25.598	l-石柱烯 Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	4.203	97
24	26.152	β-萜澄茄烯 β-Cubebene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.274	92
25	26.629	(+)-香橙烯 Aromadendrene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.199	87
26	27.419	α-石柱烯 α-Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.901	98
27	27.434	蛇麻烯 Humulene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.784	95
28	28.789	τ-衣兰油烯 Muurolene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.249	93
29	28.963	α-萜澄茄油烯 α-Cubebene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.526	95

续表 1
Continued tab 1

编号	保留时间(t_r), min	化合物名称	分子式	分子量	质量分数, %	相似度, %
30	28.973	<i>d</i> -吉玛烯 <i>d</i> -Germacrene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.247	92
31	29.201	β -芹子烯 β -Selinene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.363	94
32	29.752	α -芹子烯 α -Selinene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.205	90
33	29.736	瓦伦烯 Valencene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.468	89
34	30.096	(-)-马兜铃烯 (-)-Aristolene	C ₁₅ H ₂₄	204	1.393	92
35	30.118	β -衣兰油烯 β -Muurolene	C ₁₅ H ₂₄	204	1.596	93
36	30.793	β -葑烯 β -Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.240	93
37	31.358	β -古芸烯 β -Gurjunene	C ₁₅ H ₂₄	204	1.897	92
38	34.238	(-)-斯巴醇 (-)-Spathulenol	C ₁₅ H ₂₀ O	220	16.635	96
39	34.451	氧化石竹烯 Caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₀ O	220	12.927	93
40	35.029	马兜铃烯环氧化物 Aristolene epoxide	C ₁₅ H ₂₀ O	220	5.819	84
41	35.829	氧化蛇麻烯 II Humulene epoxide II	C ₁₅ H ₂₀ O	220	3.792	84
42	36.104	2-亚甲基-6,8,8-三甲基-三环[5.2.2.0(1,6)]十一碳-3-醇 Tricyclo[5.2.2.0(1,6)]undecan-3-ol,2-methylene-6,8,8-trimethyl-	C ₁₅ H ₂₀ O	220	3.457	84
43	36.268	1,6-二烯-3-律草醇 Humulane-1,6-dien-3-ol	C ₁₅ H ₂₀ O	222	1.103	85
44	36.271	蓝桉醇 (-)-Globulol	C ₁₅ H ₂₀ O	222	1.957	87
45	36.905	α -比萨波醇 α -Bisabolol	C ₁₅ H ₂₀ O	222	1.711	86
46	36.922	β -柏木烯 β -Cedrenen	C ₁₅ H ₂₄	204	1.822	90
47	38.216	雪松醇 Cedrol	C ₁₅ H ₂₀ O	222	3.140	89
48	39.544	异长叶烯 Isolongifolene	C ₁₅ H ₂₄	204	3.029	83
49	40.652	β -衣兰烯 β -Ylangene	C ₁₅ H ₂₄	204	2.894	85

面积的 91.38%。其中,质量分数最高的是(-)-斯巴醇(16.635%),其他依次为氧化石竹烯(12.927%)、 α -咕巴烯(7.858%)、马兜铃烯环氧化物(5.819%)、 β -榄香烯(5.710%)、*l*-石柱烯(4.203%)、氧化蛇麻烯 II(3.792%)等。可见,琥珀中主要含有萜类、萜醇类、烯类和酮类等化合物,其中萜类环氧化合物的质量分数达 22.54%。

3 讨论

琥珀挥发油中主要化学成分是倍半萜类化合物及其衍生物,其中斯巴醇、氧化石竹烯、咕巴烯、马兜铃烯环氧化物、榄香烯和石柱烯等倍半萜类化合物的质量分数较高。从表 1 可以看出,倍半萜类化合物在植物体内常以醇、烯环氧化物等形式存在于挥发油中,是挥发油中高沸点部分的主要组成成分。

斯巴醇有调解免疫力作用,能增强体质免疫力^[5],对平喘、祛痰也有较好的作用^[6]。氧化石竹烯为环氧化物,具有较好的镇静和抗癌的作用^[7-9],与琥珀的药效基本一致,而且多数具有较强的香气和生物活性,是医药、食品、化妆品工业的重要原料。

本试验首次采用 GC-MS 联用技术分析琥珀挥发油的化学成分,较全面地反映出琥珀中挥发油的化学成分,可为琥珀的进一步评价及开发利用提供科学依据。

参考文献

[1] 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 1977 年版. 北京:人民卫生出版社,1978:567.

[2] 《全国中草药汇编》编写组. 全国中草药汇编:上册[M]. 北京:人民卫生出版社,1975:822.

[3] 江苏新医学院. 中药大辞典:下册[M]. 上海:上海人民出版社,1977:2 278-2 279.

[4] 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):3 694.

[5] Ziaei A, Ramezani M, Wright L, et al. Identification of spathulenol in *Salvia mirzayanii* and the immunomodulatory effects[J]. *Phytother Res*, 2011, 25(4):557.

[6] 顾佩兰. 牛尾蒿中有效成分 D-spathulenol 的提取和鉴定[J]. 中草药,1994(12):633.

[7] Park KR, Nam D, Yun HM, et al. β -Caryophyllene oxide inhibits growth and induces apoptosis through the suppression of PI3K/AKT/mTOR/S6K1 pathways and ROS-mediated MAPKs activation[J]. *Cancer Lett*, 2011, 312(2):178.

[8] de Oliveira Chaves MC, de Oliveira Santos BV. Constituents from *Piper marginatum* fruits[J]. *Fitoterapia*, 2002, 73(6):547.

[9] Chavan MJ, Wakte PS, Shinde DB. Analgesic and anti-inflammatory activity of Caryophyllene oxide from *Annona squamosa* L. bark[J]. *Phytomedicine*, 2010, 17(2):149.

(收稿日期:2014-02-12 修回日期:2014-03-14)