

秦皮挥发油成分的GC-MS分析^Δ

崔伟^{1*},徐淑楠²,刘建华¹,高玉琼^{1#},王巧荣³(1.贵州省生物技术研究开发基地,贵阳 550002;2.山东威高药业股份有限公司研发中心,山东威海 264209;3.贵州大学生命科学学院,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)35-3310-03
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2014.35.16

摘要 目的:为秦皮药材的进一步研究和开发提供科学依据。方法:利用水蒸气蒸馏法提取秦皮挥发油,采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术对挥发油成分进行分析鉴定,用峰面积归一化法计算各成分的质量分数。结果:共分离出65个化学成分,鉴别出61个化学成分,占挥发油总量的93.968%。其中,质量分数较大的成分有4-己基-2,5-二氧代呋喃-3-乙酸(10.197%)、3-氟-4-甲氧基苯胺(9.846%)、葡萄糖烷(7.252%)、1-十五烯(7.228%)、右旋橙花叔醇(6.501%)、氧化芳樟醇(5.465%)、 α -红没药醇(4.959%)、反-氧化芳樟醇(4.582%)、4-萜烯醇(3.203%)、柠檬烯(2.134%)、正癸酸(2.019%)。结论:GC-MS联用技术可快速、准确地鉴别秦皮挥发油成分,为秦皮资源的综合开发利用提供了基础数据。

关键词 秦皮;水蒸气蒸馏;气相色谱-质谱联用;挥发油

GC-MS Analysis of Volatile Oil from Cortex Fraxini

CUI Wei¹, XU Shu-nan², LIU Jian-hua¹, GAO Yu-qiong¹, WANG Qiao-rong³(1. Guizhou Base of Biotechnology Research and Development, Guiyang 550002, China; 2. R&D Center, Shandong Weigao Pharmaceutical Co., Ltd., Shandong Weihai 264209, China; 3. College of Life Science, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To provide scientific evidence for further R&D of Cortex Fraxini. METHODS: The volatile oil was extracted from Cortex Fraxini by steam distillation. The volatile oil was analyzed by GC-MS and the mass fraction of each component was calculated by normalization method. RESULTS: 65 chemical compounds were separated and 61 of them were identified, which accounted for 93.97% of all the volatile oil. The major components were 4-hexyl-2,5-dioxo furan-3-acetic acid (10.197%), 3-fluoro-4-methoxyaniline (9.846%), vitis-pirane (7.252%), 1-pentadecene (7.228%), D-nerolidol (6.501%), linalyl oxid (5.465%), α -bisabolol (4.959%), trans-linalool oxide (4.582%), 4-terpenol (3.203%), limonene (2.134%) and n-decanoic acid (2.019%). CONCLUSIONS: The volatile oils of Cortex Fraxini can be accurately identified by GC-MS rapidly, which provide basic data for comprehensive utilization of Cortex Fraxini.

KEYWORDS Cortex Fraxini; Steam distillation; GC-MS; Volatile oil

秦皮为木犀科植物苦枥白蜡树 *Fraxinus rhynchophylla* Hance、白蜡树 *F. chinensis* Roxb.、尖叶白蜡树 *F. szaboana* Lingelsh.或宿柱白蜡树 *F. stylosa* Lingelsh.的干燥枝皮或干皮^[1]。春、秋二季剥取,晒干。其中,白蜡树 *F. chinensis* Roxb.产于

南、北方各省区,主要经济用途为放养白蜡虫以生产白蜡,尤以西南各省栽培最盛。生长于贵州西南部山区者,枝叶特别宽大,常在山地呈半野生状态。秦皮为常用中药材,具有清热燥湿、平喘止咳、明目的作用,用于细菌性痢疾、肠炎、赤白带

- [9] 李忠,卢燕玲,黄静,等.吉龙草的黄酮类化学成分研究[J].安徽农业科学,2012,40(33):16 109.
- [10] 胡峻,石任兵,张援虎,等.荆芥穗化学成分研究[J].北京中医药大学学报,2006,29(1):38.
- [11] 范雪梅,陈刚,郭丽娜,等.瓜蒌化学成分分离与鉴定[J].沈阳药科大学学报,2011,28(11):871.
- [12] 李肖玲,崔岚,祝德秋.没食子酸生物学作用的研究进展[J].中国药师,2004,7(10):767.
- [13] 钱俊臻,王伯初.橙皮苷的药理作用研究进展[J].天然产物研究与开发,2010,22(1):176.
- [14] 牟艳玲,胡志力,周玲,等.木犀草素-7-O- β -d-葡萄糖苷对H₂O₂诱导小鼠心肌细胞损伤的保护作用[J].山东中医药大学学报,2009,33(1):63.
- [15] 周玲,解砚英,李杰,等.木犀草素-7-O- β -d-葡萄糖苷对缺血缺氧培养小鼠心肌细胞的保护作用[J].中药新药与临床药理,2008,19(4):259.

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

* 研究实习员。研究方向:天然产物及药品质量标准。电话:0851-5792155。E-mail:gzkhcw@163.com

通信作者:研究员,硕士研究生导师,博士。研究方向:新药制剂及质量标准。电话:0851-5713626。E-mail:854745489@qq.com

(收稿日期:2013-09-28 修回日期:2013-12-14)

下、目赤肿痛、迎风流泪、牛皮癣^[2]。因核桃楸皮的性味、功能同秦皮,故部分地区将其作秦皮使用^[3]。秦皮的主要化学成分为香豆素类,此外还含有酚类、皂苷、鞣质、生物碱等^[4]。现代药理学研究表明,秦皮具有抗病原微生物、抗炎镇痛、抗肿瘤、抗氧化、保护神经和血管等作用^[5]。有报道称,秦皮的高浓度乙醇提取物有显著抑制人乳腺癌细胞增殖的作用,但其中的基础性物质还有待进一步研究^[6]。迄今为止,对秦皮的研究主要集中在化学成分和药理作用两个方面,对其挥发性成分的研究报道较少。本试验对秦皮挥发油成分进行了定性、定量研究,为秦皮药材的进一步研究和开发提供科学依据。

1 材料

1.1 仪器

6890/5973 型气相色谱-质谱(GC-MS)联用仪(美国 HP 公司)。

1.2 试剂

所用试剂均为国产分析纯。

1.3 药材

秦皮于2011年购于贵阳太升中药材市场,产地贵州省,经贵阳中医学院陈德媛教授鉴定为木犀科植物白蜡树 *F. chinensis* Roxb. 的干燥干皮。

2 方法

2.1 挥发油的提取

取秦皮药材粗粉 100 g,加入 1 500 ml 水、2 ml 正己烷,采用 2010 年版《中国药典》(一部)附录 XD 挥发油提取装置提取^[1],收集无色透明上层油状物,用无水硫酸钠干燥,即得。

2.2 GC 条件

色谱柱:HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane 弹性石英毛细管柱(30 m×250 μm, 0.25 μm);柱温:50 ℃保持 2 min,然后以 4 ℃/min 的速率升温至 230 ℃,保持 20 min;载气:氦气(99.999%);气化室温度:250 ℃;分流比:40:1;载气流量:2.0 ml/min;柱前压:15.08 psi;进样量:1 μl。

2.3 MS 条件

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

3 结果与分析

本试验从秦皮中共提取出 1.6 ml 无色挥发油,运用 GC-MS 联用技术对秦皮挥发性成分进行分析,共分离出 65 个峰,总离子流图见图 1。通过 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,以确认秦皮挥发油的化学成分。结果,从秦皮挥发油成分中共鉴别出 61 个化合物,经面积归一化法测定各组分的质量分数,其占挥发油总量的 93.968%。秦皮挥发油化学成分分析结果见表 1。

4 讨论

本课题组对秦皮的挥发油成分进行研究,共分离出 65 个

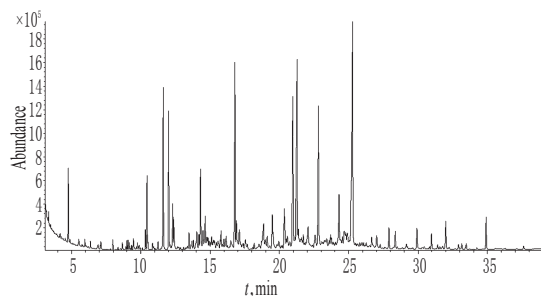


图 1 秦皮挥发油成分 GC-MS 总离子流图

Fig 1 TIC of volatile oil from Cortex Fraxini by GC-MS

表 1 秦皮挥发油化学成分分析结果

Tab 1 Analysis chemical components of the volatile oil from

Cortex Fraxini

峰号	保留时间, min	化合物名称	分子式	质量分数, %
1	4.774	Hexanal 正己醛	C ₆ H ₁₂ O	1.764
2	5.528	Furfuraldehyde 呋喃甲醛	C ₅ H ₄ O ₂	0.322
3	6.366	Hexyl alcohol 正己醇	C ₆ H ₁₄ O	0.222
4	7.120	Heptaldehyde 庚醛	C ₇ H ₁₄ O	0.233
5	7.978	α -Pinene α -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	0.300
6	8.675	Benzaldehyde 苯甲醛	C ₇ H ₆ O	0.292
7	9.005	5-Methylene-6-hepten-3-ol 5-亚甲基-6-庚烯-3-醇	C ₈ H ₁₄ O	0.273
8	9.090	β -Pinene β -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	0.263
9	9.165	1-Octen-3-ol 1-辛烯-3-醇	C ₈ H ₁₆ O	0.205
10	9.458	2-Pentylfuran 2-正戊基呋喃	C ₈ H ₁₄ O	0.284
11	9.740	Octanal 辛醛	C ₈ H ₁₆ O	0.153
12	10.344	<i>p</i> -Cymene 对甲基异丙基苯	C ₁₀ H ₁₄	0.597
13	10.457	Limonene 柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	2.134
14	10.513	Eucalyptol 桉树脑	C ₁₀ H ₁₈ O	0.198
15	10.852	Benzeneacetaldehyde 苯乙醛	C ₈ H ₈ O	0.238
16	11.239	γ -Terpinene γ -萜烯	C ₁₀ H ₁₆	0.337
17	11.616	Linalool oxide 氧化芳樟醇	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	5.465
18	12.012	trans-Linalool oxide 反-氧化芳樟醇	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	4.582
19	12.313	Linalool 芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	1.536
20	12.379	1-Nonanal 壬醛	C ₉ H ₁₈ O	1.203
21	13.472	(1S)-Camphor (1S)-樟脑	C ₁₅ H ₂₄ O	0.632
22	13.689	Menthone 薄荷酮	C ₁₀ H ₁₈ O	0.370
23	13.793	(E)-2-Nonenal 反式-2-壬烯醛	C ₉ H ₁₆ O	0.395
24	14.047	<i>l</i> (-)-Borneol 合成右旋龙脑	C ₁₀ H ₁₈ O	0.794
25	14.198	Menthol 薄荷醇	C ₁₀ H ₂₀ O	0.637
26	14.311	Terpinene-4-ol 4-萜烯醇	C ₁₀ H ₁₈ O	3.203
27	14.481	Naphthalene 萘	C ₁₀ H ₈	0.976
28	14.584	Decahydro-2,6-dimethylnaphthalene 十氢-2,6-二甲基萘	C ₁₂ H ₂₂	0.324
29	14.641	β -Fenchol β -葑醇	C ₁₀ H ₁₈ O	1.351
30	14.839	Decahydro-1,2-dimethylnaphthalene 十氢-1,2-二甲基萘	C ₁₂ H ₂₂	0.468
31	15.112	Decahydro-2,3-dimethylnaphthalene 十氢-2,3-二甲基萘	C ₁₂ H ₂₂	0.598
32	15.734	Isomoveratrol 异高藜芦醚	C ₈ H ₁₂ O ₂	0.296
33	15.800	(+)-Pulegone (+)-薄荷酮	C ₁₀ H ₁₆ O	0.733
34	16.158	Piperiton 胡椒酮	C ₁₀ H ₁₆ O	0.662
35	16.780	Vitispirane 葡萄萜烷	C ₁₀ H ₁₆ O	7.252
36	16.893	trans-Anethole 反式-茴香脑	C ₁₀ H ₁₆ O	1.679
37	17.091	Thymol 百里香酚	C ₁₀ H ₁₄ O	0.647
38	17.110	2-Methylnaphthalene 2-甲基萘	C ₁₁ H ₁₀	0.552
39	18.175	Piperitenone 薄荷萜酮	C ₁₀ H ₁₆ O	0.237
40	18.703	3,4-Dimethoxystyren 3,4-二甲氧基苯乙烯	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.282
41	18.854	<i>n</i> -Decanoic acid 正癸酸	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	2.019
42	18.976	α -Copaene α -古巴烯	C ₁₅ H ₂₄	0.546
43	19.108	β -Damascenone β -大马烯酮	C ₁₅ H ₂₄ O	0.613

续表 1
Continued tab 1

峰号	保留时间, min	化合物名称	分子式	质量分数, %
44	19.495	Eugenol methyl ether 丁香酚甲醚	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	1.445
45	20.380	Paconol 丹皮酚	C ₉ H ₁₀ O ₃	0.659
46	20.569	Biphenylene 亚联苯	C ₁₀ H ₈	0.651
47	20.955	1-Pentadecene 1-十五烯	C ₁₅ H ₃₀	7.228
48	21.276	4-Hexyl-2,5-dioxo furan-3-acetic acid 4-己基-2,5-二氧代呋喃-3-乙酸	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	10.197
49	21.728	β -Bisabolene β -红没药烯	C ₁₅ H ₂₄	0.501
50	22.067	γ -Cadinene γ -杜松烯	C ₁₅ H ₂₄	1.194
51	22.803	d-Nerolidol 右旋橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₄ O	6.501
52	24.791	Ar-Tumerone 芳姜黄酮	C ₁₅ H ₂₄ O	0.563
53	25.225	α -Bisabolol α -红没药醇	C ₁₅ H ₂₆ O	4.959
54	25.281	3-Fluoro-4-methoxyaniline 3-氟-4-甲氧基苯胺	C ₇ H ₇ NO	9.846
55	27.015	Phenanthrene 菲	C ₁₄ H ₁₀	0.722
56	27.901	Hexahydrofarnesyl acetone 六氢法尼基丙酮	C ₁₈ H ₃₄ O	0.783
57	28.344	Diisobutyl phthalate 邻苯二甲酸二异丁酯	C ₁₈ H ₂₆ O ₄	0.682
58	29.909	Dibutyl phthalate 邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₈ H ₂₆ O ₄	0.998
59	30.973	Nerolidol 橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₄ O	0.617
60	31.407	Kaur-16-ene 考尔-16-烯	C ₁₆ H ₃₂	0.274
61	32.905	1,10-Undecadiene 1,10-十一二烯	C ₁₁ H ₂₀	0.281

化学成分,鉴别出61个化学成分,占挥发油总量的93.968%。秦皮挥发油成分中,质量分数>1%的分别为4-己基-2,5-二氧代呋喃-3-乙酸(10.197%)、3-氟-4-甲氧基苯胺(9.846%)、葡萄糖烷(7.252%)、1-十五烯(7.228%)、右旋橙花叔醇(6.501%)、氧化芳樟醇(5.465%)、 α -红没药醇(4.959%)、反-氧化芳樟醇(4.582%)、4-萜烯醇(3.203%)、柠檬烯(2.134%)、正癸酸(2.019%)、正己醛(1.764%)、反式-茴香脑(1.679%)、芳樟醇醇(1.536%)、丁香酚甲醚(1.445%)、 β -葑醇(1.351%)、壬醛(1.203%)、 γ -杜松烯(1.194%)。

α -红没药醇可舒缓皮肤干裂,且有抗炎、抗菌作用^[7];4-萜

烯醇具有平喘、抑菌作用^[8];柠檬烯在临床上用于溶解胆结石和预防肿瘤,并具有抑菌作用^[9],在香料工业中可直接用于调香,在多种日化香精配方中都有应用^[10]。

综上所述,秦皮的挥发油成分丰富,需从不同角度并使用不同方法对其进行研究。本试验对秦皮挥发油成分的分析结果,为秦皮资源的综合开发和利用提供了基础数据依据。

参考文献

- [1] 国家药典编委会.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,2010:254,附录63.
- [2] 江苏新医学院.中药大辞典:下册[M].上海:上海科学技术出版社,2001:1768.
- [3] 姚廷松.秦皮的真伪鉴别[J].时珍国医国药,2001,12(10):875.
- [4] 汪国松,杨亚滨,李璠,等.秦皮的研究进展[J].国外医药:植物药分册,2007,22(3):108.
- [5] 方莲花,吕扬,杜冠华.秦皮的药理作用研究进展[J].中国中药杂志,2008,33(23):2732.
- [6] 陈晓蕾,汤立建,李庆林.淫羊藿-秦皮醇提取物体外抗乳腺癌细胞增殖的研究[J].中国药房,2007,18(15):1124.
- [7] 王天壮.全球药妆品发展概况[J].日用化学品科学,2008,31(6):5.
- [8] 蒋玲燕,李清,陈晓辉,等.GC法同时测定鱼腥草注射液中4种成分的含量[J].药物分析杂志,2011,31(4):664.
- [9] 贺兵,郝玉庆.天然活性单萜:柠檬烯的抑菌作用研究进展[J].中国微生物学杂志,2009,21(3):288.
- [10] 唐晓蓉.柠檬烯提取方法的研究进展[J].四川医学,2011,32(8):1300.

(收稿日期:2013-09-22 修回日期:2013-11-02)

2014年世界母乳喂养周主题宣传活动在京举办

本刊讯 2014年8月1-7日是第23个世界母乳喂养周,今年的主题是“母乳喂养:致胜一球,受益一生”。8月1日,国家卫生计生委联合世界卫生组织、联合国儿童基金会和北京市卫生计生委在京共同举办2014年世界母乳喂养周主题宣传活动,旨在促进社会和公众对母乳喂养重要性的正确认识和支持母乳喂养。

国家卫生计生委妇幼健康服务司副司长秦耕在讲话中指出,儿童是祖国的未来,民族的希望。亿万儿童健康成长,关系到国家的前途命运,出生人口素质的提高,关系到中华民族伟大复兴的中国梦。母乳喂养对于促进儿童健康至关重要。科学早已证实,母乳是6个月内婴儿最理想的食物。母乳中不仅含有婴儿生长发育所需的全部营养成分,还含有丰富的免疫物质。母乳喂养既能促进婴儿正常生长发育和身心健康,减少感染性疾病的发生,也有利于预防成年期慢性病的发生。同时,促进母亲的产后恢复,增进母子情感。可以说,母乳喂养有利于婴儿和母亲的健康,有利于家庭与社会的和谐,有利于出生人口素质的提高。保护、促进和支持母乳喂养已成为国际共识。

为了做好此项工作,国家卫生计生委着重做了以下几方面工作。一是加强考核。印发《国家卫生计生委关于开展爱婴医院复核的通知》和《国家卫生计生委关于实施妇幼健康优质服务示范工程的通知》,正在制订《三级妇幼保健院评审标准》,规范和推动医疗保健机构服务提供。二是加强监管。印发《国家卫生计生委办公厅关于严禁医疗机构及其人员推销宣传母乳代用品的通知》《国家卫生计生委办公厅关于印发加强产科安全管理十项规定的通知》,联合食品药品监管总局、工商总局印发《关于进一步规范母乳代用品宣传和销售行为的通知》,严格控制母乳代用品的使用。三是加强宣传。编印《母乳喂养好处多》等知识读本,将母乳喂养常见的问题进行了权威解答,并向社会广泛散发。四是加强指导。加强爱婴医院管理力度,充分发挥爱婴医院示范作用,通过产科门诊、孕妇学校、产科病房等途径,对产妇进行母乳喂养知识和技能教育。开设母乳喂养咨询门诊和咨询热线,及时解决母乳喂养过程中遇到的问题,提高母乳喂养咨询服务的可及性。