

大罗伞鲜品根、茎、叶挥发油成分的GC-MS分析

秦庆芳^{1*}, 许蓉蓉¹, 李勇文^{2#}, 杨新平², 李丽², 杨成芳², 谷立勋³(1.柳州食品药品检验所, 广西柳州 545006; 2.桂林医学院药学院, 广西桂林 541004; 3.广西壮族自治区食品药品检验所, 南宁 530021)

中图分类号 R284 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2014)39-3698-03
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2014.39.18

摘要 目的: 研究大罗伞鲜品根、茎、叶中的挥发油成分。方法: 采摘12 h内的大罗伞, 用挥发油测定器提取挥发油, 用气相色谱-质谱联用技术对挥发油成分进行分析, 采用NIST标准谱库结合保留指数解谱法对各成分进行定性分析, 并用面积归一化法计算各成分的质量分数。结果: 从大罗伞根、茎、叶的挥发油中确定出7、12、5个成分, 分别占各自挥发油总量的91.7%、83.6%、85.4%; 其中, 棕榈酸为大罗伞根、茎、叶挥发油的主要成分, 分别占各自挥发油总量的66.0%、60.4%、71.8%。结论: 该方法可快速、准确地鉴别大罗伞鲜品根、茎、叶中的挥发油成分, 可为大罗伞药材的进一步开发利用提供科学依据。

关键词 大罗伞; 根; 茎; 叶; 挥发油; 气相色谱-质谱联用技术; 成分分析

Analysis of Volatile Oil from the Roots, Stems and Leaves of *Psychotria rubra* by GC-MS

QIN Qing-fang¹, XU Rong-rong¹, LI Yong-wen², YANG Xin-ping², LI Li², YANG Cheng-fang², GU Li-qing³ (1. Liuzhou Institute for Food and Drug Control, Guangxi Liuzhou 545006, China; 2. College of Pharmacy, Guilin Medical University, Guangxi Guilin 541004, China; 3. Guangxi Institute for Food and Drug Control, Nanning 530021, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To analyze the chemical constituents of volatile oil from the roots, stems and leaves of *Psychotria rubra*. METHODS: Fresh samples were picked within 12 h; volatile oil was extracted by volatile oil determination apparatus and analyzed by GC-MS. The constituents of volatile oil were analyzed qualitatively by using NIST standard spectral library and retention index. The relative contents of constituents were calculated with area normalization method. RESULTS: 7, 12 and 5 chemical constituents were identified in volatile oil from the roots, stems and leaves of *P. rubra*, accounting for 91.7%, 83.6% and 85.4% in the total. Main constituent of volatile oil from the roots, stems and leaves of *P. rubra* was hexadecanoic acid, accounting for 66.0%, 60.4% and 71.8%. CONCLUSIONS: The analysis of chemical constituents in volatile oil from fresh *P. rubra* reflect the real situation in greatest extent, and provide scientific basis for the further development and utilization of *P. rubra*.

KEYWORDS *Psychotria rubra*; Root; Stem; Leaf; Volatile oil; GC-MS; Retention index

大罗伞即茜草科植物九节 *Psychotria rubra* (Lour.) Poir.^[1], 以根、叶入药, 别名九节木、山大刀等, 在我国广西境内有较广泛的分布, 为壮族民间用药, 具有清热解暑、消肿拔毒的功效, 临床可用于治疗白喉、扁桃体炎、咽喉炎、痢疾、肠伤寒、胃痛和风湿骨痛; 其叶可外用于治疗跌打肿痛、外伤出血、毒蛇咬伤、疮疡肿毒、下肢溃疡。目前, 关于大罗伞根、茎、叶挥发油成分的研究尚未见报道。为此, 笔者尝试采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术对其挥发油进行分析, 以期为大罗伞药材的进一步开发利用提供科学依据。

1 材料

1.1 仪器

7890A-5975C型GC-MS仪(美国安捷伦公司); 全玻璃挥发油测定器(天津玻璃仪器厂); AE240型电子分析天平(瑞士梅特勒-托利多公司); 粉碎机(浙江省温岭市大腾机械有限公司); DHG-9123A型电热鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司)。

1.2 药材

大罗伞于2013年10月采摘自广西桂平太平山动植物保护区, 经桂林食品药品检验所饶伟文主任中药师鉴定为茜草科植物九节 *P. rubra* (Lour.) Poir.。

1.3 试剂

正构烷烃 C₈~C₁₀ (质量浓度: 500 μg/ml, 美国 AccuSan-

[8] 车晓彦, 邓晓鸿, 周娟, 等. 槐角丸的HPLC特征图谱研究及柚皮苷和新橙皮苷的测定[J]. 华西药学杂志, 2013,

* 副主任药师。研究方向: 食品药品检测及质量标准。电话: 0772-2608059。E-mail: 465764508@qq.com

通信作者: 教授, 博士。研究方向: 抗乙型肝炎类药物、抗纤维化药物。电话: 0773-2295284。E-mail: liyongwen99@163.com

29(6):645.

[9] 祁红, 刘传统. 胆炎颗粒质量标准的建立[J]. 中国药师, 2013, 16(3):462.

[10] 刘晓丽, 周清. 高效液相色谱法测定香砂养胃丸中橙皮苷的含量[J]. 中国当代医药, 2013, 20(4):67.

(收稿日期: 2014-03-21 修回日期: 2014-08-04)

ard公司)。

2 方法

2.1 挥发油的提取

将采摘 12 h 内的大罗伞药材根、茎、叶分别粉碎成细粉,各精密称取约 100 g,置于挥发油测定器中,分别加水 500 ml,按 2010 年版《中国药典》(一部)附录“挥发油测定”项下甲法提取挥发油^[2],取挥发油层,用乙醚溶解并定容至 1 ml,用无水硫酸钠干燥,再经 0.45 μm 微孔滤膜滤过,即得。

2.2 GC 条件

色谱柱:HP-5MS 毛细管柱(30 m×250 μm, 0.25 μm);流速:1 ml/min;进样口温度:250 ℃;不分流进样;程序升温:起始温度 80 ℃,然后以 10 ℃/min 的速率升至 190 ℃,保持 5 min,再以 5 ℃/min 的速率升至 230 ℃,再以 10 ℃/min 的速率升至 300 ℃,保持 20 min;传输线温度:280 ℃。

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 ℃;溶剂延迟 2 min;增益系数 1.00=1 306 V;质量扫描范围(*m/z*):20~500 amu。

3 GC-MS 分析^[3-10]

取“2.1”项下溶液,按上述 GC-MS 条件对大罗伞根、茎、叶的挥发油成分进行分析,总离子流图见图 1。

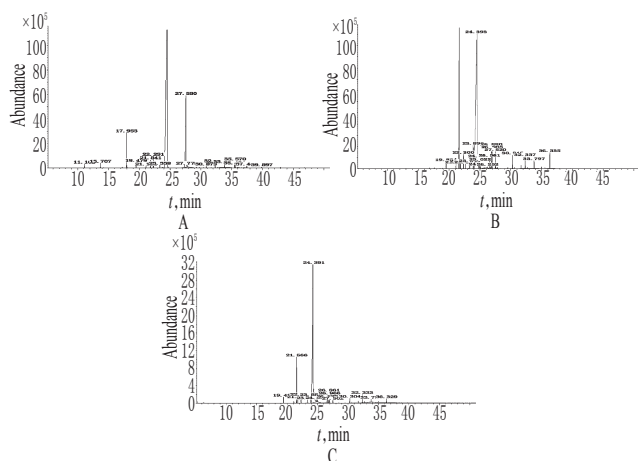


图 1 总离子流图

A.根;B.茎;C.叶

Fig 1 TIC of volatile oil

A.root;B.stem;C.leaf

对图 1 中的各峰进行峰纯度检查,再将各成分的质谱图与 NIST08 标准谱库进行比对。以图 1C 中的 $t=23.874$ 峰为例,其质谱图与标准谱库中的同分异构体 Isophytol(3, 7, 11, 15-Tetramethyl-1-hexadecen-3-ol, 编号:133809)和 1-Hexadecen-3-ol, 3, 5, 11, 15-tetramethyl(编号:133817)的相似度均极高,见图 2。

经分析,大罗伞的根、茎、叶挥发油分别分析出 23、38、27 个成分,扣除 2 个塑化剂峰及相对含量过低、碎片不完整的峰,根、茎、叶确定出 7、12、5 个成分,分别占各自挥发油总量的 91.7%、83.6%、85.4%,均检出肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸等成分。使用面积归一化法对各成分含量进行计算,结果表明棕榈酸为主要检出成分,分别占根、茎、叶中各自挥发油总量的 66.0%、60.4%、71.8%。大罗伞根、茎、叶的挥发油化学成分分析结果分别见表 1、表 2、表 3。

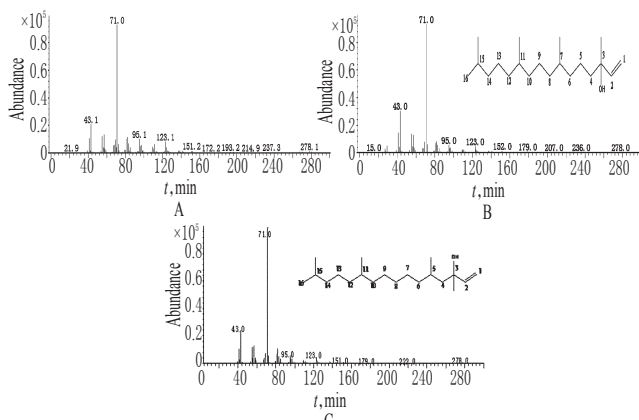


图 2 $t=23.874$ min 峰与标准谱库编号 133809、133817 的 MS 图

A. $t=23.874$ min 峰;B.标准谱库编号 133809;C.标准谱库编号 133817

Fig 2 MS of peak($t=23.874$ min) from TIC of volatile oil in leaves

A. $t=23.874$ min peak;B.No.133809;C.No.133817

表 1 大罗伞根的挥发油化学成分分析

Table 1 Chemical constituents and relative content of volatile oil in roots of *P. rubra*

编号	保留时间, min	化合物名称	分子式	匹配度, %	质量分数, %	KI
1	17.936	丙烯酸月桂酯 LA Dodecyl acrylate	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	91	3.1	1 704
2	19.422	肉豆蔻酸 Tetradecanoic	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	99	2.0	1 770
3	21.770	十五烷酸 Pentadecanoic acid	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	99	2.4	1 872
4	23.828	(E)-9-十六烯酸 (E)-9-Hexadecenoic acid	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	93	0.6	1 962
5	24.078	棕榈酸 n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	99	66.0	1 973
6	27.576	亚油酸 9,12-Octadecadienoic acid(Z,Z)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	99	17.3	2 170
7	35.492	觉鲨烯 (all-e)-2,6,10,15,19,23-Hexamethyl-2,6,10,14,18,22-tetracosahexaene	C ₂₈ H ₄₈	89	0.3	2 854

表 2 大罗伞茎的挥发油化学成分分析

Table 2 Chemical constituents and relative content of volatile oil in stems of *P. rubra*

编号	保留时间, min	化合物名称	分子式	匹配度, %	质量分数, %	KI
1	14.884	月桂酸 Dodecanoic acid	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	96	0.3	1 562
2	16.806	8-丙氧基香松烷 8-Propoxy-cedrane	C ₁₈ H ₃₄ O	90	0.3	1 654
3	19.422	肉豆蔻酸 Tetradecanoic	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	99	1.9	1 767
4	21.566	植酮 2-,Pentadecanoic,6,10,14-trimethyl	C ₁₈ H ₃₆ O	99	14.0	1 860
5	21.770	十五烷酸 Pentadecanoic acid	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	99	1.4	1 869
6	23.874	3,5,11,15-四甲基十六烯-3-醇(叶绿醇) 1-Hexadecen-3-ol,3,5,11,15-tetramethyl	C ₂₀ H ₄₀ O	94	1.8	1 965
7	24.078	棕榈酸 n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	99	60.4	1 973
8	24.828	棕榈酸乙酯 Hexadecanoic acid, ethyl ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	70	1.0	1 997
9	27.761	亚油酸乙酯 Linoleic acid ethyl ester	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	99	0.1	2 170
10	27.829	油酸乙酯 Ethyl Oleate	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	99	0.2	2 175
11	33.797	正二十七烷 Heptacosane	C ₂₇ H ₅₆	93	0.7	2 700
12	36.335	正二十九烷 Nonacosane	C ₂₉ H ₆₀	99	1.5	2 901

4 讨论

KI 是气相色谱定性指标的一种参数。试验中计算 KI 所用保留时间均为扣除背景后的保留时间,考虑到峰面积较大的成分存在保留时间漂移,例如根的挥发油中棕榈酸峰保留时间为 24.393 min,而使用分流比 20:1 进样后的保留时间为

银花清咽片的稳定性研究

孙艳*,徐风华,王欢欢(解放军总医院药品保障中心,北京 100853)

中图分类号 R283.1;R917 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2014)39-3700-03

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2014.39.19

摘要 目的:考察银花清咽片的稳定性,为制定银花清咽片的有效期提供参考。方法:按2010年版《中国药典》(二部)附录中对薄膜衣片稳定性试验的有关要求,对银花清咽片进行影响因素试验、加速试验和长期试验,考察其不同条件下的性状、崩解时间和主要成分含量的变化;采用高效液相色谱法测定制剂中绿原酸、木犀草苷、连翘苷和连翘酯苷A的含量。结果:样品分别在60℃、相对湿度(90±5)%、照度为(4500±500)lx的条件下放置10d,在温度(40±2)℃、相对湿度(75±5)%的条件下放置6个月,在温度(25±2)℃、相对湿度(60±10)%的条件下放置12个月,各项考察指标均未见明显变化,符合2010年版《中国药典》(二部)的质量标准规定。结论:银花清咽片稳定性较好,建议有效期暂定为1年。

关键词 银花清咽片;稳定性;影响因素试验;加速试验;长期试验

Stability Study of Yinhua Qingyan Tablet

SUN Yan, XU Feng-hua, WANG Huan-huan (Medicine Guarantee Center, General Hospital of PLA, Beijing 100853, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To investigate the stability of Yinhua Qingyan tablet, and to provide reference for the formulation of validity period of it. METHODS: According to the requirements of stability test for film-coated tablet stated in part II of Chinese Pharmacopoeia, influential factor test, accelerated test and long-term test were carried out to investigate the property, disintegration time of and the content of the active ingredients. The content of chlorogenic acid, galuteolin, forsythin and forsythoside were determined by HPLC. RESULTS: Yinhua qingyan tablet did not show obvious change in above index after setting at 60℃, relative humidity of (90±5)% and illumination of (4500±500)lx for 10 d; at (40±2)℃, relative humidity of (75±5)% for 6 months or at (25±2)℃, relative humidity of (60±10)% for 12 months. The indicators varied in the range of quality standards stated in part II of Chinese Pharmacopoeia. CONCLUSIONS: Yinhua qingyan tablet is relatively stable and its shelf-life is tentatively set up as 1 year.

KEYWORDS Yinhua qingyan tablet; Stability; Influential factor test; Accelerated test; Long-term test

表3 大罗伞叶的挥发油化学成分分析

Tab 3 Chemical constituents and relative content of volatile oil in leaves of *P. rubra*

编号	保留时间, min	化合物名称	分子式	匹配度, %	质量分数, %	KI
1	19.422	肉豆蔻酸 Tetradecanoic	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	99	2.7	1767
2	21.566	植醇 2,-Pentadecanoic, 6,10, 14-trimethyl	C ₁₈ H ₃₈ O	99	7.6	1860
3	21.770	十五烷酸 Pentadecanoic acid	C ₁₅ H ₃₂ O ₂	99	2.0	1869
4	23.874	3,5,11,15-四甲基十六烯-3-醇 (叶绿醇) 1-Hexadecen-3-ol, 3, 5,11,15-tetramethyl	C ₂₀ H ₄₀ O	91	1.3	1964
5	24.078	棕榈酸 n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	99	71.8	1973

24.078 min,故本试验使用分流比计算KI。

由于贮存时间对植物挥发油的含量有显著影响^[11],故本试验选用采摘12h内的大罗伞作为样品。

综上所述,本试验采用GC-MS联用技术分析大罗伞根、茎、叶的挥发油,方法精密、稳定性和重复性均良好,可作为大罗伞质量分析和鉴别的科学依据。

参考文献

[1] 谢宗万.全国中草药汇编[M].2版.北京:人民卫生出版社,1996:100,810.

[2] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:一部[S].2010年

* 副主任医师。研究方向:医院药学。电话:010-66939674。

E-mail:301sunyan@sina.cn

版.北京:中国医药科技出版社,2010:附录63.

[3] 苏越,刘素红,王呈仲,等.谱图相似度分析结合保留指数对单萜烯同分异构体的GC-MS定性分析[J].分析测试学报,2009,28(5):525.

[4] 尹昌海,魏远隆,左海根,等.GC-MS结合保留指数分析南丰蜜桔挥发性成分[J].分析实验室,2012,11(31):58.

[5] 杨帅,杨文文,胡金芳,等.GC-MS结合保留指数分析白花蛇舌草挥发性成分[J].中国实验方剂学杂志,2012,18(9):93.

[6] 杨帅,杨文文,吕青涛,等.GC-MS结合保留指数分析半枝莲挥发性成分[J].现代仪器,2012,3(18):47.

[7] 刘朋,徐琳琳,吕青涛,等.顶空进样GC-MS结合保留指数分析补骨脂挥发性成分[J].中国实验方剂学杂志,2011,10(17):74.

[8] 吴彩霞,刘广河,康文艺.桉柳花挥发性成分研究[J].中国药房,2010,21(15):1406.

[9] 刘朋,张莹,吕青涛,等.气-质联用结合保留指数分析厚朴挥发性成分[J].食品与药品,2011,13(1):39.

[10] 张莹,刘朋,容荣,等.顶空进样GC-MS结合保留指数分析墨旱莲挥发性成分[J].化学分析计量,2010,19(5):32.

[11] 吴宇锋,吕圭源,张志茹,等.贮存时间对柳叶蜡梅挥发油及桉油精含量的影响[J].中国中药杂志,2013,28(17):2803.

(收稿日期:2014-04-28 修回日期:2014-07-30)