

柿蒂挥发油成分的GC-MS分析

陈义^{1*}, 高玉琼¹, 霍昕¹, 杨迺嘉¹, 刘建华^{2#}(1.贵州省生物技术研究开发基地, 贵阳 550002; 2.贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵阳 550002)

中图分类号 R284.1; R927 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2014)43-4096-03

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2014.43.22

摘要 目的: 研究柿蒂的挥发油成分。方法: 采用水蒸气蒸馏法提取柿蒂的挥发油, 采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术对其挥发性成分进行分析, 用峰面积归一化法计算各成分的质量分数。结果: 共分离出83个化学成分, 鉴别出62个化学成分, 占挥发油总量的86.704%, 其主要成分为己醛(6.465%)、植酮(4.647%)、氧化芳樟醇(4.361%)、壬醛(3.879%)、 α -松油醇(3.768%)、2-茨酮(3.519%)、芳樟醇(2.966%)、水菖蒲烯(2.930%)等。结论: GC-MS联用技术可快速、准确地鉴别柿蒂的挥发油成分, 可为柿蒂的综合开发和利用提供基础数据。

关键词 柿蒂; 水蒸气蒸馏; 气相色谱-质谱联用技术; 挥发油

Analysis of Volatile Constituents of *Diospyros kaki* by GC-MS

CHEN Yi¹, GAO Yu-qiong¹, HUO Xin¹, YANG Nai-jia¹, LIU Jian-hua²(1. Guizhou Base of Biotechnology Research and Development, Guiyang 550002, China; 2. Guizhou Province Key Lab of Chemistry for Natural Products, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To study the volatile constituents of *Diospyros kaki*. METHODS: The volatile oil was extracted from persimmon calyx by steam distillation. The chemical constituents were analyzed by GC-MS. The mass fraction of the constituents was calculated by peak area normalization method. RESULTS: 83 chemical constituents were separated and 62 of them were identified, which accounted for 86.704% of the volatile oil. The major constituents were hexanal (6.465%), phytone (4.647%), linalool oxide (4.361%), nonanal (3.879%), α -terpineol (3.768%), 2-bornanone (3.519%), linalool (2.966%) and calarene (2.930%). CONCLUSIONS: GC-MS can identify the volatile oil of *D. kaki* rapidly and accurately, and can provide basic data for comprehensive utilization of *D. kaki*.

KEYWORDS *Diospyros kaki*; Steam distillation; GC-MS; Volatile oil

柿蒂为柿树科植物柿 *Diospyros kaki* Thunb. 的干燥宿萼, 是一种常用中药, 收载于2010版《中国药典》(一部), 具有降逆止呃之功效, 性苦、涩、平, 归胃经^[1]。此外, 柿蒂还具有抗心律失常、镇静以及抗惊厥等药理作用, 其总鞣质具有较强的抗氧化作用, 还可抑制大鼠离体隔肌收缩反应^[2-4]。柿蒂含有的化学成分主要有没食子酸、乌索酸、齐墩果酸、金丝桃苷等^[5-9]。但是, 目前对柿蒂挥发油成分的研究尚未见报道。为此, 本试验采用水蒸气蒸馏法提取柿蒂挥发油, 并采气相色谱-质谱(GC-MS)联用及计算机检索技术, 对柿蒂挥发油成分进行了定性、定量分析^[10]。

1 材料

1.1 仪器

HP-6890/HP5973型GC-MS联用仪(美国惠普公司)。

1.2 试剂

所用试剂均为国产分析纯。

1.3 药材

柿蒂药材购于2011年, 产地湖南, 经贵阳中医学院陈德媛研究员鉴定为柿蒂科植物柿 *D. kaki* Thunb. 的干燥宿萼。

2 方法

2.1 挥发油的提取

取柿蒂药材粗粉100 g, 置圆底烧瓶中, 加入1 500 ml水、2 ml正己烷, 采用2010年版《中国药典》(一部)中的挥发油提取装置提取, 收集上层无色油状物, 经无水硫酸钠干燥, 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 \times 250 μ m, 0.25 μ m); 采用程序升温: 柱温50 $^{\circ}$ C, 保持2 min, 然后以4 $^{\circ}$ C/min的速率升温至230 $^{\circ}$ C, 保持20 min; 气室温度: 250 $^{\circ}$ C; 载气: 氦气(99.999%); 载气流量: 2.0 ml/min; 分流比: 40:1; 柱前压: 15.08 psi; 进样量: 1 μ l。

2.3 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; 接口温度: 280 $^{\circ}$ C; 发射电流: 34.6 μ A; 倍增器电压: 1 936 V; 质量扫描范围(m/z) 10~550 amu。

3 结果

本试验从柿蒂中共提取出1.3 ml无色挥发油, 运用GC-MS联用技术对柿蒂挥发性成分进行分析, 共分离出83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, 同时结合有关文献, 确认柿蒂挥发油的化学成分。结果, 从柿蒂挥发油中共鉴别出62

* 助理研究员。研究方向: 新药研发。E-mail: 290436352@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

个化合物,采用HPMSD化学工作站数据处理系统,经面积归一化法计算各组分的质量分数,其占总挥发油总量的86.704%。柿蒂挥发油化学成分分析结果见表1。

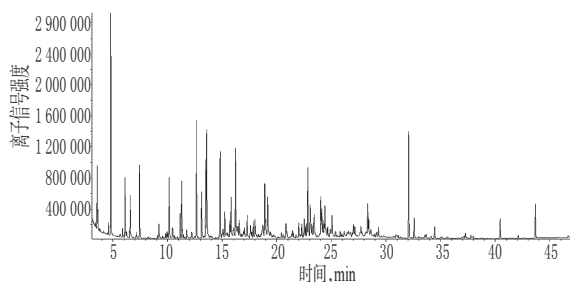


图1 柿蒂挥发油成分GC-MS总离子流图

Fig 1 TIC of volatile oil from *D. kaki*

表1 柿蒂挥发油成分分析结果

Tab 1 Analysis of the volatile constituents of *D. kaki*

| 峰号 | 保留时间, min | 化合物名称 | 分子式 | 分子量 | 质量分数, % |
|----|-----------|--|--|-----|---------|
| 1 | 3.558 | 异戊醇 isomyl alcohol | C ₅ H ₁₂ O | 88 | 1.757 |
| 2 | 3.624 | 2-甲基-1-丁醇 2-methyl-1-butanol | C ₅ H ₁₂ O | 88 | 0.589 |
| 3 | 4.802 | 己醛 hexanal | C ₆ H ₁₂ O | 100 | 6.465 |
| 4 | 5.876 | 5-(1,1-二甲ethyl)-1,3-环戊二烯 5-(1,1-dimethylethyl)-1,3-cyclopentadiene | C ₉ H ₁₄ | 122 | 0.197 |
| 5 | 6.103 | 2-己烯醛 2-hexenal | C ₆ H ₁₀ O | 98 | 1.984 |
| 6 | 6.235 | 3-己烯-1-醇 3-hexen-1-ol | C ₆ H ₁₂ O | 100 | 0.319 |
| 7 | 6.527 | 反式-2-己烯-1-醇 trans-2-hexen-1-ol | C ₆ H ₁₂ O | 100 | 0.232 |
| 8 | 6.583 | 正己醛 1-hexanal | C ₆ H ₁₂ O | 102 | 1.583 |
| 9 | 7.130 | 2-己烯醛 2-heptanone | C ₇ H ₁₄ O | 114 | 0.293 |
| 10 | 7.431 | 正庚醛 heptaldehyde | C ₇ H ₁₄ O | 114 | 2.575 |
| 11 | 9.213 | 苯甲醛 benzaldehyde | C ₇ H ₆ O | 106 | 0.887 |
| 12 | 9.910 | 2,3-辛二酮 2,3-octanedione | C ₈ H ₁₄ O ₂ | 142 | 0.221 |
| 13 | 10.004 | 甲基庚烯酮 methylheptenone | C ₈ H ₁₄ O | 126 | 0.277 |
| 14 | 10.146 | 2-正戊基呋喃 2-pentylfuran | C ₉ H ₁₄ O | 138 | 2.332 |
| 15 | 10.476 | 正辛醛 octanal | C ₈ H ₁₆ O | 128 | 0.386 |
| 16 | 11.183 | 邻异丙基甲苯 O-isopropyltoluene | C ₁₀ H ₁₄ | 134 | 0.898 |
| 17 | 11.286 | 双戊烯 limonene | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 2.055 |
| 18 | 11.352 | 桉叶油醇 cineole | C ₁₀ H ₁₈ O | 154 | 0.314 |
| 19 | 11.757 | 苯己醛 benzeneacetaldehyde | C ₈ H ₈ O | 120 | 0.593 |
| 20 | 12.833 | 氧化芳樟醇 linalool oxide | C ₁₀ H ₁₆ O ₂ | 170 | 4.361 |
| 21 | 13.114 | 顺式-芳樟醇氧化物 cis-linalooloxide | C ₁₀ H ₁₆ O ₂ | 170 | 1.935 |
| 22 | 13.491 | 芳樟醇 linalool | C ₁₀ H ₁₆ O | 170 | 2.966 |
| 23 | 13.576 | 壬醛 nonanal | C ₉ H ₁₈ O | 142 | 3.879 |
| 24 | 14.811 | 2-茨酮 2-bornanone | C ₁₀ H ₁₆ O | 152 | 3.519 |
| 25 | 15.084 | 2-异丙基-5-甲基-环己酮 2-isopropyl-5-methyl-cyclohexanone | C ₁₀ H ₁₈ O | 154 | 0.449 |
| 26 | 15.225 | 反式-2-壬烯醛 trans-2-nonenal | C ₉ H ₁₆ O | 140 | 1.277 |
| 27 | 15.687 | 薄荷醇 menthol | C ₁₀ H ₂₀ O | 156 | 0.704 |
| 28 | 15.819 | 4-萜烯醇 4-terpineol | C ₁₀ H ₁₈ O | 154 | 1.944 |
| 29 | 16.224 | α -松油醇 α -terpineol | C ₁₀ H ₁₈ O | 154 | 3.768 |
| 30 | 16.441 | 藏花醛 safranal | C ₁₀ H ₁₄ O | 150 | 0.973 |
| 31 | 16.583 | 癸醛 decanal | C ₁₀ H ₂₀ O | 156 | 0.758 |
| 32 | 17.581 | 薄荷酮 pulegone | C ₁₀ H ₁₆ O | 152 | 0.813 |
| 33 | 17.704 | 右旋香芹酮 d(+)-carvone | C ₁₀ H ₁₆ O | 150 | 0.290 |
| 34 | 17.836 | 2-乙酰基呋喃 2-acetylfuran | C ₈ H ₈ O ₂ | 110 | 0.760 |
| 35 | 18.006 | 胡椒酮 piperitone | C ₁₀ H ₁₆ O | 152 | 0.997 |
| 36 | 18.675 | 壬酸 nonanoic acid | C ₉ H ₁₈ O ₂ | 158 | 0.636 |
| 37 | 18.731 | 葡萄螺烷 vitispirane | C ₁₃ H ₂₀ O | 192 | 0.700 |
| 38 | 18.901 | 茴香烯 trans-anethole | C ₁₀ H ₁₂ O | 148 | 2.525 |
| 39 | 19.155 | 百里香酚 thymol | C ₁₀ H ₁₄ O | 150 | 2.352 |
| 40 | 20.842 | 丁香酚 eugenol | C ₁₀ H ₁₂ O ₂ | 183 | 0.761 |

续表 1

Continued tab 1

| 峰号 | 保留时间, min | 化合物名称 | 分子式 | 分子量 | 质量分数, % |
|----|-----------|--|--|-----|---------|
| 41 | 21.521 | 绿叶烯 β -patchoulene | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.209 |
| 42 | 22.011 | 甲基丁香酚 methyl eugenol | C ₁₁ H ₁₆ O ₂ | 178 | 0.785 |
| 43 | 22.510 | 石竹烯 caryophyllene | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 1.062 |
| 44 | 22.832 | α -紫罗酮 α -ionone | C ₁₃ H ₂₀ O | 192 | 0.475 |
| 45 | 22.840 | 水菖蒲烯 calarene | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 2.930 |
| 46 | 23.048 | 丹皮酚 paeonol | C ₈ H ₁₀ O ₃ | 166 | 2.304 |
| 47 | 23.377 | α -石竹烯 α -humulene | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.603 |
| 48 | 23.434 | 异长叶烯 isolongifolene | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 1.025 |
| 49 | 24.113 | β -紫罗酮 β -ionone | C ₁₃ H ₂₀ O | 192 | 1.349 |
| 50 | 24.207 | β -芹子烯 β -selinene | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.926 |
| 51 | 24.329 | 姜烯 zingiberene | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.596 |
| 52 | 24.414 | 萘 acenaphthene | C ₁₂ H ₁₀ | 154 | 1.804 |
| 53 | 24.659 | β -没药烯 β -bisabolene | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.626 |
| 54 | 24.857 | γ -杜松烯 γ -cadinene | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.199 |
| 55 | 25.046 | β -倍半水芹烯 β -sesquiphellandrene | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 1.525 |
| 56 | 27.015 | 柏木脑 cedrol | C ₁₅ H ₂₆ O | 222 | 0.729 |
| 57 | 27.147 | 葎草烯-1,2-环氧化物 humulene-1,2-epoxide | C ₁₅ H ₂₄ O | 220 | 0.446 |
| 58 | 28.325 | β -姜黄酮 β -turmerone | C ₁₅ H ₂₂ O | 218 | 1.668 |
| 59 | 28.410 | 姜黄酮 turmerone | C ₁₅ H ₂₂ O | 218 | 0.992 |
| 60 | 32.076 | 植酮 phytone | C ₁₅ H ₂₆ O | 268 | 4.837 |
| 61 | 32.576 | 异丁基邻苯二甲酸酯 isobutyl phthalate | C ₁₆ H ₂₂ O ₄ | 278 | 0.920 |
| 62 | 34.442 | 丁基邻苯二甲酸二异丁酯 butyl isobutyl phthalate | C ₁₈ H ₂₆ O ₄ | 278 | 0.579 |

4 讨论

本研究对柿蒂的挥发油成分进行研究,共分离出83个挥发性化学成分,鉴别出其中的62个,占挥发油总量的86.704%。其中,己醛(6.465%)、植酮(4.647%)、氧化芳樟醇(4.361%)、壬醛(3.879%)、 α -松油醇(3.768%)、2-茨酮(3.519%)为其主要成分。

己醛为常用的食品、化工原料,可用作增塑剂或用于配制苹果和番茄香精、橡胶、树脂、杀虫剂等;植酮是维生素E醋酸酯的中间体;氧化芳樟醇具有较强的木香、花香、萜香、青香气,带有清凉气息,是一种多香韵的香料; α -松油醇为复方松油醇皮肤消毒液的主要成分,其对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、铜绿假单胞菌、白色念珠菌均有抑制作用^[11]。

综上所述,柿蒂的挥发油成分丰富,应用广泛,本试验所采用的方法可快速、准确地对其进行鉴别,其分析结果可为柿蒂资源的综合开发和利用提供基础数据。

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, 2010:233.
- [2] 周本宏,魏嫣,张琛霞,等. 柿蒂总鞣质的抗氧化活性研究[J]. 广东药学院学报, 2010, 26(6): 599.
- [3] 周本宏,魏嫣,郭志磊. 正交试验优选柿蒂鞣质的提取工艺[J]. 中国药师, 2011, 13(11): 1601.
- [4] 赵庆华. 柿蒂提取物抑制大鼠离体膈肌收缩的作用机制及其有效部位的研究[D]. 石家庄:河北医科大学, 2005.
- [5] 潘旭,具敬娥,贾娟,等. 柿蒂化学成分的分离与鉴定[J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(5): 356.
- [6] 邹盛勤,陈武. 高效液相色谱-光电二极管阵列检测器法同时测定柿蒂中乌索酸和齐墩果酸含量[J]. 时珍国医国药, 2007, 18(11): 2606.

HPLC法同时测定铁包金不同药用部位中芦丁和槲皮素的含量

王吉文^{1*}, 房志坚^{1#}, 成金乐², 严寒静¹(1.广东药学院中药学院, 广州 510006; 2.中山市中智药业集团有限公司, 广东中山 528437)

中图分类号 R927.2 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2014)43-4098-03

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2014.43.23

摘要 目的:建立同时测定铁包金不同药用部位芦丁、槲皮素含量的方法。方法:采用高效液相色谱法。色谱柱为迪马ODS C₁₈(250 mm×4.6 mm, 5 μm),流动相为乙腈-甲醇-0.2%磷酸(梯度洗脱),流速为0.9 ml/min,柱温为30℃,检测波长为360 nm。结果:芦丁和槲皮素的进样量分别在0.01~1.88、0.01~0.23 μg范围内与各自峰面积积分值呈良好线性关系;精密性、稳定性、重复性的RSD<2%;芦丁、槲皮素的平均加样回收率分别为99.48%、102.34%,RSD分别为2.06%、2.37%(n=6)。结论:铁包金叶与藤茎部位中芦丁、槲皮素的含量均较高。该方法简单、稳定,结果准确、可靠,可用于铁包金的质量控制。

关键词 铁包金;芦丁;槲皮素;含量测定;高效液相色谱法

Simultaneous Determination of Rutin and Quercetin from Different Medicinal Parts of *Berchemia lineata* by HPLC

WANG Ji-wen¹, FANG Zhi-jian¹, CHENG Jin-le², YAN Han-jing¹(1.TCM College, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China; 2.Zhongshan Zhongzhi Pharmaceutical Group Co., Ltd., Guangdong Zhongshan 528437, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To establish a method for simultaneous determination of rutin and quercetin from different medicinal parts of *Berchemia lineata*. METHODS: HPLC method was adopted. The determination was performed on ODS C₁₈(250 mm×4.6 mm, 5 μm) column with mobile phase consisted of acetonitrile-methanol-0.2% phosphoric acid (gradient elution) at the flow rate of 0.9 ml/min. The column temperature was 30℃, and detection wavelength was set at 360 nm. RESULTS: The linear ranges were 0.01-1.88 μg for rutin and 0.01-0.23 μg for quercetin. RSDs of precision, stability and reproducibility tests were all lower than 2%. Average recoveries were 99.48% (RSD=2.06%, n=6) and 102.34% (RSD=2.37%, n=6). CONCLUSIONS: The method can be used for quality control of *B. lineata*.

KEYWORDS *Berchemia lineata*; Rutin; Quercetin; Content determination; HPLC

铁包金(*Berchemia lineata*)为鼠李科勾儿茶属常用的一味民族药,其主要来源包括细叶勾儿茶、光枝勾儿茶、多花勾儿茶、多叶勾儿茶的藤茎或根,具有消肿解毒、止血镇痛、祛风除湿之功效,主治痈疽疔毒、咳嗽咯血、消化道出血、跌打损伤、烫伤、风湿骨痛、风火牙痛等症^[1-4]。据文献报道,铁包金中含有黄酮类、萜类、木脂素等多种化学成分,其中黄酮类化合物芦丁和槲皮素为其主要成分^[5],其对S180实体瘤有较好的抑制作用,且无顺铂的毒副作用^[6-7]。为提高铁包金的质量控制标准,本试验采用高效液相色谱(HPLC)法对铁包金根、茎、叶中的芦丁和槲皮素的含量进行测定。

1 材料

1.1 仪器

600型HPLC仪,包括2487型紫外检测器、Empower色谱工作站(美国Waters公司);CP225D型电子天平(德国Sartorius公司);KQ-500型超声波清洗器(江苏昆山市超声仪器有限公司)。

1.2 试剂

芦丁对照品(批号:100080-200707)、槲皮素对照品(批号:100081-200907)均购自中国食品药品检定研究院;乙腈、甲醇为色谱纯,其余试剂均为分析纯,水为重蒸水。

- [7] 朱智勇,郑丰,陈武.HPLC法测定柿蒂中乌索酸与齐墩果酸的含量[J].安徽农业科学,2007,35(31):9840.
[8] 周长征.丁香柿蒂片的质量标准研究[J].中国实验方剂学杂志,2011,17(15):80.

- [9] 郑一敏,青秀英,杨艳红,等.HPLC法测定柿蒂中金丝桃苷与齐墩果酸的含量[J].药学实践杂志,2005,23(3):163.
[10] 李计龙,刘建华,高玉琼,等.石吊兰挥发油成分的研究[J].中国药房,2011,22(27):2560.
[11] 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.
(收稿日期:2013-10-23 修回日期:2014-01-09)

* 硕士研究生。研究方向:中药质量控制与分析。E-mail: wangjiwenlj@136.com

通信作者:副教授。研究方向:中药质量、中药资源。电话:0760-88207998。E-mail: jian139@tom.com