

小花黄堇挥发油成分的GC-MS分析^Δ

吴建国^{1*}, 陈体强², 吴岩斌¹, 曾建伟¹, 邹秀红³, 吴锦忠^{1#}(1.福建中医药大学中西医结合研究院, 福州 350122; 2.福建省农业科学院食用菌研究所, 福州 350013; 3.福建永春县林业局, 福建永春 362600)

中图分类号 R284.1 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2015)12-1686-03

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2015.12.35

摘要 目的:研究小花黄堇挥发油的化学组成成分。方法:以水蒸气蒸馏法提取小花黄堇挥发油,采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术鉴定其化学成分。气相色谱条件为HP-5MS弹性石英毛细管柱;升温程序为初始柱温100℃,保持2min,以10℃/min升至150℃,再以2℃/min升至180℃,最后再以10℃/min升至280℃,保持1min;载气为高纯氦气;流量为1.0ml/min;进样口温度为280℃;进样量为1.0μl。质谱条件为EI离子源,电子能量70eV,离子源温度为230℃,四极杆温度为150℃,溶剂延长3min,扫描范围35~550amu。用离子流色谱峰面积归一法计算各化学成分的相对含量。结果:从小花黄堇挥发油中共分离出55个色谱峰,鉴定了44个化合物,占总量的89.4%;含量在1%以上的有19个,以棕榈酸的含量最高(29.53%),其次为叶绿醇(7.71%)、亚麻酸甲酯(6.55%)和六氢法呢基丙酮(6.14%)等。结论:该文首次采用GC-MS联用技术研究小花黄堇挥发油的化学成分,主要有脂肪酸、酮、烷烃、醇、酯、醛类等化合物,以棕榈酸的含量最高,可为小花黄堇的综合利用提供科学依据。

关键词 小花黄堇;水蒸气蒸馏;挥发油;气相色谱-质谱联用技术;成分分析

GC-MS Analysis of Essential Oil Component from *Corydalis racemosa*

WU Jian-guo¹, CHEN Ti-qiang², WU Yan-bin¹, ZENG Jian-wei¹, ZOU Xiu-hong³, WU Jin-zhong¹(1.Academy of Integrative Medicine, Fujian University of Traditional Chinese Medicine, Fuzhou 350122, China; 2.Institute of Edible Fungi, Fujian Academy of Agricultural Sciences, Fuzhou 350013, China; 3. Yongchun County Forestry Bureau of Fujian Province, Fujian Yongchun 362600, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To study the chemical compositions of the essential oil from *Corydalis racemosa*. METHODS: Steam distillation method was used to extract the essential oil from *C. racemosa* and GC-MS was used to detect the chemical compositions. GC condition was as follows as HP-5MS elastic quartz capillary column; the oven temperature program started at 100 °C for 2 min and increased at a rate of 10 °C/min up to 150 °C, then at a rate of 2 °C/min up to 180 °C, finally increased again at a rate of 10 °C/min up to 280 °C for 1 min; the flow rate of the carrier gas (helium) was 1.0 ml/min; the temperature was 280 °C and volume was 10 μl. MS condition was as follows as EI iron source, electron energy of 70 eV, ion source temperature was 230 °C, quadrupole temperature was 150 °C, solvent delay time was 3 min and mass scan range was 35-550 amu. Ion chromatogram peak area normalization method was used to calculate the relative content of each chemical composition. RESULTS: 55 chemical compositions were obtained from essential oil from *C. racemosa* and 44 of them were identified (89.4%). There were 19 compounds, of which relative contents were more than 1%. Among these, palmitic acid showed the highest content (29.53%), followed by phytol (7.71%), methyl linolenate (6.55%) and hexahydrofarnesyl acetone (6.14%), etc. CONCLUSIONS: The essential oil of *C. racemosa* is studied by GC-MS for the first time, they are mainly fatty acid, ketone, alkane, alcohol, ester, aldehydes and palmitic acid, etc.; palmitic acid shows the highest content. It provides scientific evidence for the comprehensive utilization of *C. racemosa*.

KEYWORDS *Corydalis racemosa*; Steam distillation; Essential oil; GC-MS; Component analysis

小花黄堇系罂粟科紫堇属植物小花黄堇 *Corydalis racemosa* (Thunb.) Pers. 的全草或根, 别名黄花鱼灯草、断肠草, 性寒、味苦涩、有毒。在浙江、福建、江苏等地区均有分布, 主治湿热泄泻、痢疾、黄疸、目赤肿痛、聾耳流脓、疮毒、疥癣和毒蛇咬伤等^[1], 其主要含有原阿片碱和延胡索乙素生物碱等化学成分^[2]。前期试验通过高速逆流色谱法成功分离得到这2种生物碱^[3], 通过高效液相色谱(HPLC)法检测发现延胡索乙素在药

材中的质量分数为0.160%^[4]。本研究以水蒸气蒸馏法提取小花黄堇挥发油, 采用GC-MS鉴定其化学成分, 以离子流色谱峰面积归一法计算各化学成分的相对含量, 报道如下。

1 材料

1.1 仪器

6890N/5975I气相色谱质谱联用仪(美国Agilent公司); AR2130电子天平[奥豪斯仪器(上海)有限公司]。

1.2 药材

小花黄堇于2011年9月采收自福建省永春县, 经福建中医药大学药学院杨成梓副教授鉴定为罂粟科小花黄堇 *Corydalis racemosa* (Thunb.) Pers. 的全草。

1.3 试剂

Δ 基金项目: 福建中医药大学科技项目(No.X2012011)

* 助理研究员。研究方向: 中药抗肿瘤活性及其作用机制。电话: 0591-22861180。E-mail: wjg1419@126.com

通信作者: 教授, 博士生导师。研究方向: 中药药效物质基础及品质评价。电话: 0591-22861611。E-mail: jinzhongfj@126.com

无水乙醚、无水硫酸钠(分析纯, 国药集团化学试剂上海有限公司); 水为蒸馏水(自制, 由法国 Millipore 公司 Tank 30Liter PE 净水器制备)。

2 方法与结果

2.1 挥发油提取

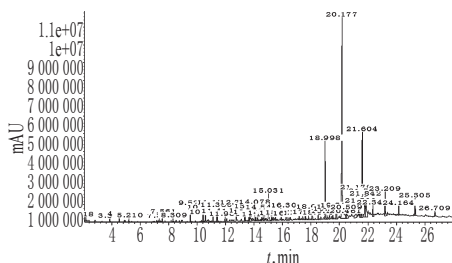
将小花黄堇药材粉碎, 准确称取 150 g, 置于 5 000 ml 的圆底烧瓶, 加入蒸馏水 3 000 ml, 按照挥发油测定法^[5](《中国药典》附录 X D), 提取 6 h, 冷却。以无水乙醚萃取, 加入无水硫酸钠吸水, 离心、过滤、挥干溶剂后称质量并计算得率[得率(%)=挥发油的总质量/150×100%], 置于冰箱中保存备用。

2.2 GC-MS 色谱条件

HP-5MS 弹性石英毛细管柱(30 m×250 μm×0.25 μm); 升温程序为初始柱温 100 °C, 保持 2 min, 以 10 °C/min 升至 150 °C, 再以 2 °C/min 升至 180 °C, 最后再以 10 °C/min 升至 280 °C, 保持 1 min; 载气: 高纯氦气; 流量: 1.0 ml/min; 进样口温度: 280 °C; 进样量: 1.0 μl。质谱条件: EI 离子源; 电子能量: 70 eV; 离子源温度: 230 °C; 四极杆温度: 150 °C; 溶剂延长: 3 min; 扫描范围: 35~550 amu。

2.3 测试结果

小花黄堇挥发油总质量为 0.165 g, 其得率为 0.11%。在上述 GC-MS 试验条件下, 得到总离子流色谱图, 见图 1。经过标准质谱数据库(NIST05)检索, 将各质谱裂片图与文献核对, 并查对有关质谱文献, 确定了各组分的化学归属, 并用面积归一化法计算各成分的相对含量。结果, 从小花黄堇挥发油中共分离出 55 个峰, 鉴定了 44 个化合物, 占总量的 89.4%(匹配度 ≥80%), 主要为脂肪酸、酮、烷烃、醇、酯、醛类等化合物。其中含量在 1% 以上的有 19 个, 以棕榈酸的含量最高, 可达到 29.53%, 其次为叶绿醇(7.71%)、亚麻酸甲酯(6.55%)、六氢法呢基丙酮(6.14%), 含量均超过 5%, 详见表 1。



石上柏与江南卷柏等混用品的比较鉴定研究^Δ

丁奇^{1*}, 万定荣^{1,2#}, 张飞¹, 李路扬¹, 龙媿芳¹ (1.中南民族大学药学院, 武汉 430074; 2.武陵山区特色资源植物种质保护与利用湖北省重点实验室, 武汉 430074)

中图分类号 R284.1 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2015)12-1688-03
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2015.12.36

摘要 目的:建立中药材石上柏(深绿卷柏*Selaginella doederleinii* Hieron.的全草)与来源于同属(卷柏属)的易混植物药材江南卷柏等的鉴别方法。方法:广泛收集石上柏等商品药材及饮片样品,采用性状、显微鉴定法进行鉴定研究,并将石上柏与来源于同属的类同品或混用品(江南卷柏、薄叶卷柏、布朗卷柏、翠云草等)进行薄层色谱比较研究。结果与结论:石上柏在性状与显微特征上与混用品江南卷柏有明显差异,薄层色谱与来源于同属其他的混用品间也有显著差别。

关键词 石上柏;混用品;药材性状;显微鉴定;薄层色谱法

Study on Comparative Identification of Mixed Products Including *Selaginellae Doederleinii* Herba and *Selaginellae Moellendorffii* Herba

DING Qi¹, WAN Ding-rong^{1,2}, ZHANG Fei¹, LI Lu-yang¹, LONG Wei-fang¹ (1.College of Pharmacy, South Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China; 2.Hubei Provincial Key Laboratory for Protection and Application of Special Plants in Wuling Area of China, Wuhan 430074, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To establish the method for the identification of Chinese herbal medicine *selaginellae doederleinii* herba (*selaginella doederleinii* Hieron.) and the mixed products *selaginellae moellendorffii* herba with the same genus (*Selaginella*). METHODS: Herbals (*S. doederleinii* herba, etc.) and decoction pieces were extensively collected and identified by properties and microscopical method. The *S. doederleinii* herba was comparatively analyzed with the similar or mixed products (*S. moellendorffii* herba, *selaginella delicatula*, *selaginella braunii* and *selaginella uncinata*, etc.) with the same gene by thin layer chromatography (TLC). RESULTS & CONCLUSIONS: There are obvious differences between *S. doederleinii* herba and *selaginella moellendorffii* herba in properties and microscopic characteristics, so are TLC and other *Selaginella* medicines.

KEYWORDS *Selaginellae doederleinii* herba; Mixed product; Medicinal property; Microscopic identification; TLC

也检测到了酮、醇、酯、醛类等化合物,且含量也相对较高。因此,同科属植物挥发油可能含有种类类似的化学成分,但是具体的主要成分可能存在一定的差异。

目前,国内外针对紫萁属植物化学成分研究主要偏重于生物碱,对挥发性成分研究较少。本试验首次对小花黄萁的挥发性成分进行研究,以期为其综合利用提供科学依据。

(致谢:本试验在国家中医药管理局中药生药学室三级实验室、福建省卫生厅中药生药学重点研究室、福建省中西医结合老年性疾病重点实验室完成)

参考文献

[1] 中华本草编委会.中华本草[M].上海:上海科学技术出版社,1998:636.

Δ 基金项目:湖北省卫生和计划生育委员会中医药中西医结合科研项目(No.2013Z-Y02)

* 硕士研究生。研究方向:中药资源及品质。电话:027-67841196。E-mail:578407646@qq.com

通信作者:教授。研究方向:中药民族药资源、品质及应用。电话:027-67841196。E-mail:wandr666@163.com

[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,1986:2 041.

[3] 吴东晶,吴建国,吴锦忠.高速逆流色谱法分离小花黄萁中延胡索乙素和原阿片碱[J].海峡药学,2011,23(10):63.

[4] 蒋遐芝,叶锦霞,林珊,等.HPLC测定小花黄萁中延胡索乙素的含量[J].北京中医药大学学报,2010,33(10):673.

[5] 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,2010:180.

[6] 徐攀,姚煜,刘英勃,等.黄萁挥发油化学成分的GC-MS分析[J].中草药,2009,40(S1):108.

[7] 张继,马君义,杨永利,等.灰绿黄萁挥发性成分的分析研究[J].兰州大学学报:自然科学版,2003,39(6):67.

[8] 白贞芳,张继,杨永利,等.草黄萁挥发油化学成分的GC-MS研究[J].西北植物学报,2004,24(5):907.

(收稿日期:2014-04-08 修回日期:2014-09-02)

(编辑:余庆华)