

GC-MS 结合保留指数分析白花蛇舌草挥发性成分

杨帅, 杨文文, 胡金芳, 吕青涛*, 容蓉, 蒋海强, 巩丽丽
(山东中医药大学药学院, 济南 250355)

[摘要] 目的: 分析白花蛇舌草中的挥发性成分。方法: 采用水蒸气蒸馏法提取白花蛇舌草全草的挥发性成分, GC-MS 结合保留指数进行分析鉴定。结果: 采用 GC-MS 分析, 检出 55 个组分; MS 结合保留指数定性, 鉴定出其中 29 个成分。结论: 该方法分析白花蛇舌草中挥发性成分, 更准确、简单、快速并节省药材。

[关键词] 白花蛇舌草; 挥发性成分; 气相色谱-质谱; 保留指数

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)09-0093-03

GC-MS Combined with Kovats Index Analysis for Volatile Compounds in *Hedyoti diffusae*

YANG Shuai, YANG Wen-wen, HU Jin-fang, LV Qing-tao*, RONG Rong, JIANG Hai-qiang, GONG Li-li
(College of Pharmacy, Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Jinan 250355, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze the volatile compounds in *Hedyoti diffusae*. **Method:** Volatile components in *H. diffusae* were analyzed and identified by GC-MS combined with Kovats retention index by steam distillation. **Result:** 55 compounds in *H. diffusae* were detected by GC-MS and 29 compounds were identified by MS combined with Kovats retention index. **Conclusion:** GC-MS combined with Kovats retention index by steam distillation is a simple, rapid and accurate way for the analysis of volatile compounds in *H. diffusae*.

[Key words] *Hedyoti diffusae*; volatile compounds; GC-MS; Kovats retention index

白花蛇舌草为茜草科草本植物白花蛇舌草的干燥全草^[1]。具有清热解毒, 散结消肿, 利湿通淋之功效, 常用于痈肿疮毒、肠痈腹痛、癥积痞块、热淋涩痛、湿热黄疸、蛇虫咬伤等病症的治疗。在临床上多用于治疗各类肿瘤, 如原发性支气管癌、肺癌、直肠癌、鼻咽癌、肝癌、食道癌、淋巴瘤、卵巢子宫内腺样癌、胃癌等^[2]。

近年来对于白花蛇舌草已有研究^[3], 王丽等^[4]与刘志刚等^[5]采用水蒸气蒸馏法, 提取白花蛇舌草的挥发油并对其进行了成分分析。本文采用水蒸气蒸馏法提取白花蛇舌草全草的挥发

性成分, 利用 GC-MS 结合保留指数 (Kovats retention index, KI) 对其主要成分进行了分离分析和鉴定, 为进一步研究白花蛇舌草抗癌活性物质提供参考。

1 仪器和试剂

6890N 气相色谱仪, 5975B 质谱仪 MSD Chemstation D. 03.00.611 数据处理系统 (美国 Agilent 公司), 质谱检索数据库 NIST08, 正构烷烃混合对照品 C₈ ~ C₄₀ (美国 AccuStandard 公司, 编号 DRH-008S-R2, 500 mg · L⁻¹ in Chloroform)。药材由山东中医药大学药学院李峰教授鉴定为茜草科草本植物白花蛇舌草 *Oldenlandia diffusa* (Willd.) Roxb. 的干燥全草。

2 方法

2.1 供试品溶液的制备 取粉碎的白花蛇舌草粉末 (20 ~ 40 目) 100 g, 置 2 000 mL 圆底烧瓶中, 加蒸馏水 1 200 mL 浸泡 2 h, 采用 2010 年版《中国药典》附录 XD 甲法提取白花蛇舌草全草的挥发性成分, 提取时

[收稿日期] 20111213(012)

[基金项目] 国家自然科学基金课题(81173614)

[第一作者] 杨帅, 硕士研究生, 从事药物化学研究, E-mail: duguqinshui@163.com

[通讯作者] * 吕青涛, 博士, 副教授, 从事天然药物化学成分及化学分析研究, Tel: 0531-89628192, E-mail: luqingtao9@163.com

间为 8 h, 得其挥发油。用乙酸乙酯将其挥发油溶解, 定容至 10 mL, 无水硫酸钠脱水后得供试品溶液。

2.2 GC-MS 分析条件 Agilent HP-5 MS 色谱柱 (0.25 μm × 250 μm × 30 m); 进样口温度 250 °C, 分流进样, 分流比 5:1, 进样量 1 μL, 载气为 He 气, 柱流量 1 mL · min⁻¹, 升温程序初始温度 55 °C, 以 3 °C · min⁻¹ 的速度升温至 280 °C, 保持 5 min, 后运行至 300 °C, 保持 5 min。

质谱条件: 标准谱图调谐, 电离方式 EI, 电子能量 70 eV, 离子源温度 230 °C, 数据采集扫描模式全扫描, 溶剂延迟时间 2.5 min。

2.3 KI 值测定^[6-7] 取正构烷烃混合对照品, 按照 2.2 项下条件分析, 记录各正构烷烃保留时间, 采用线性升温公式计算各组分的 KI 值, $KI = 100n + \frac{100(t_x - t_n)}{t_{n+1} - t_n}$, 其中 t_x, t_n, t_{n+1} 分别为被分析组分和碳原子数处于 n 和 $n+1$ 之间的正构烷烃 ($t_n < t_x < t_{n+1}$) 的流出峰的保留时间 (min)。

3 结果

取 2.1 项下的供试品溶液, 按 2.2 项下分析条件, 对白花蛇舌草挥发性成分进行 GC-MS 分析, 其总离子流图见图 1。

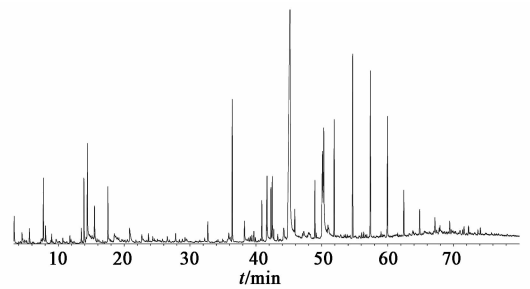


图 1 白花蛇舌草挥发性成分总离子流

采用峰面积归一化法估算各组分相对含量, 对总离子流图中各色谱峰计算其 KI 值, 利用各色谱峰对应的质谱图进行 NIST 标准谱库检索, 选取质谱匹配度高的 10 个可能物质, 检索其 KI* 值, 以质谱图和 KI 值匹配度最高的化学结构为最佳鉴定结果, 结果见表 1。

表 1 白花蛇舌草挥发性化学成分 GC-MS 分析

No. 化合物	中文名	分子式	相对含量 /%	KI	KI*	(KI-KI*) / KI* / %
1 hexanal	己醛	C ₆ H ₁₂ O	0.65	800	798	0.25
2 cyclohexene, 3-(2-propenyl)-	3-(2-丙烯基)-环己烯	C ₉ H ₁₄	0.53	917	917	0
3 furan, 2-pentyl-	2-戊基-呋喃	C ₉ H ₁₄ O	1.69	991	994	0.30
4 cis-2-(2-pentenyl) furan	顺式-2-(2-戊烯基)呋喃	C ₉ H ₁₂ O	0.51	1 002	1 002	0
5 limonene	柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	0.19	1 027	1 033	0.58
6 1,6-octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.19	1 101	1 100	0.09
7 bicyclo [2. 2. 1] heptan-2-one, 1, 7, 7-trimethyl-, (. +/-.)-	(. +/-.)-1,7,7-三甲基-降冰片烷-2-酮	C ₁₀ H ₁₆ O	0.43	1 143	1 136	0.62
8 cyclohexanone, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-, trans-	反式-5-甲基-2-异丙基-环己酮	C ₁₀ H ₁₈ O	1.83	1 152	1 144	0.70
9 bicyclo [2. 2. 1] heptan-2-ol, 1, 7, 7-trimethyl-, (1S-endo)-	(1S-桥)-1,7,7-三甲基-降冰片烷-2-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	3.19	1 165	1 160	0.43
10 isoborneol	冰片	C ₁₀ H ₁₈ O	0.12	1 173	1 160	1.13
11 p-menth-1-en-8-ol	p-薄荷-1-烯-8-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	1.18	1 191	1 143	4.20
12 pulegone	长叶薄荷酮	C ₁₀ H ₁₆ O	1.32	1 239	1 235	0.32
13 3-buten-2-one, 4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-	4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-酮	C ₁₃ H ₂₀ O	0.30	1 486	1 457	1.99
14 hexadecanal	十六烷醛	C ₁₆ H ₃₂ O	4.69	1 714	1 819	5.77
15 tetradecanoic acid	肉豆蔻酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0.78	1 768	1 768	0
16 hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	2,6,10,14-四甲基-十六烷	C ₂₀ H ₄₂	0.45	1 808	1 809	0.03
17 2-pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	C ₁₈ H ₃₆ O	1.15	1 845	1 855	0.54
18 pentadecanoic acid	十五烷酸	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	2.70	1 868	1 869	0.05
19 9,17-octadecadienal, (Z)-	(Z)-9,17-十八碳二烯醛	C ₁₈ H ₃₂ O	1.48	1 886	1 997	5.56
20 cis, cis, cis-7,10,13-hexadecatrienal	顺式, 顺式, 顺式-7,10,13-十六碳三烯醛	C ₁₆ H ₂₆ O	2.09	1 892	1 824	3.73
21 9-hexadecenoic acid	9-十六碳烯酸	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	0.93	1 946	1 938	0.41
22 n-hexadecanoic acid	n-棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	31.22	1 978	1 975	0.15
23 heneicosane	二十一烷	C ₂₁ H ₄₄	1.70	2 100	2 100	0
24 9,12-octadecadienoic acid (Z,Z)-	(Z,Z)-9,12-亚油酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	4.87	2 139	2 157	0.83
25 oleic acid	油酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	6.74	2 146	2 152	0.28
26 docosane	二十二烷	C ₂₂ H ₄₆	3.42	2 200	2 200	0
27 tetracosane	二十四烷	C ₂₄ H ₅₀	4.94	2 400	2 400	0
28 hexacosane	二十六烷	C ₂₆ H ₅₄	1.35	2 599	2 600	0.04
29 heptacosane	二十七烷	C ₂₇ H ₅₆	0.82	2 699	2 700	0.04

4 讨论

本试验从白花蛇舌草挥发油中利用 GC-MS 可分离检出 55 个组分,采用峰面积归一化法估算各组分相对含量,通过 MS 鉴定出其中 29 种化合物,约占总含量的 81.45%。其中相对含量占 1% 以上的有 17 个,占总量的 74.73%。含量最为丰富的物质为 *n*-棕榈酸,占 31.22%,其次有油酸(6.74%),二十四烷(4.94%),(*Z,Z*)-9,12-亚油酸(4.87%),十六烷醛(4.69%)等。

本试验分离鉴定的主要成分在种类和相对含量上与文献报道^[4-5]的有一定差异,分析原因,除了白花蛇舌草药材的产地、采收期、药材存储方式等因素会对药材挥发性成分造成一定的影响外,样品前处理方式和测定方法等因素也是影响鉴定结果差异的主要原因。本文采用 MS 谱库检索结合保留指数对白花蛇舌草挥发性化学成分进行结构鉴定,较单纯使用 MS 谱库检索鉴定更准确。如:本试验中鉴定出的第 2 号化合物是保留时间为 5.602 min 的色谱峰,计算其 KI 值为 917,通过 NIST 标准谱库检索,得到与其匹配度较高的 10 个化合物。其中匹配度最高的化合物为 2,4-二甲基-1,4-戊二烯,匹配度为 806, KI* 值为 651;而匹配度为 792 的化合物是 3-(2-丙烯基)-环己烯,其 KI* 值为 917,在 10 个化合物的 KI* 值中与计算 KI 值相吻合,故可确定此化

合物为 3-(2-丙烯基)-环己烯。

在结合保留指数定性时,我们采用保留指数的相对偏差 = $(KI - KI^*) / KI^* \times 100\%$ 作为指标,将阈值定为 10%,当相对偏差小于此阈值时我们认为保留指数接近,否则认为差异较大。

[参考文献]

- [1] 中国药典.一部[S].2010:附录 22.
- [2] 杜宇,吴欣.白花蛇舌草的临床应用[J].中国伤残医学,2006,14(5):93.
- [3] 陈永康.白花蛇舌草的化学成分研究进展[J].中国实验方剂学杂志,2011,17(17):290.
- [4] 王丽,周诚,麦惠珍.白花蛇舌草及水线草挥发性成分分析[J].中药材,2003,26(8):563.
- [5] 刘志刚,罗佳波,陈飞龙.不同产地白花蛇舌草挥发性成分初步研究[J].中药新药与临床药理,2005(2):132.
- [6] 石磊,王金梅,康文艺.HS-SPME-GC-MS 分析 2 种木兰属植物的挥发性成分[J].中国中药杂志,2008,33(12):1429.
- [7] 吴彩霞,邢煜君,曹乃峰,等.宜昌胡颓子挥发性成分的 HS-SPME-GC-MS 研究[J].中国实验方剂学杂志,2010,16(10):53.

[责任编辑 蔡仲德]