

黄根脂溶性成分的 GC-MS 分析*

杨海船^{1,2}, 黄荣胜³, 张颖^{1,2}, 李嘉^{1,2**}

(1. 广西壮族自治区中医药研究院, 广西南宁 530022; 2. 广西中药质量标准研究重点实验室, 广西南宁 530022; 3. 广西中医药大学药学院, 广西南宁 530299)

摘要:采用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS),分析并鉴定黄根的脂溶性化学成分。从黄根挥发油中分离出 74 个成分,并鉴定了其中的 36 个成分。黄根挥发油主要成分为十八碳 6 烯酸(7.52%),棕榈酸(6.34%),Phosphatane,2,2,3,4,4-pentamethyl-1-phenoxy-,1-oxide(6.05%)等。从黄根石油醚提取物中分离出 64 个成分,并鉴定了其中的 37 个成分。黄根石油醚提取物主要成分为反式油酸(18.85%),棕榈酸(17.66%),硬脂酸(4.49%)等。利用 GC-MS 分析鉴定黄根脂溶性成分,具有快速、稳定、重复性好的特点,可用于黄根药材成分的分析鉴定。

关键词:黄根 挥发油 石油醚 气相色谱-质谱联用 化学成分 分析鉴定

中图分类号:R917 文献标识码:A 文章编号:1005-9164(2019)05-0549-06

0 引言

黄根为茜草科植物三角瓣花 *Prismatomeris connata* Y. Z. Ruan 的根,产于广东、广西和云南等地。其性微苦,味凉,具有凉血止血、祛瘀生新、强壮筋骨、利湿退黄和软坚散结等功效,用于治疗风湿骨痛、跌打损伤、白血病、地中海贫血、硅肺、再生障碍性贫血、盆腔炎等症,民间用其治疗肝炎与再生障碍性贫血等^[1-4]。近年来,药理研究发现其对实验性肝损伤保护、肝纤维化保护等均有明显的生物活性^[5-7],但对于黄根化学成分的研究报道较少,因此有必要对其化学成分进行进一步的研究。气相色谱-质谱联用(GC-MS)是一种结合气相色谱和质谱的特性,在试

样中鉴别不同物质的方法。气相色谱具有很强的分离能力,质谱具有独特的鉴定能力且灵敏度极高,因此 GC-MS 是分离和检测复杂化合物的最有力工具之一。目前,GC-MS 已广泛应用于环保行业、电子行业、纺织品行业、石油化工、香精香料行业、医药行业、农业及食品安全等领域。本文采用 GC-MS 对黄根的脂溶性成分进行分析鉴定,以期对黄根进一步的研究开发提供科学依据。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器、药材与试剂

气相色谱-质谱-计算机联用仪型号为美国 Agilent 7890B-5977。

* 国家自然科学基金项目(81760764)资助。

【作者简介】

杨海船(1986—),男,助理研究员,主要从事药物分析和中药化学研究,E-mail:88609029@qq.com。

【**通信作者】

李嘉(1969—),女,主任药师,主要从事中药新药研究与药物分析研究,E-mail:13878195336@139.com。

【引用本文】

DOI:10.13656/j.cnki.gxkx.20191024.012

杨海船,黄荣胜,张颖,等.黄根脂溶性成分的 GC-MS 分析[J].广西科学,2019,26(5):549-554.

YANG H C, HUANG R S, ZHANG Y, et al. Analysis of the fat-soluble components in *Prismatomeris connata* Y. Z. by GC-MS [J]. Guangxi Sciences, 2019, 26(5): 549-554.

黄根采自广西防城港,经广西中医药研究院副研究员黄云锋鉴定为茜草科植物三角瓣花 *Prismatomeris connata* Y. Z. Ruan。石油醚(60~90℃)、正己烷、乙酸乙酯、氢氧化钠、硫酸等均为分析纯。

1.2 供试品的制备

取黄根药材适量,粉碎成粗粉,称取 500 g 于 5 000 mL 圆底烧瓶内,加 3 500 mL 水,水蒸气蒸馏 4 h,得油约 0.1 mL,加 1 mL 乙酸乙酯溶解稀释,制得供试品 1。

取黄根药材适量,粉碎成粗粉,称取 30.0 g,加 240 mL 石油醚超声提取 30 min,过滤,回收石油醚,加入 2% 氢氧化钠-甲醇溶液 25 mL 后置于 75℃ 水浴回流 20 min。准确移取 0.5 mol/L 硫酸-甲醇溶液 50 mL 从冷凝管上端加入,75℃ 水浴回流 15 min,后加入 20 mL 正己烷回流 1 min。取出冷却至室温,加入 100 mL 水,振荡 4 min,取上清液过滤,制得供试品 2。

1.3 气相色谱-质谱分析条件

色谱柱: HP-5MS 石英毛细管色谱柱(30 m × 250 μm × 0.25 μm);进样口温度: 280℃;载气: He;流速: 1.0 mL/min;分流比为 15 : 1;进样量: 2.0 μL;离子源: EI 离子源;电离能量: 70 eV;离子源温度: 230℃;四极杆温度: 150℃;扫描质量范围: 全扫描;溶剂延迟: 5 min。

供试品 1 的升温程序: 初始温度 80℃,保持 0 min,以 7℃/min 升温至 180℃,保持 10 min,再以 2℃/min 升温至 230℃,保持 40 min。

供试品 2 的升温程序: 初始温度 100℃,保持 0 min,以 5℃/min 升温至 130℃,保持 0 min,再以 6℃/min 升温至 220℃,保持 10 min;再以 4℃/min 升温至 300℃,保持 25 min。

表 1 供试品 1 的化学成分

Table 1 The chemical constituents of sample 1

序号 No.	化合物名称 Compound name	保留时间 Retention time (min)	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	百分含量 Relative content (%)	匹配度 Matching degree (%)
1	正庚醇 1-Heptanol	6.30	C ₇ H ₁₆ O	116	0.07	90
2	正辛醛 Octanal	6.81	C ₈ H ₁₆ O	128	0.06	91
3	d-柠檬烯 D-Limonene	7.35	C ₁₀ H ₁₆	136	0.83	99
4	甲醇辛酯 Formic acid, octyl ester	7.86	C ₉ H ₁₈ O ₂	158	0.10	91
5	壬醛 Nonanal	8.45	C ₉ H ₁₈ O	142	0.31	91
6	4-烯丙基苯甲醚 Estragole	10.27	C ₁₀ H ₁₂ O	148	0.09	95
7	(E,E)-2,4-壬二烯 2,4-Nonadienal, (E,E)-	10.50	C ₉ H ₁₄ O	138	0.03	95

2 结果与分析

按 1.3 节的分析条件对供试品进行 GC-MS 分析,得到样品的总离子流图(图 1)。对总离子流图中各化合物质谱图经 NIST11 标准质谱数据库检索,结合保留时间和相关文献资料,确定每个成分的化学结构,按照峰面积归一化法计算各化合物的百分含量(表 1~2)。

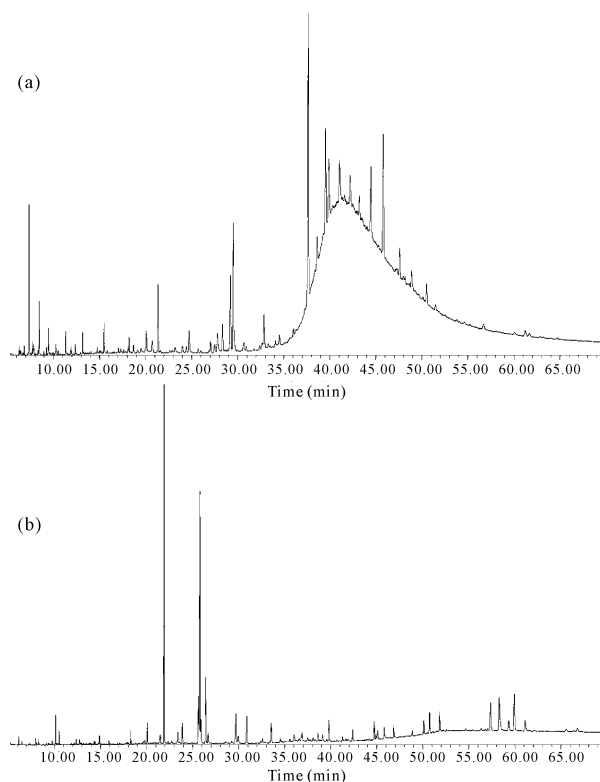


图 1 供试品 1(a)和供试品 2(b)的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of sample 1(a) and sample 2(b)

续表 1

Continued table 1

序号 No.	化合物名称 Compound name	保留时间 Retention time (min)	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	百分含量 Relative content (%)	匹配度 Matching degree (%)
8	茴香脑 Anethole	11.92	C ₁₀ H ₁₂ O	148	0.07	98
9	(E,E)-2,4-癸二烯醛 2,4-Decadienal, (E,E)-	12.37	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.06	95
10	香叶基丙酮 5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (E)-	14.75	C ₁₃ H ₂₂ O	194	0.03	95
11	3-Furanacetic acid, 4-hexyl-2,5-dihydro-2,5-dioxo-	15.50	C ₁₂ H ₁₆ O ₅	240	0.21	90
12	肉豆蔻醛 Tetradecanal	18.19	C ₁₄ H ₂₈ O	212	0.13	96
13	(+)-雪松醇 Cedrol	18.69	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.08	96
14	1-十四烯 1-Tetradecene	20.10	C ₁₄ H ₂₈	196	0.33	95
15	十五醛 Pentadecanal-	21.36	C ₁₅ H ₃₀ O	226	0.68	99
16	1,12-十三碳二烯 1,12-Tridecadiene	23.21	C ₁₃ H ₂₄	180	0.07	93
17	环十五烷 Cyclopentadecane	24.01	C ₁₅ H ₃₀	210	0.11	96
18	(Cis,Cis)-7,10-hexadecadienal	24.43	C ₁₆ H ₂₈ O	236	0.08	99
19	(Z)-9-十六碳烯醛 Cis-9-Hexadecenal	24.73	C ₁₆ H ₃₀ O	238	0.29	99
20	植酮 2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-	27.05	C ₁₈ H ₃₆ O	280	0.15	96
21	亚油酸 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	27.50	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	240	0.14	98
22	(9Z)-9-十六碳烯-1-醇 9-Hexadecen-1-ol, (Z)-	27.80	C ₁₆ H ₃₂ O	334	0.38	99
23	邻苯二甲酸二异丁酯 Phthalic acid, isobutyl octyl ester	28.37	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	264	0.38	90
24	9,12-octadecadienal	29.22	C ₁₈ H ₃₂ O	210	1.02	91
25	13-十四碳烯醛 13-Tetradecenal	29.53	C ₁₄ H ₂₆ O	270	1.79	94
26	5,9,13-Pentadecatrien-2-one, 6,10,14-trimethyl-, (E,E)-	30.70	C ₁₈ H ₃₀ O	262	0.18	91
27	棕榈酸甲酯 Hexadecanoic acid, methyl ester	30.92	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	254	0.07	97
28	亚油酸 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	32.38	C ₁₈ H ₃₀ O	280	0.04	99
29	(R)-(-)-(Z)-14-Methyl-8-hexadecen-1-ol	32.67	C ₁₇ H ₃₄ O	282	0.08	95
30	邻苯二甲酸二丁酯 Dibutyl phthalate	32.87	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	256	0.51	91
31	棕榈酸 n-Hexadecanoic acid	39.90	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	280	6.34	95
32	十八碳 6 烯酸 6-Octadecenoic acid, (Z)-	41.07	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	266	7.52	95

续表 1

Continued table 1

序号 No.	化合物名称 Compound name	保留时间 Retention time (min)	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	百分含量 Relative content (%)	匹配度 Matching degree (%)
33	Phosphetane,2,2,3,4,4-penta- methyl-1-phenoxy-,1-oxide	45.80	C ₁₄ H ₂₁ O ₂ P	252	6.05	95
34	2-十八烯酸单甘油 9-Octadecenoic acid(Z)-,2-hy- droxy-1-(hydroxymethyl)ethyl ester	47.60	C ₂₁ H ₄₀ O ₄	356	1.23	97
35	2-Heptadecenal	48.88	C ₁₈ H ₃₄ O	252	0.44	91
36	Octadec-9-enoic acid	50.52	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	0.23	92

表 2 供试品 2 的化学成分

Table 2 The chemical constituents of sample 2

序号 No.	化合物名称 Compound name	保留时间 Retention time (min)	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	百分含量 Relative content (%)	匹配度 Matching degree (%)
1	十一烷 Undecane	6.11	C ₁₁ H ₂₄	156	0.30	94
2	辛酸甲酯 Octanoic acid, methyl ester	6.48	C ₉ H ₁₈ O ₂	158	0.13	97
3	萘 Naphthalene	7.97	C ₁₀ H ₈	128	0.40	94
4	壬酸甲酯 Nonanoic acid, methyl ester	8.29	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172	0.21	97
5	五甲基苯 Benzene, pentamethyl-	9.76	C ₁₁ H ₁₆	148	0.22	95
6	2-甲基萘 Naphthalene, 2-methyl-	10.13	C ₁₁ H ₁₀	142	1.32	96
7	1-甲基萘 Naphthalene, 1-methyl-	10.49	C ₁₁ H ₁₀	142	0.67	95
8	2,7-二甲基萘 Naphthalene, 2,7-dimethyl-	12.38	C ₁₂ H ₁₂	156	0.28	97
9	1,4-二甲基萘 Naphthalene, 1,4-dimethyl-	12.70	C ₁₂ H ₁₂	156	0.15	97
10	2,4-二叔丁基酚 Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)	14.31	C ₁₄ H ₂₂ O	206	0.14	97
11	10-甲基十一烷酸甲酯 Undecanoic acid, 10-methyl-, methyl ester	14.41	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	214	0.17	95
12	壬二酸二甲酯 Nonanedioic acid, dimethyl ester	14.90	C ₁₁ H ₂₀ O ₄	216	0.46	91
13	正十六烷 Hexadecane	15.90	C ₁₆ H ₃₄	226	0.17	95
14	五甲基呋喃溴酸酯 Methyl tetradecanoate	18.29	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242	0.55	99
15	正十八烷 Octadecane	19.63	C ₁₈ H ₃₈	254	0.18	95
16	十五烷酸甲酯 Pentadecanoic acid, methyl ester	20.10	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	0.86	99
17	反-棕榈油酸甲酯 Methyl hexadec-9-enoate	21.46	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	268	0.53	99
18	棕榈油酸甲酯 9-Hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)-	21.51	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	268	0.44	99
19	棕榈酸甲酯 Hexadecanoic acid, methyl ester	21.89	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	17.66	99
20	邻苯二甲酸二丁酯 Dibutyl phthalate	22.73	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	0.10	91

续表 2

Continued table 2

序号 No.	化合物名称 Compound name	保留时间 Retention time (min)	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	百分含量 Relative content (%)	匹配度 Matching degree (%)
21	cis-10-Heptadecenoic acid, methyl ester	23.40	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	0.87	99
22	十七烷酸甲酯 Heptadecanoic acid, methyl ester	23.90	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	1.11	99
23	亚油酸甲酯 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	25.62	C ₁₉ H ₃₃ O ₂	293	3.07	99
24	反式油酸甲酯 9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	25.80	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296	18.85	99
25	11-Octadecenoic acid, methyl ester	25.91	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296	1.56	99
26	硬脂酸甲酯 Methyl stearate	26.43	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298	4.49	99
27	2-甲基蒽醌 9,10-Anthracenedione, 2-methyl-	26.69	C ₁₅ H ₁₀ O ₂	222	0.86	96
28	cis-13-Eicosenoic acid, methyl ester	32.60	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	324	0.40	97
29	Methyl 18-methylnonadecanoate	33.54	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	326	1.70	99
30	二十一烷酸甲酯 Heneicosanoic acid, methyl ester	36.88	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340	1.24	97
31	芥酸甲酯 13-Docosanoic acid, methyl ester, (Z)-	39.11	C ₂₃ H ₄₄ O ₂	352	0.51	99
32	山嵛酸甲酯 Docosanoic acid, methyl ester	39.80	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	354	1.58	99
33	二十三酸甲酯 Tricosanoic acid, methyl ester	42.39	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368	0.81	99
34	木蜡酸甲酯 Tetracosanoic acid, methyl ester	44.72	C ₂₅ H ₅₀ O ₂	382	1.26	98
35	芥酸酰胺 13-Docosenamide, (Z)-	45.80	C ₂₂ H ₄₃ NO	337	1.18	92
36	二十五烷酸甲酯 Pentacosanoic acid, methyl ester	46.85	C ₂₆ H ₅₂ O ₂	396	0.88	99
37	蜡酸甲酯 Hexacosanoic acid, methyl ester	48.85	C ₂₇ H ₅₄ O ₂	410	0.46	99

黄根挥发油(供试品 1)分离出 74 个成分, 鉴定出 36 个, 占总组分的 30.16%。从表 1 可以看出, 黄根挥发油主要含有长链脂肪酸、烯炔(醛)类, 还有部分芳香族化合物等, 主要成分为十八碳 6 烯酸(7.52%), 棕榈酸(6.34%), Phosphetane, 2, 2, 3, 4, 4-pentamethyl-1-phenoxy-, 1-oxide(6.05%)等。

黄根石油醚提取物(供试品 2)分离出 64 个成分, 鉴定出 37 个, 占总组分的 65.77%。从表 2 可以看出, 黄根石油醚提取物主要含有长链脂肪酸类成分, 还有部分长链烷烃, 芳香族化合物等, 主要成分为反式油酸(18.85%)、棕榈酸(17.66%)、硬脂酸(4.49%)等。

3 结论

实验结果表明, 黄根挥发油含量非常低, 水蒸气蒸馏得油率约为 0.02%, 这与大部分根类药材的特点相符。黄根挥发油和石油醚提取物的主要成分均为长链脂肪酸类化合物, 此外, 还含有少量烯炔(醛)类和芳香族化合物等。利用 GC-MS 分析鉴定黄根脂溶性成分, 具有快速、稳定、重复性好的特点, 可用于黄根药材成分的分析鉴定。

参考文献

- [1] 广西壮族自治区卫生局. 广西本草选编: 下册[M]. 南宁: 广西人民出版社, 1974: 1790-1791.

- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1997: 1489-1490.
- [3] 周程艳, 邓家刚. 黄根化学成分与药理作用的研究进展[J]. 广西中医学院学报, 2006, 9(4): 90-93.
- [4] 黄平权. 黄根的化学成分、药理和临床研究进展[J]. 中国民族民间医药, 2012, 21(7): 32-33.
- [5] 杨增艳, 赵湘培, 韦金育, 等. 黄根提取物对肝星状细胞及相关细胞外基质的影响[J]. 时珍国医国药, 2014, 25(3): 519-521.
- [6] 彭政, 田炜, 蓝富, 等. 黄根提取物抗乙型肝炎病毒活性的初步研究[J]. 广西医科大学学报, 2017, 34(6): 820-822.
- [7] 杨增艳, 柏春晖, 张青青, 等. 黄根抗肝纤维化作用有效部位筛选研究[J]. 中西医结合肝病杂志, 2015, 25(5): 284-285, 297.

Analysis of the Fat-soluble Components in *Prismatomeris connata* Y. Z. Ruan by GC-MS

YANG Haichuan^{1,2}, HUANG Rongsheng³, ZHANG Ying^{1,2}, LI Jia^{1,2}

(1. Guangxi Institute of Chinese Medicine & Pharmaceutical Science, Nanning, Guangxi, 530022, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine Quality Standards, Nanning, Guangxi, 530022, China; 3. College of Pharmacy, Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning, Guangxi, 530299, China)

Abstract: The fat-soluble chemical components in *Prismatomeris connata* Y. Z. Ruan were analyzed and identified by the gas-soluble mass spectrometry (GC-MS). Totally 74 components were isolated from the essential oil of the *Prismatomeris connata* Y. Z. Ruan and 36 of those components were identified. The main components of essential oil of the *Prismatomeris connata* Y. Z. Ruan were 6 octadecenoic acid (7.52%), n-hexadecanoic acid (6.34%), phosphetane, 2,2,3,4,4-pentamethyl-1-phenoxy-, 1-oxide (6.05%). Totally 64 components were isolated from the petroieum ether extract and 37 of those components were identified. The main components of petroieum ether extract were elaidic acid (EA) (18.85%), hexadecanoic acid (17.66%), stearic acid (4.49%) and so on. GC-MS was used to analyze and identify the fat-soluble components of the *Prismatomeris connata* Y. Z. Ruan, which was characterized by rapid, stable and reproducible characteristics, and could be used for the analysis and identification of the *Prismatomeris connata* Y. Z. Ruan medicinal components.

Key words: *Prismatomeris connata* Y. Z. Ruan, essential oil, petroieum ether extract, GC-MS, chemical components, analysis and identification

责任编辑: 符支宏



微信公众号投稿更便捷

联系电话: 0771-2503923

邮箱: gxkx@gxas.cn

投稿系统网址: <http://gxkx.ijournal.cn/gxkx/ch>