

玉竹的不同溶剂提取物中化学成分的 GC-MS 对比分析

彭秧锡^{1,2*}, 陈启元¹, 钟世安¹, 赵术娟¹

(1. 中南大学化学化工学院, 长沙 410083; 2. 湖南人文科技学院化学系, 娄底 417000)

摘要:建立了采用气相色谱-质谱技术分析玉竹的不同溶剂提取物中化学成分的方法。分别用石油醚、正己烷和乙酸乙酯浸泡萃取玉竹, 然后将萃取液于 25 °C、0.015 MPa 下减压蒸馏浓缩, 并对石油醚和正己烷的浓缩提取物进行了 GC-MS 对比分析。实验结果表明, 石油醚提取物中含有 11 种芳香族化合物和 13 种其它组分, 它们占总出峰面积的 81.33%, 其中, 甲苯和 1,2-二甲苯为主要成分, 含量分别达到了 9.38% 和 13.38%。正己烷提取物中含有 37.03% 的柠檬油精 (*D*-limonene), 而石油醚提取物中未发现此柠檬油精 (*D*-limonene), 在正己烷提取物中确认了 19 种化合物, 它们占总出峰面积的 95.99%。乙酸乙酯不适合直接做浸泡萃取玉竹精油的提取溶剂。

关键词: 玉竹; 萃取; 气相色谱-质谱法**中图分类号:** Q946.91; O657.63; R284.1**文献标识码:** A

Component Comparison of Different Solvents Extracts from Polygonatum by GC-MS

PENG Yang-xi^{1,2*}, CHEN Qi-yuan¹, ZHONG Shi-an¹, ZHAO Shu-juan¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Chemistry Department, Hunan Institute of Humanities, Science and Technology, Loudi 417000, China)

Abstract: GC-MS analysis method for different extracts of *Polygonatum* was established. The extract of *Polygonatum* by petroleum ether, *n*-hexane and ethyl acetate were concentrated under reduced 0.015 MPa at 25 °C. The petroleum ether and *n*-hexane extracts were analyzed by GC-MS. Petroleum ether extract contained 11 aromatic compounds and 13 other constituents, accounting for 81.33 % of the total peak areas. Toluene and 1,2-dimethyl benzene were the major components and their contents were 9.38 % and 13.38 %, respectively. Extract of *n*-hexane contained 37.03 % *D*-limonene, which was not found in the petroleum ether extract. Nineteen compounds were identified by GC-MS from the *n*-hexane extract, accounting for 95.99 % of the total peak areas. Ethyl acetate was not suitable for extracting essential oil in *Polygonatum*.

Key words: *Polygonatum*; extract; gas chromatography-mass spectrometry

玉竹 (*Polygonatum odoratum* (Mill.) Druce), 别名铃铛菜、尾参、地管子、甜草根, 是百合科黄精属多年生草本植物, 因该植物形态似竹光莹如玉, 故名玉竹。玉竹的分布较广, 在国内很多省份均可生长, 而尤以湖南出产的玉竹 (湘玉竹) 最为出名, 是我国出口创汇的主要中药材品种之一^[1]。玉竹可药食两用, 它作为一种优于参芪的滋阴、防燥、降温、祛暑的营养滋补品已越来越受到人们的欢迎。玉竹化学成分的研究时有文献报道^[2-5], 但对玉竹不同溶剂提取物中的挥发性化学成分的对比研究未见报道。玉竹成品具有一股特有的清香, 如将其芳香成分提炼成精油, 应具有潜在市场开发价值。本文利用石油醚、

正己烷和乙酸乙酯作为溶剂, 分别提取玉竹有效芳香组分, 然后采用气相色谱-质谱联用技术对其化学成分进行对比研究, 旨在为湘玉竹的产品质量控制和产业化开发提供理论基础。

1 实验部分

1.1 材料、仪器和试剂

GC-17A/QP5000 型气质联用仪 (日本 Shimadzu 公司); 玉竹购自湖南省邵东玉福泽药材公司 (统称湘玉竹, 本文选其出口成品进行分析, 不考虑采集地、季节、地点等的变化); 所用试剂: 乙醇、石油醚、正己烷和乙酸乙酯均为分析纯。

1.2 待测溶液的制备

称取玉竹干燥品 50 g 三份, 分别加入石油醚、正己烷和乙酸乙酯各 200 mL, 密封, 室温提取 1 个

收稿日期: 2005-08-15 接受日期: 2005-10-14

基金项目: 湖南省教育厅优秀青年项目 (04B054)

*通讯作者 E-mail: lqpyxa@sohu.com

月,过滤,于 25 、0.015 MPa 下减压蒸馏,回收溶剂,浓缩至近干,得玉竹的石油醚、正己烷和乙酸乙酯粗提物各约 0.5 mL。各取适量溶解后,采用 GC 预试验,确定各提取物大概组成,并对成分复杂的粗提物进行 GC-MS 分析。

1.3 分析条件

1.3.1 GC 条件

色谱柱 HP-5 弹性石英毛细管 30 m ×0.25 mm ×0.33 μm;柱温 60 ,汽化室温度 230 ;检测室温度 230 。载气 N₂;载气流量 2 mL/min;分流比 40 1。

1.3.2 GC-MS 条件

色谱柱 HP-5 弹性石英毛细管 30 m ×0.25 mm ×0.33 μm;柱温 60 (5 /min) ~ 250 ,230 持续 3 min;汽化室温度 230 ;溶剂延迟 4 min;传输线温度 230 ;进样量 0.1 μL;载气 N₂;载气流量 2 mL/min;分流比 40 1。离子源 EI 源;离子源温度 230 ;电子能量 70 eV;发射电流 34.6 μA;电子倍增器电压 1200 V;质量扫描范围 40 ~ 650。

按上述 1.3.1 GC 条件对玉竹石油醚、正己烷和乙酸乙酯提取物进行初步分析,得其相应的色谱图(图 1、图 3 和图 5)。结果发现玉竹石油醚、正己烷提取物成分较复杂,而玉竹乙酸乙酯提取物成分较简单。基于此对玉竹石油醚、正己烷提取物进行 GC-MS 分析,得总离子流程图(图 2 和图 4)。对总离子流程图中的各峰经质谱扫描后质谱图,通过 Gl701BA 化学工作站数据处理系统,检索 Nis98 谱图库,并分别与 8 峰索引及 EPA/NIH 质谱图集的标准谱图进行对照,复合,再结合有关文献进行人工谱图解析,确认玉竹挥发油的各个化学成分。再按面积归一化法定量,确定化学成分(见表 1 和表 2)。

2 结果与讨论

2.1 石油醚提取物的分析结果

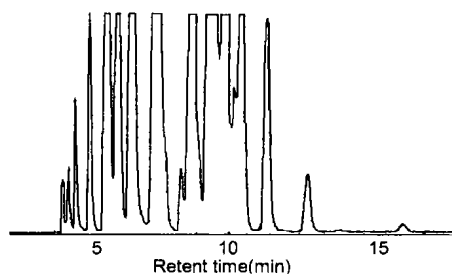


图 1 石油醚提取物的 GC 色谱图

Fig. 1 Chromatogram of petroleum ether extract of *Polygonatum*

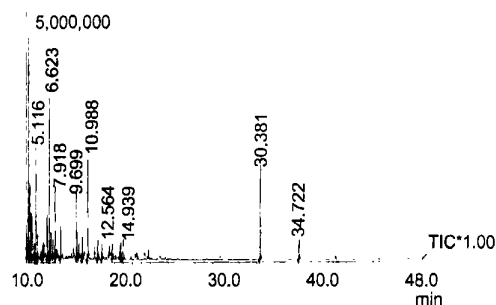


图 2 石油醚提取物的总离子流程图

Fig. 2 TIC of petroleum ether extract of *Polygonatum*

表 1 玉竹石油醚提取物化学成分分析结果

Table 1 Major components of petroleum ether extract from *Polygonatum*

序号 No.	保留 时间 t_R (min)	匹配度 Similarity (%)	化合物名称 Compound	百分含量 Relative intensity (%)
1	4.031	96	1,2,4-trimethyl cyclopentane	1.13
2	4.176	93	1-methylethylidene cyclobutane	2.88
3	4.270	96	Toluene	9.38
4	4.440	93	2,5-dimethyl-Hexane	4.15
5	4.733	95	1,3-dimethyl cyclohexane	2.45
6	5.294	94	1,3-dimethyl cyclohexene	1.08
7	5.848	91	2-methyl decane	1.20
8	5.929	96	Ethyl cyclohexane	1.51
9	6.381	89	Ethyl benzene	3.05
10	6.639	96	1,2-dimethyl benzene	13.38
11	7.029	95	3-methyl octane	1.03
12	7.293	90	5-[1-methylethylidene]-1,3-cyclopentadiene	4.42
13	7.921	95	Nonane	1.99
14	9.698	96	1-ethyl-2-methyl benzene	4.74
15	10.00	93	1,3,5-trimethyl benzene	2.36
16	10.980	96	1,2,3-trimethyl-benzene	7.9
17	12.564	92	Cyclopropyl-benzene	1.13
18	13.442	95	1-methyl-3-propyl-benzene	1.02
19	13.759	95	1-ethyl-2,3-dimethyl-benzene	1.16
20	16.569	94	1,2,3,4-tetramethyl-benzene	1.15
21	17.315	92	2,3-dihydro-5-methyl-indene	1.17
22	17.768	89	1-phenyl-1-butene	2.29
23	30.377	98	tetradecane	8.81
24	34.727	97	pentadecane	2.00

按 1.3.1 对玉竹石油醚提取物进行初步分析,得色谱图(图 1),共计分离出 19 个峰。再按 1.3.2 对玉竹石油醚提取物进行分析,得到总离子流程图(图 2)。总离子流程图中的各峰经质谱扫描后质谱图,经过质谱计算机数据系统检索对色谱峰加以确认,选取质谱图与标准谱图相似度大于 80 % 的组分加以鉴定,确定了其中 24 种物质,这些物质占石油醚提取物总组分的 81.33 %。

2.2 正己烷提取物的分析结果

表 2 玉竹正己烷提取物化学成分分析结果

Table 2 Major components of *n*-hexane extract from *Polygonatum*

序号 No.	保留时间 <i>t_R</i> (min)	匹配度 (%) Similarity	化合物名称 Compound	百分含量 (%) Relative intensity
1	6.850	83	4-azido heptane	2.86
2	12.719	94	<i>D</i> -limonene	37.03
3	12.806	87	2,2-dimethyl butane	0.58
4	14.704	92	3,7-dimethyl decane	3.26
5	14.870	85	3-methyl-4-heptanone	1.30
6	18.658	92	Tetramethyl orthocarbonate	0.60
8	20.756	88	1,3,5-trioxane	1.18
9	21.050	86	3-hexanone	1.21
10	21.800	87	Di-tert-butyl-peroxide	0.92
11	23.816	84	1-Todo-octane	1.10
12	24.211	85	2-methyl-4-heptanone	1.02
13	24.929	90	4,6-dimethyl-2,7-nonadien-5-one	0.78
14	25.058	88	3-ethyl-3-methyl decane	3.64
15	34.161	82	5-hydroxy-2,4-di- <i>t</i> -butylpheny pentanoic acid	1.24
16	34.811	87	2,4,4-trimethyl hexane	3.08
17	36.661	86	3,5-dimethyl-4-octanone	1.91
18	51.466	88	Tetradecanoic acid	14.67
19	56.919	92	9,12-ocadecadienoic acid (<i>z,z</i>)	19.61

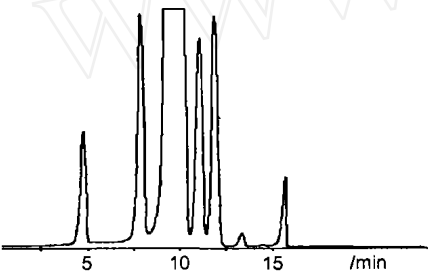


图 3 正己烷提取物 GC 色谱图

Fig. 3 Chromatogram of *n*-hexane extract of *Polygonatum*

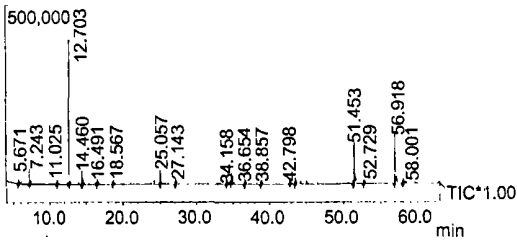


图 4 正己烷提取物总离子流程图

Fig. 4 TIC of *n*-hexane extract of *Polygonatum*

按 1.3.1 GC 实验条件对玉竹正己烷提取物进行分析得色谱图(图 3),共计分离出 7 个峰。再按 1.3.2 GC-MS 实验条件对玉竹正己烷提取物进行分析,得总离子流程图(图 4),对总离子流程图中的各峰经质谱扫描后的质谱图,通过质谱计算机数据系统检索,对各个色谱峰加以确认,确定了其中 19 种物质,这些物质占正己烷提取物总组分的 95.99%。其中柠檬油精含量较高(柠檬油精分为两个镜面异

构物 *D*-limonene 和 *L*-limonene。*D*-limonene 具有化学预防的作用,可以预防癌症、抑制及复原癌症,包括胰腺癌、肝癌、肺癌及 UV 所导致的皮肤癌)。

2.3 乙酸乙酯提取物的 GC 分析

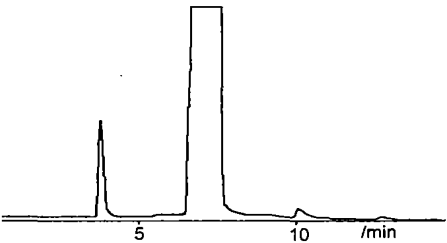


图 5 乙酸乙酯提取物 GC 色谱图

Fig. 5 Chromatogram of ethyl acetate extract of *Polygonatum*

从图 5 可知乙酸乙酯部位出峰较简单,未做 GC-MS 分析。

3 结论

玉竹的石油醚提取物中芳香族化合物含量较多(共有 11 种),其中甲苯和 1,2-二甲苯的含量达 9.38%和 13.38%;正己烷提取物中的柠檬油精(*D*-limonene)含量较高,达到 37.03%;而乙酸乙酯不适合做玉竹精油的浸泡提取溶剂。石油醚提取物中鉴定出的 24 种物质,占总出峰面积的 81.33%;正己烷提取物中鉴定出的 19 种物质,占总出峰面积的 95.99%。正己烷适合作玉竹精油的提取溶剂,但其提取工艺有待进一步研究。

参考文献

1 Li YP (李一平). Standardization cultivation techniques of *Polygonatum odoratum*. *Hunan Agric Sci* (湖南农业科学), 2004, (3): 59-62.

2 Lin HW(林厚文), Han GY(韩公羽), Liao SX(廖时萱). Studies on the active constituents of the Chinese traditional medicine *Polygonatum odoratum* (mill.) Druce. *Acta Pharm Sinica* (药学学报), 1994, 29: 215.

3 Mari S. Analysis of steroidal saponins in the *Polygonatum*. *Planta Medica*, 1987, 4: 1365.

4 Qin HL(秦海林), Li ZH(李志宏), Wang P(王鹏). The new secondary metabolite from *Polygonatum odoratum*. *China J Chin Mat Med* (中国中药杂志), 2004, 29: 42-44.

5 Li Y(黎勇), Sun ZH(孙志忠), Hao WH(郝文辉), et al. The study on the essential oil of *Polygonatum odoratum* (mill.) Druce. *J Nat Sci Heilongjiang Univ* (黑龙江大学自然科学学报), 1996, 13(3): 92-94.