

广防己挥发油的 GC-MS 指纹图谱研究

吴惠勤, 林晓珊, 黄晓兰, 黄芳, 李逸

(中国广州分析测试中心 广东省化学危害应急检测技术重点实验室, 广东 广州 510070)

防己药材主要分粉防己和木防己两类, 木防己包括广防己和汉中防己。广防己为马兜铃科植物广防己 *Aristolochia fangchi* Y.C. WuexL.D.Chou. et S.M. Hwang 的干燥根^[1], 习称“木防己”、“水防己”, 主产于广东、广西, 具有祛风止痛、清热利水之功效^[2]。广防己主要成分为生物碱及挥发油, 已有报道的生物碱主要有: 木防己碱、异木防己碱、木兰花碱、木防己胺、大防己碱、甲门尼萨任碱^[3]。挥发油成分未见报道, 本文采用气相色谱-质谱(GC-MS)测定广防己挥发油成分, 建立能够反映出定性、定量信息的 GC-MS 指纹图谱。结果表明: 挥发油中主要含有 β -古芸烯(37.86%)、Longipinocarvone(12.43%)、马兜铃烯(3.68%)、亚油酸(17.42%)、棕榈酸(7.95%)以及环氧马兜铃烯、表雪松醇、 β -愈创木烯、刺柏脑等。这些成分相对含量较高, 各组分间比例基本保持恒定, 可作为广防己的特征成分, 为鉴别中药广防己真实性及评价其质量的指标提供依据。同时还摸索了样品的前处理方法, 使用 PR 试剂, 超声波提取挥发油成分, 方法简单、快捷, 为广防己质量控制提供科学依据。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

广防己: 市售品, 经鉴定为正品广防己; PR 专用溶剂, 由广州分析测试中心提供。

GC-MS 仪器: 美国惠普公司产 HP6890GC/5973MS 型气相色谱-质谱联用仪。

1.2 样品萃取

将粉碎成 20 目粗粉广防己 50 g 置于 250 mL 烧杯中, 加入 50 mL PR 专用溶剂, 超声波振动 20 min, 过滤, 再加入 2 × 30 mL PR 溶剂重复提取 2 次, 合并提取液, 加无水硫酸钠干燥后浓缩至 1 mL, 待分析。

1.3 GC-MS 分析

1.3.1 GC 条件 色谱柱: SE-30(15 m × 0.2 mm × 0.33 μ m)弹性石英毛细管柱, 柱温 60 $^{\circ}$ C, 恒温 1 min, 程序升温 6 $^{\circ}$ C/min 至 250 $^{\circ}$ C, 保持 15 min。载气 He, 柱前压 40 kPa, 分流比 20:1, 进样量 1 μ L。

1.3.2 MS 条件 EI 离子源, 电子能源 70 eV, 扫描范围 29~450 u, 四极杆温度 150 $^{\circ}$ C, 离子源温度 230 $^{\circ}$ C, 电子倍增器电压 2 300 V, GC-MS 接口温度 280 $^{\circ}$ C, 标准质谱图库 Wiley275.L。

1.3.3 分离与鉴定 广防己 PR 试剂提取物经气相色谱石英毛细管柱分离, 质谱仪记录质谱图, 得到 GC-MS 指纹图, 各色谱峰相应的质谱图经计算机谱库检索及人工解析确定其化学结构, 并用面积归一化法测定其相对含量。

2 结果与讨论

广防己的 PR 试剂提取物的 GC-MS 指纹图见图 1, 从中共分离出 37 种化合物。经计算机标准图谱对照, 结合人工解析共鉴定出 34 种化合物, 采用面积归一化法, 计算出这些化合物的相对含量(见表 1)。按相对百分含量比较: 广防己挥发油中主要含有 β -古芸烯占 37.86%, Longipinocarvone 占 12.43%, 亚油酸占 17.42%, 棕榈酸占 7.95%, 马兜铃烯占 3.68%, 这几种成分含量大, 且为药用有效成分; 另外还含有少量环氧马兜铃烯、表雪松醇、 β -愈创木烯和刺柏脑等。为广防己的药材质量鉴别提供科学依据。

基金项目: 广州市重点科技攻关资助项目(2000J01001)

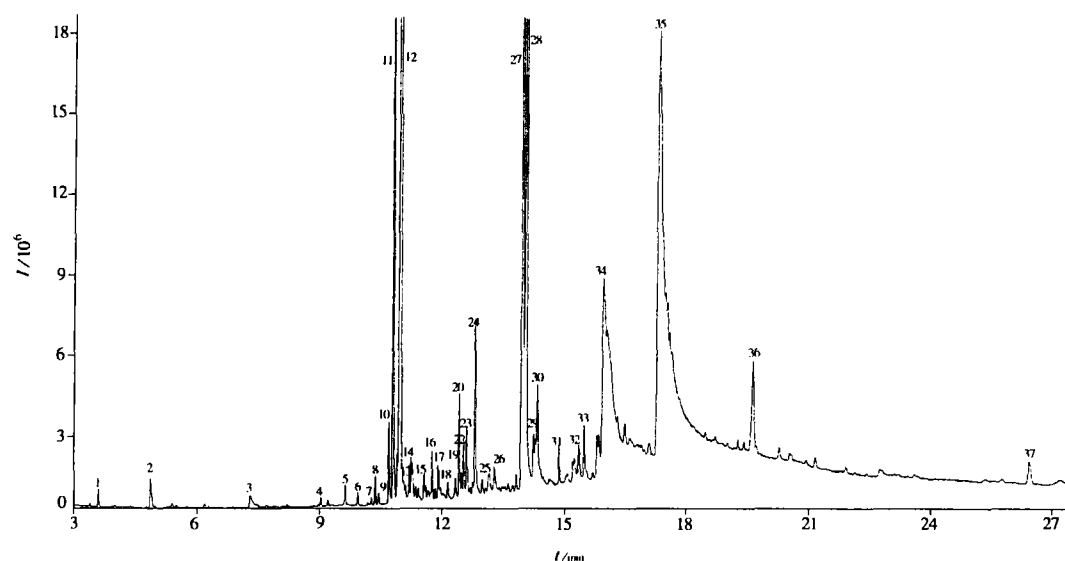


图 1 广防己挥发油的总离子流色谱图

表 1 广防己挥发油化学组成及其相对含量

No	t/min	Compound	Molecular formula	M_r	Relative content/%
1	3.59	茨烯	$C_{10}H_{16}$	136	0.09
2	4.86	D - 柠檬烯	$C_{10}H_{16}$	136	0.24
3	7.31	L - 冰片	$C_{10}H_{18}O$	154	0.21
4	9.02	乙酸龙脑酯	$C_{12}H_{20}O_2$	196	0.05
5	9.61	香芹醇	$C_{10}H_{16}O$	152	0.12
6	9.92	α - 愈创木烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.06
7	10.25	珙巴烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.06
8	10.35	α - 古芸烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.13
9	10.44	β - 榄香烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.06
10	10.69	β - 马榄烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.45
11	10.79	马兜铃烯	$C_{15}H_{24}$	204	3.68
12	10.96	β - 古芸烯	$C_{15}H_{24}$	204	37.86
13	11.19	β - 愈创木烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.60
14	11.24	脱氢香树烯	$C_{15}H_{22}$	202	0.17
15	11.26	朱桉倍半萜	$C_{15}H_{24}$	204	0.19
16	11.76	2,6 - 二叔丁基对甲酚	$C_{15}H_{24}O$	220	0.28
17	11.91	δ - 杜松烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.35
18	12.14	广藿香醇	$C_{15}H_{26}O$	222	0.11
19	12.33	未鉴定			0.15
20	12.42	刺柏脑	$C_{15}H_{26}O$	222	0.61
21	12.48	喇叭烷	$C_{15}H_{26}$	206	0.31
22	12.53	(-) - 斯巴醇	$C_{15}H_{24}O$	220	0.31
23	12.61	(-) - 蓝桉醇	$C_{15}H_{26}O$	222	0.47
24	12.81	表雪松醇	$C_{15}H_{26}O$	222	1.13
25	13.15	依兰油烯	$C_{15}H_{26}O$	222	0.30
26	13.28	α - 杜松醇	$C_{15}H_{26}O$	222	0.32
27	13.96	未鉴定			5.65
28	14.05	Longipinocarvone	$C_{15}H_{22}O$	218	12.43
29	14.25	努特卡酮	$C_{15}H_{22}O$	218	0.34
30	14.33	未鉴定			1.65
31	14.86	6,10,14 - 三甲基 - 2 - 十五酮	$C_{18}H_{36}O$	268	0.20
32	15.36	γ - 榄香烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.35
33	15.48	环氧马兜铃烯	$C_{15}H_{24}O$	220	0.44
34	15.97	棕榈酸	$C_{16}H_{32}O_2$	256	7.95
35	17.31	亚油酸	$C_{18}H_{32}O_2$	280	17.42
36	19.36	10 - 去甲基角鲨烯	$C_{29}H_{48}$	396	0.10
37	26.44	角鲨烯	$C_{30}H_{50}$	410	0.15

3 讨论

(1) 本实验采用 PR 混合试剂超声提取广防己挥发油成分, 提取过程在常温常压下进行, 保存了药物的原有成分、减少药物成分由于加热带来的化学、物理变化, 特别适合芳香性药材成分的提取, 而且不需要进行复杂的预处理, 便可直接进行 GC-MS 分析。方法简单、快捷、节省能源。

(2) 广防己挥发油主要成分为 β -古芸烯(37.86%), β -古芸烯对流感病毒有明显抑制作用, 对葡萄球菌、链球菌有强烈的杀灭作用, 有清热解毒, 消痈排脓, 活血行瘀之功效。为广防己的主要药用成分。

(3) GC-MS 指纹图谱比色谱指纹图多了定性、定量信息, 可鉴定出色谱峰相应的化学成分, 克服目前中药质量控制方法存在的缺陷, 全面反映广防己所含的物质群, 各成分之间的相对含量高低可反映出质量好坏, 从 GC-MS 指纹谱图全貌及化学组成可鉴别广防己及确定质量的优劣^[4,5]。为实现广防己的安全、有效、稳定、可控奠定基础, 推动中药质量现代化的发展。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中国药典, 1部. 广州: 广东科技出版社, 1995, 31: 125.
- [2] 中华人民共和国药典. 2000年版第一部. 国家药典委员会编. 化学工业出版社, 31-117.
- [3] 杨叶坤, 等. 木防己属植物中生物碱成分的研究概况. 天然产物研究与开发, 1997, 10(2): 104-114.
- [4] 吴惠勤, 黄晓兰, 黄芳, 等. 草豆蔻挥发油的 GC-MS 指纹图谱. 分析测试学报, 2003, 22(5, suppl): 93-95.
- [5] 吴惠勤, 黄晓兰, 林晓珊, 等. 草果挥发油的气相色谱-质谱指纹图谱. 质谱学报, 2004, 25(2): 92-95.

Gas Chromatography – Mass Spectrometry Fingerprint Analysis of Essential Oil from *Aristolochia fangchi* Y.C. WuexL.D.Chou. et S.M. Hwang

WU Hui-qin, LIN Xiao-shan, HUANG Xiao-lan, HUANG Fang, LI Yi

(Guangdong Key Laboratory of Chemical Emergency Test, Chinese National Analytical Center, Guangzhou 510070, China)

Abstract: The essential oil from *Aristolochia fangchi* Y.C. WuexL.D.Chou. et S.M. Hwang was extracted by supersonic with the mixed solvent(PR). The chemical components were identified and their relative intensity were confirmed by GC-MS. The results show the main components are β -Gurjunene(37.86%), Longipinocarvone(12.43%), Aristolene(3.68%), Linoleic acid(17.42%), Palmitic acid(7.95%), etc. These high content compounds are the characteristic components of *Aristolochia fangchi* Y.C. WuexL.D.Chou. et S.M. Hwang, which can be recommended as the fingerprint of identification and quality estimation of the medicine.

Key words: Mass spectrometry; *Aristolochia fangchi* Y.C. WuexL.D.Chou. et S.M. Hwang; Gas chromatography – mass spectrometry(GC-MS); Fingerprint