

辣蓼挥发性活性成分的 GC/MS 研究

刘信平, 张弛, 谭志伟, 刘应煊, 余爱农 (湖北民族学院化学与环境科学学院, 湖北省生物资源保护与利用重点实验室, 湖北 恩施 445000)

摘要:目的 辣蓼是中国的一种传统中草药, 在植物资源农药、医药、兽药、食品添加剂等方面有着良好的开发前景, 本研究目的是从分子水平了解其化学活性成分组成, 以便更合理开发利用辣蓼资源。方法 用水蒸气蒸馏法提取了辣蓼挥发油, 并用气相色谱-质谱联用仪对辣蓼挥发性物质的化学成分进行了分离和鉴定, 并用峰面积归一化法测定了各成分的质量分数。结果 分离并鉴定出 50 个组分, 占峰面积的 97.84%。结论 其主要挥发活性成分为: N-(2-乙胺)次乙亚胺、3,4,5,6-四氢邻苯二甲酸酐、3-己烯-1-醇、氢氯酸、2-甲基-2-叔丁基-1,3-二噻烷 $C_9H_{18}S_2$ 、1-甲基-7-氧代辛基-2-醛基-4,6-二甲氧基苯甲酸、噻吩并(3,2-e)苯呋喃、磷酸二(11)烷甲酯、9-乙基-菲、甲氧化二硫、1-溴-2,3,3-三氟环丙烯、2-[4-(2-甲氨基苯基)3-羟基-4H-色烯-4-酮。

关键词:辣蓼; 挥发性成分; GC/MS 分析

中图分类号: R284.2 文献标识码: A 文章编号: 1007-7693(2009)04-0285-04

Study on Chemical Components for Volatile Oil from *Polygonum Flaccidum* Messin

LIU Xinping, ZHANG Chi, TAN Zhiwei, LIU Yingxuan, YU Ainong (Department of Chemistry and Key Laboratory of Biologic Resources Protection and Utilization of Hubei Province, Hubei Institute for Nationalities, Enshi 445000, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE The *Polygonum flaccidum* Messin is a kind of tradition inside herb medicine of China, having good foreground of development in plant source agrochemical, medicine, food additive et al. The purpose of this study from the molecular level understanding of its chemical composition of active ingredients for a more rational development and utilization of these resources. **METHODS** The volatile compounds of *Polygonum flaccidum* Messin were isolated with steam distillation, and identified by capillary GC/MS and the relative contents of the constituents were determined by area normalization method. **RESULTS** Fifty volatile components were identified and determined, accounting for 97.84% of the total area of the peaks. **CONCLUSION** The main volatile compounds are: N-(2-Aminoethyl) aziridine, 3,4,5,6-Tetrahydrophthalic anhydride, 3-Hexene-1-ol, Hydrogen chloride, 2-Methyl-2-tert-butyl-1,3-dithiane, 1-Methyl-7-oxoheptyl 2-formyl-4,6-dimethoxybenzoate, Thieno[3,2-e]benzofuran, Phosphoric acid, diundecyl methyl ester, Phenanthrene, 9-ethyl, Methyl hydrogen disulfide, Cyclopropene, 1-bromotrifluoro, 2-[4-(Dimethylamino)phenyl]-3-hydroxy-4H-chromen-4-one.

KEY WORDS: *Polygonum flaccidum* Messin; volatile constituent; GC/MS

辣蓼为蓼科植物水辣蓼 (*Polygonum hydropiper* Linn.) 或旱辣蓼 (*Polygonum flaccidum* Messin) 的全草, 别名柳草、蓼子草、斑蕉草、蝙蝠草等。全草均可入药, 其性辛、温, 具有除湿化滞、消肿止痛、杀虫止痒、抗微生物活性、抗氧化作用、抗衰老活性以及抗病毒作用等功效, 目前对辣蓼的研究多是民间中医药和临床方面^[1-3], 深入研究较少, 且限于初步阶段。罗杰等^[4]用 HPLC 测定水辣蓼中芦丁的含量; 赖东

美等^[5]用 RP-HPLC 测定了辣蓼中没食子酸量。挥发油是辣蓼活性成分之一, 骆鸿烈等^[6]用辣蓼挥发油进行抑菌试验, 结果表明辣蓼挥发油对金黄色葡萄球菌、枯草杆菌、腊样杆菌、八叠杆菌均有抑菌作用。总之对辣蓼化学成分的基础研究及其应用还不很充分, 资源还未得到充分的开发利用。为推动辣蓼植物资源的有效利用, 笔者对辣蓼的挥发性活性化学成分进行了系统研究, 以期合理开发利用这

基金项目: 湖北省高校优秀中青年科技创新团队项目 (T200707)

作者简介: 刘信平, 女, 硕士, 副教授 Tel: (0718) 8437531 E-mail: xingping-liu@163.com

一植物资源提供必要的理论依据。

1 实验

1.1 材料与方法

辣蓼样品,于 2007年 4月下旬采自湖北恩施州郊区旱田边,经湖北省恩施州中草药研究所郭杰研究员鉴定为辣蓼,本研究部位为其地上部分。无水乙醚(AR)、无水硫酸钠(AR)、蒸馏水,美国 Agilent GC6890N/MS5975i气相色谱-质谱计算机联用仪(GC-MS-DS)。

1.2 样品制备

将辣蓼鲜叶和茎清洗干净并切碎,称取 500 g置于 2 000 mL 圆底烧瓶内,加入 900 mL 蒸馏水,进行水蒸气蒸馏,用水蒸气蒸馏 6 h,得到的蒸馏液产品用乙醚萃取 3次,合并后用无水硫酸钠干燥过夜,用高纯氮吹去溶剂乙醚至无乙醚气味。按此实验步骤重复实验 3批,等到平行实验挥发油样品 3份,并分别用 GC-MS进行分析。分析结果 3次实验的相对平均标准偏差为 1.5%,表明该实验有极好的重复性。

1.3 GC-MS分析条件

气相色谱条件:色谱柱为 HP-5 MS弹性石英毛细管柱(30 m ×0.25 mm ×0.25 μm);升温程序:从 60 开始,保温 2 min,以 5 ·min⁻¹升温到 160 ,保温 1 min,再以 10 ·min⁻¹升温到 240 ,保温 2 min。汽化室温度:260 ;载气:高纯氦气;载气流速:0.5 mL ·min⁻¹;分流比 20:1,进样量:0.1 μL。

表 1 辣蓼的挥发油化学成分分析

Tab 1 Chemical constituents of volatile oil in Polygonum Flaccidum Messin

编号	<i>t_r</i> /min	化合物	分子式	分子质量	相对质量分数
1	4.352	乙 异丙 谜	C ₅ H ₁₂ O	93	0.09
2	4.876	琥伯 甾	C ₄ H ₄ N ₂	90	0.11
3	5.980	N-(4-甲氧基-2-硝基苯)-2-甲酰氨基噻吩	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₄ S	91	0.04
4	6.314	六氢化-1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮	C ₃ H ₆ N ₆ O ₃	92	0.32
5	7.211	2-氮杂环丙烷-乙基	C ₄ H ₁₀ N ₂	91	0.29
6	7.899	氮丙啶	C ₂ H ₅ N	92	0.06
7	8.421	9-乙基-菲	C ₁₆ H ₁₄	95	2.37
8	8.997	N-丁烯-N-氧化甲氨	C ₅ H ₁₁ NO	94	0.11
9	10.256	1,2,3,3a,4,6a-六氢丙环戊二烯	C ₈ H ₁₂	94	0.05
10	11.102	3,4,5,6-四氢邻苯二甲酸酐	C ₈ H ₈ O ₃	98	11.96
11	12.011	3,3,4,4,四氟-1,5-己二烯	C ₆ H ₆ F ₄	99	0.17
12	12.979	2-亚甲胺乙基	C ₃ H ₄ N ₂	94	0.04
13	13.465	1-甲基-氮丙啶	C ₃ H ₇ N	95	0.13
14	14.546	N-丁烯-N-氧化甲氨	C ₅ H ₁₁ NO	93	0.39
15	15.012	乙 甾	C ₂ H ₃ N	91	0.17

质谱条件:质谱的电离方式为 EI,灯丝电流 0.6 mA;电子能量 70 eV,倍增器电压 1 023 V,离子源 200 ,扫描周期 0.5 s,溶剂延迟 3.0 min,扫描范围 50~550 amu。

2 结果与讨论

对辣蓼的挥发油进行 GC-MS分析,得到辣蓼挥发油的 GC-MS总离子流图,见图 1。启动 P6890MS 化学工作站,利用 NIST05-Wiley275质谱库对色谱峰进行检索,根据质谱数据、相对保留时间和有关参考文献,确认挥发油中各化学成分。通过 Shimadzu GC-MS solution 数据处理系统,按照峰面积归一法进行定量分析,得出挥发油中各化学成分的相对质量分数。辣蓼挥发油物性见表 1。

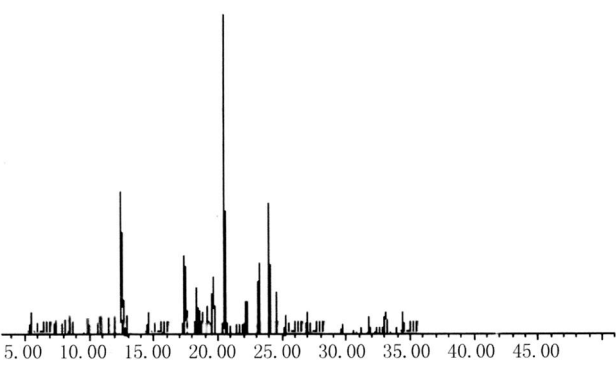


图 1 辣蓼挥发油的总离子流色谱图

Fig 1 Total ion chromatograms of Polygonum Flaccidum Messin

续表 1

编号	t_r /min	化合物	分子式	分子质量	相对质量分数
16	15. 687	氢氯酸	CH	96	5. 47
17	15. 987	噻吩并 (3, 2-e) 苯呋喃	C ₁₀ H ₆ OS	97	3. 17
18	16. 108	1-溴 -2, 3, 3-三氟环丙烯	C ₃ BrF ₃	99	1. 97
19	16. 931	甲氢化二硫	CH ₄ S ₂	98	2. 06
20	17. 401	1-甲基 -7-氧代辛基 -2-醛基 -4, 6-二甲氧基苯甲酸	C ₁₈ H ₂₄ O ₆	97	4. 57
21	18. 998	2-氯 -2-硝基丙烷	C ₃ H ₆ CNO ₂	96	0. 18
22	20. 357	N-(2-乙胺)次乙亚胺	C ₄ H ₁₀ N ₂	98	39. 09
23	20. 453	2-甲基 -5-氨基 -3, 3, 4-三氟基 -2, 3-二氢化呋喃	C ₈ H ₆ N ₄ O	92	0. 25
24	21. 015	N-(3-甲基 -丁烯) 苯乙胺	C ₁₃ H ₁₉ N	93	0. 26
25	22. 968	2-[4-二甲氨基苯]3-羟基 -4H-色烯 -4-酮	C ₁₇ H ₁₅ NO ₃	98	1. 54
26	23. 687	2-甲基 -2-叔丁基 -1, 3-二噻烷	C ₉ H ₁₈ S ₂	99	4. 78
27	24. 567	3-己烯 -1-醇	C ₆ H ₁₂ O	97	11. 78
28	25. 687	双十一烷基磷酸酯	C ₂₃ H ₄₉ O ₄ P	98	2. 75
29	26. 547	α -萘酚	C ₁₀ H ₈ O	99	0. 24
30	27. 468	消鳞酚	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₅	97	0. 34
31	27. 697	丙戊醚	C ₈ H ₁₈ O	98	0. 15
32	28. 354	甲基 -乙烯酮	C ₄ H ₆ O	97	0. 06
33	29. 301	甲胺	CH ₃ NH ₂	95	0. 18
34	33. 987	顺 -2, 3-二甲基环氧乙烷	C ₄ H ₈ O	96	0. 14
35	34. 012	丙内酯	C ₃ H ₄ O ₂	99	0. 07
36	34. 763	5-羟基 -4-辛酮	C ₈ H ₁₆ O ₂	93	0. 14
37	35. 987	4-丁二醇 丙烯酸酯	C ₁₇ H ₁₂ O ₃	98	0. 17
38	36. 012	2, 4, 6-三丙基 , 1, 3, 5-三恶烷	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	93	0. 28
39	36. 578	三异丙基 三恶烷	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	93	0. 27
40	36. 997	3-苯基 -1, 3-氧氮杂环 -2-丁酮	C ₈ H ₇ NO ₂	96	0. 05
41	37. 410	乙基 环氧乙烷	C ₄ H ₈ O	94	0. 08
42	38. 417	1, 4-丁二醇 -丁醚	C ₈ H ₁₈ O ₂	99	0. 06
43	39. 421	双丙烯二硫	C ₆ H ₈ S ₂	91	0. 02
44	40. 254	二丁烯二酞	C ₄ H ₂ N ₂	93	0. 19
45	40. 987	亚硝酸异酯	C ₄ H ₉ NO ₂	98	0. 39
46	42. 354	1-环丁烷环丁烯	C ₈ H ₁₂	97	0. 06
47	42. 960	3, 5-二甲基 -3-氢化 -2-硫酮 -1, 3, 4-噻二唑	C ₄ H ₆ N ₂ S ₂	98	0. 37
48	43. 310	环丙烷	C ₃ H ₆	95	0. 11
49	43. 876	乙酰氨基乙醛	C ₄ H ₇ NO ₂	97	0. 09
50	44. 200	N-甲磺 咪唑	C ₄ H ₆ N ₂ O ₂ S	96	0. 21

从辣蓼的挥发油中共检出 50 种化合物, 占总峰面积的 97. 84%, 其主要挥发性成分为: N-(2-乙胺)次乙亚胺 (39. 09%)、3, 4, 5, 6-四氢邻苯二甲酸酐 (11. 96%)、3-己烯 -1-醇 (11. 78%)、氢氯酸

(5. 47%)、2-甲基 -2-叔丁基 -1, 3-二噻烷 (4. 78%)、1-甲基 -7-氧代辛基 -2-醛基 -4, 6-二甲氧基苯甲酸 (4. 57%)、噻吩并 (3, 2-e) 苯呋喃 (3. 17%)、双十一烷基磷酸酯 (2. 75%)、9-乙基 菲 (2. 37%)、甲氢化

二硫 (2.06%)、溴 -2, 3, 3三氟环丙烯 (1.97%)、2-[4二甲氨基苯]3羟基-4H色烯-4酮 (1.54%)。

3 结论

用水蒸气蒸馏法提取了辣蓼挥发油,并用气相色谱-质谱联用仪对辣蓼挥发性物质的化学成分进行了分离和鉴定,分离并鉴定出 50 个组分,占峰面积的 97.84%,并用峰面积归一化法测定了各成分的质量分数。其主要挥发性成分为:N-(2-乙胺)次乙亚胺、3,4,5,6四氢邻苯二甲酸酐、3-己烯-1-醇、氢氯酸、2-甲基-2-叔丁基-1,3-二噁烷、1-甲基-7-氧代辛基-2-醛基-4,6-二甲氧基苯甲酸、噻吩并(3,2-e)苯呋喃、双十一烷基磷酸酯、9-乙基菲、甲氢化二硫、溴-2,3,3三氟环丙烯、2-[4二甲氨基苯]3羟基-4H色烯-4酮。挥发油 50 个组分中含 N 化合物 13 种,含 S 物 7 种,还有含 F、Cl、Br、P 等元素的化合物存在。了解辣蓼挥发油的化学成分对拓展其在医药、食疗保健领域中的应用能提供有效的实验依据,具有较大意义。

REFERENCES

[1] ZENG W A, TAN J C, TAN L. Application and efficacy of

Polygonum hydropiper L. [J]. Chin Agdcultural Sci Bull(中国农学通报), 2006, 22(8): 369-372

[2] LIAO S, WANG S W, LIU J. An experimental study on bacteria-inhibiting and anti-inflammation effects of PFM [J]. China New Med (中国新医药), 2004, 3(2): 29-31.

[3] ZENG W A, TAN J C, TAN L. Biological activities of crude extracts from *Polygonum hydropiper* L. against *Pieris rapae* L. [J]. J Hunan Agricul Univ (Nat Sci) (湖南农业大学学报:自然科学版), 2007, 3(1): 76-78.

[4] LUO J, LU X. Determination of content of rutin in *Polygonum hydropiper* L. by HPLC [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2004, 35(3): 285-286.

[5] LAID M, SHIL Y. Determination of gallic acid in *Polygonum Flaccidum* Meisn by HPLC [J]. Strait Pharm J (海峡药学), 2006, 18(2): 50-53.

[6] LUO H J, LUO W Y, XNG R Q. Harsh treatment of chronic rhinitis polygonum [J]. New Drugs Clin Rem (新药与临床), 1990, 9(4): 255.

收稿日期: 2007-10-23

不同炮制方法对川乌双酯型生物碱含量的影响

梁泽华¹, 尹丽娜², 杨燕¹, 熊耀康^{1*} (1. 浙江中医药大学, 杭州 310053; 2. 浙江省医学科学院, 杭州 310013)

摘要:目的 研究炮制方法对川乌双酯型生物碱含量的影响。方法 将生川乌分别通过药典法、黑豆法和米醋法进行炮制, 以 RP-HPLC 结合梯度洗脱的色谱方法为检测手段, 比较分析不同川乌炮制方法对双酯型生物碱 (主要为乌头碱、次乌头碱) 含量的影响。结果 3 种炮制方法均可显著降低生川乌中乌头碱、次乌头碱的含量。所建立的色谱方法可定量分析炮制品中双酯型生物碱。结论 不同炮制方法对生川乌均能起到减毒作用。

关键词: 川乌; 炮制方法; 双酯型生物碱; 高效液相色谱法; 梯度洗脱

中图分类号: R283.3 **文献标识码:** B **文章编号:** 1007-7693(2009)04-0288-04

The Effect of the Processing Methods on the Content of Diacrylate Alkaloids of Radix Aconiti

LIANG Zehua¹, YIN Lina², YANG Yan¹, XIONG Yaokang^{1*} (1. Zhejiang Chinese Medical University, Hangzhou 310053, China; 2. Zhejiang Academy of Medical Sciences, Hangzhou 310013, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To study the effect of the processing methods on the content of diacrylate alkaloids of *Radix Aconiti* (RA). **METHODS** The RA was processed, using Ch P, Black Bean and Vinegar law methods. RP-HPLC with gradient elution was established for determining the content of diacrylate alkaloids (mainly aconitine, hypaconitine). **RESULTS** Three processing methods

基金项目: 浙江省中医药管理局 (2006C001) 和浙江中医药大学校级重点 (1710052) 资助项目

作者简介: 梁泽华, 女, 博士研究生 Tel: 13858042221 Email: z_h_liang@126.com *通讯作者: 熊耀康, 男, 教授

Email: xiongyaokang@tom.com