

· 论著 ·

气相色谱-质谱法结合保留指数分析鸭儿芹不同部位挥发油成分

胡思一¹,包箐箐¹,韩安榜¹,向 铮²,林崇良¹(1.温州医科大学附属第一医院,浙江 温州 325035;2.温州医科大学药学院,浙江 温州 325035)

[摘要] 目的 研究鸭儿芹不同部位挥发油成分的差异。方法 采用水蒸气蒸馏法提取鸭儿芹根、茎、叶、果实中的挥发油,对其进行气相色谱-质谱法(GC-MS)分析,并结合 Kovats 保留指数对其主要成分进行定性分析。结果 鸭儿芹根挥发油检出 28 个峰,鉴定出 28 个化合物,占总离子峰的 86.66%;鸭儿芹茎挥发油检出 27 个峰,鉴定出 27 个化合物,占总离子峰的 88.01%;鸭儿芹叶挥发油检出 27 个峰,鉴定出 27 个化合物,占总离子峰的 94.03%;鸭儿芹果实挥发油检出 26 个峰,鉴定出 26 个化合物,占总离子峰的 88.32%。鸭儿芹全株共鉴定出 35 种挥发性化合物,各部位挥发油的主要成分为倍半萜化合物,含有少量的单萜。其中 22 种化合物为各部位共有,化合物 **19**、**23** 只存在于鸭儿芹根挥发油,香树烯、化合物 **25**、红没药醇只存在于鸭儿芹果实挥发油,因此它们的种类及相同化合物的含量有一定差异。结论 鸭儿芹挥发油含有多种生理活性物质,全草入药有其合理性,为进一步研究开发鸭儿芹提供一定的科学依据。

[关键词] 鸭儿芹;挥发油成分;气相色谱-质谱法;Kovats 保留指数

[中图分类号] R917

[文献标志码] A

[文章编号] 1006-0111(2015)03-0246-04

[DOI] 10.3969/j.issn.1006-0111.2015.03.014

Volatile components of different parts of *Cryptotaenia japonica* through GC-MS analysis and Kovats retention index

HU Siyi¹, BAO Qingqing¹, HAN Anbang¹, XIANG Zheng², LIN Chongliang¹ (1. First Affiliated Hospital of Wenzhou Medical University, Wenzhou 325035, China; 2. Determination Center, Wenzhou Medical University, Wenzhou 325035, China)

[Abstract] **Objective** To analyze and compare the chemical components of the volatile oil in different parts of *Cryptotaenia japonica*. **Methods** Essential oils were extracted from the root, stem, leaf, fruit of *Cryptotaenia japonica* through steam distillation. GC-MS analysis combined with Kovats retention index methods were used to analyze its main components. **Results** 28 peaks were separated and 28 compounds were identified from volatile oils from the root of *Cryptotaenia japonica*, accounting for 86.66% of the total, 27 peaks were separated and 27 compounds were identified from volatile oils from stem of *Cryptotaenia japonica*, accounting for 88.01% of the total, 27 peaks were separated and 27 compounds were identified from volatile oils from leaves of *Cryptotaenia japonica*, accounting for 94.03% of the total, 26 peaks were separated and 26 compounds were identified from volatile oils from fruit of *Cryptotaenia japonica*, accounting for 88.32% of the total. 35 kinds of volatile compounds were identified from the whole strain, and the main components of each part of the volatile oil were sesquiterpene compounds, containing a small amount of monoterpenes. Among all the 35 compounds, different parts of *Cryptotaenia japonica* share 22 compounds. Compounds **19**, **23** only exists in the volatile oil from the roots. Aromadendrene, compound **25**, red myrrh alcohol only exists in the volatile oil from the fruit. So there is a certain difference in the types and quantity of the compounds. **Conclusion** The volatile oil of *Cryptotaenia japonica* contains many physiologically active substance. Take the whole plant as a medicine has its rationality, which provide a scientific basis for the further research and development of *Cryptotaenia japonica*.

[Key words] *Cryptotaenia japonica*; volatile oil constituents; GC-MS; Kovats retention index

鸭儿芹(*Cryptotaenia japonica* Hassk)为伞形

科植物,主要分布于河北、甘肃、浙江、广西、云南等 16 个省区,夏、秋间采收。有关鸭儿芹入药多见于地方中草药手册,《中药大辞典》则将其茎叶、根、果实分别以鸭儿芹、鸭儿芹根、鸭儿芹果分列,2010 年版《中华人民共和国药典》未曾收载,属于民间习用尚无标准的草药。鸭儿芹具有消炎、解毒、活血、消

[作者简介] 胡思一,主管中药师。研究方向:临床中药学。Tel: 13906631610;E-mail: hsy161@163.com

[通讯作者] 林崇良,副主任中药师。研究方向:临床中药学。Tel: 13706661627;E-mail: lcl3@wzhospital.cn

肿的功效,主治肺炎、肺脓肿、淋病、疝气、风火牙痛、痈疽疔肿、带状疱疹、皮肤瘙痒;鸭儿芹根发表散寒、止咳化痰,治风寒感冒、水呛咳嗽、跌打损伤。鸭儿芹果实消积顺气,治食积^[1];全草有特殊香气,含挥发油。瞿万云等^[2]对湖北恩施鸭儿芹根、茎、叶,李娟等^[3]对广西鸭儿芹根、茎、叶挥发油成分进行分析,但均未见利用 GC-MS 并结合 Kovats 保留指数对鸭儿芹根、茎、叶及果实的挥发油成分分析的报道。为了深入了解鸭儿芹不同部位所含挥发油化学成分,本研究采用水蒸气蒸馏法分别提取鸭儿芹根、茎、叶、果实挥发油成分,利用 GC-MS 并结合 Kovats 保留指数对其主要成分进行分析。

1 实验

1.1 仪器与材料 挥发油提取装置,旋转蒸发仪 BUCHI-CH-0230(瑞士 BUCHI 公司),美国 Agilent6890N 型气相色谱与 Agilent5975B 质谱仪联用及工作站。样品 2011 年 8 月 4 日采自浙江省文成县铜铃山国家森林公园,经温州医学院附属第一医院林崇良副主任中药师鉴定为伞形科植物鸭儿芹全草;无水硫酸钠(AR);正构烷烃混合对照品 C8~C40(美国 Accu Standard 公司)。

1.2 挥发油的提取 将鲜鸭儿芹全草分为根、茎、叶、果实 4 部分,分别洗净剪碎,各取 200 g 置于 1 000 ml 的圆底烧瓶中,加入适量沸石和 800 ml 蒸馏水,连续缓慢蒸馏提取 5 h。取上层精油,经无水硫酸钠干燥过滤,所得精油用乙酸乙酯稀释后进样。

1.3 GC-MS 分析 将提取的鸭儿芹各部位挥发油用 GC-MS 仪分析,色谱条件:色谱柱为 HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm);载气为高纯 He,载气流速为 1.0 ml/min,分流比 20:1;升温程序为:柱起始温度 45 °C,保持 2 min,以 5 °C/min 升温到 300 °C,保持 2 min;进样口温度为 250 °C,进样量 1 μl。质谱条件:离子源 EI 源,电子能量 70 eV,离子源温度为 280 °C,四级杆温度为 150 °C,溶剂延迟为 5.0 min,扫描质量范围 50~550 amu,扫描方式:全扫描。GC-MS 定性基于 NIST05 质谱库。

1.4 Kovats 保留指数(KI 值)计算 采用文献介绍保留指数法进行挥发性成分定性分析是可靠的方法,它是将正构烷烃的保留指数定为它的碳数乘以 100,待测物的保留指数则用适当的正构烷烃的保留值来表示,通常测定某组分 X 的保留指数时,选取两个相邻的正构烷烃作为标准物,其中一个碳数为 Z,另一个为(Z+1),其净保留时间为 $t_{R(Z)}$, $t_{R(Z+1)}$,

待测物的调整保留时间为 $t_{R(x)}$,其恰处于两者之间,即: $t_{R(Z)} \leq t_{R(x)} \leq t_{R(Z+1)}$ 。取正构烷烃混合对照品按“1.3”项下条件进样 1 μl 分析,用于挥发油中各组分的 KI 值计算;记录不同条件下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,由下式可计算组分的保留指数:

$$KI = 100 \left[Z + \frac{\lg t'_{R(x)} - \lg t'_{R(Z)}}{\lg t'_{R(Z+1)} - \lg t'_{R(Z)}} \right]$$

2 结果与讨论

2.1 定性分析结果 按“1.3”项下分析条件,分别对鸭儿芹根、茎、叶、果实的挥发性成分进行 GC-MS 分析。鸭儿芹挥发油总离子流图见图 1。对总离子流图中各峰的质谱图进行 NIST05 质谱库检索,选取质谱匹配度高的前 10 个可能物质,计算其 KI 值,并与 NIST05 质谱库 KI 值检索结果相比较,以质谱和 KI 值匹配度最高的化学结构为最佳鉴定结果。从鸭儿芹根鉴定出 28 个化合物,占总离子峰的 86.66%;从鸭儿芹茎鉴定出 27 个化合物,占总离子峰的 88.01%;从鸭儿芹叶鉴定出 27 个化合物,占总离子峰的 94.03%;从鸭儿芹果实鉴定出 26 个化合物,占总离子峰的 88.32%。

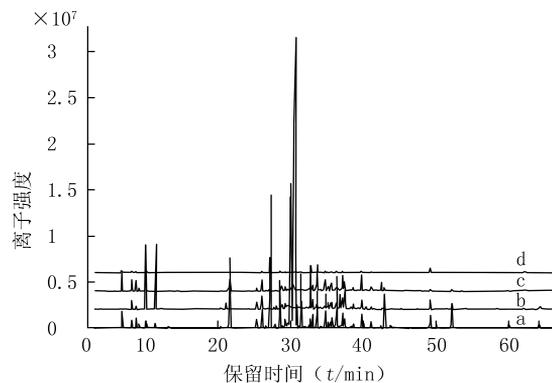


图 1 鸭儿芹不同部位 GC-MS 总离子流图
a.叶;b.果实;c.茎;d.根

2.2 化学成分的百分比含量分析 通过 HP MSD 化学工作站数据处理系统,按离子流色谱峰面积归一化法,求得挥发油中各化学成分的相对百分含量列于表 1。

3 讨论

3.1 本次实验从鸭儿芹各部位共分析出 35 种挥发性化合物,其中 22 种化合物是各部位共有,化合物 19、23 只存在鸭儿芹根挥发油,香树烯、化合物 25、红没药醇只存在鸭儿芹果实挥发油,各部位所含化合物种类及相同化合物的含量有一定差异。鸭儿芹

表 1 鸭儿芹各部位挥发油的化学成分

编号	保留时间 (t/min)	Kovats 指数	化合物	化学分子式	含量(%)			
					根	果实	茎	叶
1	6.727	928	α -pinene (α -蒎烯)	C ₁₀ H ₁₆	0.734	0.336	1.077	0.399
2	8.186	979	β -pinene (β -蒎烯)	C ₁₀ H ₁₆	0.898	0.332	0.738	0.228
3	8.699	991	β -myrcene (β -月桂烯)	C ₁₀ H ₁₆	0.627	0.121	0.791	0.284
4	9.147	1 003	octanal (正辛醛)	C ₈ H ₁₆ O	0.296	0	0.193	0.138
5	9.997	1 027	benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-(间-伞花烃)	C ₁₀ H ₁₄	0.493	2.893	1.799	0.216
6	10.173	1 031	D-limonene (D-柠檬烯)	C ₁₀ H ₁₆	0.99	0.558	0.411	0.149
7	11.408	1 061	1,4-cyclohexadiene, 1-methyl-4-1-methylethyl-(松油烯)	C ₁₀ H ₁₆	0.682	3.189	0.144	0.137
8	21.652	1 291	1,3-benzodioxole, 5-(1-propenyl)-(异黄酮素)	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	0.416	0	1.147	4.024
9	25.291	1 377	copaene (可巴烯)	C ₁₅ H ₂₄	0.217	0.375	0.314	0.305
10	26.06	1 394	β -elemene (β -榄香烯)	C ₁₅ H ₂₄	0.813	1.472	1.268	1.536
11	27.295	1 424	caryophyllene (石竹烯)	C ₁₅ H ₂₄	6.526	6.458	5.557	10.25
12	27.727	1 435	1H-cycloprop [e] azulene, decahydro-1, 1, 7-trimethyl-4-methyl-ene-, [1aR-(1 α , 4 α , 7 α , 7 α β , 7 β)]-(香树烯)	C ₁₅ H ₂₄	0	0.179	0	0
13	27.84	1 438	bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-	C ₁₅ H ₂₄	0	0	0	0.159
14	28.545	1 456	α -caryophyllene (α -石竹烯)	C ₁₅ H ₂₄	1.068	1.156	1.063	1.334
15	28.786	1 461	1,6,10-dodecatriene, 7,11-dimethyl-3-methylene-(金合欢烯)	C ₁₅ H ₂₄	0.772	0.662	0.908	0
16	29.21	1 472	spiro[5.5]undec-2-ene, 3,7,7-trimethyl-11-methylene-, (-)-(花柏烯)	C ₁₅ H ₂₄	0.537	0.713	0.595	0.616
17	29.507	1 479	naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-7-methyl-4-methyl-ene-1-(1-methylethyl)-, (1 α , 4 α , 8 α)-	C ₁₅ H ₂₄	0.726	0.639	0.841	0
18	30.068	1 492	naphthalene, decahydro-4a-methyl-1-methylene-7-(1-methyleth-nyl)-, [4aR-(4 α , 7 α , 8 α β)]-	C ₁₅ H ₂₄	17.79	17.75	19.77	18.93
19	30.26	1 496	naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-4a,8-dimethyl-2-(1-methylethenyl)-, [2R-(2 α , 4 α , 8 α β)]-	C ₁₅ H ₂₄	43.03	0	0	0
20	30.742	1 509	azulene, 1,2,3,3a,4,5,6,7-octahydro-1,4-dimethyl-7-(1-methyle-thenyl)-, [1R-(1 α , 3 α β , 4 α , 7 β)]-	C ₁₅ H ₂₄	0.796	40.99	41.28	45.10
21	30.87	1 512	azulene, 1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-1,4-dimethyl-7-(1-methyl-ethenyl)-, [1S-(1 α , 7 α , 8 α β)]-	C ₁₅ H ₂₄	0.473	0.975	0.564	0.947
22	31.447	1 528	naphthalene, 1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methyl-ethyl)-, (1S-cis)- (δ -杜松烯)	C ₁₅ H ₂₄	1.352	2.021	0.975	1.281
23	32.569	1 557	naphthalene, 1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-1,8a-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-, [1S-(1 α , 7 α , 8 α)]-	C ₁₅ H ₂₄	1.379	0	0	0
24	32.986	1 567	1,6,10-dodecatrien-3-ol, 3,7,11-trimethyl-, (E)-(反式-橙花叔醇)	C ₁₅ H ₂₆ O	0.597	0.559	0.647	0.498
25	33.403	1 578	1-hydroxy-1,7-dimethyl-4-isopropyl-2,7-cyclodecadiene	C ₁₅ H ₂₆ O	0	0.215	0	0
26	33.453	1 579	1H-cycloprop [e] azulene-7-ol, decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methyl-ene-,	C ₁₅ H ₂₄ O	0.218	0	0.616	0
27	33.499	1 580	(-)-spathulenol (斯巴醇)	C ₁₅ H ₂₄ O	0	0	0	0.471
28	33.707	1 585	caryophyllene oxide (石竹素)	C ₁₅ H ₂₄ O	2.021	1.497	3.494	1.480
29	34.829	1 615	humulane-1,6-dien-3-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.333	0.945	1.166	0.648
30	36.352	1 657	asarone (α -细辛脑)	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	1.731	1.816	1.975	2.033
31	37.539	1 688	α -bisabolol (红没药醇)	C ₁₅ H ₂₆ O	0	1.585	0	0
32	38.597	1 812	longifolenaldehyde (长叶醛)	C ₁₅ H ₂₄ O	0.232	0.34	0.418	0.165
33	39.767	1 848	2(3H)-naphthalenone, 4,4a,5,6,7,8-hexahydro-4,4a-dimethyl-6-(1-methylethenyl)-, [4R-(4 α , 4 α , 6 β)]-(诺卡酮)	C ₁₅ H ₂₂ O	0.964	0.547	1.719	0.628
34	43.005	2 040	2-pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-(植酮)	C ₁₈ H ₃₆ O	0	0	0	0.115
35	52.223	2 315	phytol (叶绿醇)	C ₂₀ H ₄₀ O	0	0	0.333	1.543

根倍半萜类化合物占总挥发油的 81.53%, 单萜类化合物占总挥发油的 5.14%; 鸭儿芹茎倍半萜类化合物占总挥发油的 81.71%, 单萜类化合物占总挥发油的 6.30%; 鸭儿芹叶倍半萜类化合物占总挥发

油的 86.91%, 单萜类化合物占总挥发油的 5.575%; 鸭儿芹果实倍半萜类化合物占总挥发油的 80.90%, 单萜类化合物占总挥发油的 7.429%。

3.2 本实验数据表明, 鸭儿芹挥发油含有多种生理

活性物质,单萜类成分 β -蒎烯、 α -蒎烯、 β -月桂烯有镇咳祛痰、抗真菌作用;*D*-柠檬烯有抗癌作用且能抑制胆固醇合成^[4];倍半萜类成分 β -榄香烯有抗肿瘤作用^[5];石竹素具抗肿瘤、解痉、抗疟疾、抗菌等作用; α -石竹烯、 α -细辛脑具有平喘作用,后者又能止咳、祛痰、镇静、解痉、抗惊厥、抗癫痫^[6];单环不饱和倍半萜醇类红没药醇具有消炎作用。鸭儿芹具特殊香气,其诺卡酮、 β -石竹烯、 β -蒎烯、 α -蒎烯、 β -月桂烯、金合欢烯、反式-橙花叔醇等是其主要香气成分,常作为香料和香料中间体。

3.3 将本实验研究用鸭儿芹与广西产鸭儿芹及湖北恩施产鸭儿芹的挥发性成分进行比较^[2,3],发现3个产地鸭儿芹挥发油成分种类及含量有较大差异,如瞿万云等对湖北恩施鸭儿芹根、茎、叶挥发性化学成分的研究鉴定出17种化合物,李娟等对广西鸭儿芹根、茎、叶挥发油的化学成分分析鉴定出根11种、茎25种、叶18种化合物,根、叶主要成分为倍半萜,

单萜含量很低,茎中主要成分为单萜。分析可能有以下原因:首先,采收季节不同;其次产地不同,生长环境差异。

【参考文献】

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典(下册)[M]. 上海:上海科学技术出版社,1986:1842-1843.
- [2] 瞿万云,杨春海,余爱农,等. 鸭儿芹挥发性化学成分的研究[J]. 精细化工,2003,20(7):416-418.
- [3] 李娟,蒋小华,谢运昌,等. 鸭儿芹根、茎、叶挥发油的化学成分[J]. 广西植物,2011,31(6):853-856.
- [4] 徐耀庭,李劲松,顾炜,等. *D*-柠檬烯诱导人膀胱癌细胞周期阻滞及凋亡的研究[J]. 中国医学工程,2010,18(3):6-9.
- [5] 项峰. 榄香烯乳剂药理作用及临床应用[J]. 张家口医学院学报,1998,15(3):104-107.
- [6] 韩琳,汤道权. α -细辛脑的抗惊厥、抗癫痫作用研究[J]. 井冈山医学报,2009,16(6):9-10.

【收稿日期】 2014-02-16 【修回日期】 2014-09-10

【本文编辑】 陈静

(上接第200页)

- [19] 曹伟国,刘志勤,邵云,等. 黄酮类化合物药理作用的研究进展[J]. 西北植物学报,2003,23(12):2241-2247.
- [20] 张琼,徐明娟,宋亮年,等. 槲皮素对人卵巢癌细胞系增殖的影响[J]. 第二军医大学学报,1999,20(6):380-382.
- [21] Rodgers EH, Grant MH. The effect of the flavonoids quercetin, myricetin and epicatechin on the growth and enzyme activities of MCF 7 human breast cancer cells[J]. Chem Biol Interact, 1998,116(3):213-228.
- [22] 康铁邦,梁念慈. 槲皮素对 HL-60 细胞周期的影响[J]. 中国药理学与毒理学杂志,1998,12(3):166-168.
- [23] Kuo ML, Huang TS, Lin JK. Preferential requirement for phosphatase activity in the 12-*O*-tetradecanoylphorbol-13-acetate-induced differentiation of human colon cancer cells[J]. Biochem Pharmacol, 1995,50(8):1217-1222.
- [24] Garcia-Closas R, Gonzalez CA, Agudo A, et al. Intake of specific carotenoids and flavonoids and the risk of gastric cancer in Spain[J]. Cancer Causes Control, 1999,10(1):71-75.
- [25] 吕蔡. 槲皮素的药理作用[J]. 国外医药(植物药分册), 2005,20(3):108-112.
- [26] Huang HY, Cha XL. Development in research of antitumor effect of flavones compounds[J]. Chin J New Drugs Clin Rem, 2012,21(7):428-433.
- [27] Shi Y, Shi RB, Liu B, et al. Studies on antiviral flavonoides in yinqiaosan powder[J]. China J Chin Mater Med, 2001,26(5):320-323.
- [28] 许申鸿,杭翊. 20种植物水提物对 DPPH· 的清除作用[J]. 中国野生植物资源,1999,18(3):50-51.
- [29] 许宗运,马少宾,张秀萍,等. DPPH 法评价 37 种植物抗氧化活性[J]. 塔里木农垦大学学报,2004,16(2):1-4.
- [30] 李春和,贾少英,王晓闻. 月季花提取物对 DPPH 自由基的清除活性[J]. 农产品加工· 学刊,2010,9:30-32.

- [31] 刘英发,王宪明,王敏伟. 月季花水提物对外源性一氧化氮损伤的胰岛细胞的保护作用[J]. 沈阳药科大学学报,2006,23(2):109-112.
- [32] 常丽新,张丽芳,杜密英,等. 月季花色素的稳定性及对亚硝酸盐的清除作用研究[J]. 食品科学,2005,26(7):99-101.
- [33] 常丽新,田丽娜,孔学鹏. 月季花色素的初步提纯及抗油脂过氧化性研究[J]. 食品研究与开发,2006,27(4):149-150.
- [34] 袁克星,王海涛,常丽新,等. 月季花色素对运动小鼠抗氧化酶系统及乳酸含量的影响[J]. 河北师范大学学报(自然科学版),2011,35(5):515-518.
- [35] 闻剑飞,王强,游永豪,等. 月季花色素对运动大鼠骨骼肌氧化应激损伤的影响[J]. 合肥师范学院学报,2013,31(6):58-59.
- [36] 闻剑飞,滚军军,王强,等. 补充月季花色素对递增负荷训练大鼠抗氧化能力的影响[J]. 赤峰学院学报(自然科学版),2013,29(12):105-106.
- [37] 张梅,邸晓辉,刘梅. 旱莲草中黄酮类成分的免疫调节作用[J]. 中草药,1997,28(10):615.
- [38] Wang YP, Ding XY, Peng H, et al. Quercetin regulation on cellular immunology[J]. J Hebei Med Univ, 1998,19(3):143-145.
- [39] Kimata M, Shichijo M, Miura T, et al. Effects of luteolin, quercetin and baicalin on immunoglobulin E-mediated mediator release from human cultured mast cells[J]. Clin Exp allergy, 2000,30(4):501-508.
- [40] Gryglewski RJ, Korbut R, Robak J, et al. On the mechanism of antithrombotic action of flavonoids[J]. Biochem Pharmacol, 1987,36(3):317-322.
- [41] 张毓芬,朱明娟. 黄酮类化合物对血小板聚集的抑制作用[J]. 中国心血管杂志,1998,35:391-394.

【收稿日期】 2014-03-29 【修回日期】 2014-09-06

【本文编辑】 顾文华