

# GC-MS法分析红木香药材根和果实中的挥发油成分<sup>Δ</sup>

姜泽静<sup>1\*</sup>, 黄泽豪<sup>2#</sup> (1.上海市皮肤病医院, 上海 200443; 2.福建中医药大学药学院, 福州 350122)

中图分类号 R284.1;917 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2017)21-2992-03

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2017.21.31

**摘要** 目的:分析红木香药材根和果实中的挥发油成分。方法:采用气相色谱-质谱联用法。色谱条件:色谱柱为HP-5MS石英弹性毛细管柱,载气为高纯氮气,流速为0.9 mL/min,进样口温度为250℃,色谱柱初始温度为50℃(程序升温),柱压为80 kPa,分流进样,分流比为40:1,进样量为1.0 μL。质谱条件:离子源为电子轰击离子源,电子能量为70 eV,接口温度为230℃,质量扫描范围m/z 40~400,扫描间歇时间为1.0 s。结果:从红木香根的挥发油中总共检出43个色谱峰,鉴定出其中24个,占总量的91.5%;主要成分为倍半萜和单萜类化合物,其中(+)-δ-杜松烯、γ-毕澄茄烯和异朱栾倍半萜相对含量较高。从红木香果实的挥发油中总共检出52个色谱峰,鉴定出其中36个,占总量的82.2%;主要成分为倍半萜和单萜类化合物,其中石竹烯、γ-毕澄茄烯和紫穗槐烯相对含量较高。结论:该研究基本明确了红木香药材根和果实挥发油中的主要成分,并且二者存在明显差异。

**关键词** 红木香;挥发油;气相色谱-质谱联用法

## Analysis of Volatile Oil from Roots and Fruits of *Kadsura longipedunculata* by GC-MS

JIANG Zejing<sup>1</sup>, HUANG Zehao<sup>2</sup> (1. Shanghai Dermatology Hospital, Shanghai 200443, China; 2. College of Pharmacy, Fujian University of TCM, Fuzhou 350122, China)

**ABSTRACT** OBJECTIVE: To analyze volatile oil from the roots and fruits of *Kadsura longipedunculata*. METHODS: GC-MS method was adopted. The determination was performed on HP-5MS quartz capillary column with nitrogen as carrier gas at the flow rate of 0.9 mL/min. The temperature of sample inlet was 250 °C, the initial temperature of column was set at 50 °C (temperature programming). The column pressure was 80 kPa; the ratio of split sampling was 40 : 1. The sample size was 1.0 μL. Mass chromatography was as follows: electron bombardment ion source as ion source; electron energy of 70 eV; inlet temperature was 230 °C; scanning range of m/z 40-400, scanning interval time of 1.0 s. RESULTS: Totally 43 chromatographic peaks were detected in volatile oil from the roots of *K. longipedunculata*, and 24 peaks were identified, accounting for 91.5%; main components were sesquiterpenes and monoterpenoids, among which the relative contents of (+)-delta-cadinene, γ-cadinene and isovalencene were in high level. Totally 52 chromatographic peaks were detected in volatile oil from the fruits of *K. longipedunculata*, and 36 peaks were identified, accounting for 82.2%; main components were sesquiterpenes and monoterpenoids, among which relative contents of carophyllene, γ-cadinene and valencene were in high level. CONCLUSIONS: The study basically confirm main volatile components in volatile oil from the roots and fruits of *K. longipedunculata*, and the roots and fruits of *K. longipedunculata* have significant difference.

**KEYWORDS** *Kadsura longipedunculata*; Volatile oil; GC-MS

红木香,又名土五味、米筛子、鸡母拖、拳头藤等,是木兰科植物长梗南五味子 *Kadsura longipedunculata* 的干燥根,具有行气消肿、活血止痛的功效,常用于治疗气滞腹胀痛、胃痛、伤痛等<sup>[1-2]</sup>。其在我国南方民间应用广泛,称为南五味子根,曾收载于1977年版《中国药典》(一部)<sup>[3]</sup>。据《福安畚医畚药》记载,其果实民间也供药用,但用法与根不同,主要用于治疗肺虚咳嗽等<sup>[1]</sup>。目前对红木香的根已有较多研究<sup>[4-5]</sup>,但其果实的有效成分却知之甚少。根据文献报导,挥发油是五味子科植物的主要活性成分之一<sup>[4]</sup>,为了阐明红木香根与果实的挥发油类成分,本课题组拟采用气相色谱-质谱联用法(GC-MS)对其挥发油成分进行分析。

Δ 基金项目:国家中医药管理局中医药行业科研专项项目(No.201407002)

\* 药师。研究方向:中药资源化学。E-mail: gingerzj@163.com

# 通信作者:副教授,博士。研究方向:中药资源化学。E-mail: huangzeshao@fudan.edu.cn

## 1 材料

### 1.1 仪器

6890N GC/5975 MS 型 GC-MS 仪(美国 Agilent 公司);CPA225D 型电子天平(德国 Sartorius 公司);挥发油提取器(上海禾汽玻璃仪器有限公司)。

### 1.2 试剂

试验所用试剂均为分析纯,水为纯化水。

### 1.3 药材

红木香药材于2010—2015年采集于福建省福安县穆云乡,经福建中医药大学黄泽豪副教授鉴定为真品。

## 2 方法与结果

### 2.1 挥发油的提取

称取经干燥后的药材样品适量,粉碎过2号筛,置于圆底烧瓶中,连接挥发油提取装置,参照2015年版《中国药典》(四部)“挥发油测定法”甲法<sup>[6]</sup>提取6 h,至油量不再增加为止,以无水硫酸钠干燥得挥发油部分。

## 2.2 试验条件

2.2.1 色谱条件 色谱柱:HP-5MS 石英弹性毛细管柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm);载气:高纯氮气;流速:0.9 mL/min;进样口温度:250 ℃;程序升温:初始温度为 50 ℃,以 50 ℃/min 升温至 110 ℃,再以 1 ℃/min 升温至 145 ℃,最后以 10 ℃/min 升温至 230 ℃;柱压:80 kPa;分流进样,分流比:40:1;进样量:1 μL。

2.2.2 质谱条件 离子源:电子轰击离子源(EI);电子能量:70 eV;接口温度:230 ℃;质量扫描范围  $m/z$ : 40~400;扫描间歇时间:1.0 s。

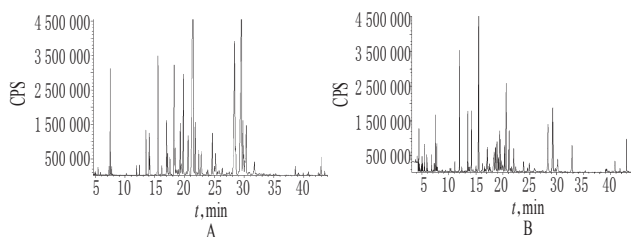
## 2.3 定性分析

2.3.1 分析方法 通过标准品、NIST 05.L 谱库检索,并结合保留指数、参考相关文献及网站(www.vcf-online.nl)等共同进行定性分析。按照文献[7]计算 Kovats 保留指数(Kovats index, KI),公式如下:

$$KI = 100 n + 100 \times \frac{t_R - t_{Rn}}{t_{Rn+1} - t_{Rn}}$$

式中: $n$ 和 $n+1$ 分别为未知物流出前、后正构烷烃碳原子数; $t_{Rn}$ 和 $t_{Rn+1}$ 分别为相应正构烷烃的保留时间(min); $t_R$ 为未知物在气相色谱中的保留时间(min), $t_{Rn} < t_R < t_{Rn+1}$ 。

2.3.2 分析结果 取“2.1”项下挥发油 1 μL,按“2.2”项下试验条件进样测定(见图 1),再按“2.3.1”项下方法分析,以面积归一化法确定各成分的相对含量。根据所得的质谱信息并结合有关文献<sup>[7]</sup>、Class 5000 色谱软件和基峰、相对丰度、KI 等几个方面进行直观比较,从而确定了其中的部分化学成分。结果表明,从红木香药材根的挥发油中总共检出 43 个色谱峰,鉴定出其中 24 个,占总量的 91.50%。主要成分为倍半萜和单萜类化合物。其中,(+)- $\delta$ -杜松烯(27.60%)、 $\gamma$ -毕澄茄烯(23.74%)、异朱栾倍半萜(12.99%)等相对含量较高;从红木香药材果实的挥发油中总共检出 52 个色谱峰,鉴定出其中 36 个,占总量的 82.20%。主要成分为倍半萜和单萜类化合物,其中,石竹烯(12.61%)、 $\gamma$ -毕澄茄烯(9.90%)、紫穗槐烯(8.15%)等相对含量较高,详见表 1(表中“-”为未检测到)。



A. 红木香药材根挥发油; B. 红木香药材果实挥发油

A. volatile oil from the root of *K. longpedunculata*; B. volatile oil from the fruits of *K. longpedunculata*

图 1 总离子流图

Fig 1 Total ion chromatograms

由表 1 可知,由于来自同种植物,两者的挥发油成分存在一定的相似性,主成分类型皆为倍半萜和单萜,有 9

表 1 红木香药材根和果实挥发油成分及相对含量

Tab 1 Constituents and relative contents of volatile oil from roots and fruits of *K. longpedunculata*

序号	化合物	分子式	分子量	根	果实
1	香桉烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.57	-
2	香附烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.64	-
3	$\beta$ -榄烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.48	-
4	衣兰油烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.99	-
5	$\alpha$ -石竹烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.66	-
6	$\alpha$ -金合欢烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	2.08
7	$\alpha$ -衣兰油烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	4.28	-
8	$\beta$ -朱栾倍半萜	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	0.92
9	萹草烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	2.38
10	蒺藜烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	2.31
11	金合欢烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	0.35
12	雪松烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1.22	-
13	$\alpha$ -柏木烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	0.34
14	$p$ -雪松烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	0.52
15	香桉烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.35	0.57
16	马榄烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	1.12
17	朱栾倍半萜	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	0.48
18	1-十八烷烯	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	252	-	0.70
19	(E,E)-2,4-癸二烯醛	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	-	0.51
20	茴烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	0.28
21	1-甲基-2(1-甲基乙基)苯	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	-	0.28
22	间异丙基甲苯	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	0.03	-
23	花侧柏烯	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	202	-	0.57
24	1-甲基-2(1-甲基乙基)苯	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	-	0.20
25	b-Thujene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	0.24
26	$\beta$ -蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	0.90
27	石竹烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	4.01	12.61
28	古巴烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	3.31
29	$\beta$ -榄香烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	3.68
30	蒺藜油烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	0.47
31	$\delta$ -榄香烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.18	6.51
32	(+)- $\alpha$ -Elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	1.83
33	邻苯二甲酸二丁酯	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278	0.04	-
34	桉树脑	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	154	-	0.16
35	十六酸乙酯	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284	0.35	1.30
36	乙酸异龙脑酯	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	0.13	-
37	脱二氢异构长叶烯	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	202	1.92	-
38	亚麻酸乙酯	C <sub>21</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	308	-	0.38
39	蛇床烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.64	4.31
40	$\gamma$ -毕澄茄烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	23.74	9.90
41	异朱栾倍半萜	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	12.99	-
42	顺-菖蒲烯	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	202	7.33	6.27
43	巴伦西亚烯	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub>	206	0.93	-
44	(+)- $\delta$ -杜松烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	27.60	4.14
45	紫穗槐烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	2.07	8.15
46	$\alpha$ -毕澄茄烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	1.06
47	紫穗槐烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	3.17
48	$\alpha$ -衣兰油烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.13	-
49	$\beta$ -悉林烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	2.29
50	二氯木罗烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub>	198	0.78	-
51	十四(烷)酸乙酯	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	256	-	0.15
52	罗汉柏烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	0.95

个共有成分,共有成分在根中占挥发油总量的 66.30%,在果中占挥发油总量的 53.70%。当然,两者之间也存在明显的区别:根中几个主要成分含量较高,分别为(+)- $\delta$ -杜松烯(27.60%)、 $\gamma$ -毕澄茄烯(23.74%)和异朱栾

# 齐墩果酸滴丸的质量标准研究

李祥\*, 梁颖#, 杨新建(天津市中医药研究院附属医院, 天津 300120)

中图分类号 R927 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2017)21-2994-03

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2017.21.32

**摘要** 目的:建立齐墩果酸滴丸的质量标准。方法:鉴别制剂性状,检测制剂重量差异、溶散时限;采用超高效液相色谱法测定制剂中齐墩果酸的含量;色谱柱为ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub>,流动相为乙腈-水(70:30, V/V),流速为0.30 mL/min,检测波长为206 nm,柱温为30 ℃,进样量为5 μL。结果:制剂鉴别特征明显,九重差异为37.62%~46.56%,溶散时间均为24 min。齐墩果酸检测质量浓度线性范围为0.006~0.06 mg/mL( $r=0.999\ 8$ );精密性、稳定性、重复性试验的RSD<2.0%;加样回收率为99.34%~100.40%(RSD=0.4%, $n=6$ )。结论:该研究所建标准可用于齐墩果酸滴丸的质量控制。

**关键词** 齐墩果酸滴丸;超高效液相色谱法;齐墩果酸;质量标准

## Study on Quality Standard of Oleanolic Acid Dripping Pills

LI Xiang, LIANG Ying, YANG Xinjian(The Affiliated Hospital of Tianjin Academy of TCM, Tianjin 300120, China)

**ABSTRACT** OBJECTIVE: To establish the quality standard of Oleanolic acid dripping pills. METHODS: The property of the preparation was identified, and weight difference and dissolution time limit were detected. UPLC method was adopted to determine the content of oleanolic acid in the preparation. The determination was performed on ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub> column with mobile phase consisted of acetonitrile-water (70:30, V/V) at the flow rate of 0.30 mL/min. The detection wavelength was set at 206 nm, the column temperature was 30 ℃, and the sample was 5 μL. RESULTS: The characteristics of the preparation was significant; weight difference ranged 37.62%-46.56%; dissolution time limit was 24 min. Linear range of oleanolic acid ranged 0.006-0.06 mg/mL ( $r=0.999\ 8$ ). RSDs of precision, stability and reproducibility tests were all lower than 2.0%. The recoveries were 99.34%-100.40% (RSD=0.4%,  $n=6$ ). CONCLUSIONS: Established standard can be used for quality control of Oleanolic acid dripping pills.

倍半萜(12.99%);而果实中成分比较多样,主要成分含量差距不大,分别为石竹烯(12.61%)、 $\gamma$ -毕澄茄烯(9.90%)和紫穗槐烯(8.15%)。对于根中检测到的成分,有15个在果实中未检测到,占根中挥发油总量的25.30%;对于果实中检测到的成分,有28个在根中未检测到,占果实中挥发油总量的28.50%。并且,两者共有的9个成分中,含量的高低也存在明显的不同。

### 3 讨论

本试验采用GC-MS对红木香药材根和果实的挥发油成分进行了分析,并采用峰面积归一化法计算各成分相对含量。通过质谱库检索,结合图谱解析,共鉴定出52个化合物。

中药的不同入药部位,通常化学成分亦不同<sup>[7]</sup>,如长梗南五味子的不同部位中挥发油成分通常有明显差别<sup>[8-9]</sup>。红木香药材根与果实挥发油的主要成分及其含量同样存在差异,这很可能是两者在民间按不同的功效供药用的原因之一。红木香在福建乃至中国南方分布较多,民间应用较为广泛,其有效成分值得深入探究,其开发应用前景值得期待。

\* 主管药师。研究方向:医院制剂研发。电话:022-27285099

# 通信作者:主任药师。研究方向:医院制剂研发。E-mail:changzhengyj@sina.com

### 参考文献

- [1] 钟隐芳.福安畲医畲药[M].福州:海风出版社,2010:261.
- [2] 钟雷兴.闽东畲族文化全书:医药卷[M].北京:民族出版社,2009:166.
- [3] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:一部[S].1977年版.北京:化学工业出版社,1977:396.
- [4] Song L, Ding JY, Tang C, et al. Compositions and biological activities of essential oils of *Kadsura longepedunculata* and *Schisandra sphenanthera*[J]. *Am J Chin Med*, 2007, 35(2):353-364.
- [5] 黄泽豪,范世明.红木香中两个7,8位开环型木脂素的结构鉴定[J].时珍国医国药,2012,23(5):1226-1227.
- [6] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:四部[S].2015年版.北京:中国医药科技出版社,2015:203.
- [7] 徐玉琴,王志辉,周日宝,等.HPLC法测定广升麻植株中不同部位蜕皮甾酮的含量[J].中国药房,2016,27(15):2147-2149.
- [8] 田恒康,闫文玫,马冠成.长梗南五味子根皮挥发油的研究[J].中国中药杂志,1993,18(3):165-166.
- [9] 徐新刚,葛平亮,张晶.紫荆皮挥发油化学成分分析[J].中医药学刊,2005,23(9):1703.

(收稿日期:2016-09-01 修回日期:2016-11-30)

(编辑:张静)