

HS-SPME-GC-MS 分析茸毛木蓝地上部分和根挥发性成分

田璞玉¹, 顾雪竹², 王金梅¹, 李园园¹, 康文艺^{1*}

(1. 河南大学中药研究所, 河南 开封 475004; 2. 中国中医研究院中药研究所, 北京 100700)

[摘要] 目的: 分析茸毛木蓝地上部分和根的挥发性成分。方法: 采用顶空固相微萃取和气质联用技术(HS-SPME-GC-MS), 结合保留指数法首次并用峰面积归一化法测定相对百分含量。结果: 从茸毛木蓝的地上部分鉴定了 35 个化合物, 根鉴定了 21 个化合物, 分别占总峰面积 85.66% 和 93.74%。两者有 12 个共有成分。结论: 茸毛木蓝地上部分与根挥发性成分具有差别。

[关键词] 茸毛木蓝; 挥发性成分; 固相微萃取; 气相色谱-质谱

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)06-0086-03

Volatile Constituents from Aerial Parts and Roots of *Indigofera stachyodes* by Head-space Solid Micro-extraction, Coupled with GC-MS

TIAN Pu-yu¹, GU Xue-zhu¹, WANG Jin-mei¹, LI Yuan-yuan¹, KANG Wen-yi^{1*}

(1. Institute of Chinese Materia Medica, Henan University, Kaifeng 475004, China;

2. Graduate School of Henan University, Kaifeng 475004, China)

[Abstract] **Objective:** To search the volatile constituents from aerial parts and roots of *Indigofera stachyodes*. **Method:** The volatiles were analyzed by head-space solid micro-extraction, coupled with GC-MS and Kovats indices for the first time. A quantitative analysis in percent was performed by peak area normalization measurements. **Result:** As a result, 35 compounds were identified from the aerial parts, and 21 from roots, 85.66% and 93.74% of the total essential constituents respectively. 12 compounds were shared in both samples. **Conclusion:** It was different between the aerial part and roots of *I. stachyodes*.

[Key words] *Indigofera stachyodes*; volatile constituents; SPME; GC-MS

茸毛木蓝 *Indigofera stachyodes* Lindl. 为豆科木蓝属植物。以根入药, 雪人参为茸毛木蓝的根, 又叫铁刷子、血人参、山红花、红苦刺。味甘、微苦, 性温。具有滋阴补虚, 调经摄血, 活血舒筋的功效。主治崩漏, 体虚久痢, 肠风下血, 溃疡不敛, 风湿痹通, 跌打损伤, 肝硬化, 痞积^[1]。曾有学者对该属部分植物的

化学成分和药理作用进行研究^[2-11]。但国内外未见对茸毛木蓝及木蓝属挥发性成分的研究, 为此, 我们利用该技术对茸毛木蓝地上部分和根的挥发性成分进行研究。

1 材料

茸毛木蓝于 2008 年 1 月采集于贵州省都匀地区, 由黔南州民族师范学院郭治友副教授鉴定为豆科木蓝属植物茸毛木蓝 *I. stachyodes*, 标本存于河南大学中药研究所。

美国安捷伦公司 GC 6890 N GC/ 5975 MS 气相色谱-质谱联用仪, 美国 Supelco 公司手动固相微萃取 (SPME) 装置, 萃取头为 65 μm 聚二甲基硅氧烷 (PDMS-DVB), C₆-C₂₆ 正构烷烃 (Alfa Aesar)。

[收稿日期] 20100111(002)

[基金项目] 河南省科技厅重点攻关项目(102102310019)

[第一作者] 田璞玉, 硕士研究生, 从事天然药物活性成分研究及新药开发, Tel: 13693895761, E-mail: tianpuyu888@163.com

[通讯作者] * 康文艺, 教授, 从事中药活性成分及新药研究, Tel: 0378-3880680, E-mail: kangweny @ hotmail.com

2 方法

使用前先将 SPME 的萃取纤维头在气相色谱的进样口老化 10 min,老化温度为 250 ℃,载气体积流量为 1.0 mL·min⁻¹。各取阴干茸毛木蓝地上部分和根各 0.7 g,置于 5 mL 的样品瓶中,盖上盖子,插入 65 μm PDMS 萃取纤维头,于 80 ℃下顶空取样 30 min 后,立即取出,在气相色谱仪进样口(250 ℃),脱附 1 min。

2.1 GC-MS 分析条件

2.1.1 色谱条件 HP-5 MS 石英弹性毛细管柱(0.25 μm × 30.0 m × 250 μm);载气为高纯氦气(99.999%),流速 1.0 mL·min⁻¹;进样口温度 250 ℃;色谱柱初始温度 50 ℃(保持 1.0 min),以 3 ℃·

min⁻¹升温至 120 ℃(保持 2 min),最后以 4 ℃·min⁻¹升温至 210 ℃(保持 10 min)。不分流进样。

2.1.2 质谱条件 电离方式:EI 源,电离能量 70 eV;离子源温度为 250 ℃;四极杆温度 150 ℃;传输线温度为 280 ℃;四级杆温度为 150 ℃;电子倍增器电压 1 765 V。质量扫描范围 m/z 30~440,谱图检索:采用 RTLPEST3. L 和 NIST05. L 进行检索。

2.2 保留指数测定 按照文献[12]进行 KI(Kovats 保留指数)计算。

3 结果与讨论

HS-SPME-GC-MS 法从茸毛木蓝的地上部分鉴定出 35 种成分,从根中鉴定出 21 种成分。分别占总峰面积的 85.66% 和 93.74%。结果列于表 1。

表 1 茸毛木蓝地上部分和根的挥发油成分及相对含量

| No. | 化合物 | 相对含量/% | | KI |
|-----|---|--------|-------|-------|
| | | 地上部分 | 根 | |
| 1 | methoxy-phenyl-oxime 甲氧基苯基肟 | - | 4.63 | 917 |
| 2 | 2-pentyl-furan 2-戊基呋喃 | - | 1.20 | 987 |
| 3 | nonanal 壬醛 | 0.36 | 1.48 | 1 104 |
| 4 | decanal 癸醛 | 0.38 | - | 1 204 |
| 5 | nonanoic acid 壬酸 | - | 3.79 | 1 284 |
| 6 | pentadecane 十五烷 | - | 0.67 | 1 495 |
| 7 | [1aR-(1α,7α,7aβ,7bα)]-1a,2,3,5,6,7,7a,7b-octahydro-1,1,4,7-tetramethyl-1H-cycloprop[e]azulene[1aR-(1α,7α,7aβ,7bα)]-1a,2,3,5,6,7,7a,7b-八氢-1,1,4,7-四甲基-1H-环丙烷并甘菊环 | - | 3.10 | 1 577 |
| 8 | cedrol 柏木脑 | - | 2.14 | 1 590 |
| 9 | hexadecane 十六烷 | 1.54 | 5.38 | 1 595 |
| 10 | hexadecanal 十六醛 | 0.56 | - | 1 606 |
| 11 | β. -panasinsene β-人参烯 | - | 1.72 | 1 614 |
| 12 | [2R-(2α,4α,8aβ)]-decahydro-α, α, 4a--trimethyl-8-methylene-2-naphthalenemethanol [2R-(2α,4α,8aβ)]-十氢-α,α,4a-三甲基-8-亚甲基-2-萘甲醇 | - | 2.75 | 1 638 |
| 13 | α. -cadinol α-杜松醇 | 1.43 | - | 1 641 |
| 14 | (E)-2-tetradecene (E)-2-十四碳烯 | 0.81 | - | 1 673 |
| 15 | heptadecane 十七烷 | 2.47 | 11.47 | 1 695 |
| 16 | 2,6,10,14-tetramethyl-pentadecane 2,6,10,14-四甲基十五烷 | 2.15 | - | 1 696 |
| 17 | tetradecanoic acid 十四酸 | 1.46 | - | 1 765 |
| 18 | octadecane 十八烷 | 1.87 | 5.19 | 1 795 |
| 19 | 2,6,10,14-tetramethyl-hexadecane 2,6,10,14-四甲基十六烷 | 4.36 | 6.70 | 1 801 |
| 20 | 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone 6,10,14-三甲基-2-十五烷酮 | 10.41 | 4.95 | 1 834 |
| 21 | phthalic acid isobutyl octyl ester 邻苯二甲酸异辛酯 | 6.03 | 6.40 | 1 847 |
| 22 | 1,2-diethyl-cyclohexadecane 1,2-二乙基-环十六烷 | 1.07 | - | 1 863 |
| 23 | E-14-hexadecenal E-14-十六醇 | 1.92 | - | 1 873 |
| 24 | nonadecane 十九烷 | 1.44 | 1.37 | 1 892 |
| 25 | hexadecanoic acid methyl ester 棕榈酸甲酯 | 2.11 | 4.59 | 1 917 |
| 26 | dibutyl phthalate 邻苯二甲酸二丁酯 | 5.75 | 5.99 | 1 939 |
| 27 | N-hexadecanoic acid 正十六酸或棕榈酸 | 16.62 | 13.35 | 1 963 |
| 28 | eicosane 二十烷 | 0.89 | - | 1 990 |
| 29 | l-propyl-14-methyl-pentadecanoate 异丙基-14-十五酸甲酯 | 0.56 | - | 2 014 |
| 30 | cycloeicosane 环二十烷 | 1.16 | - | 2 074 |
| 31 | 1-heneicosanol 1-二十一醇 | - | 4.46 | 2 074 |
| 32 | 10,13-octadecadienoic acid methyl ester 10,13-十八碳二烯酸甲酯 | 0.67 | - | 2 078 |

续表 1

| No. | 化合物 | 相对含量/% | | KI |
|-----|--|--------|------|-------|
| | | 地上部分 | 根 | |
| 33 | (E)-9-octadecenoic acid methyl ester (E)-9-十八碳酸甲酯 | 1.04 | - | 2 086 |
| 34 | heneicosane 二十一烷 | 2.07 | - | 2 091 |
| 35 | phytol 植醇 | 1.46 | - | 2 096 |
| 36 | 1,13-tetradecadiene 1,13-十四碳二烯 | 0.53 | - | 2 106 |
| 37 | (Z,Z)-9,12-octadecadienoic acid (Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸 | 1.08 | 2.41 | 2 107 |
| 38 | oleic acid 油酸 | 3.35 | - | 2 132 |
| 39 | docosane 二十二烷 | 2.96 | - | 2 190 |
| 40 | 4,8,12,16-tetramethylheptadecan-4-olide 4,8,12,16-四甲基十七烷基-4-内酯 | 0.65 | - | 2 325 |
| 41 | tetracosane 二十四烷 | 1.95 | - | 2 389 |
| 42 | behenic alcohol 1-二十二醇 | 1.16 | - | 2 476 |
| 43 | pentacosane 二十五烷 | 2.17 | - | 2 486 |
| 44 | hexacosane 二十六烷 | 1.22 | - | 2 586 |

结果显示地上部分和根其主要成分为烷、酯、烯、醇、酸等。两者有 12 个共有成分:壬醛、十六烷、十七烷、十八烷、2,6,10,14-四甲基十六烷、6,10,14-三甲基-2-十五烷酮、邻苯二甲酸异辛酯、十九烷、棕榈酸甲酯、邻苯二甲酸二丁酯、棕榈酸和 (Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸。茸毛木蓝的地上部分和根挥发性成分不同,但主要成分相同。脂肪烃是茸毛木蓝挥发油的重要组成部分,而且十六烷到十九烷在地上部分和根中均存在,二十烷及其以上的烷烃仅存在于地上部分。

棕榈酸、油酸具有降血脂、抗动脉粥样硬化、抗血小板聚集及血栓形成的作用^[13]。(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸具有生酮和促进肝脏脂质(甘油三酯,磷脂和胆固醇)分泌作用^[14],并且是人体必需的脂肪酸,是人体组织、细胞的组成成分。

[参考文献]

[1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草,第 11 卷 [M]. 上海:上海科学技术出版社, 1999: 3233.

[2] Thangadurai D, Ramesh N, Viswanathan M B, et al. A novel xanthene from *Indigofera longeracemosa* stem [J]. Fitoterapia, 2001, 72(1): 92.

[3] Zhang X X, Zhang Z X, Chen L, et al. New aliphatic nitro-compounds from *Indigofera carlesii* [J]. Fitoterapia, 2006, 77(1): 15.

[4] Su Y F, Lv M, Yang F Y, et al. Six new glucose esters of 3-nitropropanoic acid from *Indigofera kirilowii* [J]. Fitoterapia, 2008, 79(6): 451.

[5] Walmir S G, Fernanda R, Barison A. Additional 3-nitropropanoyl esters of glucose from *Indigofera*

suffruticosa (Leguminosae) [J]. Biochem Syst Ecol, 2003, 31(2): 207.

[6] Umar Dahot M. Antibacterial and antifungal activity of small protein of *Indigofera oblongifolia* leaves [J]. J Ethnopharmacol, 1999, 64(3): 277.

[7] Esimone C O, Adikwu M U, Muko K N. Antimicrobial properties of *Indigofera dendroides* leaves [J]. Fitoterapia, 1999, 70(5): 517.

[8] Chakrabarti R, Ravi K B, Ramesh M, et al. Insulin sensitizing property of *Indigofera mysorensis* extract [J]. J Ethnopharmacol, 2006, 105(1/2): 102.

[9] Christina A J M, Alwin Jose M, Robert S J H, et al. Effect of *Indigofera aspalathoides* against Dalton's ascitic lymphoma [J]. Fitoterapia, 2003, 74(3): 280.

[10] Narender T, Tanvir K, Puri A, et al. Antidyslipidemic activity of furano-flavonoids isolated from *Indigofera tinctoria* [J]. Bioorgan Med Chem Lett, 2006, 16(3): 3411.

[11] Palani S, Kumar R P, Kumar B S. Effect of the ethanolic extract of *Indigofera barberi* (L.) in acute acetaminophen induced nephrotoxic rats [J]. New Biotechnol, 2009, 25(S1): S14.

[12] KANG W Y, JI Z Q, WANG J M. Composition of the essential oil of *Adiantum flabellulatum* [J]. Chem Nat Compd, 2009, 45(4): 575.

[13] 孙晓飞, 时素珍, 杨国红. 远志脂肪油成分分析 [J]. 中药材, 2000, 23(1): 35.

[14] Fukuda N, Etoh T, Wada K, et al. Differential effects of geometrical isomers of octadecadienoic acids on ketogenesis and lipid secretion in the livers from rats fed a cholesterol-enriched diet [J]. Ann Nutr Metab, 1995, 39:185.

[责任编辑 邹晓翠]