

不同品种石榴皮中挥发油的 GC-MS 成分分析

王 雪¹, 林彦君¹, 梁梦洁¹, 黄丽佳¹, 吴双凤¹, 陈建雯², 郭亚东¹, 邓 亮^{1*}

(1. 昆明医科大学 药学院暨云南省天然药物药理重点实验室, 云南 昆明 650500;

2. 红河卫生职业学院, 云南 蒙自 661199)

摘要: 石榴皮中含有黄酮、鞣质、多酚、有机酸等多种化合物, 其挥发油具有刺激汗腺分泌、清凉和解毒等功能. 为进一步开发石榴皮的药用作用, 应用水蒸气蒸馏法提取不同品种石榴皮中的挥发油, 同时采用气相色谱-质谱联用法测定其挥发性化学成分. 结果表明, 从 4 个不同石榴皮样品中分别鉴定了 15, 32, 25, 21 个化合物的结构. 并用峰面积归一化法进行定量分析, 其中质量分数超过 10% 的成分包括 N-甲基吡咯烷酮和乙酸丁酯.

关键词: 石榴皮; 挥发油; 气相色谱-质谱联用; 成分分析

中图分类号: R284 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674 - 5639 (2018) 06 - 0083 - 05

DOI: 10.14091/j.cnki.kmxyxb.2018.06.016

Determination of Essential Oil in the Different Breeds of Pomegranate Rind by GC-MS

WANG Xue¹, LIN Yanjun¹, LIANG Mengjie¹, HUANG Lijia¹,
WU Shuangfeng¹, CHEN Jianwen², GUO Yadong¹, DENG Liang^{1*}

(1. College of Pharmaceutical Sciences and Yunnan Key Laboratory of Pharmacology for Natural Products,

Kunming Medical University, Kunming, Yunnan, China 650500;

2. Honghe Health Vocational College, Mengzi, Yunnan, China 661199)

Abstract: There are many kinds of chemical components like flavone, tannin, polyphenol and organic acid in pomegranate rind and its essential oil has the functions to stimulate the suboriferous to excrete, to be cool and detoxication. In order to develop its medical function, the essential oil from different breeds of pomegranate rind was extracted by water distillation extraction method. The chemical components were separated and identified with GC-MS. The results showed that the compound structures of four different samples 15, 32, 25, and 21 were identified respectively and determined by peak area normalization method, among which, the mass fractions exceed ten percent include 2-pyrrolidinone 1-methyl and acetic acid butyl ester.

Key words: pomegranate rind; essential oil; GC-MS; determination

石榴是石榴科 (Punicaceae) 石榴属 (*Punica* L.) 植物, 品种较多, 原产于阿富汗、伊朗等中亚地区, 在我国主要分布于云南、四川、陕西、安徽、山东、新疆等地^[1]. 而石榴皮是《中国药典》^[2] 收录的品种. 石榴具有收敛止泻、生津止渴、杀虫、止血和解酒等功效, 其皮具有涩肠止

泻、抗氧化、抗病毒、驱虫、抑菌等功能^[3]. 临床上石榴皮浸剂可治疗结肠炎和胃痛, 煎剂可治疗痢疾和腹泻. 此外, 石榴皮中含有黄酮、鞣质、多酚、有机酸等多种化合物^[4-7]. 目前, 有关石榴皮中挥发油的分析鲜有报道. 而其挥发油具有刺激汗腺分泌、清凉和解毒的作用. 因此, 本文拟采用

收稿日期: 2018 - 05 - 10

基金项目: 云南省科技厅基金资助项目 (2018FB150); 云南省教育厅科学研究基金资助项目 (2016ZDX225).

作者简介: 王雪 (1996—), 女, 黑龙江齐齐哈尔人, 硕士研究生, 主要从事药物分析研究.

* 通讯作者: 邓亮 (1979—), 女, 湖北恩施人, 副教授, 主要从事药物分析研究, E-mail: dengliangkmmc@163.com.

GC-MS 联用的方法测定 4 个不同品种石榴皮中的挥发性成分, 以期为进一步开发石榴皮的药用作用提供一定的科学依据.

1 材料与方法

1.1 材料

甜绿籽、甜光颜、酸绿子和酸沙子 4 个不同品种的石榴均购自云南省红河州蒙自市农贸市场, 并将这 4 个不同品种的石榴皮分别对应编号为 1, 2, 3, 4.

1.2 仪器和试剂

仪器为 Clarus 600/Clarus600T GC/MS 联用仪 (美国 PE 公司); 水蒸气蒸馏装置 (自行安装); 二氯甲烷和无水硫酸钠 (分析纯).

1.3 供试品溶液制备

将 4 个新鲜石榴品种的皮分别剥下, 洗干净后剪小, 置于阳光下自然晒干, 粉碎后过 100 目筛. 取样品粉末 20 g, 进行水蒸气蒸馏 2 次, 收集馏液, 用二氯甲烷萃取 2 次, 二氯甲烷萃取液用无水硫酸钠除水后浓缩至 1 mL 左右, 0.45 μm 滤膜过滤, 即可.

1.4 GC-MS 分析条件

气相色谱仪工作条件: 载气为高纯氦 (纯度 $\geq 99.999\%$), 流速 1.0 mL/min; 石英毛细管柱 HP-5MS (30 m \times 0.32 mm, 0.25 μm); 进样口温度为 280 $^{\circ}\text{C}$; 进样方式为分流进样, 分流比 20:1, 进样量为 1 μL ; 程序升温条件为初始温度 40 $^{\circ}\text{C}$ (5 min), 以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 150 $^{\circ}\text{C}$ (5 min), 再以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 220 $^{\circ}\text{C}$ (10 min).

质谱条件: 电离方式为 EI; 离子化电压 70 eV; 检测模式为全离子扫描监测, 扫描范围 30 ~ 450 amu; 溶剂延迟时间 3.5 min; 传输线温度 230 $^{\circ}\text{C}$; 离子源温度 200 $^{\circ}\text{C}$; 谱图检索采用 WILEY 和 NIST08 谱库进行检索, 并对化合物进行定性分析.

2 结果与分析

将 4 个样品按 1.3 项下方法处理后的溶液注入 GC-MS, 按 1.4 项下测定条件进行样品分析, 采用峰面积归一化法测定其质量分数, 总离子流色谱图 (TIC) 见图 1 ~ 图 4, 测定结果见表 1 ~ 表 4.

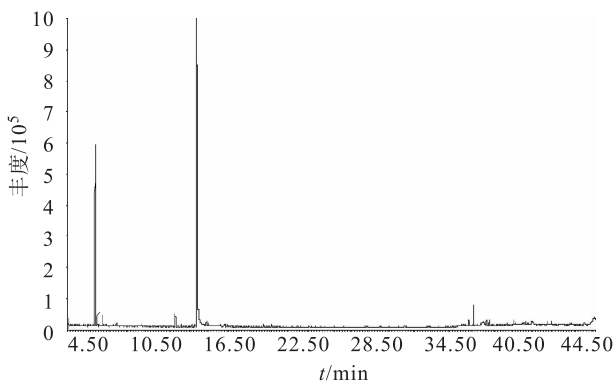


图1 1号样品的TIC图

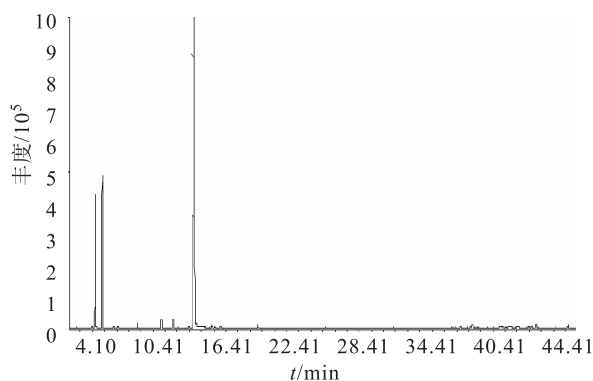


图2 2号样品的TIC图

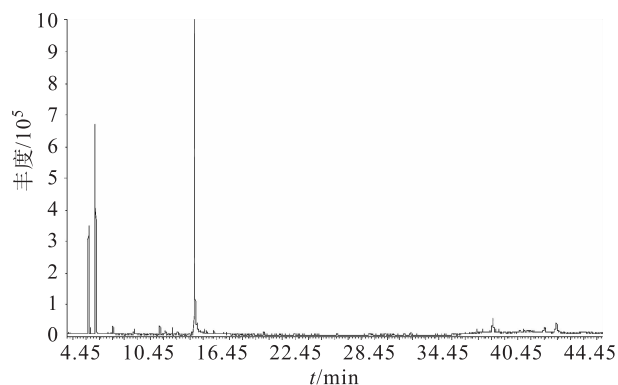


图3 3号样品的TIC图

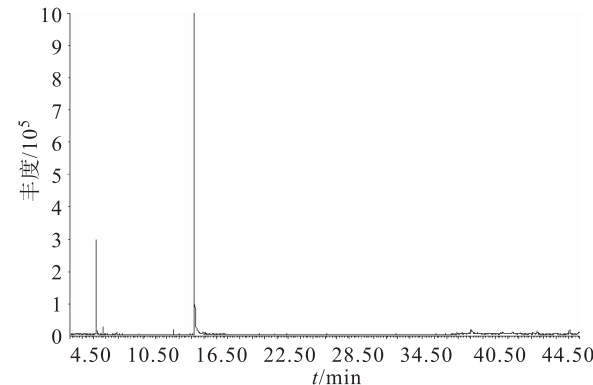


图4 4号样品的TIC图

表 1 1 号样品测定结果

序号	保留时间/min	化合物英文名称	化合物中文名称	$w_{\text{相对}}/\%$
1	5.654	acetic acid, butyl ester	乙酸丁酯	27.13
2	5.814	heptane, 2, 4-dimethyl	2, 4-二甲基庚烷	1.61
3	6.222	furfural	糠醛	1.63
4	7.340	octane, 4-methyl	4-甲基辛烷	0.58
5	12.041	heptane, 2, 2, 4, 6, 6-pentamethyl	2, 2, 4, 6, 6-五甲基庚烷	1.93
6	12.482	decane	癸烷	0.24
7	13.363	pentane, 2, 2, 4-trimethyl	2, 2, 4-三甲基戊烷	0.43
8	13.555	1-hexanol, 2-ethyl	2-乙基己醇	0.40
9	13.728	2-pyrrolidinone, 1-methy	N-甲基吡咯烷酮	60.92
10	14.501	undecane, 3, 7-dimethyl	3, 7-二甲基十一烷	0.58
11	19.045	dodecane	十二烷	0.54
12	19.675	benzothiazole	苯并噻唑	0.37
13	35.761	isobutyl, phthalate	邻苯二甲酸二异丁酯	2.15
14	36.787	dibutyl phthalate	邻苯二甲酸二丁酯	0.79
15	38.944	heptadecane, 2, 6, 10, 15-tetramethyl	2, 6, 10, 15-四甲基十七烷	0.71

表 2 2 号样品测定结果

序号	保留时间/min	化合物英文名称	化合物中文名称	$w_{\text{相对}}/\%$
1	5.348	3 (2H) -furanone, dihydro-2-methyl	2-甲基-二氢-3 (2H) -呋喃酮	0.12
2	5.661	acetic acid, butyl ester	乙酸丁酯	14.40
3	5.824	heptane, 2, 4-dimethyl	2, 4-二甲基庚烷	0.12
4	6.214	furfural	糠醛	18.27
5	7.117	2-furanmethanol	糠醇	0.37
6	7.355	octane, 4-methyl	4-甲基辛烷	0.06
7	7.558	2 (3H) -furanone, 5-methyl	5-甲基-2 (3H) -呋喃酮	0.27
8	7.840	1-methoxy-2-propyl acetate	1-甲氧基-2-丙醇乙酸酯	0.07
9	8.133	2-cyclopentene-1, 4-dione	2-环戊烯-1, 4-二酮	0.08
10	9.129	2-acetylfuran	2-乙酰基呋喃	0.62
11	9.209	γ -butyrolactone	γ -丁内酯	0.07
12	10.237	2-penten-4-olide	γ -2-丁烯内酯	0.08
13	11.093	5-methyl furfural	5-甲基糠醛	1.01
14	12.052	heptane, 2, 2, 4, 6, 6-pentamethyl	2, 2, 4, 6, 6-五甲基庚烷	0.92
15	12.477	decane	癸烷	0.13
16	13.375	pentane, 2, 2, 4-trimethyl	2, 2, 4-三甲基戊烷	0.21
17	13.680	octane, 2, 4, 6-trimethyl	2, 4, 6-三甲基辛烷	0.12
18	13.795	2-pyrrolidinone, 1-methy	N-甲基吡咯烷酮	59.53
19	13.963	phenyl acetaldehyde	苯乙醛	0.32
20	14.514	undecane, 3, 7-dimethyl	3, 7-二甲基十一烷	0.15
21	14.561	2-acetylpyrrole	2-乙酰基吡咯	0.21
22	14.681	octane, 2, 3, 3-trimethyl	2, 3, 3-三甲基辛烷	0.15
23	15.252	methyl 2-furoate	糠酸甲酯	0.38
24	19.055	dodecane	十二烷	0.27
25	19.695	benzothiazole	苯并噻唑	0.04
26	30.264	hexadecane	十六烷	0.15
27	35.767	isobutyl, phthalate	邻苯二甲酸二异丁酯	0.15
28	36.702	N-hexadecanoic acid	棕榈酸	0.20
29	36.793	dibutyl phthalate	邻苯二甲酸二丁酯	0.22
30	39.950	heptadecane, 2, 6, 10, 15-tetramethyl	2, 6, 10, 15-四甲基十七烷	0.20
31	41.952	tricosane	二十三烷	0.41
32	44.612	tetracosane	二十四烷	0.68

表 3 3 号样品测定结果

序号	保留时间/min	化合物英文名称	化合物中文名称	$w_{\text{相对}}/\%$
1	5.659	acetic acid, butyl ester	乙酸丁酯	12.44
2	5.809	heptane, 2, 4-dimethyl	2, 4-二甲基庚烷	0.60
3	6.194	furfural	糠醛	28.60
4	7.125	2-furanmethanol	糠醇	0.20
5	7.353	octane, 4-methyl	4-甲基辛烷	0.24
6	7.553	2 (3H) -furanone, 5-methyl	5-甲基-2 (3H) -呋喃酮	0.96
7	9.142	2-acetylfuran	2-乙酰基呋喃	0.74
8	10.273	2-penten-4-olide	γ -2-丁烯内酯	0.16
9	10.818	benzene, isocyanato	异氰酸苯酯	0.17
10	11.111	5-methyl furfural	5-甲基糠醛	1.06
11	12.047	heptane, 2, 2, 4, 6, 6-pentamethyl	2, 2, 4, 6, 6-五甲基庚烷	0.81
12	12.479	decane	癸烷	0.34
13	13.383	pentane, 2, 2, 4-trimethyl	2, 2, 4-三甲基戊烷	0.24
14	13.578	2-ethylhexanol	2-乙基己醇	0.21
15	13.736	2-pyrrolidinone, 1-methyl	N-甲基吡咯烷酮	43.19
16	14.504	undecane, 3, 7-dimethyl	3, 7-二甲基十一烷	0.43
17	14.689	octane, 2, 3, 3-trimethyl	2, 3, 3-三甲基辛烷	0.29
18	15.259	methyl 2-furoate	糠酸甲酯	0.46
19	19.058	dodecane	十二烷	0.30
20	19.703	benzothiazole	苯并噻唑	0.10
21	30.270	hexadecane	十六烷	0.38
22	35.759	isobutyl, phthalate	邻苯二甲酸二异丁酯	0.22
23	36.575	heneicosane	二十一烷	4.12
24	36.788	dibutyl phthalate	邻苯二甲酸二丁酯	0.28
25	41.419	heptadecane, 2, 6, 10, 15-tetramethyl	2, 6, 10, 15-四甲基十七烷	3.46

表 4 4 号样品测定结果

序号	保留时间/min	化合物英文名称	化合物中文名称	$w_{\text{相对}}/\%$
1	5.669	acetic acid, butyl ester	乙酸丁酯	16.09
2	5.826	heptane, 2, 4-dimethyl	2, 4-二甲基庚烷	0.63
3	6.234	furfural	糠醛	1.56
4	7.360	octane, 4-methyl	4-甲基辛烷	0.26
5	7.590	2 (3H) -furanone, 5-methyl	5-甲基-2 (3H) -呋喃酮	0.13
6	7.853	1-methoxy-2-propyl acetate	1-甲氧基-2-丙醇乙酸酯	0.08
7	12.059	heptane, 2, 2, 4, 6, 6-pentamethyl	2, 2, 4, 6, 6-五甲基庚烷	1.07
8	12.482	decane	癸烷	0.14
9	13.383	pentane, 2, 2, 4-trimethyl	2, 2, 4-三甲基戊烷	0.22
10	13.600	2-ethylhexanol	2-乙基己醇	0.25

续表 4

序号	保留时间/min	化合物英文名称	化合物中文名称	<i>w</i> _{相对} /%
11	13. 745	2-pyrrolidinone, 1-methy	N-甲基吡咯烷酮	72. 97
12	14. 508	undecane, 3, 7-dimethyl	3, 7-二甲基十一烷	0. 36
13	14. 689	octane, 2, 3, 3-trimethyl	2, 3, 3-三甲基辛烷	0. 24
14	19. 062	dodecane	十二烷	0. 29
15	30. 292	hexadecane	十六烷	0. 19
16	35. 761	isobutyl, phthalate	邻苯二甲酸二异丁酯	0. 14
17	36. 515	heneicosane	二十一烷	2. 56
18	36. 797	dibutyl phthalate	邻苯二甲酸二丁酯	0. 16
19	39. 955	heptadecane, 2, 6, 10, 15-tetramethyl	2, 6, 10, 15-四甲基十七烷	0. 38
20	41. 949	tricosane	二十三烷	0. 85
21	44. 599	tetracosane	二十四烷	1. 44

3 结论与讨论

1) 采用水蒸气蒸馏法提取 4 个不同品种的石榴皮挥发油，经 GC-MS 测定，对甜绿籽、甜光颜、酸绿子和酸沙子 4 个样品分别鉴定了 15, 32, 25, 21 个化合物。其质量分数最大的成分是：甜绿籽中的 N-甲基吡咯烷酮、乙酸丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯和 2, 2, 4, 6, 6-五甲基庚烷；甜光颜中的 N-甲基吡咯烷酮、糠醛、乙酸丁酯和 5-甲基糠醛；酸绿子中的 N-甲基吡咯烷酮、糠醛、乙酸丁酯和二十一烷；酸沙子中的 N-甲基吡咯烷酮、乙酸丁酯、二十一烷和糠醛。但 4 个样品的质量分数总体差别不大。

2) 测定样品的主要提取方法是水蒸气蒸馏法，然而还有索氏提取、超声提取法、溶剂提取法、同时蒸馏萃取法等^[8]其他提取方法。值得注意的是，采用的提取方法不同，所提取的挥发性成分可能会有一些差别。

[参考文献]

[1] 胡正梅，马清河. 石榴的化学成分与药理活性研究进展 [J]. 新疆中医药, 2015, 33 (1): 74 - 77.

[2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典：一部 [M]. 北京：中国医药工业出版社, 2015.

[3] 滕碧蔚. 石榴皮的研究与应用进展 [J]. 大众科技, 2013, 15 (2): 59 - 61.

[4] 陈建雯，王雪，林彦君，等. 不同品种石榴皮中没食子酸的含量测定 [J]. 药物资讯, 2018, 7 (2) 10 - 14.

[5] 邓佩欣，周文财，高雅媛，等. HPLC 法同时测定石榴皮中 4 种多酚类成分的含量 [J]. 广州化工, 2017, 45 (2): 107 - 109.

[6] 林勇. 石榴皮的化学、药理与临床研究概述 [J]. 中药材, 2010 (11): 1816 - 1818.

[7] 牛俊乐，黄斌，黄秋月. 石榴皮中黄酮类化合物提取工艺优化及含量测定 [J]. 安徽农学通报, 2017, 23 (4): 74 - 75.

[8] 母多，徐兴梦，郭亚东，等. 玫瑰精油的提取工艺及化学成分的 GC-MS 分析研究 [J]. 昆明学院学报, 2017, 39 (6): 78 - 84.