

两种梔子挥发油的 GC-MS 成分分析

王 雪, 梁梦洁, 黄丽佳, 高 歌, 吴双凤, 郭亚东, 邓 亮*
(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)

摘要: 采用水蒸气蒸馏法提取两个产地梔子中的挥发油, 并通过气-质联用的方法测定其挥发性化学成分, 色谱柱为 DB-5MS 弹性石英毛细管柱 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm), 载气为氦气, 流速 1.0 mL/min, 进样口温度 280℃, 三阶程序升温, 进样方式为分流进样, 分流比 20:1, 进样量 1 μL. 从云南和河南样品中分别鉴定了 27 个和 20 个化合物的结构. 用峰面积归一化法进行相对定量, 质量分数超过 5% 的成分有 N-甲基吡咯烷酮、乙酸丁酯、邻苯二甲酸二丁酯、己二酸二 (2-乙基己基) 酯等.

关键词: 梔子; 挥发油; 气相色谱-质谱联用; 成分分析

中图分类号: Q949.781 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674 - 5639 (2019) 03 - 0085 - 03

DOI: 10.14091/j.cnki.kmxyxb.2019.03.018

Determination of Essential Oil from the Two Gardeniae Fructus by GC-MS

WANG Xue, LIANG Mengjie, HUANG Lijia, GAO Ge, WU Shuangfeng, GUO Yadong, DENG Liang*

(College of Pharmaceutical Sciences and Yunnan Key Laboratory of Pharmacology for

Natural Products, Kunming Medical University, Kunming, Yunnan, China 650500)

Abstract: The essential oil from two *Gardenia jasminoides* Ellis was extracted by water distillation extraction method. The chemical constituents were separated and identified with GC-MS. Quartz capillary column DB-5MS (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm). The carrier gas was helium and the flow rate was 1.0 mL/min. The temperature of injection port was 280℃. Temperature rises with three order programmed route. The injection method was split-flow and the ratio of split-flow was 20:1. 1 μL sample was injected. The compounds were identified from Yunnan and Henan samples were 27 and 20 respectively. The relative contents of components were determined by area normalization method. The mass fractions exceed five percent include: 2-pyrrolidinone 1-methyl; acetic acid butyl ester; dibutyl phthalate and hexanedioic acid, bis (2-ethylhexyl) ester.

Key words: Gardeniae fructus; essential oil; GC-MS; determination

梔子是茜草科植物梔子 (*Gardenia jasminoides* Ellis) 的干燥成熟果实, 其性苦、性寒, 归心、肺和三焦经, 因其具有泻火除烦、凉血解毒、清热利湿、消肿止痛的作用^[1], 而被广泛用于临床. 生梔子具有药食两用的功效. 梔子主要含有单萜 (主要是环烯醚萜)、三萜、黄酮、藏红花素、有机酸及挥发油等成分^[2-3]. 因此, 本文拟采用气相色谱-质谱联用法 (GC-MS) 测定购自云南省和河南省的梔子果实的挥发油, 并将所得质谱图通过谱库检索, 再与标准谱图和参考文献对照, 鉴定其

成分, 以了解不同产地的梔子所含挥发油的差别.

1 材料与方法

1.1 材料

两个不同品种的梔子样品分别购自云南省和河南省的当地医药公司.

1.2 仪器和试剂

仪器为 Clarus 600/Clarus 600T 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 (均为分析纯).

收稿日期: 2018 - 10 - 17

基金项目: 云南省科技厅资助项目 (2018FB150).

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.

1.3 供试品溶液制备

将栀子打碎后过 100 目筛, 取 30 g 栀子粉末, 加 6 倍水量浸泡过夜, 采用水蒸气蒸馏法提取 6 h 至挥发油量不再增加为止, 收集馏液, 置于分液漏斗, 取等量二氯甲烷萃取 3 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: 载气为高纯氮 (纯度 $\geq 99.999\%$), 流速为 1.0 mL/min; DB-5MS 弹性石英毛细管柱 (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm); 进样口温度为 280 $^{\circ}\text{C}$; 进样方式为分流进样, 分流比为 20:1, 进样量为 1 μL ; 程序升温条件为初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$ (10 min), 以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 130 $^{\circ}\text{C}$ (0 min), 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 220 $^{\circ}\text{C}$ (0 min), 再以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 280 $^{\circ}\text{C}$ (3 min)

质谱条件: 电离方式为 EI; 电子能量 70 eV, 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$, 接口温度 260 $^{\circ}\text{C}$; 四级杆温度 230 $^{\circ}\text{C}$, 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; 谱图检索采用 WILEY 和 NIST08 谱库进行检索, 然后对化合物定性。

2 结果与分析

将样品按 1.3 项下方法处理后的溶液注入

GC-MS, 依据 1.4 测定条件进行样品分析, 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 和图 2, 测定结果见表 1 和表 2。

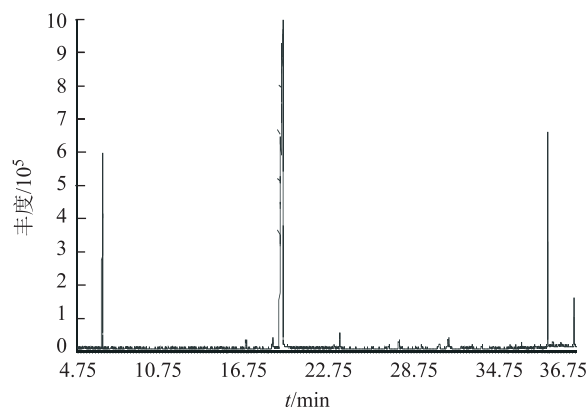


图1 云南样品的TIC图

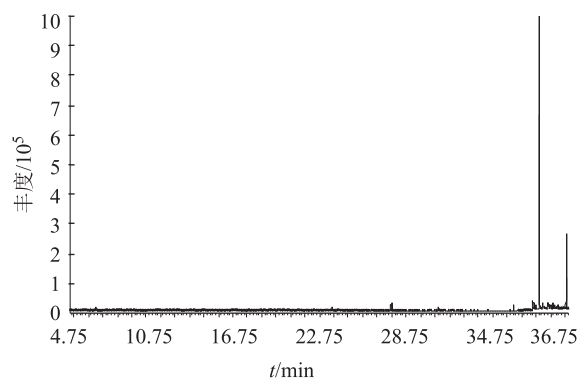


图2 河南样品的TIC图

表 1 云南样品测定结果

序号	保留时间/min	英文名	中文名	分子式	$w_{\text{相对}}/\%$
1	5.211	Acetic acid, butyl ester	乙酸丁酯	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	20.142
2	5.849	Furfural	糠醛	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$	0.028
3	15.142	Heptane, 2, 2, 4, 6, 6-pentamethyl	五甲基庚烷	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	0.935
4	17.040	Hexanoic acid	3-甲基戊酸	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	1.027
5	17.710	2-Pyrrolidinone, 1-methyl	N-甲基吡咯烷酮	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	33.987
6	18.001	3-Cyclohexen-1-one, 3, 5, 5-trimethyl	3, 5, 5-三甲基环己-3-烯-1-酮	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$	0.480
7	21.654	2-Cyclohexen-1-one, 3, 5, 5-trimethyl	3, 5, 5-三甲基环己-2-烯酮	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$	3.380
8	22.728	2, 6, 6-Trimethyl-2-cyclohexene-1, 4-dione	2, 6, 6-三甲基-2-环己烯-1, 4-二酮	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$	1.946
9	25.020	Decane, 2, 4, 6-trimethyl	2, 4, 6-三甲基癸烷	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	0.496
10	25.725	2, 4-Cycloheptadien-1-one, 2, 6, 6-trimethyl	2, 6, 6-三甲基-2, 4-环庚二烯-1-酮	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	0.890
11	27.281	2, 5-Cyclohexadien-1-one, 4-ethyl-3, 4-dimethyl	4-乙基-3, 4-二甲基, 2, 5-环己二烯-1-酮	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	0.630
12	28.880	2(4H)-Benzofuranone, 5, 6, 7, 7a-tetrahydro-3, 6-dimethyl	5, 6, 7, 7a-四氢-3, 6-二甲基-2(4H)-苯并呋喃酮	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$	0.198
13	29.170	Cyclopropanecarboxylic acid, 2, 2-dimethyl-3-(2-methyl-1-propenyl)-, trans	2, 2-二甲基-3-(2-甲基-1-丙烯基)-环丙烷酸	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$	2.532
14	29.338	2, 4-Decadienal	2, 4-癸二烯醛	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	0.264
15	30.757	n-Decanoic acid	正癸酸	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	0.365
16	31.467	Heptadecane, 2, 6-dimethyl	2, 6-二甲基-十七烷	$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	0.579
17	34.192	Ethyl citrate	柠檬酸乙酯	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_7$	0.565
18	34.247	Cyclopentane, undecyl	十一烷基-环戊烷	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}$	0.205

续表 1

序号	保留时间/min	英文名	中文名	分子式	<i>w</i> _{相对} /%
19	35.868	2H-Pyran-2-one, tetrahydro-6-nonyl	四氢-6-壬基-2H-吡喃-2-酮	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	0.315
20	36.016	Dibutyl phthalate	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	22.307
21	36.179	Tetradecane, 2, 6, 10-trimethyl	2, 6, 10-三甲基-十四烷	C ₁₇ H ₃₆	0.414
22	36.359	Hexadecanoic acid, trimethylsilyl ester	三甲基硅烷基棕榈酸酯	C ₁₉ H ₄₀ O ₂ Si	0.630
23	36.524	Z-8-Methyl-9-tetradecenoic acid	Z-8-甲基-9-十四烯酸	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	0.891
24	36.624	E-8-Methyl-9-tetradecen-1-ol acetate	E-8-甲基-9-十四烯-1-醇乙酸酯	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	0.324
25	37.047	tert-Hexadecanethiol	叔十六烷硫醇	C ₁₆ H ₃₄ S	0.287
26	37.422	2-Methyl-Z-4-tetradecene	2-甲基-Z-4 十四碳烯	C ₁₅ H ₃₀	0.186
27	37.823	Hexanedioic acid, bis (2-ethylhexyl) ester	己二酸二(2-乙基己基)酯	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	5.119

表 2 河南样品测定结果

序号	保留时间/min	英文名	中文名	分子式	<i>w</i> _{相对} /%
1	5.206	Oxirane, 2, 3-bis (1-methylethyl)-, trans	反式-环氧乙烷, 2, 3-双 (1-甲基乙基)	C ₈ H ₁₆ O	0.360
2	5.879	Furan, 2, 4-dimethyl	2, 4-二甲基-呋喃	C ₆ H ₈ O	0.565
3	7.437	Hydroxyurea	羟基脲	CH ₄ N ₂ O ₂	0.195
4	8.976	Hydrazinecarboxamide	氨基脲	CH ₅ N ₃ O	0.194
5	14.596	Cyclopentanol, 2-chloro-, trans	反式-2-氯-环戊醇	C ₅ H ₉ ClO	0.355
6	17.656	Piperidine, 1-methyl	1-甲基-哌啶	C ₆ H ₁₃ N	0.282
7	21.669	1H-Pyrazole, 4, 5-dihydro-55-dimethyl-4-isoprop-ylidene	4, 5-二氢-5, 5-二甲基-4-异亚丙基-1H-吡唑	C ₈ H ₁₄ N ₂	0.381
8	25.737	2, 4-Cycloheptadien-1-one, 2, 6, 6-trimethyl	2, 6, 6-三甲基-2, 4-环庚二烯-1-酮	C ₁₀ H ₁₄ O	1.193
9	29.017	Cyclopropanecarboxylic acid, 2, 2-dimethyl-3-(2-methyl-1-propenyl)	2, 2-二甲基-3-(2-甲基-1-丙烯基)-环丙烷羧酸	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	0.425
10	29.350	2, 4-Decadienal	2, 4-癸二烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O	0.355
11	34.191	Ethyl citrate	柠檬酸乙酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₇	0.875
12	35.570	9-Undecenal, 2, 6, 10-trimethyl	2, 6, 10-三甲基-9-十一烯醛	C ₁₄ H ₂₆ O	4.480
13	35.720	1, 2-Benzenedicarboxylic acid, diundecyl ester	邻苯二甲酸, 二癸酯	C ₃₀ H ₅₀ O ₄	1.555
14	36.015	Dibutyl phthalate	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	76.530
15	36.211	Phthalic acid, bis (7-methyloctyl) ester	邻苯二甲酸, 双 (7-甲基辛基) 酯	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	0.707
16	36.716	Phen-1, 4-diol, 2, 3-dimethyl-5-trifluoromethyl	2, 3-二甲基-5-三氟甲基对苯二酚	C ₉ H ₉ F ₃ O ₂	0.369
17	36.959	1, 2-Benzenedicarboxylic acid, dinonyl ester	邻苯二甲酸二壬酯	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	0.918
18	37.074	Phthalic acid, nonyl pentadecyl ester	邻苯二甲酸, 壬基十五烷基酯	C ₃₂ H ₅₄ O ₄	0.362
19	37.419	2-Myristinoyl-glycinamide	2-肉豆蔻酰甘氨酸胺	C ₁₆ H ₂₈ N ₂ O ₂	0.189
20	37.830	Hexanedioic acid, bis (2-ethylhexyl) ester	己二酸二 (2-乙基己基) 酯	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	9.617

3 结论与讨论

1) 采用水蒸气蒸馏方法提取两个不同产地的梔子中的挥发油, 经 GC-MS 测定, 从云南省和河南省所产的梔子中分别鉴定了 27 个和 20 个化合物, 其质量分数较大的成分是: N-甲基吡咯烷酮、乙酸丁酯、邻苯二甲酸二丁酯、己二酸二(2-乙基己基)酯等, 两个样品中含有的挥发性成分差别较大, 表明物质所含挥发性成分的种类和含量多少与其生长的环境及气候条件关系很大^[4-6]。

2) 测定挥发油时的提取方法主要是水蒸气蒸馏, 其他提取方法还有索氏提取法、溶剂提取法、超声提取法、同时蒸馏萃取等^[7]。采用的提取方法不同, 得到的挥发性成分会稍有差别。

[参考文献]

[1] 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.

[2] 于洋, 高昊, 戴毅, 等. 梔子属植物化学成分的研究进展 [J]. 中草药, 2010, 41 (1): 148-153.

[3] 陈红, 肖永庆, 李丽, 等. 梔子化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32 (11): 1041-1046.

[4] 刘洁宇, 张宏桂, 周小平, 等. 中药梔子挥发油成分分析 [J]. 白求恩医科大学学报, 1999, 25 (1): 25.

[5] 刘慧, 姚蓝, 陈建红, 等. 梔子不同炮制品中挥发油类成分的 GC-MS 分析 [J]. 中国中药杂志, 2015, 40 (9): 1732-1737.

[6] 吉力, 徐植灵, 潘泪尤. 梔子果实挥发油的 GC-MS 分析 [J]. 中国药学杂志, 1993, 28 (7): 398-401.

[7] 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.