

水红花子挥发油的提取及 GC/MS 分析

蔡 玲, 李爱阳

(湖南工学院化工系, 湖南 衡阳 421008)

摘要: 采用正交试验法对水蒸气蒸馏提取水红花子挥发油的提取条件进行研究, 用气相色谱-质谱联用技术测定最佳提取条件所得水红花子挥发油的化学成分, 结果显示最佳提取条件为水红花子粉末(20 目)加入 800 mL 水浸泡 4 h, 水蒸气蒸馏 8 h。鉴定出其中 24 种成分, 含量最多是萜烯类化合物(27.36%)和酮类化合物(20.07%), 其中主要为异长叶烯(19.45%)、 α -石竹萜烯(0.84%)、 α -蒎烯(0.99%)、石竹烯氧化物(3.20%)和香叶基丙酮(5.04%)。

关键词: 水红花子; 水蒸气蒸馏; 挥发油; 气相色谱-质谱

中图分类号: O 657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2008)03-157-05

Extraction and GC/MS Analysis of Volatile Oil from *Polygonum orientale* L.

CAI Ling, LI Ai-yang

(Department of chemistry, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421008, China)

Abstract: The volatile oil of *Polygonum orientale* L. was extracted by hydrodistillation method, and the oil was analyzed by GC/MS. The optimal conditions of extraction was the medicinal materials being dipped in 800 mL distilled water for 4 h, and distilled 8h by steam. 24 compounds are identified. The most constituents in the oil of *Polygonum orientale* L. are terpenes compound(27.36%) and ketone compound(20.07%). The main constituents are isolongifolene (19.45%), α -caryophyllene (0.84%), α -pinene (0.99%), caryophyllene oxide(3.20%) and geranylacetone (5.04%).

Key words: *Polygonum orientale* L.; hydrodistillation method; volatile oil; gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS)

红蓼为蓼科植物荭草 *Polygonum orientale* L. 的全草, 在《名医别录》列为中品, 别名天蓼。红蓼的成熟果实, 又名水红花子, 始载于 1977 年版《中国药典》, 是我国传统中药之一^[1]。红蓼性味凉辛有毒, 具有祛风除湿、清热解毒、活血、祛瘀之功效, 主治风湿痹痛、痢疾、腹泻、吐泻转筋、

水肿、脚气、痈疮疔疖、蛇虫咬伤、小儿疳积疝气、跌打损伤、疟疾。中医文献记载红蓼的果实即水红花子有消淤破积、健脾利湿的功效, 可以治协腹症积、水臌、胃疼、食少腹胀、火眼疮肿等^[2]。已见报道的化学成分有槲皮素、花旗松素^[3]以及三个黄酮苷^[4], 而挥发性化学成分目前还少有报

道。本工作采用水蒸气蒸馏法提取挥发油,气相色谱-质谱(GC/MS)联用技术分离并鉴定其中的挥发性化学成分,用气相色谱面积归一法测定各成分的相对质量分数,为进一步研究和开发水红花子资源提供参考。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

DZTW 一型电子调温电热套;河北省黄骅市新兴电器厂产品;挥发油提取器(比重小于 1 型),符合中国药典标准。GC-17A 气相色谱仪;日本岛津公司产品;QP-5000 质谱仪;日本岛津公司产品;正己烷(分析纯);试验样品为干燥的红蓼果实,产地江苏。

1.2 提取方法和正交试验设计

提取工艺设计:根据有关资料^[5],选择水蒸气蒸馏法提取,得到的挥发油用正己烷溶解待测。正交试验以浸泡时间,加水量,蒸馏时间为考察因素进行单因素考察。

浸泡时间考察:取 300 g 水红花子粉末(833 μm)置于圆底烧瓶中,加入 600 mL 水,分别浸泡 0、4、8、12 h,考察挥发油得量。结果表明,浸泡 4 h 后挥发油得量较高,故在正交试验设计中,将浸泡时间定在 2、4、6 h。

加水量考察:取 300 g 水红花子粉末(833 μm)置于圆底烧瓶中,分别加入 400、600、800、1 000 mL 水,浸泡 1 h 后,加热提取 10 h,考察挥发油得量。结果表明,加水量 800 mL 时得量较高,其后的变化不大,所以在正交试验设计中,将加水量定在 700、800、900 mL。

蒸馏时间考察:取 300 g 水红花子粉末(833 μm)置于圆底烧瓶中,加 600 mL 水,浸泡 1 h 后,加热提取 12 h,记录每小时挥发油得量。蒸馏 6 h 左右,挥发油可基本提取完全,所以在正交设计中,将提取时间确定在 4、6、8 h。

综上将考察因素定为浸泡时间、加水量和蒸馏时间,每个因素选择 3 个水平,选用 $L_9(3^4)$ 正交表进行实验,因素水平列于表 1。

1.3 GC/MS 试验条件

1.3.1 色谱条件 色谱柱:DB-5 石英毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);汽化室温度 280 $^{\circ}\text{C}$;升温程序:起始温度 50 $^{\circ}\text{C}$,以 4 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$;载气为氦气(He);柱流量:1 mL $\cdot\text{min}^{-1}$;进样量:1 μL ;分流比:50:1。

表 1 因素水平表

Table 1 Chart of factors levels

水平	A	B	C
	浸泡时间/h	加水量/mL	蒸馏时间/h
1	2	700	4
2	4	800	6
3	6	900	8

1.3.2 质谱条件 电子轰击(EI)离子源;电子能量 70 eV;离子源温度:230 $^{\circ}\text{C}$;倍增电压:1kV;质量扫描范围: m/z 35~500。

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果及讨论

取水红花子粉末(20 目),按照 $L_9(3^4)$ 正交设计试验表的条件,精密称取 9 份,每份 300 g,置于挥发油提取装置中,加水、沸石进行水蒸气蒸馏,得浅黄色具有特殊香味的油状液体。以挥发油提取的毫升数为评价指标,对正交试验的有些数据进行分析,结果列于表 2。

表 2 正交试验及结果

Table 2 Results of orthogonal test

因素 实验号	浸泡时间 A/h	加水量 B/倍	蒸馏时间 C/h	得油量 /mL
1	1	1	1	0.41
2	1	2	2	0.43
3	1	3	3	0.46
4	2	1	2	0.54
5	2	2	3	0.61
6	2	3	1	0.48
7	3	1	3	0.47
8	3	2	1	0.42
9	3	3	2	0.40
K_1	1.30	1.42	1.31	
K_2	1.63	1.46	1.38	
K_3	1.30	1.34	1.42	
k_1	0.433	0.473	0.437	
k_2	0.543	0.487	0.460	
k_3	0.430	0.447	0.473	
R	0.113	0.040	0.076	

由表 2 可知,各因素对水红花子挥发油提取量的影响程度依次为 $A > C > B$,即影响程度最大的是浸泡时间,浸泡可以使细胞组织膨胀,细胞间隙变大,加速细胞内外壁的液态交换而有利于挥发油的提取^[5],蒸馏时间的影响次之,加水量的影响最小。综合表 2 中各种因素考虑, $A_2B_2C_3$ 为最佳提取条件,即水红花子粉末(20 目)加入 800 mL 水浸泡 4 h,水蒸气蒸馏 8h。

用以上确定的最佳条件,取同一批水红花子粉末(20 目)分成 5 份,每份 300 g 进行水蒸气蒸馏,收量分别为 0.60、0.61、0.61、0.62、0.62 mL,平均收量为 0.612 mL,说明此提取条件稳定可行。

3 结果与讨论

3.1 测定结果

按上述色谱-质谱条件对水红花子挥发油进行分析,其总离子流图示于图 1。经分析确定的 24 种化合物及其相对百分含量列于表 3。

由表 3 可知,用正己烷溶解的挥发油样品通

过气相色谱仪,随着程序设置的温度逐渐升高,使得化合物按沸点由低至高依次气化,顺次进入质谱检测仪中裂解,获得各单体化合物质谱图。共分离出 36 个峰,通过质谱数据库检索并参照标准谱图进行对照鉴定,由于有些化合物的相似度较低,只分析相似度高的 24 种化合物(占总峰面积的 80.69%)。24 种化合物中,主要是萜烯类化合物(27.36%)和酮类化合物(20.07%),其中异长叶烯和 7-溴十氢-4,8,8-三甲基-9-亚甲基-1,4-甲基茛并芳庚烷的含量最多,各占总量的 19.45% 和 14.61%,其次还含有 α -石竹烯(0.84%)、 α -蒎烯(0.99%)、石竹烯氧化物(3.20%)、香叶基丙酮(5.04%)等天然有效成分。异长叶烯的许多含氧衍生物广泛用于调香工业^[6];石竹烯类化合物具有一定的平喘作用,是治疗老年慢性支气管炎的有效成分之一^[7]; α -蒎烯具有明显的镇咳、祛痰和抗炎作用^[7];香叶基丙酮既是重要的香原料之一^[8],也是合成维生素 E 等不可缺少的关键中间体之一^[9]。

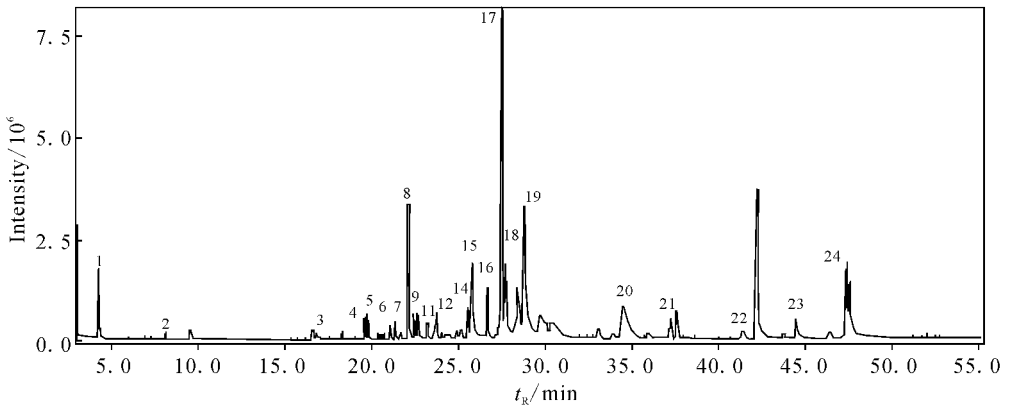


图 1 水红花子挥发油总离子流图

Fig. 1 Total ion current chromatogram of the volatile oil from *Polygonum orientale* L.

表 3 水红花子挥发油成分的分析结果

Table 1 Analysis results of chemical components in volatile oil of *Polygonum orientale* L.

编号	保留时间 /min	化合物	分子式	相对分 子质量	相对质量 分数/%	相似度 /%
1	4.220	正己醛 <i>n</i> -Hexanal	$C_6H_{12}O$	100	1.79	95
2	8.059	α -蒎烯 α -Pinene	$C_{10}H_{16}$	136	0.99	92
3	16.776	正壬酸 <i>n</i> -Nonanoic acid	$C_9H_{18}O_2$	158	0.53	91
4	19.591	2-十一烯醛 2-Undecenal	$C_{11}H_{20}O$	168	0.65	95
5	19.744	2-丁基-辛醛 2-Butyl-2-octenal	$C_{12}H_{22}O$	182	0.76	90

续表

编号	保留时间 /min	化合物	分子式	相对分 子质量	相对质量 分数/%	相似度 /%
6	21.066	4-(2,6,6-三甲基-5-环己烯基)-2-丁酮 4-(2,6,6-Trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-2-butanone	C ₁₃ H ₂₂ O	194	0.32	90
7	21.326	4,11,11-三甲基-8-亚甲基-双环[7.2.0]-十一碳-4-烯 4,11,11-Trimethyl-8-methylene-bicyclo[7.2.0]undec-4-ene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.45	93
8	22.106	香叶基丙酮 Geranylacetone	C ₁₃ H ₂₂ O	194	5.04	95
9	22.427	α -石竹萜烯 α -Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.84	95
10	22.616	1,3,3-三甲基-2-(2-甲基-环丙基)-环己烯 1,3,3-Trimethyl-2-(2-methyl-cyclopropyl)-cyclohexene	C ₁₃ H ₂₂	178	0.85	85
11	23.162	1-(1,5-二甲基-四己烯基)-4-甲基-苯 1-(1,5-Dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl-benzene	C ₁₅ H ₂₂	202	0.59	90
12	23.738	α -衣兰油烯 α -Murolene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.93	95
13	25.146	(E)-长叶蒎烷(E)-Longipinane	C ₁₅ H ₂₆	206	0.43	84
14	25.525	八氢-4a,7,7-三甲基-萘酮 Octahydro-4a,7,7-trimethyl-naphthalenone	C ₁₃ H ₂₂ O	194	2.29	84
15	25.796	1,4,5,6,7,7a-六氢-4-甲基-7-(1-甲基乙基)-2H-茛-2-酮 1,4,5,6,7,7a-Hexahydro-4-methyl-7-(1-methylethyl)-2H-inden-2-one	C ₁₃ H ₂₀ O	192	6.88	83
16	26.657	石竹烯氧化物 Caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	220	3.20	91
17	27.463	异长叶烯 Cycloisolongifolene	C ₁₅ H ₂₄	204	19.45	84
18	27.704	2,5,9-三甲基环十一-4,8-二烯酮 2,5,9-Trimethylcycloundeca-4,8-dienone	C ₁₄ H ₂₂ O	206	4.17	80
19	28.766	7-溴十氢-4,8,8-三甲基-9-亚甲基-1,4-甲基茛并芳庚烷 7-Bromodecahydro-4,8,8-trimethyl-9-methylene-1,4-methanoazulene	C ₁₅ H ₂₃ Br	282	14.61	79
20	34.562	1,4,4a,5,6,7,8,8a-八氢-2,5,5,8a-四甲基-1-萘甲醇 1,4,4a,5,6,7,8,8a-Octahydro-2,5,5,8a-tetramethyl-1-naphthalenemethanol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	8.75	92
21	37.254	6,10,14-三甲基-2-十五酮 6,10,14-Trimethyl-2-Pentadecanone	C ₁₈ H ₃₆ O	268	0.87	94
22	41.425	(5A, α 9A, β 9b, β)-5,5a,6,7,8,9,9a,9b-八氢-6,6,9a-三甲基萘[1,2-C]呋喃-1-(3H)-酮 (5A, α 9A, β 9b, β)-5,5a,6,7,8,9,9a,9b-Octahydro-6,6,9a-trimethylnaphtho[1,2-C]furan-1-(3H)-one	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	234	0.50	89
23	44.476	二十烷酸 Eicosanoic acid	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312	1.10	85
24	47.398	(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸 (Z,Z)-9,12-Octadecadienoic acid	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	4.70	93

3.2 讨论

通过正交试验确定了水红花子挥发油的最佳提取条件,并考察了各因素对提取结果的影响,采用 GC/MS 法对水红花子挥发油化学成分进行分离和鉴定。共鉴定出水红花子挥发油中 24 种化合物,含量最多是萜烯类化合物

(27.36%)和酮类化合物(20.07%),其中主要含有异长叶烯(19.45%)、 α -石竹萜烯(0.84%)、 α -蒎烯(0.99%)、石竹烯氧化物(3.20%)、香叶基丙酮(5.04%)等天然有效成分。通过对水红花子挥发油提取和分析,为在医药、农药、精细化工等领域深入研究和资源利用提供了参考。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中国药典 [S]. 北京:人民卫生出版社,1977:97.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海:上海人民卫生出版社,1986:545.
- [3] 张继振,林成极,林 茂,等. 红蓼果实化学成分的研究[J]. 中草药,1990,21(8):7.
- [4] 郑尚珍,王定勇,刘武霞,等. 红蓼籽中的黄酮类化合物[J]. 西北师范大学学报:自然科学版,1999,35(4):42-45.
- [5] 肖崇厚. 中药化学[M]. 上海:上海科学技术出版社,2002:496.
- [6] 余德润,黄晓宾,李 冲,等. 异长叶烯 Prins 反应及其产物的分离[J]. 江西师范大学学报:自然科学版,2005,29(6):522-524.
- [7] 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物药有效成分手册[M]. 北京:人民医药出版社,1986:182-183,669-670.
- [8] 赵振东,刘先章. 松节油的精细化学利用(Ⅲ)-松节油合成日化香料(中)[J]. 林产化工通讯,2001,35(3):38-43.
- [9] 赵振东,刘先章. 松节油的精细化学利用(V)-松节油合成药理活性物质[J]. 林产化工通讯,2001,25(5):35-40.

第十六届国际二次离子质谱学会议概况

第十六届国际二次离子质谱学会议(The 16th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS XVI)于 2007 年 10 月 29 日至 11 月 2 日在日本西部滨海城市金泽(Kanazawa)召开。

这次会议由新一届 IC 主办,日本承办,主席是日本成蹊(Seikei)大学的 M. Kudo 教授。

共有 25 个国家的 378 位代表注册参加了这次会议。

会议 14 个主题的邀请报告共有 30 个。其中大会邀请报告(Plenary lecture)是美国华盛顿大学生物和化学工程系 David G. Castner 教授的报告 TOF-SIMS Characterization of Biological Materials: Recent Advances and Future Challenges 和比利时 IMEC W. Vandervorst 博士的报告 Semiconductor Profiling with Very High Depth Resolution: Challenges and Solutions。

会议分 14 个主题进行学术交流,概括了二次离子质谱学的所有领域,它们的题目分别是:基础(Fundamentals,FUN)、生物(Biomaterials,BIO)、聚合物和有机材料分析(Analysis of polymer and organic materials,ORG)、有机深度剖析(Organic depth profiling,ODP)、原子团离子束(Cluster ion beams CIB)、成象分析(Imaging,IMA)、动态二次离子质谱(Dynamic SIMS,DYN)、半导体分析(Analysis of semiconductors,SED)、深度剖析(Depth profiling,DEP)、方法比较(Comparison with other method,COM)、地质学及天体化学和环境等应用(Applications-Geology, Cosmochemistry, environmental, etc, APL)、新电离方法(New ionization method, NIM)、仪器(Instrumentation INS)、数据处理(Data processing, PRO)等。

这次会议继续举办“讨论日”(Discussion Day),把讨论集中在两个主题:基础主题,讨论离化现象及其最新进展和最近发展很快的原子团离子轰击两个专题;生物成象主题,讨论不仅在 SIMS 而且也在基体辅助激光解吸电离(MALDI)质谱等领域中广泛应用的生物分析和成象技术专题。

这次会议与第六届原子水平表征新材料和器件国际会议(6th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '07, ALC07)一起召开。会议同时举办展览会,有几十个厂家参展,法国 Cameca、德国 ION-TOF、日本 ULVAC-PHI 等知名公司都展出了他们的最新产品。