

## · 化学成分 ·

## 白术挥发油成分分析及其色谱指纹图谱研究初探

周枝凤<sup>1</sup>, 沈菊文<sup>1</sup>, 龚 范<sup>1</sup>, 梁逸曾<sup>1</sup>, 邱细敏<sup>2\*</sup>

(1. 中南大学化学化工学院 中药现代化研究中心, 湖南 长沙 410083;

2. 湖南师范大学医学院 药理学系, 湖南 长沙 410006)

**摘 要:** 目的 分析平江、怀化和浙江白术的挥发油成分并比较其色谱指纹图谱, 为建立白术药材色谱指纹图谱提供依据。方法 用水蒸气蒸馏法和渗漉法提取平江、怀化和浙江白术的挥发油, 气相色谱-质谱联用仪检测, 直观推导式演进特征投影(HEL P)法解析所得的 GC-M S 数据, 从整体上比较了其色谱指纹图谱的差异。结果 水蒸气蒸馏法更有利于白术挥发油的提取; HEL P 法较好地克服了色谱峰重叠对定性、定量的影响; 不同产地的白术有共同的特征峰和不同点。结论 色谱指纹图谱可用于白术药材的鉴别和质量控制。

**关键词:** 白术; 挥发油; GC-M S; 直观推导式演进特征投影法; 色谱指纹图谱

中图分类号: R 284. 1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2004)01-0005-04

Study on essential oil and its fingerprint spectrum of *Atractylodes macrocephala*ZHOU Zhi-feng<sup>1</sup>, SHEN Ju-wen<sup>1</sup>, GONG Fan<sup>1</sup>, LIANG Yi-zeng<sup>1</sup>, QIU Xin-min<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Research Center of Modernization of Traditional Chinese Medicine,

Central South University, Changsha 410083, China; 2. Department of Pharmaceutical Science,

Medical College of Hunan Normal University, Changsha 410006, China)

**Abstract:** **Object** To analyze the constituents and build up the fingerprint spectrum of *Atractylodes macrocephala* Koidz. **Methods** The essential oil was extracted by water distillation method and seeping method and analyzed by GC-M S, heuristic evolving latent projections (HEL P) resolution method. The fingerprints difference of *A. macrocephala* from various habitats were compared. **Results** Water distillation method was good for the extraction of essential oil. The HEL P method can greatly improve the reliability of the qualitative and quantitative analysis of essential oil. *A. macrocephala* from various habitats showed the common peaks and differentiae. **Conclusion** The fingerprint spectrum can be used to distinguish *A. macrocephala* and to be its quality control method.

**Key words:** *Atractylodes macrocephala* Koidz.; essential oil; GC-M S; heuristic evolving latent projections (HEL P); fingerprint spectrum

白术 *Atractylodes macrocephala* Koidz. 为菊科植物的干燥根茎, 有健脾益气等功效<sup>[1]</sup>。挥发油是白术的主要活性成分<sup>[1]</sup>, 具有抗炎、抑瘤等作用<sup>[2, 3]</sup>, 但挥发油成分的测定报道还较少<sup>[4]</sup>。深入研究药效, 对其化学物质进行深入细致的研究十分必要。本文分别用水蒸气蒸馏法和渗漉法提取怀化、平江和浙江 3 个不同产地的白术挥发油, 经气相质谱联用仪测定, 用化学计量学中的直观推导式演进特征投影算法(HEL P)<sup>[5]</sup>对 GC-M S 数据进行解析, 继而基于质谱的相似性检索和总体积分分别对各组份进行定

性和定量分析, 较好地克服了因色谱峰重叠造成定性、定量不准确的影响。同时, 中药的功效、作用是诸多成分的协同作用, 单个活性成分的测定难以反映其整体性, 作为中药的质量控制标准和药材鉴别标准似不合适<sup>[6, 7]</sup>, 色谱指纹图谱正被研究用于中药注射液的质量控制<sup>[8]</sup>。本文比较了不同产地和不同提取方法的白术挥发油色谱指纹图谱, 并进一步探讨了建立白术药材指纹图谱的可行性。

## 1 材料和方法

1.1 仪器和试剂: 水浴锅、渗漉器、挥发油提取器、

\* 收稿日期: 2003-04-30

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(20235020, 20175036); 湖南省教育厅课题(02C 232)

作者简介: 梁逸曾, 教授, 博士生导师。Tel: (0731) 8825637 E-mail: yzliang@public.cs.hn.cn Fax: (0731) 8825637

电炉、白术粉均购自长沙九芝堂药店, 50% 乙醇、乙醚、醋酸乙酯均为分析纯。

## 1.2 挥发油的提取

1.2.1 水蒸气蒸馏法: 分别取平江、浙江和怀化白术粉末各 200 g, 加适量水, 用水蒸气蒸馏法提取, 得蒸馏液和残渣。把残渣重新提取 2 次, 滤过, 浓缩滤液, 直至含原药材 1 g/mL 左右。加入适量的乙醇, 滤过, 把上述蒸馏液和滤液混合, 分别用 150 和 100 mL 乙醚萃取两次。萃取液自然挥干, 得黄棕色半固体物质, 再加入 140 mL 醋酸乙酯, 得待测液。

1.2.2 渗漉法: 分别取 3 种白术粉末各 200 g 于渗漉器中, 加适量的 50% 乙醇浸泡 24 h 左右, 再加乙醇至渗漉液为无色。渗漉液用 150, 100 mL 乙醚萃取两次。合并萃取液, 自然挥干, 得黄棕色半固体物质, 加入 140 mL 醋酸乙酯, 得待测液。

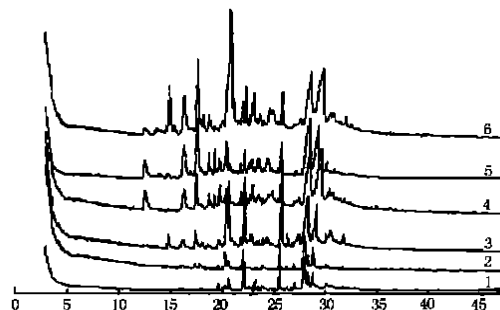
1.3 挥发油的分析条件: 色谱条件: HP-5MS 色谱柱 (Crosslinked 5% PH ME Siloxane, 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm Film Thickness); 进样口温度: 230; 程序升温: 80 (保持 2 min), 以 5 /min 的速度升温至 230 (保持 48 min); 载气: He; 流速: 1.0 mL/min; 分流比: 100:1。溶剂切断: 3.0 min; 进样量均为 2.5 μL。质谱条件: 检测器: 280; 检测电压: 1.67 kV; 记录范围: 30~400 amu; 扫描速度: 2.025 次/s。

## 2 结果与讨论

2.1 定性定量分析: 挥发油气相色谱测定后, 得到怀化、平江、浙江白术的渗漉法和水蒸汽蒸馏法的色谱图 (图 1)。用 HELP 法对获得的 GC-MS 数据进行解析, 得到各组份的纯色谱图曲线和纯质谱。根据解析所得的纯质谱, 在质谱库中进行相似性检索, 对各组份进行定性分析, 再利用总体积分法计算得各组份的定量结果, 部分强度较大的组份的分析结果见表 1 和表 2。

值得指出的是, 在色谱图中, 有些组份由于信噪比很低或质谱库中没有收录相应的物质而未被检索到或相似度太低, 无法进行定性。由于已获得其纯质谱, 对于信噪比较高又感兴趣的组份, 可通过质谱理论推断其结构并结合文献资料找到所对应的特征峰, 做出大概的判断。在保留时间 27.60~28.60 min 和 28.60~29.80 min 处, 6 个样本都有一个强度很大的色谱峰, 显然这是白术的特征组份, 经 HELP 法的解析, 得到这两个组份的纯质谱, 参见图 2, 其主要特征峰分别是 230 ( $M^+$ ), 215, 201, 184, 91 和 232 ( $M^+$ ), 217, 204, 122, 91, 与文献所述的白术

内酯 II 和白术内酯 I 的质谱特征峰相同<sup>[9]</sup>, 结合质谱理论可推断为白术内酯 II 和白术内酯 I。



时间  $t/\text{min}$   
1, 4-怀化 2, 5-平江 3, 6-浙江 1~3-渗漉法  
4~6-水蒸气蒸馏法  
1, 4-Huaihua 2, 5-Pingjiang 3, 6-Zhejiang  
1~3-extracted by seeping method  
4~6-extracted by water distillation method

图 1 不同产地、不同提取方法白术挥发油的色谱指纹谱

Fig. 1 Chromatographic fingerprint of *A. macrocephala* obtained from various habitats and extracted by different methods

表 1 渗漉法提取浙江白术挥发油的定性、定量分析结果

Table 1 Qualitative and quantitative results of essential oil from *A. macrocephala* in Zhejiang Province extracted by seeping method

| 序号 | 化合物名称                                                               | 相对含量/%  |
|----|---------------------------------------------------------------------|---------|
| 1  | γ-榄香烯                                                               | 2.47    |
| 2  | 1, 5, 5-三甲基-6-亚甲基-环己烯                                               | 2.57    |
| 3  | 丁基化羟基甲苯                                                             | 0.12    |
| 4  | [s]-2, 5, 5, 8-四甲基-1, 2, 3, 6-四氢-奥-4[5H]-酮                          | 1.03    |
| 5  | 1, 8a-二甲基-7-[1-甲基乙基]-[1R-[1α, 7β, 8aα]]-1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 8a 八氢萘 | 2.19    |
| 6  | 桉叶-3, 7[11]-二烯                                                      | 0.32    |
| 7  | 去氢化香橙烯                                                              | 0.38    |
| 8  | 1-环己烯基-3-乙氧基-丁-2-酮                                                  | 0.26    |
| 9  | O-[O-甲氧基酚基]苯酚                                                       | 17.13   |
| 10 | β桉叶油醇                                                               | 1.85    |
| 11 | 6-异丙基-4, 8a 二甲基-1, 2, 3, 5, 6, 8, 8a-八氢化-萘-2-醇                      | 0.39    |
| 12 | 4, 8a 二甲基-6-异丙基-3, 5, 6, 7, 8, 8a-六氢化-2[1H]萘酮                       | 7.69    |
| 13 | 11-异亚丙基三环[4.3.1.1[2,5]]十一碳-3-烯-10-酮                                 | 6.42    |
| 14 | p-[1, 2-二甲基-3-亚甲基环戊基]甲苯                                             | 0.54    |
| 15 | 4, 6-二[1, 1-二甲基乙基]-2-甲基苯酚                                           | 0.18    |
| 16 | 2, 8-二甲基癸酸甲酯                                                        | 0.22    |
| 17 | 12-溴十二碳酸                                                            | 2.68    |
| 18 | 2, 4, 6-三异丙基苯腈                                                      | 1.009 1 |

表 2 水蒸气蒸馏法提取浙江白术挥发油的定性定量分析结果

Table 2 Qualitative and quantitative results of essential oil from *A. macrocephala* in Zhejiang Province extracted by water distillation method

| 序号 | 化合物名称                                                                                       | 相对含量/%  |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 1  | 异柠檬烯                                                                                        | 0.523 6 |
| 2  | 4-[1, 1-二甲乙基]环己烷醇                                                                           | 0.318 8 |
| 3  | 2-[1, 1-二甲乙基]环己烷醇                                                                           | 0.210 7 |
| 4  | 顺-1, 2-二乙基-4-[1-甲基亚乙基]环己烷                                                                   | 1.015 7 |
| 5  | 牻牛儿苗烯                                                                                       | 5.64    |
| 6  | $\alpha$ -石竹烯                                                                               | 1.01    |
| 7  | [s]-2, 5, 5, 8-四甲基-1, 2, 3, 6-四氢-奥-5[5H]-酮                                                  | 6.670 3 |
| 8  | 1, 8a-二甲基-7-[1-甲基乙基]-[1R-[1 $\alpha$ , 7 $\beta$ 8a $\alpha$ ]]-1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 8a-八氢萘 | 8.647 9 |
| 9  | 桉叶-3, 7[11]-二烯                                                                              | 0.644 2 |
| 10 | 8-9-去氢环异长叶烯                                                                                 | 0.50    |
| 11 | 广藿香烯                                                                                        | 0.38    |
| 12 | 8-异亚丙基-二环[4.3.0]壬-2-酮                                                                       | 0.83    |
| 13 | O-[O-甲氧基酚基]苯酚                                                                               | 31.28   |
| 14 | 6-异丙基-4, 4, 8a-二甲基-1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 8a-八氢萘-2-醇                                          | 1.28    |
| 15 | 4, 8a-二甲基-6-异丙基-3, 5, 6, 7, 8, 8a-六氢-2[1H]萘酮                                                | 2.944 4 |
| 16 | 八氢-4, 4, 8, 8-四在-4a, 7-甲氧基-4aH-[1, 8a-b]-恶丙烯萘                                               | 0.37    |
| 17 | 乙氧基香茅醛                                                                                      | 0.182 4 |
| 18 | 2, 6, 10-十二碳三烯, 3[E], 7[E], 11-三甲基-1-甲氧基[E]-法尼甲醚                                            | 0.160 4 |
| 19 | 1, 2, 3, 3a, 8, 8a-六氢-2, 2, 8-三甲基-[3a. $\alpha$ 8 $\alpha$ 8a. $\alpha$ ]-5, 6-二羟乙醛奥        | 0.89    |
| 20 | 2-亚甲基-6, 8, 8-三甲基-三环[5.2.2.0[1, 6]]十一碳-3-醇                                                  | 1.08    |
| 21 | 11-异亚丙基三环[4.3.1.1[2, 5]]十一碳-3-烯-10-酮                                                        | 1.95    |
| 22 | 2, 4, 6-三异丙基苯腈                                                                              | 0.655 6 |
| 23 | 8-羟基-2, 2, 8-三甲基十-5, 9-二烯-3-酮                                                               | 0.039   |

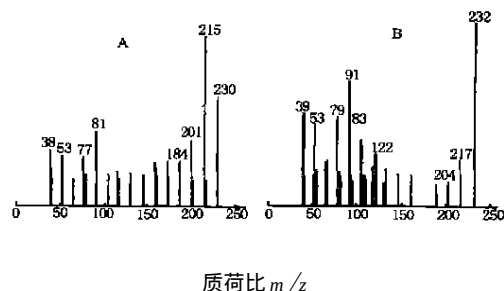


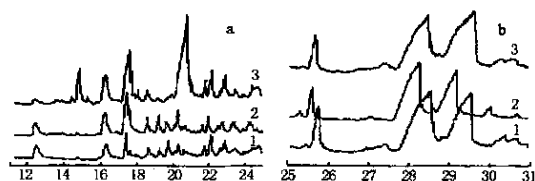
图 2 图 1 中 27.60~28.60 min (A) 与 28.60~29.80 min (B) 的色谱峰的质谱

Fig. 2 Mass spectrum of peaks between 27.60-28.60 min (A) and 28.60-29.80 min (B) in Fig. 1

2.2 不同提取方法的比较: 比较不同提取方法所得的总离子流图可知(图 1), 水蒸气蒸馏法的组份数明显多于渗漉法, 峰强度也较后者强, 与各样本的定性、定量分析结果相一致。3 个产地白术挥发油数据

经 HEL P 法解析, 水蒸气蒸馏法分别获得 61, 54, 58 个组份, 而渗漉法相应为 31, 44, 55 个组份。由此可见水蒸汽蒸馏法对白术挥发油的提取效果较好, 可为生药指纹图谱鉴别及其他分析提供更多的信息。

2.3 不同产地白术的比较: 比较相同提取法提取不同产地白术挥发油的色谱图可看出, 它们之间具有较高的相似性。特别是那些强度较大的色谱峰及色谱峰群峰形和保留时间可一一对应, 仅在峰强度上略有差异, 图 3 是水蒸气蒸馏法提取怀化、浙江、平江白术挥发油的总离子流图的部分放大图。从图 2 (b) 可见, 保留时间相近的色谱峰形很相像, 强度相似。显然, 这些色谱峰所代表的组份应该是相同的物质或物质群, 这体现了不同产地的白术所具有的共性。经比较 HEL P 法解析得到的纯物质质谱可知, 3 个不同产地白术有相当一部分物质是相同物质, 只在量上存在差异。这就为色谱指纹图谱用于白术生药的鉴别和质量控制提供了科学依据。



时间  $t/\text{min}$   
1-怀化白术 2-平江白术 3-浙江白术  
1-Huaihua 2-Pingjiang 3-Zhejiang  
a-11~25 min 的放大图 b-25~31 min 的放大图  
a-amplified chromatogram between 11-25 min  
b-amplified chromatogram between 25-31 min

图 3 水蒸气蒸馏法提取怀化、浙江、平江白术挥发油的色谱图

Fig. 3 Amplified chromatogram of essential oil of *A. macrocephala* from Huaihua, Zhejiang, and Pingjiang extracted by water distillation method

### 3 结论

本文比较了不同提取方法和不同产地的白术挥发油的成分借助化学计量学的 HEL P 分辨方法, 获得了各组份的纯色谱曲线和质谱, 并对部分组份进行了定性分析。从不同产地白术的色谱指纹图谱和定性、定量分析结果可知, 水蒸气蒸馏法提取白术挥发油较渗漉法好, 可作为白术色谱指纹图谱分析的提取方法。结合不同产地的 3 种白术在定性分析和色谱指纹图所体现的异同点, 色谱指纹图谱可作白术药材的鉴别和质量控制。

### References

- [1] Zhen H Z, Dong G Z, She J. *Modern Study and Application of Chinese Materia Medica* (中药现代研究与应用) [M]. Vol

- II. Beijing: Xueyuan Press, 1997.
- [2] Liu S Z, Shao Y Q, Zhu X X. Latest advance in studies on the phamacological effects of *Atractylodes macrocephala* Koidz. [J]. *Lishizhen Med Mater Med Res* (时珍国医国药), 1999, 10(8): 634.
- [3] Tang D F, Hao Y H, Liu Z Y, et al. The constituents of the essential oil from rhizome of *Atractylodes macrocephala* Koidz. produced in Pingjiang and their antitumor effect [J]. *Chin Pharm Bull* (药学通报), 1984, 19(9): 555.
- [4] Zhang Q, Li Z W. Studies on chemical constituents of the essential oil of *Atractylodes macrocephala* Koidz. [J]. *West China J Pharm Sci* (华西药科学杂志), 1997, 12(2): 119.
- [5] Liang Y Z. White, Grey and Black Multicomponent Systems and Their Chemometric Algorithms (白灰黑复杂多组份分析体系及其化学计量学算法) [M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1996.
- [6] Xie P S. A feasible strategy for applying chromatography fingerprint to assess quality of Chinese herbal medicine [J]. *Tradit Chin Drug Res Clin Pharmacol* (中药新药与临床药理), 2001, 12(3): 141.
- [7] Ren D Q. Significance and function of fingerprint of traditional Chinese medicine for quality control [J]. *Tradit Chin Drug Res Clin Pharmacol* (中药新药与临床药理), 2001, 12(3): 135.
- [8] You S, Wang L, Jiang Y H, et al. Studies on fingerprint of *Ginkgo leaves injection* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33(3): 216.
- [9] Huang B S, Sun J, Chen Z L. Isolation and identification of atractylenolide IV *Atractylodes macrocephala* Koidz. [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1992, 31(8): 614.

## 石见穿中两个酸性多糖的化学研究

刘翠平, 王雪松, 方积年\*

(中国科学院上海生命科学研究院上海药物研究所, 上海 200031)

**摘要:** 目的 研究石见穿 *Salvia chinensis* 全草中的多糖组份。方法 采用DEAE-纤维素柱色谱和凝胶渗透色谱进行分离纯化, 化学和光谱方法分析其结构特征。结果 分别从石见穿水提取物和稀碱提取物中分得 2 个均一多糖组份 SC5 和 SC6, 其相对分子质量分别为  $4.8 \times 10^4$  和  $> 1.0 \times 10^6$ , 二者均为结构复杂的酸性多糖组份。结论 SC5 和 SC6 都是首次从该植物分得的酸性杂多糖。

**关键词:** 石见穿; 多糖; 结构分析

**中图分类号:** R 284.1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-2670(2004)01-0008-05

### Chemical studies on two acidic polysaccharides from *Salvia chinensis*

LIU Cuiping, WANG Xue-song, FANG Jir-nian

(Shanghai Institutes of Materia Medica, Shanghai Institutes for Life Sciences,  
Chinese Academy of Science, Shanghai 200031, China)

**Abstract:** **Object** To study the polysaccharides from *Salvia chinensis* Benth. **Methods** DEAE-cellulose and gel-filtration chromatography were used to isolate and purify the polysaccharides whose structures were characterized by using chemical and spectral methods. **Results** Two homogeneous polysaccharides, named SC5 and SC6, were obtained from the water and diluted-alkaline extract, respectively, with their molecular weights estimated by HPGPC to be  $4.8 \times 10^4$  and more than  $1.0 \times 10^6$ . Both structures were investigated to be complicated acidic polysaccharides. **Conclusion** The two polysaccharides are obtained for the first time from this plant.

**Key words:** *Salvia chinensis* Benth.; polysaccharides; structural analysis

石见穿为唇形科鼠尾草植物紫参 *Salvia chinensis* Benth. 的全草, 异名小丹参、华鼠尾草、石打穿等, 广泛分布于华东、湖北、四川、广西、广东、湖南等地, 民间主治噎膈、痰喘、肝炎、赤白带、痈肿、瘰疬等

症<sup>[1]</sup>。文献报道石见穿全草含有甾醇、三萜、酚酸等成分<sup>[2-4]</sup>。但对其中多糖类组份的研究迄今尚未见报道。我们对其水提取物和稀碱提取物采用DEAE-纤维素和 Sephacryl™ S-300 柱色谱分离纯化分别得到两个

\* 收稿日期: 2003-04-06

作者简介: 刘翠平(1973-), 女, 博士研究生。

\* 通讯作者 Tel: (021) 64311833-601 Fax: (021) 64370269 E-mail: jinfang@mail-shcnc.ac.cn