

GC-MS 分析金丝梅药渣高温甲醇解聚液化产物^①

段静雨¹, 王昱博², 何 平³,
张春平^{1,3}, 李 岩¹, 么焕开¹

1. 徐州医科大学 药学院 江苏, 徐州 221004; 2. 吉林大学 临床医学院, 长春 130021;

3. 西南大学 生命科学学院/三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400715

摘要: 采用 GC-MS 分析金丝梅药渣在高温甲醇条件下的解聚液化产物, 金丝梅药渣高温甲醇解聚产物所含成分复杂, GC-MS 分析共鉴定出 116 种化合物, 化合物的类型主要有酯类、酮类、酚类、苯类、含氮类及其它类化合物, 酯类化合物相对质量分数最高, 为 43.35%, 共 47 种, 大部分是甲酯类化合物, 其中棕榈酸甲酯(No. 95)的相对质量分数最高, 达 4.48%。甲醇参与了金丝梅药渣高温甲醇解聚反应, 同时存在酯化反应和高温萃取作用, 金丝梅药渣的高温解聚反应的机理有待更深入的研究, 该研究结果为金丝梅化学成分研究及药渣的进一步利用提供了科学依据。

关键词: 金丝梅药渣; 解聚反应; GC-MS 分析; 棕榈酸甲酯

中图分类号: R284.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2016)12-0028-06

金丝梅(*Hypericum patulum* Thunb.)为藤黄科金丝桃属(*Hypericum* Linn.)植物^[1], 早在 20 世纪 90 年代, 日本学者 Ishiguro 等发表多篇文章, 从该植物的组织培养物中分离鉴定了一系列 xanthone 类化合物^[2-8], 但对于金丝梅原植物化学成分的研究未见报道。金丝梅提取有效成分后, 剩余的药渣为植物残渣, 主要成分有纤维素、半纤维素、木质素等, 是一种典型的废弃生物质。关于植物药渣作为生物质能源方面的利用, 也有相关报道^[9-12]。目前, 生物质直接液化技术被认为是一种非常具有发展前途的生物质转化技术^[13]。本研究以甲醇为溶剂, 高温解聚乙醇超声提取有效成分后的金丝梅药渣, 并对解聚液化产物采用 GC-MS 进行分析, 为研究金丝梅的化学成分及进一步研究和利用金丝梅药渣提供初步的科学依据, 为研究植物药渣的裂解液化及资源化利用提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

GC-MS 分析用气质联用仪(美国 HP6890/5793 型), 旋转蒸发仪(瑞士 BUCHI 公司), BP 110S 型电子天平(Sartorius 公司), CQF0.1 磁力驱动搅拌高压釜(大连精艺反应釜有限公司); 所用甲醇、乙醇为市售分析纯试剂, 经旋转蒸发仪蒸馏后使用。

1.2 材料

金丝梅采于江苏宿迁, 经徐州医学院药学院中药学教研室王健慧副教授鉴定, 该植物为藤黄科金丝桃属金丝梅(*Hypericum patulum* Thunb.)。

① 收稿日期: 2015-12-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(81302744, 31300222); 江苏省自然科学基金项目(BK20130214); 江苏省高校自然科学基金项目(13KJB180025); 江苏省新药研究与临床药学重点实验室主任基金项目(ZR-XY201401)。

作者简介: 段静雨(1980-), 女, 河南禹州人, 博士, 讲师, 主要从事天然产物化学成分及生物活性的研究。

1.3 金丝梅药渣高温甲醇解聚液化产物的制备

以乙醇作为溶剂,采用超声提取法提取金丝梅药材有效成分后,过滤得到药渣,干燥粉碎并过 18 目筛,元素分析结果如表 1 所示.精密称取金丝梅药渣粉末 3.003 6 g,于 0.1 L 高压釜中,加入 30 mL 甲醇,密封反应釜,并用氮气对系统检漏,置换反应器中的空气.开启磁力搅拌装置,加热反应釜至 300 ℃反应 0.5 h,然后取出釜内物质过滤得到滤液,即为金丝梅药渣的高温甲醇解聚液化产物,残渣 40 ℃真空干燥后精密称质量为 1.201 5 g,计算得转化率为 60.00%.

表 1 金丝梅药渣的元素分析

分析结果/%				
C	H	N	S	O
1.35	46.01	5.77	0.14	46.73

1.4 解聚产物的 GC-MS 分析

1.4.1 GC-MS 分析条件

参考罗思源等^[14]人报道的方法对 GC-MS 检测条件稍作优化.气相色谱柱为色谱 HP190915-433X 型毛细管柱(0.25 μm×250 μm×60 m);流速 1.0 mL/min;采用分流进样方式,进样量 0.4 μL,分流比 20:1;溶剂延迟 6 min;载气为高纯氦气;升温程序为起始温度 60 ℃,恒温 2 min,以 4 ℃/min 的速率升至 200 ℃,保留 2 min,再以 5 ℃/min 的速率升至 300 ℃,保留 2 min;质谱离子源为 EI 源,离子源温度 230 ℃,电子能量 70 eV,质量扫描范围(m/z) 33-500.

1.4.2 数据处理

利用 NIST2008 质谱数据库检索,结合人工谱图解析及与文献^[13, 15]核对,确定各组分化合物结构,并按照面积归一化法计算各组分的相对质量分数.

2 结果与分析

金丝梅药渣高温甲醇解聚液化产物的 GC-MS 总离子流色谱图见图 1,各峰所解得的化合物名称见表 2.

表 2 金丝梅药渣高温甲醇解聚液化产物的化学组成

No.	化合物名称	相对质量 分数/%	No.	化合物名称	相对质量 分数/%
酯类			68	2, 3, 5, 6-四甲基环己-2, 5-二烯-1, 4-二酮	0.23
1	2-羟基丙酸甲酯	3.49	80	1-(2, 4-二羟基-3-甲基-苯基)丙-1-酮	0.28
5	2-甲氧基乙酸甲酯	2.68	82	1-(4-羟基-3, 5-二甲氧基-苯基)乙酮	0.80
6	3-甲基丁酸甲酯	0.43	83	1-(3, 4-二甲氧基-苯基)乙酮	0.14
7	2-甲氧基丙酸甲酯	0.96	酚类		
9	戊酸甲酯	0.17	43	2-甲氧基苯酚	6.37
12	2-羟基丁酸甲酯	3.40	45	3-甲氧基-苯-1, 2-二酚	0.76
13	(Z)-3-戊烯酸甲酯	0.26	46	2-甲氧基-4-甲基苯酚	1.24
15	(E)-2-甲基-丁-2-烯酸甲酯	0.52	49	2-甲氧基-5-甲基苯酚	0.34
17	3-甲基戊酸甲酯	0.32	54	2-甲氧基-6-甲基苯酚	1.14
19	4-甲基戊酸甲酯	0.58	55	2-甲氧基-4-甲基苯酚	1.62
20	2-羟基-3-甲基丁酸甲酯	1.58	56	2, 4, 6-三甲基-苯酚	3.33
22	2-甲氧基-3-甲基丁酸甲酯	0.41	62	2, 3, 5-三甲基-苯-1, 4-二酚	0.53
24	己酸甲酯	0.12	63	5-乙基-2-甲氧基苯酚	0.70
25	2-羟基戊酸甲酯	0.51	64	2-异丙基-5-甲基苯酚	0.23
26	4-甲氧基丁酸甲酯	0.32	71	2, 6-二甲氧基-苯酚	0.30
29	3-甲基-2-甲烯基丁酸甲酯	0.62	72	3-甲氧基-2, 4, 6-三甲基苯酚	0.29
31	4-羧基戊酸甲酯	0.59	73	2, 3, 5, 6-四甲基-苯酚	0.48

续表 2

No.	化合物名称	相对质量 分数/%	No.	化合物名称	相对质量 分数/%
37	丁二酸二甲酯	1.24	74	2, 3, 4, 6-四甲基苯酚	0.20
40	2-甲基-丁二酸二甲酯	4.47	75	2-甲氧基-4-丙基苯酚	1.05
44	苯甲酸甲酯	0.41	76	1, 2, 3-三甲氧基-5-甲基苯酚	0.28
48	戊二酸二甲酯	0.86	78	2, 3, 5, 6-四甲基苯-1, 4-二酚	0.92
53	2-甲基-戊二酸二甲酯	0.45	84	2-叔丁基-4-甲氧基苯酚	0.47
61	3-苯基-丙酸甲酯	0.64	86	5-叔丁基苯-1, 2, 3-三酚	1.34
69	3-甲氧基-苯甲酸甲酯	0.43	90	2, 6-二异丙基苯酚	0.33
85	十二烷酸甲酯	0.19		苯类	
92	十四烷酸甲酯	0.31	30	丙烯-2-苯	0.30
93	十五烷酸甲酯	0.41	35	1-甲氧基-2-甲基苯	0.07
95	棕榈酸甲酯	4.48	36	1-甲氧基-4-甲基苯	0.88
96	15-甲基-十六烷酸甲酯	0.18	47	1-乙基-4-甲氧基苯	0.47
97	戊酸-2-异丙氧基苯基-酯	0.19	50	1, 2-二甲氧基苯	0.62
98	(9Z, 12Z)-十八碳-9, 12-二烯酸甲酯	1.35	52	2-甲氧基-1, 3, 5-三甲基苯	0.42
99	油酸甲酯	0.43	58	1, 2-二甲氧基-3-甲基苯	1.28
100	(E)-十八碳-11-烯酸甲酯	0.09	60	1, 4-二甲氧基-2-甲基-苯	0.38
101	(9Z, 12Z)-十八碳-9, 12-二烯酸甲酯	0.11	66	1, 2, 3-三甲氧基-苯	0.81
102	硬脂酸甲酯	0.39	67	4-乙基-1, 2-二甲氧基苯	0.48
103	(10E, 12Z)-十八碳-10, 12-二烯酸甲酯	0.19	70	1, 4-二甲氧基-2, 3-二甲基苯	0.67
105	十九烷酸甲酯	0.14	77	1, 2-二甲氧基-4-丙基苯	0.22
106	十六碳二酸二甲酯	1.18	89	2, 2'-二乙基-1, 1'-联苯	0.30
107	二十烷酸甲酯	0.47	91	4-丙基-1, 1'-联苯	1.92
109	二十一烷酸甲酯	0.13		含氮类	
110	(9Z, 11E)-十八碳-9, 11-二烯酸乙酯	1.11	2	吡啶	0.26
111	十八烷二酸二甲酯	0.58	4	1H-吡咯	0.18
112	山嵛酸甲酯	2.19	10	4-氨基吡啶	0.09
113	二十三烷酸甲酯	0.84	33	3-甲氧基吡啶	1.07
114	二十烷二酸二甲酯	0.70		其它类	
115	木蜡酸甲酯	0.83	3	2-甲氧基四氢呋喃	0.24
116	22-甲基木蜡酸甲酯	1.40	11	2-(甲氧基甲基)-呋喃	0.08
	酮类		16	3-甲氧基戊酸	0.86
8	2, 4-二甲基戊-3-酮	0.33	23	茴香醚	0.20
14	2-甲基环戊酮	0.35	27	(E)-2, 3-二甲基-2, 4-己二烯	1.75
18	2, 5-二甲基环戊酮	0.25	28	1-甲基环庚烯	0.33
21	2-甲基环戊-2-烯酮	0.94	34	异丁酸酐	7.75
32	3, 4-二甲基环戊-2-烯酮	0.60	41	3-甲氧基-苯胺	0.43
38	2, 3-二甲基-环戊-2-烯酮	0.60	79	(4-叔丁基-苯基)甲醇	0.49
39	2-羟基-3, 4-二甲基-环戊-2-烯酮	3.07	81	4-羟基-3-甲氧基苯甲酸	0.25
42	3-乙基-2-羟基-环戊-2-烯酮	0.43	87	(E)-3-(2, 3-二甲氧基苯基)丙烯酸	0.21
51	2, 3, 4, 5-四甲基-环戊-2-烯酮	1.18	88	4-异丙基-苯甲酸	0.87
57	1-(3, 4-二羟基-苯基)乙酮	0.37	94	(7R, 11R, E)-3, 7, 11, 15-四甲基-十六-2-烯	0.31
59	3-异丙基-1-甲基吡嗪-2(1H)-酮	0.47	104	二十碳烷	0.12
65	1-(2, 5-二羟基-苯基)乙酮	0.32	108	二十四碳烷	0.04

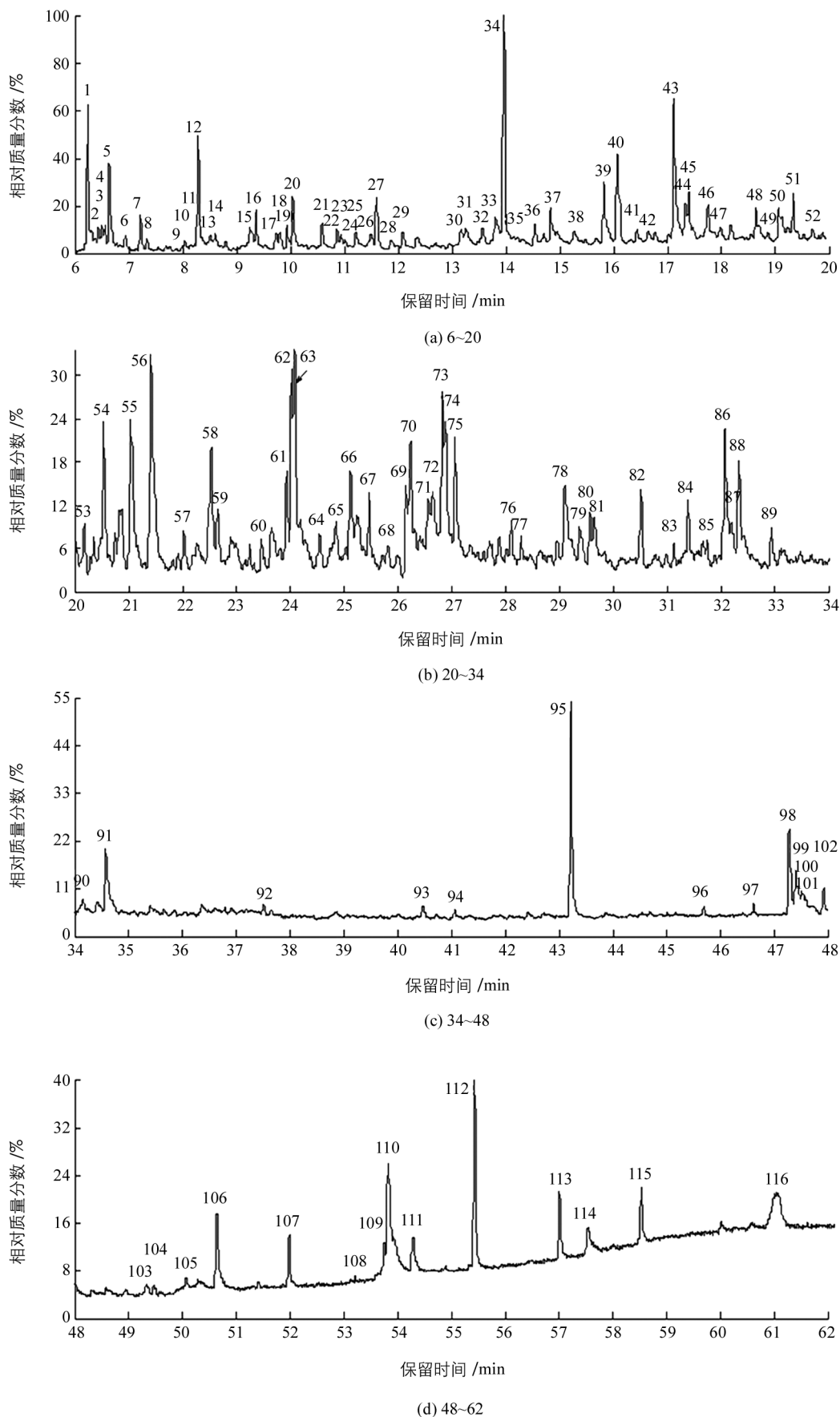


图 1 金丝梅药渣高温甲醇解聚液化产物的总离子流色谱图

如图 1 和表 2 所示,从金丝梅药渣高温甲醇解聚液化产物中共鉴定出了 116 种化合物.化合物的类型主要有酯类、酮类、酚类、苯类、含氮类及其它类化合物,各类化合物的相对质量分数如图 2 所示.酯类化合物相对质量分数最高,为 43.35%,化合物有 47 种,其中大部分是甲酯类化合物,这些化合物可能都是源于酸类物质与甲醇酯化的结果,甲酯类化合物中相对质量分数最高的为棕榈酸甲酯(No. 95),为 4.48%,其次为 2-甲基-丁二酸二甲酯(No. 40),相对质量分数为 4.47%;也有乙酯类化合物.

第二大类为酚类化合物,共 20 种,相对质量分数为 21.94%,主要是甲氧基、甲基取代的苯酚、苯二酚、苯三酚类化合物,其中相对质量分数最高的为 2-甲氧基苯酚(No. 43),达 6.37%.第三大类为酮类化合物,共 16 种,相对质量分数为 10.36%,主要是烯酮类化合物,相对质量分数最高的为 2-羟基-3,4-二甲基-环戊-2-烯酮(No. 39),达 3.07%.另外,苯类化合物的质量分数也较高,为 8.81%,共 14 种,主要是甲氧基及甲基、乙基取代的苯,其中 4-丙基-1,1'-联苯(No. 91)的质量分数最高,为 1.92%.除此之外,在金丝梅药渣的高温甲醇解聚液化产物中还检测到少量的含氮类、呋喃类、酸类及烷烃类等化合物.

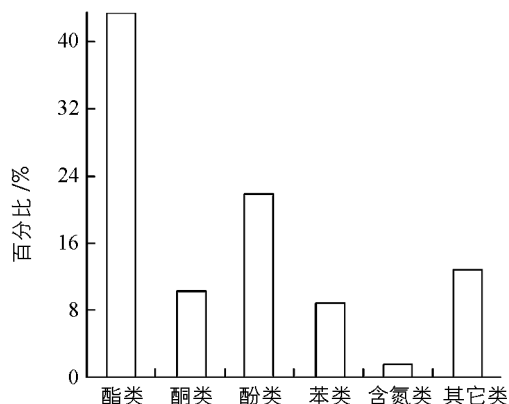


图 2 金丝梅药渣甲醇高温解聚液化产物化合物类型的相对质量分数

3 结 论

本研究对金丝梅药渣进行了高温甲醇解聚液化反应,解聚液化产物采用 GC-MS 分析,鉴定出 116 种化合物.化合物的类型主要有酯类、酮类、酚类、苯类、含氮类及其它类化合物,酯类化合物相对质量分数最高,为 43.35%,共 47 种,其中大部分是甲酯类化合物.棕榈酸甲酯(No. 95)和 2-甲基-丁二酸二甲酯(No. 40)相对质量分数明显高于其它化合物,分别为 4.48%和 4.47%.通过化合物的结构特点,可以判断在高温解聚反应中,甲醇参与了金丝梅药渣的解聚反应,同时也存在解聚产物与甲醇的酯化反应和甲醇的高温萃取作用.解聚反应机理还有待更深入的研究,该研究为进一步研究金丝梅的化学成分及利用金丝梅药渣提供了科学依据.

4 讨 论

金丝梅属金丝桃属植物,该属植物中主要含有的化学成分有双蒽酮衍生物、黄烷酮醇类、黄酮及黄酮醇类、xanthones 类、香豆素类、酚酸类、间苯三酚衍生物、挥发油类、正烷烃、正烷醇等^[16-17].根据植物的亲缘关系,同科同属植物往往含有相似的化学成分,但关于金丝梅的化学成分研究,除报道其组织培养物中含有一系列的 xanthones 成分外,其系统的化学成分研究少见报道.本研究对金丝梅药渣进行高温甲醇解聚液化反应得到一系列的化合物,这些解聚液化产物对研究金丝梅的化学成分有一定的指导作用,而且,反应裂解产物可作为生物油使用,实现了金丝梅废弃药渣的高附加值转化,有效解决了废弃能源的再利用问题.

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典:上册 [M]. 上海:上海科学技术出版社,2006:837.
- [2] ISHIGURO K, NAGAREYA N, SUITANI A, et al. A Prenylated Xanthone from Cell Suspension Cultures of *Hypericum patulum* [J]. Phytochemistry, 1997, 44(6): 1065-1066.
- [3] ISHIGURO K, FUKUMOTO H, NAKAJIMA M, et al. Xanthones in Cell Suspension Cultures of *H. Patulum* [J]. Phytochemistry, 1993, 33(4): 839-840.
- [4] ISHIGURO K, NAKAJIMA M, FUKUMOTO H, et al. A Xanthone Substituted with an Irregular Monoterpene in Cell Suspension of *Hypericum patulum* [J]. Phytochemistry, 1995, 39(4): 903-905.
- [5] ISHIGURO K, NAGAREYA N, FUKUMOTO H. A Phloroglucinol Derivative from Cell Suspension Cultures of *Hype-*

- ricum patulum* [J]. Phytochemistry, 1998, 47(6): 1041—1043.
- [6] ISHIGURO K, NAKAJIMA M, FUKUMOTO H, et al. Co-Occurrence of Prenylated Xanthenes and Their Cyclization Products in Cell Suspension Cultures of *Hypericum patulum* [J]. Phytochemistry, 1995, 38(4): 867—869.
- [7] ISHIGURO K, YAMAMOTO R, OKU H. Patulosides A and B, Novel Xanthone Glycosides from Cell Suspension Cultures of *Hypericum patulum* [J]. Journal of Natural Product, 1999, 62: 906—908.
- [8] ISHIGURO K, FUKUMOTO H, SUITANI A, et al. Prenylated Xanthenes from Cell Suspension Cultures of *Hypericum patulum* [J]. Phytochemistry, 1996, 42(2): 435—437.
- [9] 郭飞强, 董玉平, 董磊, 等. 三种中药渣的热解气化特性 [J]. 农业工程学报, 2011, 27(S1): 125—128.
- [10] 洗萍, 钟莉莹, 王孝英. 两面针药渣的热解气化利用特性分析 [J]. 可再生能源, 2007, 25(1): 26—28.
- [11] 王攀, 展思辉, 于宏兵, 等. 废弃中药渣催化热解制取生物油的研究 [J]. 环境污染与防治, 2010, 32(5): 14—18, 56.
- [12] 张英, 张颖颖, 吴献跃. 中药药渣生产乙醇预处理方法的探讨 [J]. 广州中医药大学学报, 2013, 30(2): 223—227.
- [13] 唐仕荣, 路瑶, 周磊, 等. 玉米秆超临界乙醇解聚产物分析 [J]. 安徽农业科学, 2009, 37(11): 4869—4870.
- [14] 罗思源, 刘世尧, 卞京军, 等. 雅安琼楠鲜叶挥发油成分的 GC-MS 分析 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2015, 37(3): 166—172.
- [15] 段静雨, 魏贤勇, 么焕开, 等. 番泻叶药渣超临界甲醇解产物的 GC/MS 分析 [J]. 广州化工, 2014, 42(20): 105—108.
- [16] 宋馨, 祝建, 吕洪飞. 金丝桃属植物研究进展 [J]. 西北植物学报, 2005, 25(4): 844—849.
- [17] 肖志勇, 穆青. 金丝桃属植物化学成分研究进展 [J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19(2): 344—355.

GC-MS Analysis of Methanol Depolymerization Liquefied Product of *Hypericum patulum* Thunb. Residue in High Temperature

DUAN Jing-yu¹, WANG Yu-bo², HE Ping³,
ZHANG Chun-ping^{1,3}, LI Yan¹, YAO Huan-kai¹

1. School of Pharmacy, Xuzhou Medical University, Xuzhou Jiangsu 221004, China;

2. College of Clinical Medicine, Jilin University, Changchun 130021, China;

3. School of Life Sciences, Southwest University, Key Laboratory (Ministry of Education)
of Eco-Environments of Three Gorges Reservoir Region, Chongqing 400715, China

Abstract: The methanol depolymerization liquefied products of *Hypericum patulum* Thunb. residue in high temperature were analyzed with GC-MS. The result showed that it contained complex constituents and 116 compounds including esters, ketones, phenols, benzenes, nitrogen compounds and others were identified with GC-MS. The number of methyl ester compounds was 47 and its relative content was 43.35%. Most of them were methyl ester compounds and palmitic acid methyl ester (No. 95) had the highest relative content of 4.48%. Methanol was involved in high temperature depolymerization reaction of *Hypericum patulum* Thunb. residue. Esterification reaction and supercritical fluid extraction function were also existed at the same time. The mechanism of high temperature depolymerization reaction of *Hypericum patulum* Thunb. residue needed to be further study. This results offered a scientific basis for chemical constituents study and further residue utilization of *Hypericum patulum* Thunb..

Key words: *Hypericum patulum* Thunb. residue; depolymerization reaction; GC-MS analysis; palmitic acid methyl ester

