

气红联用法研究标准桃金娘油的化学成分

楼启正

金华教育学院生化系, 浙江 金华 321000

摘要 采用毛细管气相色谱-傅里叶变换红外光谱联用技术法(气红联用, GC-FTIR), 结合计算机检索对标准桃金娘油化学成分进行分析和鉴定, 用气相色谱面积归一化法测定各组分的相对百分含量; 经毛细管色谱从标准桃金娘油中分离出 12 个峰, 并且采用 FTIR 法确认了所含的化合物。标准桃金娘油主要成分为三种单萜, 分别为 1,8-桉叶素、D-柠檬烯和 α -蒎烯, 含量分别为 46.35%, 36.83% 和 14.70%, 三者占总量的 97.88%, 分析结果与 GC-MS 分析相一致。由于 GC-FTIR 分析能确定出经气相色谱分离后的有机物的异构体, 故与 GC-MS 分析相比较, 此法具有更广泛的应用价值。该研究可为综合利用开发桃金娘科植物提供科学依据。

关键词 气相色谱-傅里叶变换红外光谱法; 标准桃金娘油; 化学成分

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)05-0924-04

引言

标准桃金娘油 (Mgrol standardized) 肠溶胶囊为一种新的化痰、抗炎的呼吸道治疗药物, 由德国保时佳大药厂生产。药理研究表明, 标准桃金娘油具有独特的作用机理, 其疗效确切、不良反应少, 具有抗炎作用, 通过减轻支气管粘膜肿胀而引起舒张支气管的作用, 可重建上、下呼吸道的粘液纤毛清除系统的清除功能, 从而稀化和碱化粘液, 刺激支气管纤毛摆动, 粘液移动速度显著增加, 促进痰液的溶解与排出^[1]; 对细菌和真菌亦具有杀灭作用; 抗变态反应作用; 能消除呼吸时的恶臭气味, 令呼吸有清新感受, 经持久用药后, 呼吸道的慢性炎症可被改善或治愈等^[2]。标准桃金娘油肠溶胶囊是桃金娘科的叶片标准提取物, 主要成分为标准桃金娘油^[3]。

挥发油的含量测定一般采用气质联用分析方法, 随着计算机技术的发展及质谱库容量的扩充, 目前 GC-MS 是混合物特别是精油分离鉴定最为常用的手段^[4]。但质谱对许多有机化合物的鉴定存在一定的困难, 利用标准谱库检索一般只给出某个有机化合物的可能匹配物质, 由于有机物存在大量质谱图相似的异构体, 因此质谱鉴定仍然不能准确定性^[5]。而傅里叶变换红外光谱具有几何异构体鉴别能力强的特点, 且已广泛应用于复合物的定性及定量分析^[6-10]。本文采用气红联用分析技术对标准桃金娘油进行了分析, 通过仔细调节

色谱及红外光谱的条件, 提高了气红分析的灵敏度, 改善了其分析法的不足, 取得了较好的结果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Nicolet 公司生产的 NEXUS 670 型傅里叶变换红外光谱仪, HP5890 II 型气相色谱仪。Finigon 公司生产的 Trace 2000 GC-MS 联用仪。标准桃金娘油 [商品名: 吉诺通, 德国保时佳大药厂生产。中国总代理: 康维信(香港)有限公司。进口注册证: X980578]。

1.2 桃金娘油的制备

取标准桃金娘油胶囊数粒, 用针筒抽取胶囊内的挥发油部分, 用无水硫酸钠干燥后供 GC-FTIR 及 GC-MS 进样。

1.3 GC/FTIR 分析条件

1.3.1 色谱条件

石英毛细管柱 Finigon-5 MS, 30 m $\times$ 0.25 mm, 分流比: 45:1, 载气为氦气, 柱流量 1 mL $\cdot$ min⁻¹。进样口起始温度为 50 $^{\circ}$ C, 汽化室温度 250 $^{\circ}$ C, 升温程序为从 40 $^{\circ}$ C 开始以 5 $^{\circ}$ C $\cdot$ min⁻¹ 的速度升到 160 $^{\circ}$ C, 进样量: 1 μ L。

1.3.2 FTIR 条件

光管温度 210 $^{\circ}$ C, 检测器为 MCT-A 型, 分辨率 4 cm⁻¹, 扫描范围 4 000~650 cm⁻¹, 扫描 16 次, 红外光管尾吹气流量 0.2 mL $\cdot$ min⁻¹。

收稿日期: 2006-03-16, 修订日期: 2006-06-28

基金项目: 浙江省自然科学基金项目 (M303871) 资助

作者简介: 楼启正, 1948 年生, 金华教育学院生化系副教授

e-mail: qizhengl@hotmail.com

1.3.3 质谱条件

电离源为 EI, 电离能量 70 eV, 离子源温度 230 °C, 扫描范围: 30~500 cm^{-1} , 分流比 50 : 1。

2 结果与讨论

2.1 GC-FTIR 联用分析

标准桃金娘油是从植物中提取得到的挥发油。为了确定其所含主要成分, 本文首先测定了标准桃金娘油的 FTIR, 结果见图 1。

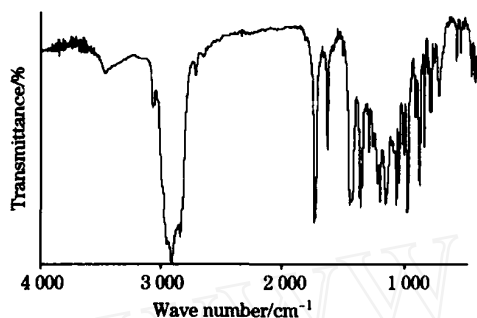


Fig 1 FTIR spectrum of Mgrtol standardized

可以看出, 此混合物中主要以饱和及不饱和烃类, 以及含氧化合物为主。

样品经气相色谱分离, 按色谱实验条件, 对标准桃金娘油进行 GC 分析, 分离出 12 个组分, 其流程如图 2 所示。

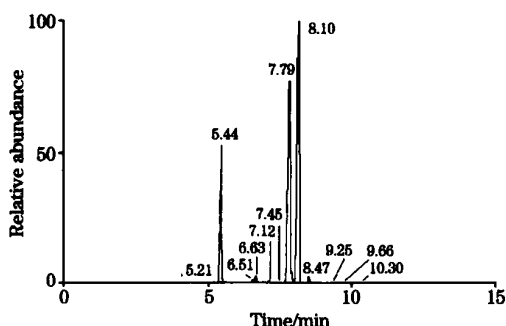


Fig 2 Gas chromatography/mass spectrometric total ion chromatogram of the Mgrtol standardized

从重建的色谱图中可以看出标准桃金娘油共有 12 种化合物, 且主要含有三种有机化合物。经过 GC 分离及 FTIR 测定, 所得结果见图 3。

每种成分的定量分析使用 Hewlett-Parkard 软件按峰面积归一化法计算各峰面积的相对百分含量。所用谱库共有 4 个, 分别为 Aldrich condensed phase sample library, Aldrich vapor phase sample library, Georgia state crime laboratory sample library 及自建的用户谱库。根据所得 FTIR 信息经计算机用 FTIR search 数据库检索系统与标准谱图对照、分析, 符合程度均在 90 % 以上, 确认了所有化学成分, 相对含量及 FTIR 检索结果见表 1。

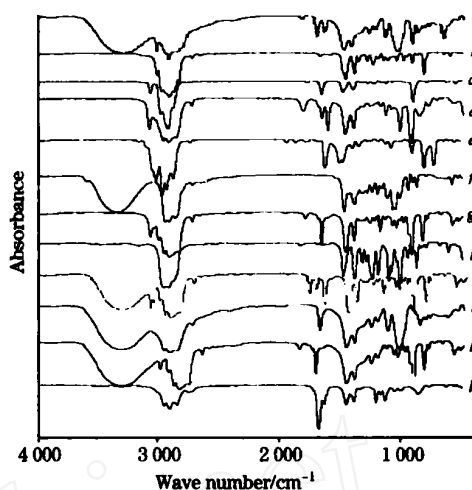


Fig 3 FTIR search results

a: 3-Cyclohexene-1-methanol; b: α Pinene; c: β Pinene; d: α Myrcene; e: 1-Methyl-2-(1-methylethyl)-benzene; f: Menthol; g: D-Limonene; h: 1,8-Cineole; i: Nerol; j: Geraniol; k: 3,7-Dimethyl-1,6-octadiene-3-ol; l: Citral

Table 1 GC/FTIR analysis of the Mgrtol standardized and peak area percents

Peak	Retention / min	Compound name	Molecular weight	Area / %
1	5.21	3-Cyclohexene-1-methanol	112	0.07
2	5.44	α Pinene	136	14.70
3	6.51	β Pinene	136	0.38
4	6.63	α Myrcene	136	0.66
5	7.12	1-Methyl-2-(1-methylethyl)-Benzene	134	0.27
6	7.45	Menthol	156	0.05
7	7.79	D-limonene	136	36.83
8	8.10	1,8-Cineole	154	46.35
9	8.47	Nerol	154	0.57
10	9.25	Geraniol	154	0.04
11	9.66	3,7-Dimethyl-1,6-octadiene-3-ol	142	0.02
12	10.30	Citral	152	0.07

由表 1 可知, 已鉴定的成分占色谱总出峰面积的 100 %。经过空白试验, 确认了标准桃金娘油主要含单萜类有机化合物。含量最高的有三种单萜类化合物, 他们分别是 1,8-桉叶素 (46.35 %)、D-柠檬烯 (36.83 %) 和 α 蒎烯 (14.70 %)。其他 9 种有机化合物分别为环己-3-烯基-1-甲醇、 β 蒎烯、 α 月桂烯、1-甲基-2-(1-甲基乙基) 苯、薄荷醇、橙花醇、香叶醇、3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇及柠檬醛, 他们的含量均未超过 0.7 %, 其中尤以 α 月桂烯最高, 也仅有 0.66 %。由此可见, 这 9 种物质可能是作为杂质存在的。

2.2 主要成分 FTIR 分析

图 4 为出峰时的第 2 个组分的 FTIR, 含量为 14.70 %, 经 FTIR 检索为 α 蒎烯。

从图 4 可以发现, 3024 cm^{-1} 为不饱和烯键上 C—H 键的伸缩振动吸收, 2919, 2837 cm^{-1} 是饱和 C—H 键的伸缩振动吸收, 1653 cm^{-1} 为二取代末端烯烃的 C=C 伸缩振动

特征吸收, 884 cm^{-1} 是末端烯烃亚甲基中 2 个 C—H 键的面外弯曲振动吸收, $1\,372\text{ cm}^{-1}$ 是甲基的特征吸收。

图 5 为出峰时的第 7 个组分的 FTIR, 含量为 36.83%, 经 FTIR 检索为 D-柠檬烯。

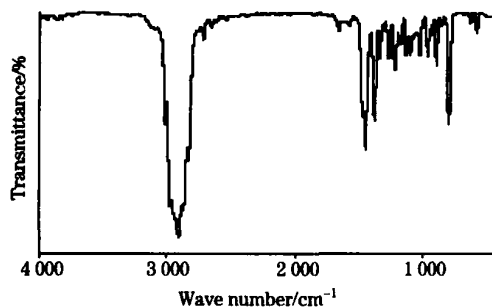


Fig 4 The FTIR spectrum of α -pinene

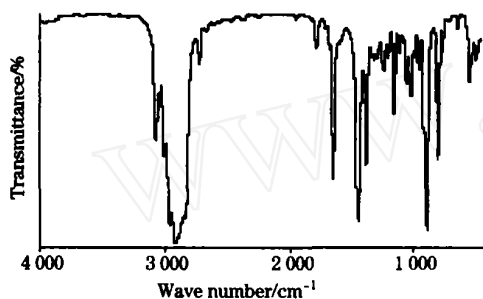


Fig 5 FTIR spectrum of D-limonene

从图 5 可以发现, $3\,078\text{ cm}^{-1}$ 是分子中末端烯烃的不饱和 C—H 键的伸缩振动吸收, $3\,009\text{ cm}^{-1}$ 是三取代烯烃中不饱和 C—H 键的伸缩振动吸收, $2\,965$, $2\,920\text{ cm}^{-1}$ 为饱和 C—H 键的伸缩振动吸收, $1\,643\text{ cm}^{-1}$ 是乙烯基型 C=C 键伸缩振动吸收, $1\,375\text{ cm}^{-1}$ 是甲基的特征吸收, 888 cm^{-1} 是末端亚甲基 C—H 的面外弯曲振动吸收。

图 6 为出峰时的第 8 个组分的 FTIR, 含量为 46.35%, 经 FTIR 检索为 1,8-桉叶素。

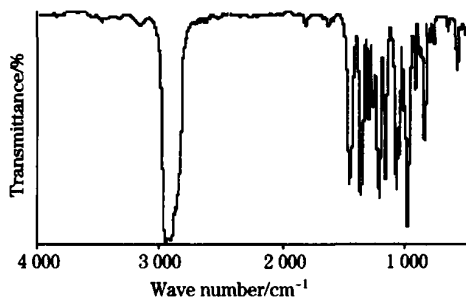


Fig 6 FTIR spectrum of 1,8-cineole

从图 6 可以发现, $2\,966$, $2\,879\text{ cm}^{-1}$ 为饱和 C—H 键的伸缩振动吸收, $1\,463\text{ cm}^{-1}$ 为饱和 C—C 键的吸收, $1\,370\text{ cm}^{-1}$ 为甲基的特征吸收, $1\,080$, $1\,055\text{ cm}^{-1}$ 是 C—O 键的伸缩振动吸收。

2.3 GC/MS 的验证

成分分析是在扣除了溶剂峰之后, 根据 GC-MS 联用仪所得质谱信息经计算机用 NIST MS Search 数据库检索与标准谱图对照分析, 符合程度均在 90% 以上, 确认了所有化学成分, 结果与气红联用分析一致。

3 结 论

对于中药提取挥发油中所含大量的同分异构体, 气红联用技术可提供精确的结构信息, 与气质联用相比易于区别同分异构体, 分析速度亦比单纯用气相色谱快。若能完善标准 FTIR 谱库检索系统, 充分利用检索功能, 气红联用技术不失为一种分析精油或混合物的有效方法。

本文分析结果表明标准桃金娘油共有 12 种化学成分, 主要以单萜类有机化合物为主, 主要成分为三种单萜, 分别为 1,8-桉叶素、D-柠檬烯和 α -蒎烯, 含量分别达 46.35%, 36.83% 和 14.70%, 三者占总标准桃金娘油的 97.88%。标准桃金娘油成分和含量的分析评价, 为开发利用桃金娘科植物资源提供了科学依据。

参 考 文 献

- [1] Kaschke O, Behrbohm H. Therapy Week, 1994, 7408.
- [2] FU Wen-wei, ZHAO Chun-jie, DOU Shi-qiang, et al (付文卫, 赵春杰, 窦实强, 等). Chinese Traditional Patent Medicine (中成药), 2003, 25(12): 1009.
- [3] Behrbohm H, Kaschke O, Sydow K. Laryngorhinootologic, 1995, 74: 793.
- [4] CHENG Cui-gui, MAO Jiao-yan (程存归, 毛皎燕). Chemistry and Industry of Forest Products (林产化学与工业), 2005, 25(2): 107.
- [5] CAI Ji-bao, LIN Ping, SANG Wen-qiang, et al (蔡继宝, 林平, 桑文强, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2005, 25(10): 1599.
- [6] CHENG Cui-gui, RUAN Yong-ming, LI Bing-lan (程存归, 阮永明, 李冰岚). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2004, 24(11): 1355.
- [7] CHENG Cui-gui, SUN Cui-rong, PAN Yuan-jiang (程存归, 孙翠荣, 潘远江). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2004, 24(9): 1055.
- [8] CHENG Cui-gui, SHI Hong-qi, ZHU Xiao-jun, et al (程存归, 施红旗, 朱晓军, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2004, 24(11): 1342.
- [9] CHENG Cui-gui (程存归). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2003, 23(2): 282.
- [10] ZHANG Lin, ZHANG Li-ming, LI Yan, et al (张琳, 张黎明, 李燕, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2005, 25(10): 1610.

Chemical Constituents Analysis of Mgirtol Standardized by GC-FTIR

LOU Qi-zheng

Department of Biology and Chemistry, Jinhua Education College, Jinhua 321000, China

Abstract The chemical constituents of the Mgirtol standardized were analyzed by capillary gas chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy (GC-FTIR). The relative content of each component was determined by area normalization method. Twelve peaks were separated and were all identified by FTIR through search method. The results showed that the Mgirtol standardized mainly consists of 3 kinds of single terpenes, including 1,8-cineole, D-limonene and α -pinene, which account for 14.70%, 36.83% and 46.35% respectively, totaling to 97.88% of the entire compositions of the Mgirtol standardized. The results are the same as those analyzed by GC-MS. Comparing with GC-MS, the isomers of organic compounds separated by gas chromatography could be determined by GC-FTIR. So this method has wider application value. The results also provided a scientific proof for the further development of the plant.

Keywords Gas chromatography-fourier transform infrared spectroscopy; Mgirtol standardized; Chemical constituents

(Received Mar. 16, 2006; accepted Jun. 28, 2006)