

- mass spectrometric study of protein-keton equilibria in solution [J]. *Anal Chem*, 1994, 66(20):3289.
- [6] Okazaki O, Aoki H, Hakusui H. High-performance liquid chromatography determination of (S)-(-)-ofloxacin and its metabolites in serum and urine using a solid-phase clean-up [J]. *J Chromatogr*, 1991, 563:313.
- [7] Moriyama M, Furuno K, Oishi R, et al. Simultaneous determination of brimidone and its active metabolites in rat plasma by high-performance liquid chromatography using a solid phase extraction technique [J]. *J Pharm Sci*, 1994, 83(12):175.
- [8] Lu G, Jun HW. Determination of trace methotrexate and 7-OH-methotrexate in plasma by high-performance liquid chromatography with fluorimetric detection [J]. *J Liq Chromatogr*, 1995, 18(1):155.

大血藤挥发性成分研究

高玉琼^{1,2}, 赵德刚^{1*}, 刘建华², 霍 昕²

(1. 贵州大学贵州省农业生物工程重点实验室, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州省生物技术研究基地, 贵州 贵阳 550002)

关键词: 大血藤; 水蒸气蒸馏; 挥发油; 气相色谱-质谱联用

摘要: 目的: 研究大血藤 (*Caulis sargentodoxae*) 挥发性成分。方法: 利用水蒸气蒸馏法提取大血藤挥发性成分, 用 GC/MS 进行分离测定, 结合计算机检索技术对分离的化合物进行结构鉴定, 应用色谱峰面积归一化法计算各成分的相对百分含量。结果: 鉴定出 46 个化学成分, 大血藤挥发性成分大于 5% 的为 α -萜澄茄烯 15.125%, β -杜松醇 10.229%, γ -杜松醇 5.326%。结论: 46 个化合物均为首次从大血藤中检出。

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-1528(2004)10-0843-02

Studies on the chemical constituents of the volatile oil from *Caulis sargentodoxae*

GAO Yu-qiong^{1,2}, ZHAO De-gang¹, LIU Jian-hua², HUO Xin²

(1. Guizhou University Key Laboratory of Agricultural Bioengineering, Guiyang 550025; 2. Guizhou Institute of Biotechnology Research and Development, Guiyang 550002, China)

KEY WORDS: *Caulis sargentodoxae*; steam distillation; volatile oil; GC/MS

ABSTRACT: AIM: To study the chemical constituents of the volatile oil from *Caulis sargentodoxae*. METHODS: The oil was obtained by steam distillation. The chemical compositions were separated and identified by GC/MS. The relative contents in the oil were determined by area normalization method. RESULTS: Forty-six kinds of chemical constituents were separated and identified. The major constituents that their relative contents more than 5% were α -cadinen (15.125%), β -cadinol (10.229%), γ -cadinol (5.326%). CONCLUSION: The forty-six compounds from *Caulis sargentodoxae* were separated and identified for the first time.

大血藤 (*Caulis sargentodoxae*) 为木通科植物大血藤 *Sargentodoxa cuneata* (Oliv.) Rehd. et Wils. 的干燥藤茎。生于深山疏林、大山沟畔肥沃土壤的灌木丛中, 分布于我国贵州、云南、四川、陕西、江苏、安徽、福建、浙江等大部分地区。性味苦, 平; 清热解毒, 活血祛风。常用于肠痈腹痛, 风湿痹痛, 跌打损伤等, 本品的非挥发性成分研究已有报道^[1~3], 而挥发性成分未见报道。我们采用水蒸气蒸馏法, 利用气相色谱-质谱-计算机联用系统对大血藤植物挥发油化学组成进

行了定性定量研究, 获得 88 个组分, 鉴定出 46 个化合物。

1 仪器、试剂与材料

1.1 仪器 美国惠普公司 (Hewlett Packard) HP-6890/HP5973 GC-MS 气质联用仪; 挥发油提取仪。

1.2 试剂与与材料 所用试剂均为国产分析纯试剂。药材: 购于贵州济仁堂药店, 由贵州省生物技术研究开发基地植物组织培养室白昌平老师鉴定为木通科植物大血藤 *Sargentodoxa cuneata* (Oliv.) Rehd. et Wils. 的干燥藤茎。

收稿日期: 2003-09-10

作者简介: 高玉琼 (1958~), 女, 贵州人, 副研究员, 博士生, 研究方向: 新药研究开发, 电话: 0851-5713626。

* 导师。

2 实验方法

2.1 大血藤挥发油的提取 取大血藤干燥藤茎粉碎,取250g,加8倍量的水,进行水蒸气蒸馏,得油状物0.6mL,收率为0.24%。收集上层油状物,无水硫酸钠干燥备用。

2.2 大血藤挥发油定性定量分析 取大血藤水蒸气蒸馏提取物适量,用乙醚稀释后用GC/MS进行分离测定。

气相色谱条件 SE-30 弹性石英毛细管柱 30m × 250mm × 0.25μm。柱温:50℃,以4℃·min⁻¹升温至100℃,再以3℃·min⁻¹升温至170℃后,以20℃·min⁻¹升温至280℃;汽化室温度250℃;载气:99.999%的氦气;柱前压:7.65Psi;载气流量:1.0mL·min⁻¹;进样量:1μL(乙醚溶液);流速:1mL·min⁻¹;分流比:40:1。

质谱条件 离子源:EI源;离子源温度:230℃;四级杆

温度150℃;电子能量:70eV;发射电流:34.6μA;倍增器电压:1388V;接口温度:280℃;溶剂延迟:5min;质量范围10~550。

定性分析 通过HP MSD化学工作站检索Nist98标准质谱图库和WILEY275质谱图库,同时结合有关质谱图文献解析,确认大血藤挥发性物质的化学成分。

定量分析 并通过HP MSD化学工作站数据处理系统,按峰面积归一化法进行计算求出各化学成分的峰面积相对百分含量。

3 结果

大血藤化学组分见图1,各化学成分的峰面积相对百分含量见表1。

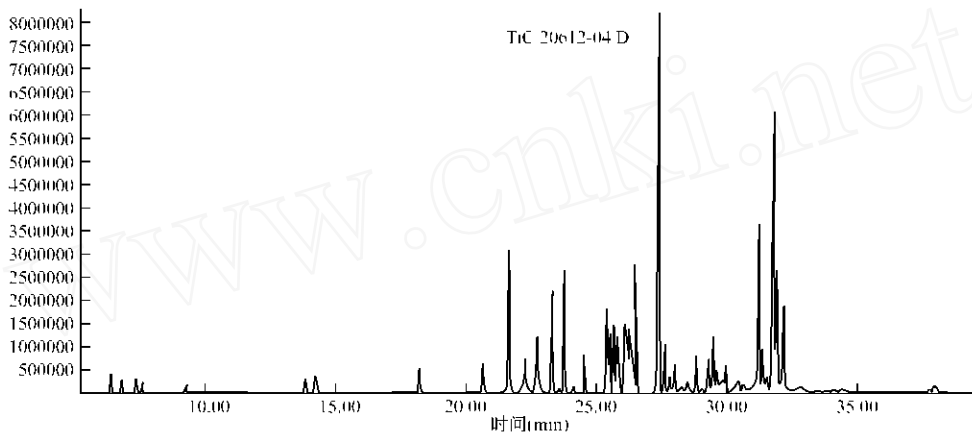


图1 大血藤 GC/MS 图谱

表1 大血藤挥发油化学成分及相对百分含量

序号	化合物	分子式	相对含量 / %
1.	α-蒎烯(α-pinene)	C ₁₀ H ₁₆	0.292
2.	莰烯(camphene)	C ₁₀ H ₁₆	0.207
3.	2-甲基-1-庚-6-酮 (1-hepten-6-one,2-methyl)	C ₈ H ₁₄ O	0.283
4.	-蒎烯(-pinene)	C ₁₀ H ₁₆	0.183
5.	-月桂烯(-myrcene)	C ₁₀ H ₁₆	0.077
6.	柠檬烯(limonene)	C ₁₀ H ₁₆	0.065
7.	1,8-桉叶素(1,8-cineole)	C ₁₀ H ₁₈ O	0.148
8.	-萜品烯(-terpinene)	C ₁₀ H ₁₆	0.046
9.	L-芳樟醇(L-linalool)	C ₁₀ H ₁₈ O	0.069
10.	L-龙脑(L-borneol)	C ₁₀ H ₁₈ O	0.296
11.	萜品烯-4-醇(terpinen-4-ol)	C ₁₀ H ₁₈ O	0.372
12.	-萜品醇(-terpineol)	C ₁₀ H ₁₈ O	0.065
13.	乙酸龙脑酯(bornyl acetate)	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.602
14.	-毕澄茄油烯(-cubebene)	C ₁₅ H ₂₄	0.766
15.	-枯把烯(-copaene)	C ₁₅ H ₂₄	3.750
16.	-榄香烯(-elemene)	C ₁₅ H ₂₄	0.332
17.	Soledene	C ₁₅ H ₂₄	0.332
18.	刺柏烯(junipene)	C ₁₅ H ₂₄	1.621
19.	-石竹烯(-caryophyllene)	C ₁₅ H ₂₄	2.896
20.	罗汉柏烯(thujopsene)	C ₁₅ H ₂₄	3.402
21.	雪松烯(-himachalene)	C ₁₅ H ₂₄	2.438

续表1

序号	化合物	分子式	相对含量 / %
22.	香橙烯(aromadendrene)	C ₁₅ H ₂₄	0.909
23.	-葎草烯(-humulene)	C ₁₅ H ₂₄	0.82
24.	菖蒲二烯(acoradiene)	C ₁₅ H ₂₄	0.352
25.	表圆线藻烯(epizonarene)	C ₁₅ H ₂₄	2.717
26.	-广藿香烯(-patchoulene)	C ₁₅ H ₂₄	2.265
27.	吉马烯-D(germacrene)	C ₁₅ H ₂₄	1.976
28.	芳姜黄烯(ar-curcumene)	C ₁₅ H ₂₂	1.714
29.	-蛇床烯(-selinene)	C ₁₅ H ₂₄	0.842
30.	表二环倍半水芹烯 (epi-bicyclosesquipellandrene)	C ₁₅ H ₂₄	1.916
31.	-蛇床烯(-selinene)	C ₁₅ H ₂₄	1.873
32.	-姜烯(-zingiberene)	C ₁₅ H ₂₄	1.084
33.	-紫穗槐烯(-muurolene)	C ₁₅ H ₂₄	4.528
34.	花侧柏烯(cuparene)	C ₁₅ H ₂₂	0.606
35.	红没药烯(-bisabolene)	C ₁₅ H ₂₄	0.276
36.	-萜澄茄烯(-cadinen)	C ₁₅ H ₂₄	15.125
37.	萜澄茄-1,4-二烯(cadinene-1,4-diene)	C ₁₅ H ₂₄	1.653
38.	-白莒(-calacorene)	C ₁₅ H ₂₀	0.836
39.	榄香醇(elemol)	C ₁₅ H ₂₆ O	0.227
40.	吉马烯-B(germacrene-B)	C ₁₅ H ₂₄	0.322
41.	斯把土烯(spatulenol)	C ₁₅ H ₂₄ O	1.020

续表 1

序号	化合物	分子式	相对含量 / %
42.	石竹烯氧化物(caryophyllene oxide)	C ₁₅ H ₂₄ O	1.889
43.	长叶龙脑(longiborneol)	C ₁₅ H ₂₆ O	0.864
44.	-杜松醇(-cadinol)	C ₁₅ H ₂₆ O	5.326
45.	-杜松醇(-cadinol)	C ₁₅ H ₂₆ O	10.229
46.	T-紫穗槐醇(T-muurolol)	C ₁₅ H ₂₆ O	2.892
	合计		81.042 %

4 讨论

在大血藤挥发性成分研究中,分离出 88 个成分,确定了 46 个化合物,占挥发油总量的 81.042 %。其中含量大于 1 % 的物质为 20 种,分别为 -萜澄茄烯 15.125 %, -杜松醇 10.229 %, -杜松醇 5.326 %, -紫穗槐烯 4.528 %, -枯把烯

3.750 %, 罗汉柏烯 3.402 %, -石竹烯 2.896 %, T-紫穗槐醇 2.892 %, 表圆线藻烯 2.717 %, 雪松烯 2.438 %, -广藿香烯 2.265 %, 吉马烯-D 1.976 %, 表二环倍半水芹烯 1.916 %, 石竹烯氧化物 1.889 %, -蛇床烯 1.873 %, 蒹姜黄烯 1.714 %, 萜澄茄-1,4-二烯 1.653 %, 刺柏烯 1.621 %, -姜烯 1.084 %, 斯把土烯 1.020 %。

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,1986:122-123.
- [2] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编(上册) [M]. 北京:人民卫生出版社,1975:56-57.
- [3] 国家中医药管理局《中华本草编委会》,中华本草[M]. 上海:上海科学技术出版社,1999:3,338-340.

《中国药学杂志》征订启事

《中国药学杂志》是由中国药学会主办,我国药学界创刊最早、发行量最大、反映我国药理学各学科进展和动态的最具权威性和影响的综合性学术核心期刊之一。读者为高、中级药理学工作者以及其他医药卫生人员。辟有专家笔谈、综述、论著(内容包括中药及天然药物、药理、药剂、临床药理学、药品质量及检验、药物化学、生物技术)、药物与临床、新药介绍、药学史、药事人物、药事管理、学术讨论、科研简报等栏目。连续获得国家科委、中宣部、新闻出版署共同主办的第一、二届全国优秀科技期刊评比一等奖,新闻出版署和国家科委联合主办的首届国家期刊奖,新闻出版总署主办的第二届国家期刊奖及中国科协第一、二、三届优秀科技期刊一等奖,2001 年被新闻出版总署列为中国期刊方阵双高期刊。本刊还拥有中国学术期刊光盘版、国家科委万方数据库版 Chininfo 网。

从 2005 年起改为半月刊,大 16 开,80 页,每本定价为 10 元。国内邮发代号:2-232,国外代号:M313。编辑部地址:北京东四西大街 42 号(邮编:100710);电话:(010) 65229531;传真:(010) 65597969;E-mail:zgyxzz@periodicals.net.cn;zgyxzz@yahoo.com.cn

《中国新药杂志》征订启事

《中国新药杂志》是由国家食品药品监督管理局主管,中国药学会、中国医药集团总公司和中国医药科技出版社共同主办的国家级刊物。

本刊为中国科技论文统计源期刊、全国中文药理学核心期刊、中国生物医学期刊引文数据库和中国学术期刊综合评价数据库信息源期刊及“中国期刊方阵”双效期刊,其刊载内容被《美国化学文摘(CA)》、《中国药学文摘》、《中国学术期刊文摘》、《中文科技资料目录·中草药》、《万方数据——数字化期刊群》等权威检索期刊或数据库收录。

本刊辟有论坛、综述、实验研究、新药与临床、药物化学、制剂研究、生物技术、新药分析与检验、临床药理学、临床试验与生物统计、药物不良反应、新药介绍与评价、信息传递及药品管理等十几个栏目。欢迎广大读者订阅!

本刊为月刊,大 16 开本,国内外公开发行,邮发代号:82-488,国外发行代号:M4240,每期定价 10 元,全年 120 元(含邮费)。邮局汇款地址:北京市海淀区知春路 20 号中国医药大厦 703 室《中国新药杂志》编辑部 邮编 100088 银行汇款 启名:中国新药杂志编辑部 开户银行:工商银行北京新街口北展分理处 帐号:0200025509014401838 联系电话:010-62359357,传真:010-62045458,E-mail:cnqj@public.fhnet.cn.net

《中国医院药学杂志》征订启事

《中国医院药学杂志》系中国科协主管、中国药学会主办的综合性医院药学专业性学术核心期刊。本刊主要面向全国医院药理学工作者、医务人员和广大药学工作者。栏目有研究论文(制剂研究、新药研究、治疗药物监测、药动学、药品质量、药物配伍和相互作用、药物应用再评价)、药物与临床(临床疗效观察、临床用药分析、临床合理用药、药物不良反应及其防治)、综述、药事管理、科研简报、药物不良反应、读者园地、信息动态、医药企业及产品介绍等。

本刊从 2005 年起改为月刊,大 16 开,96 页,每期定价 10.50 元。每月 18 号出版,国内邮发代号 38-50,国外代号:M65-38)。编辑部地址:武汉市胜利街 155 号(邮政编码:430014);电话:027-82836596;传真:027-82836596,82856411;E-mail:pharmacy@vip.163.com。