

气相色谱/质谱法分析曼陀罗果实挥发油的化学成分

金振国^{*1}, 周春生¹, 李丹青¹, 李宝林²

(1. 商洛学院化学系, 陕西商洛 726000; 2. 陕西师范大学化学与材料科学学院, 西安 710062)

摘 要:用水蒸汽蒸馏法从曼陀罗果实中提取挥发油,并用气相色谱/质谱(GC/MS)联用技术对其化学成分进行分离和结构鉴定,用峰面积归一化法确定各成分的相对含量。结果确定了 68 种化合物,占挥发油总量的 82.83%,其主要成分为 6-戊基-5,6-二氢吡喃-2-酮(9.13%)、3,7,11,15-四甲基-2-十六碳烯-1-醇(6.71%)、二苯酮(6.16%)和 1-己醇(6.10%)等。

关键词:曼陀罗;果实;挥发油;气相色谱/质谱

中图分类号:O657.63

文献标识码:A

曼陀罗(*Datura stramonium* L.)为茄科曼陀罗属植物,我国各省区均有分布,其叶、花和种子均可入药,用作麻醉剂、镇痛剂和瞳孔放大剂等^[1,2]。现代研究还发现,其叶、花和果实在农林方面也有广泛的应用^[3-5]。Potlog^[6]曾测定了曼陀罗中糖苷含量,上世纪 60 年代 Wahid 等^[7]研究了曼陀罗中莨菪碱含量,姚士岩等^[8]从曼陀罗叶、花中分离并鉴定了莨菪碱和东莨菪,江恒等^[9]测定了曼陀罗种子中托烷类生物碱的含量。目前,关于曼陀罗果实挥发油化学成分的研究未见报道。

本研究用水蒸汽蒸馏法提取了曼陀罗果实中的挥发油,并用气相色谱-质谱(GC/MS)联用技术,对其化学成分进行分析鉴定,用峰面积归一化法确定了各组分的相对含量。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

FINNIGAN TRACE DSQ GC/MS 气相色谱/质谱联用仪(美国,热电公司);色谱柱:DB-5MS(30 m ×0.25 mm ×0.25 μm)。

乙醚、无水硫酸钠均为国产分析纯试剂。

曼陀罗果实为成熟新鲜品,2006 年 9 月采于秦岭南麓的陕西商州区,经商洛学院生物医药工程系李筱玲和中国中医研究院商洛中药材 GAP 科研工程中心邓寒霜两同志鉴别确认,并制作标本保存。

1.2 实验方法

1.2.1 挥发油提取 将样品用粉碎机粉碎后称取 300.0 g,水蒸汽蒸馏 3 h。馏出液按 1:1 体积比,用乙醚萃取 3 次,合并萃取液,用无水硫酸钠干燥,过滤,蒸馏回收乙醚,得到有特殊气味的棕黄色油状物 0.37 g,得油率为 0.13%,密封待用。

1.2.2 仪器条件 气相色谱:载气为高纯氮,恒流模式流量 1.0 mL/min。气化室温度 220℃,程序升温,柱起始温度 50℃(保持 3 min),以 10℃/min 的速率升温到 280℃(13 min),分流比为 20:1,溶剂为乙醚,进样量 1.0 μL,进样温度 220℃。检测器为质谱离子源,220℃,色质介面温度为 250℃。

质谱:EI 离子源,电子能量为 70 eV,离子源温度为 220.0℃,程序升温,质量扫描范围为 30~550 质量单位,四极杆滤质器,分辨率:单位质量分辨。

收稿日期:2006-12-29

修回日期:2007-03-23

基金项目:陕西省教育厅科研计划项目(06JK305);商洛学院科研资助项目(SKY05111)

通讯联系人:金振国,男,副教授,研究方向:有机合成和天然有机化学。

2 结果与讨论

按选定的色谱/质谱条件对提取的挥发油进行分析,共分离出 176 个峰,其总离子流图如图 1。各色谱峰相应的质谱图经 NIST27 和 NIST147 谱库检索及人工解析,并查对有关文献,共鉴定了 68 种化合物,用峰面积归一化法计算出各组分的相对含量,所鉴定化合物占挥发油总量的 82.83 %。结果见表 1。

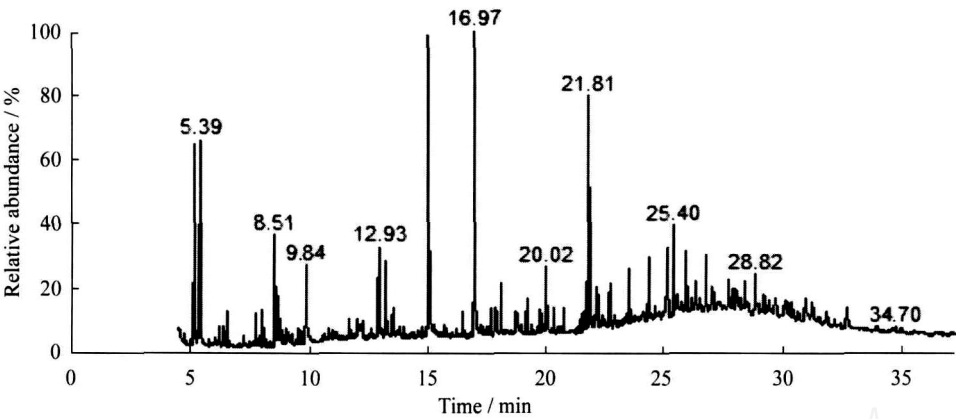


Fig. 1 GC-MS total ions flow diagram of the volatile oil in fruit of datura stramonium L.

Table 1 Analytical result of chemical constituents of the volatile oil in fruit of datura stramonium L. by GC/MS

No.	Retention time (min)	Compound name	Molecular formula	Relative content (%)
1	4.70	3- Furaldehyde	C ₅ H ₄ O ₂	0.13
2	5.13	(E)-3- Hexen-1-ol	C ₆ H ₁₂ O	4.25
3	5.39	1- Hexanol	C ₆ H ₁₄ O	6.10
4	5.76	2- Heptanone	C ₇ H ₁₄ O	0.08
5	6.02	5- Methyl- hexanal	C ₇ H ₁₄ O	0.31
6	6.34	(E)-3- Methyl-1 ,3-pentadiene	C ₆ H ₁₀	0.31
7	6.50	Formic acid , hexyl ester	C ₇ H ₁₄ O ₂	0.72
8	7.20	Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	0.25
9	7.49	1- Hepten-3-ol	C ₇ H ₁₄ O	0.07
10	7.71	2- (3-Bromo-5 ,5 ,5-trichloro-2 ,2- dimethylpentyl)-1 ,3-dioxolane	C ₁₀ H ₁₆ BrCl ₃ O ₂	1.19
11	8.05	Acetic acid , hexyl ester	C ₈ H ₁₆ O ₂	0.35
12	8.51	Benzyl alcohol	C ₇ H ₈ O	2.69
13	8.68	Benzeneacetaldehyde	C ₈ H ₈ O	1.17
14	8.80	2 ,4-Dimethyl- heptane	C ₉ H ₂ O	0.22
15	9.04	(E)-2- Octen-1-ol	C ₈ H ₁₆ O	0.40
16	9.22	Formic acid , phenylmethyl ester	C ₈ H ₈ O ₂	0.18
17	9.55	2 ,6-Dimethyldecane	C ₁₂ H ₂ 6	0.52
18	9.64	Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	0.35
19	9.84	Phenylethyl alcohol	C ₈ H ₁₀ O	2.36
20	10.61	Acetic acid , phenylmethyl ester	C ₉ H ₁₀ O ₂	0.20
21	10.82	Formic acid , 2-phenylethyl ester	C ₉ H ₁₀ O ₂	0.34
22	11.01	Hexyl hydroperoxide	C ₆ H ₁₄ O ₂	0.35
23	11.13	(Z)-Butanoic acid , 2-hexenyl ester	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.30
24	11.28	1- Galactido-octose	C ₈ H ₁₆ O ₈	0.17
25	11.68	Benzothiazole	C ₇ H ₅ NS	0.61
26	12.23	2 ,7 ,10- Trimethyl dodecane	C ₁₅ H ₃₂	0.88
27	12.60	(E ,E)-2 ,4-Decadienal	C ₁₀ H ₁₆ O	2.40
28	13.52	5- Pentyl dihydro-2 (3H)-furanone	C ₉ H ₁₆ O ₂	0.67
29	13.78	Hexanoic acid , hexyl ester	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	0.43

(续表 1)

No.	Retention time (min)	Compound name	Molecular formula	Relative content (%)
30	12. 44	Vitamin D ₃	C ₂₇ H ₄₄ O	0. 03
31	15. 02	6- Pentyl- 5 ,6- dihydro- 2 H- pyran- 2- one	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	9. 13
32	15. 27	2 ,6- Dimethyl heptadecane	C ₁₉ H ₄₀	0. 10
33	15. 80	4 ,4 ,7 α - Trimethyl- 5 ,6 ,7 ,7 α - tetrahydro- 2 (4 H)- benzofuranone	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	0. 16
34	16. 20	Methyl butanedioic acid , bis(1- methylpropyl) ester	C ₁₃ H ₂₄ O ₄	0. 15
35	16. 48	Diazodiphenyl methane	C ₁₃ H ₁₀ N ₂	0. 62
36	16. 66	[1 ,1 ⁴ Bicyclopropyl]- 2 ⁴ hexyl- 2- octanoic acid , methyl ester	C ₂₁ H ₃₈ O ₂	0. 07
37	16. 97	Benzophenone	C ₁₃ H ₁₀ O	6. 16
38	17. 63	Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	0. 62
39	17. 87	6- Isopropenyl- 4 ,8 α - dimethyl- 1 ,2 ,3 ,5 ,6 ,7 ,8 ,8 α - octahydro naphthalen- 2- ol	C ₁₅ H ₂₄ O	0. 98
40	18. 08	Longipinocarveol	C ₁₅ H ₂₄ O	1. 17
41	18. 33	(3 α ,5 α)- 2- Methylene- cholestan- 3- ol	C ₂₈ H ₄₈ O	0. 30
42	18. 52	Benzyl benzoate	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	0. 11
43	18. 78	Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	1. 34
44	18. 96	4 ,4 α - Dimethyl- 6- (1- methylethenyl)- 4 ,4 α ,5 ,6 ,7 ,8- hexahydro- 2 (3 H)- naphthalenone	C ₁₅ H ₂₂ O	0. 21
45	19. 17	6 ,10 ,14- Trimethyl- 2- pentadecanone	C ₁₈ H ₃₆ O	0. 72
46	19. 38	1 ,2- Benzenedicarboxylic acid , bis(2- methylpropyl) es- ter	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0. 16
47	19. 56	1- Heptatriacotanol	C ₃₇ H ₇₆ O	0. 03
48	19. 77	Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	3. 64
49	20. 02	Hexadecanoic acid , methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	1. 31
50	20. 35	Dibutyl phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0. 43
51	21. 13	Z- 7- Methyl- 8- tetradecen- 1- ol acetate	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	0. 64
52	21. 45	tetratetracontane	C ₄₄ H ₉₀	3. 79
53	21. 58	(E)- 3 ,7 ,11 ,15- Tetramethyl- 2- hexadecen- 1- ol	C ₂₀ H ₄₀ O	6. 71
54	22. 48	eicosyl cyclohexane	C ₂₆ H ₅₂	0. 12
55	22. 88	2 ,6 ,11 ,15- Tetramethyl hexadecane	C ₂₀ H ₄₂	0. 50
56	23. 12	E- 8- Methyl- 9- tetradecen- 1- ol acetate	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	0. 25
57	23. 59	2 ,6 ,10 ,15- Tetramethyl heptadecane	C ₂₁ H ₄₄	0. 31
58	24. 08	dibenzo[c ,h][2 ,6]naphthyridine	C ₁₆ H ₁₀ N ₂	0. 60
59	24. 33	Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	2. 79
60	25. 40	1 ,2- Benzenedicarboxylic acid , mono(2- ethylhexyl) ester	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	1. 54
61	25. 51	2 ,6 ,10 ,14- Tetramethyl pentadecane	C ₁₉ H ₄₀	0. 60
62	26. 17	9- Methyl honadecane	C ₂₀ H ₄₂	1. 35
63	26. 32	2 ,6 ,10 ,14- Tetramethyl hexadecane	C ₂₀ H ₄₂	0. 93
64	27. 84	(all- E)- 2 ,6 ,10 ,15 ,19 ,23- Hexamethyl 2 ,6 ,10 ,14 ,18 ,22- tetracosahexaene	C ₃₀ H ₅₀	0. 42
65	27. 98	Cholestane	C ₂₇ H ₄₈	2. 56
66	28. 82	2 ,6 ,10- Trimethyl tetradecane	C ₁₇ H ₃₆	1. 17
67	30. 14	Stigmastane	C ₂₉ H ₅₂	2. 34
68	31. 24	17 α (H)- 28- Nor- hopane	C ₂₉ H ₅₀	0. 77

由表 1 可见 ,在检出的 68 种化合物中 ,10 种醇类化合物占 24. 08 % ,以 (E)-3 ,7 ,11 ,15-四甲基-2-十六碳烯-1-醇(叶绿醇) (6. 71 %)和 1-己醇(6. 10 %) 为主 ;19 种烷烃占 23. 56 % ,以四十四烷(3. 79 %)和二十烷(3. 64 %) 为主 ;8 种酮类化合物占 18. 11 % ,以 6-戊基-5 ,6-二氢吡喃-2-酮(9. 13 %)和二苯酮(6. 16 %) 为主 ;5 种醛类化合物占 4. 26 % ,16 种酯类化合物仅占 7. 18 % 。据报导 , α -吡喃酮 WP 的有效成分为 6-戊基-5 ,6-二氢(2H)-吡喃-2-酮 ,其 0. 2 % 水溶液对包括禾谷丝核菌在内的 11 种植物病原真菌有抑制作用^[10] 。叶绿醇可缓解自身免疫反应 ,治疗急性期和慢性期关节炎^[11] 。叶绿醇、1-己醇分别对一些成虫有

触角电位反应^{[12][13]}。二苯甲酮是紫外线吸收剂、苯乙烯聚合抑制剂和香料定香剂。因此,对曼陀罗果实挥发油化学成分的研究,将为开发研制新品种、香料和无公害农药有重要的参考作用。

参考文献:

- [1] Academy of Sciences of China Northwest Plant Institute(中国科学院西北植物研究所). Qinling Flora(秦岭植物志 1(2)) [M]. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1974:308.
- [2] Codex Pharmacopoeia Committee of the People's Republic of China(中华人民共和国药典委员会). Codex Pharmacopoeia of the People's Republic of China(1)(中华人民共和国药典一部) [M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2005:188.
- [3] ZHANG Hong-li(张宏利), YANG Xue-jun(杨学军), LIU Wen-guo(刘文国), HAN Chong-xuan(韩崇选), WANG Ming-chun(王明春), YANG Qing-e(杨清娥). Journal of Northwest Forestry University(西北林学院学报) [J], 2004, 19(2):98.
- [4] SHEN Hui-min(沈慧敏), GAO Hong-ru(高鸿儒), HUANG Guo-ba(黄国宝). Chinese Journal of Applied Ecology(应用生态学报) [J], 2005, 16(4):740.
- [5] ZHANG Mei-shu(张美淑), JIN Da-yong(金大勇). Forest By-product and Speciality in China(中国林副特产) [J], 2005, (3):80.
- [6] Potlog A. S. Gewurz-Pflanzen[J], 1940, 19:55.
- [7] Wahid M A, Samiullah Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research[J], 1960, 3:228.
- [8] YAO Shi-yan(姚士岩), WANG Hai-quan(王海泉). Journal of Liaoning University(Natural Sciences Edition)(辽宁大学学报)(自然科学版) [J], 1995, 21(1):99.
- [9] JIANG Heng(江恒), LIN Kai-zhong(林开中). Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis(药物分析杂志) [J], 1998, 18(增):147.
- [10] CHEN Kai(陈凯), LI Ji-shuen(李纪顺), YANG He-tong(杨合同), GUO Yong(郭勇), HU Jin-dong(扈进冬), HUANG Yu-jie(黄玉杰). Chinese Journal of Pesticides(农药) [J], 2006, (9):632.
- [11] Hultqvist M, Olofsson P, Gelderman K A, Holmberg J, Holmdahl R. PLoS Med. [J], 2006, 3(9):e348.
- [12] YAN Shan-chun(严善春), CHENG Hong(程红), YANG Hui(杨慧), YUAN Hong-e(袁红娥), ZHANG Jian(张健), CHI De-fu(迟德富). Acta Entomologica Sinica(昆虫学报) [J], 2006, 49(5):44.
- [13] FANG Li(方利), TIAN Fu-li(田福利), MA Yun-xiang(马云翔), ZHANG Xiao-wen(张孝文). Natural Product Research and Development(天然产物研究与开发) [J], 2006, 18(3):423.

Analysis on Chemical Components of Volatile Oil in Fruit of *Datura stramonium* L. with GC/MS

JIN Zhen-guo^{*1}, ZHOU Chuen-sheng¹, LI Dan-qing¹, LI Bao-lin²

(1. Department of Chemistry, Shangluo University, Shangluo, Shaanxi 726000;

2. School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062)

Abstract: The volatile oil was extracted from fruit of *datura stramonium* L. by water vapor distillation and the components of volatile oil were separated and structurally identified by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). The relative contents of the components were determined with the peak-area normalization method in gas chromatography. As a result, 68 compounds have been identified, accounting 82.83 % of total volatile oil. The major components of the volatile oil were identified as 6-pentyl-5, 6-dihydro-2H-pyran-2-one (9.13 %), (E)-3, 7, 11, 15-tetramethyl-2-hexadecen-1-ol (6.71 %), benzophenone (6.16 %) and 1-hexanol (6.10 %).

Keywords: *Datura stramonium* L.; Fruit; Volatile oil; GC/MS