

GC – MS 分析晶珠藏药寝香挥发油的化学成分

魏磊¹, 王战¹, 胡慧玲², 喻东¹, 陈放^{1*}, 杨福寿³, 包希福³, 吴建昉⁴

(1. 四川大学生命科学学院, 四川 成都 610065; 2. 成都中医药大学药学院, 四川 成都 611137; 3. 茂县羌医药研究所, 四川 茂县 623200; 4. 四川九峰天然药业股份有限公司, 四川 茂县 623200)

摘要: 目的 分离鉴定晶珠藏药寝香挥发油的化学成分。方法 采用 GC – MS 技术, 应用峰面积归一化法测定各组分的相对含量。结果 气相色谱共分离出 60 个峰, 鉴定出其中的 42 个峰, 占总成分相对含量的 82.92%, 且大部分峰出现在 10 ~ 20 min。结论 丁香酚 (12.57%)、桉木脑 (12.28%)、顺 – α – 红没药烯 (7.40%) 和 β – 桉叶醇 (6.06%) 在晶珠藏药寝香挥发油中的含量较高; 所建方法可靠, 可为晶珠藏药寝香的品质鉴定提供参考。

关键词: 晶珠藏药寝香; 挥发油; 化学成分; 气相色谱 – 质谱联用

中图分类号: R284

文献标志码: A

文章编号: 1006 – 0103(2011)02 – 0095 – 03

Chemical constituents analysis of volatile oil in Jingzhu Tibetan medicine Qinxiang by GC – MS

WEI Lei¹, WANG Zhan – guo¹, HU Hui – ling², YU Dong¹, CHEN Fang^{1*}, YANG Fu – shou³, BAO Xi – fu³, WU Jian – fang⁴

(1. College of Life Sciences, Sichuan University, Chengdu, Sichuan, 610064 P. R. China; 2. College of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, 611137 P. R. China; 3. Institute of Maoxian Qiang Medicine, Maoxian, Sichuan, 623200 P. R. China; 4. Sichuan Jiufeng Natural Pharmaceutical Co., Ltd., Maoxian, Sichuan, 623200 P. R. China)

Abstract: **OBJECTIVE** To analyze the chemical constituents of volatile oil in Jingzhu Tibetan medicine Qinxiang. **METHODS** The constituents of volatile oil in Jingzhu Tibetan medicine Qinxiang were analyzed by GC – MS. **RESULTS** 60 constituents were recognized by the gas chromatography, of which 42 were identified. They were mainly appeared between 10 and 20 minutes. **CONCLUSION** The contents of eugenol (12.57%), cedrol (12.28%), *cis* – α – bisabolene (7.40%) and β – eudesmol (6.06%) were high in Qinxiang. The results contributes to the clarification of basic active components and provides scientific data references for quality evaluation of Jingzhu Tibetan medicine Qinxiang.

Key words: Jingzhu Tibetan medicine Qinxiang; Volatile oil; Chemical constituents; GC – MS

CLC number: R284

Document code: A

Article ID: 1006 – 0103(2011)02 – 0095 – 03

晶珠藏药寝香具有净化空气、助眠安寝、颐养心神等功效, 其挥发油的成分分析尚未见报道, 因此, 采用 GC – MS 法分析鉴定了其挥发性成分, 并用面积归一化法测定了各成分的含量, 可为其品质的鉴定提供参考。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

QP2010 型气相色谱 – 质谱联用仪 (日本岛津); 挥发油提取器 (成都长征化玻有限公司)。晶珠藏药寝香 (四川九峰天然药业股份有限公司, 批号: 080601); 正己烷为色谱纯; 其余试剂为分析纯。

1.2 方法与结果

1.2.1 挥发油的提取 取晶珠藏药寝香粉碎, 过 60 目筛后, 称取约 60 g, 精密称定, 置 1 L 圆底烧瓶中, 加入 500 mL 超纯水浸泡 2 h。采用 2010 版《中国药典》一部附录 XD 挥发油测定法^[1], 将挥发油提取器联接于圆底烧瓶上, 在挥发油提取器的支管中加水至恰好可溢入圆底烧瓶中, 上接球形冷凝管, 加热至微沸保持 6 h。提取结束后, 停止加热, 继续通入冷凝水回流, 至无液体从冷凝管中流出为止, 读取挥发油的容积。取出上层液体, 加入活化过的无水氯化钙干燥后, 置真空干燥箱中于室温下挥去溶剂, 其挥发油的得油率为 1.83%。挥发油为比水轻的深黄色油状液体, 具有浓郁的特殊香味。

基金项目: 国家“十一五”科技支撑项目 (2007BAD50B00)

作者简介: 魏磊 (1986—), 男, 河南新乡, 正攻读植物学专业的硕士学位。Email: yhwelie@163.com

* 通信作者 (Correspondent author) Email: chenfang@scu.edu.cn

1.2.2 色谱条件 色谱柱为 Rtx-5Sil MS 弹性石英毛细管柱 (30 m×0.25 mm ϕ . 25 μ m); 升温程序: 起始为 60 $^{\circ}$ C, 以 10 $^{\circ}$ C $\cdot$ min $^{-1}$ 升至 150 $^{\circ}$ C, 再以 6 $^{\circ}$ C $\cdot$ min $^{-1}$ 升至 250 $^{\circ}$ C, 保留 10 min, 进样口温度为 250 $^{\circ}$ C; 进样量 1.0 μ L, 不分流。载气为高纯度氦气, 柱内载气流量为 1.0 mL $\cdot$ min $^{-1}$ 。质谱用 EI 电离源, 接口温度为 280 $^{\circ}$ C, 电子能量 70 eV, 离子源温度 230 $^{\circ}$ C; 扫描质量范围 50~800 amu; 倍增器电压 2 kV; 质谱检索标准库为 NIST05s.LIB 库。总离子流图见图 1, 各组分含量测定结果见表 1。

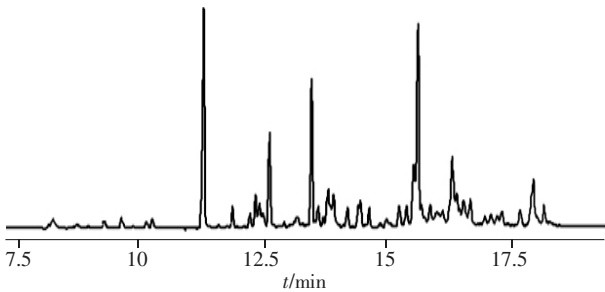


图 1 晶珠藏药寝香挥发油的总离子流图
Fig 1 Total ion current chromatogram of volatile oil from Jingzhu Tibetan medicine Qinxiang

表 1 晶珠藏药寝香挥发油中的主要化学成分

Table 1 Major constituents of volatile oil from Jingzhu Tibetan medicine Qinxiang

No.	Chemical constituents	MW	Formula	Area/%
1	香茅醛(citronellal)	154	C ₁₀ H ₁₈ O	0.30
2	左旋樟脑 [(-) - camphor]	152	C ₁₀ H ₁₆ O	0.85
3	β -香茅醇(β - citronellol)	156	C ₁₀ H ₂₀ O	0.49
4	香叶醇(geraniol)	154	C ₁₀ H ₁₈ O	0.71
5	反式肉桂醛(trans - cinnamaldehyde)	132	C ₉ H ₈ O	0.45
6	茴香脑(cis - anethol)	148	C ₁₀ H ₁₂ O	0.52
7	丁香酚(eugenol)	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	12.57
8	α -蒎烯 [(-) - α - copaene]	204	C ₁₅ H ₂₄	0.24
9	甲基丁香酚(methyl eugenol)	178	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	1.06
10	α -檀香烯(α - santalene)	204	C ₁₅ H ₂₄	0.68
11	β -石竹烯(β - caryophyllene)	204	C ₁₅ H ₂₄	1.90
12	2,6-二甲基-6-(4-甲基-3-戊烯基)双环[3.3.1]庚-2-烯 [2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)bicyclo[3.1.1]hept-2-ene]	204	C ₁₅ H ₂₄	1.34
13	罗汉柏烯(thujopsene)	204	C ₁₅ H ₂₄	4.59
14	α -律草烯(α - humulene)	204	C ₁₅ H ₂₄	0.23
15	环十二烷(cyclododecane)	168	C ₁₂ H ₂₄	0.22
16	α -姜黄烯(α - curcumene)	202	C ₁₅ H ₂₂	0.89
17	顺- α -红没药烯(cis - α - bisabolene)	204	C ₁₂ H ₂₄	7.40
18	(s)-1-甲基-4-(5-甲基-1-甲基-4-己烯)-环己烯 [(-) - β - bisabolene, - bisabolene 6-methyl-2-(4-methyl-3-cyclohexen-1-yl)-1,5-heptadiene]	204	C ₁₅ H ₂₄	1.26
19	雪松烯(himachalene)	204	C ₁₅ H ₂₄	0.46
20	花侧柏烯[1-methyl-4-(1,2,2-trimethylcyclopentyl)-(r)-benzene]	202	C ₁₅ H ₂₂	3.33
21	肉豆蔻醚(myristicin)	192	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	2.50
22	臭樟脑(camphor)	204	C ₁₅ H ₂₄	0.14
23	榄香素(elemicin)	208	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	1.07
24	橙花叔醇(nerolidol)	222	C ₁₅ H ₂₆ O	1.23
25	1(5)-愈创木烯-11-醇[1(5)-guaian-11-ol]	222	C ₁₅ H ₂₆ O	1.57
26	韦得醇(widdrol)	222	C ₁₅ H ₂₆ O	4.02
27	柏木脑(cedrol)	222	C ₁₅ H ₂₆ O	12.28
28	γ -桉叶醇(γ - eudesmol)	222	C ₁₅ H ₂₆ O	1.63
29	δ -杜松醇(δ - cadinol)	222	C ₁₅ H ₂₆ O	2.06
30	β -桉叶醇(β - eudesmol)	222	C ₁₅ H ₂₆ O	6.06
31	[3s-(3 α ,3 β ,5 α)]-1,2,3,3a,4,5,6,7-八氢化- α - α -3,8-四甲基-5-奥甲醇 [3s-(3 α ,3 β ,5 α)]-1,2,3,3a,4,5,6,7-octahydro- α - α -3,8-tetramet-5-azulenemethanol]	222	C ₁₅ H ₂₆ O	1.91
32	顺- α -檀香醇(cis - α - santalol)	220	C ₁₅ H ₂₄ O	0.60
33	穿心莲内酯(andrographolide)	350	C ₂₀ H ₃₀ O ₅	0.83
34	肉豆蔻酸(myristic acid)	228	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	4.25
35	十四酸乙酯(tetradecanoic acid, ethyl ester)	256	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0.95
36	石竹烯(caryophyllene)	204	C ₁₅ H ₂₄	0.37
37	十五烷酸(pentadecanoic acid)	242	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0.51
38	棕榈酸乙酯(palmitic acid ethyl ester)	284	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.19
39	亚油酸甲酯(methyl linoleate)	294	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	0.33
40	(Z)-9-硬脂酸甲酯[(Z)-9-octadecenoic acid methyl ester]	296	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	0.33
41	8-(2-己基-环丙烷)-辛酸甲酯[methyl 8-(2-hexylcyclopropyl) octanoate]	282	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0.13
42	芥子酸甲酯(erucic acid methyl ester)	352	C ₂₃ H ₄₄ O ₂	0.47

1.2.3 结果 取 20 μ L 挥发油 ,用正己烷稀释 500 倍后得供试品液 按“1.2.2”项下方法进行 GC – MS 分析 ,得到总离子流图。所得谱图数据经 NIST05s. L IB 谱图库自动检索 ,并查阅相关文献与标准图谱对照、人工谱图解析 ,对基峰、质荷比和相对丰度等方面进行直观比较、分析和鉴定 ,确认各化合物 ,并采用面积归一化法确定各组分的相对百分含量。通过对挥发油的分析 ,分离鉴定出 44 种化合物 ,主要有 12.57% 丁香酚、12.28% 柏木脑、7.40% 顺 – α – 红没药烯、6.06% β – 桉叶醇等。

2 讨论

丁香酚具有抗氧化、抗炎解热、驱虫和抗细菌真菌等多种药理学活性 ,并具促进透皮吸收的作

用^[2]; 柏木脑广泛用于木香、辛香和东方型香精中 ,具有抑菌活性^[3]; β – 桉叶醇是健脾燥湿的有效成分之一^[4]。

参考文献:

[1] 中华人民共和国国家药典委员会. 中国药典[S]. 一部. 北京: 中国医药科技出版社 2010: 附录 63.
[2] 张还 陈欣 何家俊. 丁香油药理作用及在口腔护理产品中的应用[J]. 口腔护理用品工业 2009 ,19(5) : 23 – 24.
[3] 叶舟 林文雄 陈伟 ,等. 杉木心材精油抑菌活性及其化学成分研究[J]. 应用生态学报 2005 ,16(12) : 2394 – 2398.
[4] 王金华 薛宝云 梁爱华 ,等. 苍术有效成分 β – 桉叶醇对小鼠小肠推进功能的影响[J]. 中国药学期刊 2002 ,37(4) : 266.

收稿日期: 2010 – 06 – 20

女贞花的化学成分研究

龙 飞¹ 邓 亮^{2*} 陈 阳³

(1. 成都中医药大学药学院 四川 成都 610075; 2. 昆明医学院药学院 云南 昆明 650031; 3. 遵义医学院珠海校区化学教研室 , 广东 珠海 519041)

摘要: 目的 研究女贞花蕾中的化学成分。方法 提取和分离纯化女贞花的化学成分 ,并通过波谱分析鉴定化合物的结构。结果 从女贞花的丙酮提取物中分离出 12 个化合物 ,分别是: β – 谷甾醇(I)、胡萝卜苷(II)、麦角甾 – 7,22 – 二烯 – 3 β ,5 α ,6 β – 三醇(III)、柚皮素(IV)、木犀草素(V)、芹菜素(VI)、槲皮素(VII)、芹菜素 7 – O – β – D – 吡喃葡萄糖苷(VIII)、木犀草素 – 7 – O – β – D – 吡喃葡萄糖苷(IX)、山奈酚 – 3 – O – β – D – 吡喃葡萄糖苷(X)、槲皮素 – 3 – O – β – D – 吡喃葡萄糖苷(XI)和芦丁(XII)。结论 化合物 I ~ VI、X ~ XI 为首次从女贞花中分离得到 ,化合物 III、IV、X 为首次从该植物中分离得到。
关键词: 女贞; 花; 化学成分; 黄酮

中图分类号: R284

文献标志码: A

文章编号: 1006 – 0103(2011) 02 – 0097 – 04

Study on the chemical constituents in the flowers of *Ligustrum lucium*

LONG Fei¹ , DENG Liang^{2*} , CHEN Yang³

(1. School of Pharmaceutical Sciences , Chengdu University of Traditional Chinese Medicine , Chengdu Sichuan , 610075 P. R. China; 2. School of Pharmaceutical Sciences , Kunming Medicinal College , Kunming Yunnan , 650031 P. R. China; 3. Department of Chemistry , Zunyi Medical College Zhuhai Campus , Zhuhai Guangdong , 519041 P. R. China)

Abstract: **OBJECTIVE** To study the chemical constituents in the flowers of *Ligustrum lucium* Ait. **METHODS** Compounds were isolated and purified with silica gel and Pharmadex LH – 20 column. Their structures were determined using spectroscopic analysis including MS and NMR. **RESULTS** 12 compounds were isolated and identified as follows: β – sitosterol (I) ,daucosterol(II) , asergosta – 7,22 – dien – 3 β ,5 α ,6 β – triol(III) ,naringenin(IV) ,luteolin(V) ,apigenin(VI) ,quercetin(VII) ,apigenin – 7 – O – β – D – glucopyranoside (VIII) ,luteolin – 7 – O – β – D – glucopyranoside(IX) ,kaempferol – 3 – O – β – D – glucopyranoside(X) , quercetin – 3 – O – β – D – glucopyranoside(XI) and rutin(XII) . **CONCLUSION** Compounds I – VI ,X and XI were isolated from the flowers of *Ligustrum lucium* Ait. for the first time , and compounds III ,IV and V were isolated from this plant for the first time.

Key words: *Ligustrum lucium* Ait. ; Flowers; Chemical constituent; Flavonoids

CLC number: R284

Document code: A

Article ID: 1006 – 0103(2011) 02 – 0097 – 04

作者简介: 龙飞(1977 –) 男 ,正攻读中药药剂学专业的博士学位。Email: longfei98@ tom. com

* 通信作者(Correspondent author) ,Email: kydenl@ 163. com