

母丁香挥发油化学成分的 GC-MS 研究

姚发业¹, 刘廷礼², 邱 琴², 赵 怡^{3*}

(1. 山东教育学院 化学系, 山东 济南 250013; 2. 山东大学 实验中心, 山东 济南 250100; 3. 山东大学 化学学院, 山东 济南 250100)

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2001)03-0203-02

母丁香为姚金娘科植物丁香 *Eugenia caryophyllata* Thunb. 的干燥果实, 原植物系常绿乔木, 主产于桑给巴尔、马达加斯加、斯里兰卡、印度尼西亚等地, 我国已引种。母丁香具有温中、散寒之功效, 用于暴心气痛、胃冷呕逆、小儿冷疳、风冷齿痛、口臭、妇人阴冷^[1]。母丁香除做药用外, 目前尚未见对其挥发油化学成分的报道。本文采用广西所产母丁香的干燥果实, 以水蒸气蒸馏法提取挥发油 (收油率为 16%), 经无水硫酸钠干燥后, 采用毛细管气相色谱技术进行分析, 共分离出 23 个峰, 以归一化法计算了各个峰的相对含量, 用气相色谱-质谱法从中共鉴定了 18 个成分, 占挥发油总组分的 78% 以上。

1 实验部分

1.1 母丁香挥发油的提取: 将母丁香 (采自广西, 经山东省中医药研究所鉴定) 粉碎后, 用挥发油提取器按常规水蒸气蒸馏法提取挥发油, 经无水硫酸钠干燥后得挥发油, 收率为 16%, 挥发油为金黄色透明油状物, 具有特殊浓郁香味。

1.2 GC 条件: 日本岛津公司所产 GC-9A 型气相色谱仪, 色谱柱为 SE-54 (25 m × 0.25 mm, 0.25 μm) 弹性石英毛细管柱, 载气为氮气, 柱前压为 68.9 kPa, 气化室及检测器温度均为 270℃, 色谱柱程序升温条件: 初始温度 80℃, 保持 8 min 后, 以每分钟 5℃ 的速率升温至 240℃ 并保持 10 min; 分流进样, 分流比为 50:1。

1.3 GC-MS 联用条件: 美国产 HP-GC-5890-5970BMSD 型色谱-质谱联用仪。气相色谱条件同 1.2。载气为氦气, 离子源温度 270℃, 电子能量为 70 eV, 扫描质量范围为 30~400 AMU, 发射电流 0.2 mA, 分辨率 1 000。所用试剂均为市售分析纯。

2 结果与讨论

在上述实验条件下, 分别采用 DB-1 OV-17 SE-54 柱对母丁香挥发油进行分离条件的选择, 经对照发现 SE-54 柱分离效率较高。在此基础上又对色谱条件进行了进一步研究, 从而确定了上述分析条件, 并采用毛细管色谱从母丁香挥发油中分离出 23 个峰, 以面积归一化法测得挥发油各组分相对含量。按实验中的 GC-MS 条件对母丁香挥发油进行分析, 得其总离子流图。

对总离子流图中的各峰经质谱扫描后得质谱图, 经过质谱计算机数据系统检索、人工谱图解析, 并查对有关质谱资料^[2~5], 从基峰、相对丰度等几个方面进行直观比较, 同时还对一些主要成分采用标

表 1 母丁香挥发油化学成分分析结果

序号	化合物名称	相对含量 (%)
1	α-醛基呋喃	0.03
2	未检出	0.01
3	α-壬酮	0.04
4	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇	0.04
5	樟脑	0.04
6	安息香酸乙酯	0.02
7	安息香酸-2-羟基-甲酯	0.03
8	丁子香酚	80.48
9	1,2-二甲氧基-4-(2-丙烯基)苯	0.03
10	石竹烯	2.13
11	2,4-二羟基-对-异丙基苯甲烷	0.07
12	α-石竹烯	0.03
13	α-杜松醇	0.04
14	δ-杜松烯	0.17
15	未检出	0.14
16	丁子香基乙酸酯	2.87
17	表-α-红没药醇	0.18
18	未检出	0.13
19	未检出	1.05
20	贝叶烯	1.02
21	1-(3,4,5-三甲氧基苯)-桥亚乙基酮	10.62
22	1,6-二氢-1-甲基-6-氧代-N-三甲基甲硅烷基-3-吡啶卡波克斯酰胺	0.11
23	未检出	0.32

* 收稿日期: 2000-04-26

作者简介: 姚发业, 男, 1950 年 2 月出生于山东省济南市, 大学本科, 山东教育学院化学系副教授从事中草药化学成分分析, 环境分析科研工作。Tel (0531) 6401365

准物质对照,分别对各色谱峰加以确认,综合各项分析鉴定,从而确定出母丁香挥发油中的化学成分,结果列于表 1 中。由表 1 可知,已鉴定的化合物占总馏出组分的 78% 以上,已鉴定的成分占色谱总馏出峰面积的 97% 以上。其中主要组分丁子香酚(相对含量 80.48%)与文献所述药用花蕾的鉴定结果相同^[6]。在已鉴定的组分中,有一些是文献中未曾报道过的,如石竹烯, γ -杜松烯,丁子香基乙酸酯, 1-(3,4,5-三甲氧基苯)-桥亚乙基酮,表- α -红没药醇, α -杜松醇,樟脑,安息香酸乙酯等组分。这些不同之处可能是丁香果实与丁香花蕾挥发油组分的区别,也可能是由于产地、气候的不同所引起的。从母丁香挥发油的定量结果来看,含量最高的组分是丁子香酚,相对含量为 80.48%。其次是 1-(3,4,5-三甲氧基苯)-桥亚乙基酮,相对含量为 10.62%。酯类组分 3 种:安息香酸乙酯、安息香酸-2-羟基甲酯、丁子香基乙酸酯,占相对含量的 2.92%;倍半萜烯类组分 4 种:石竹烯、 α -石竹烯、 δ -杜松烯、贝叶烯,占相对含量的

3.35%;萜醇类组分 3 种:表- α -红没药醇、 α -杜松醇、3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇,占相对含量的 0.26%;还有萜酮类组分樟脑等,这些挥发性成分的综合作用产生了母丁香的特有香味。在已鉴定的化合物中,含量在 2.87%~0.10% 的组分有:丁子香基乙酸酯、表- α -红没药醇等 6 种化合物。此外,在母丁香挥发油中还含有少量的醇、酮、苯系物类化合物。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国卫生部药政管理局,中国药品生物制品检定所. 中药材手册 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1989.
- [2] 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [3] Masada Y. Analysis of essential oils by gas chromatography and mass spectrometry [M]. New York: John Wiley and Sons Inc. 1976.
- [4] Heller S R, Milne G W A. EPA/NIH mass spectral data Base [M]. Washington, US Government Printing office, 1980.
- [5] 中国质谱学会有机专业委员会. 香料质谱图集 [M]. 北京: 科学出版社, 1992.
- [6] 林启寿. 中草药成分化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1997.

广藿香精油化学成分分析与抗菌活性研究 (I)

苏镜娱, 张广文, 李核, 曾陇梅, 杨得坡, 王发松*

(中山大学化学与化工学院, 广东 广州 510275)

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2001)03-0204-02

广藿香 *Posgastemon cablin* (Blanco) Benth. 属唇形科刺蕊草属植物,原产菲律宾等。我国广东湛江、肇庆、广州市郊及广西、四川都有栽培。其味辛、性微温,以全草入药,具有芳香化浊、开胃止呕、发表解暑之功效。常用于湿浊中阻、脘痞呕吐、暑湿倦怠、胸闷不舒、寒湿闭暑、腹痛吐泻、鼻渊头痛^[1]。前人^[2]对广东徐闻县广藿香挥发油作了报道,为进一步开发利用该植物资源,我们对广西梧州产广藿香全草中的精油成分及其抗菌活性进行了研究,现将结果报道如下。

1 样品及精油的提取

广藿香采自广西梧州,取其干燥全草 200 g,按中国药典 1995 年版(附录 XD)提取精油,用无水硫

酸钠干燥后,得淡黄色油状物。得率为 0.65%。

2 仪器及分析条件

所用仪器为 Finnigan incos 50 色-质联用仪,色谱柱为 DB-5 30 m $\times$ 0.25 mm 石英毛细管柱。载气: He。柱初温 50 $^{\circ}$ C,保留 2 min,以 5 $^{\circ}$ C/min 的速度程序升温至 220 $^{\circ}$ C,保留 14 min。离子源: EI 70 eV。谱库检索与保留时间相结合鉴定各组分峰,并对色谱峰用面积归一法定量,得出各组分的百分含量,结果见表 1。

3 体外抗菌作用

3.1 实验菌种: 新型隐球菌、申克氏孢子丝菌、羊毛状小孢子菌和石膏样小孢子菌为中山医科大学从患者身上分离的野生菌株,其余 7 种真菌为中山大学

* 收稿日期: 2000-03-13

基金项目: 国家自然科学基金资助课题 No. 29872060

作者简介: 苏镜娱 (1930-11-),女,广东高要人,教授、博导,1953 年中山大学化学系本科毕业,研究方向: 天然有机化学。

邮编: 510275 Email: cexzhm@zus.edu.cn Fax: 84037564 Tel: 84036447

* 生命科学学院