

山茱萸挥发油化学成分的 GC-MS研究

李建军,杨 冉,陈晓岚,屈凌波*
(郑州大学 化学系,河南 郑州 450052)

山茱萸肉为山茱萸科植物 *Cornus officinalis* Sieb et Zucc 除去种子的成熟果实,具有补益肝肾、涩精固脱等功效。作为一种常用中药,对其化学成分及药理作用进行了大量的研究^[1-4],但尚未见对其挥发油化学成分的报道。为了更好的了解茱萸肉的性质,本文采用河南西峡产的山茱萸肉,以水蒸气蒸馏法提取挥发油(收油率为 1.6%),经无水乙醚萃取,常压蒸馏除去溶剂后,采用气相色谱-质谱法技术进行分析,共分离出 48 个峰,以归一化法计算了各个峰的相对含量,并从中鉴定了 28 种成分,占挥发油总组分的 70%。

1 实验部分

1.1 山茱萸挥发油的提取:将山茱萸(采自河南西峡,经河南省中医药研究所鉴定)粉碎后按常规水蒸气蒸馏法提取挥发油,馏出液约 600 mL,经无水乙醚萃取(150 mL×3),常压蒸馏挥去乙醚后得挥发油,收率为 1.6%,挥发油为深绿色透明油状物,具有特殊浓郁香味。

1.2 GC-MS 联用条件:GC-17A-MSQP5000 型色谱-质谱联用仪。色谱柱为 SE-54(30 m×0.25 mm,0.25 μm)弹性石英毛细管柱,载气为 He。进样口温度:280℃,程序升温:初始温度 80℃,保持 1 min 后,以每分钟 8℃的速率升温至 120℃后,以每分钟 15℃升温至 250℃,保持 5 min。柱流速:1 mL/min,分流比为 30:1。电离方式:EI,离子源温度:250℃,电子能量:70 eV,扫描质量范围:3~400 amu,发射电流:0.2 mA,检测电压:1.4 kV。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 柱对山茱萸挥发油进行了分离条件的选择,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,从而确定了上分析条件,并采用毛细管色谱从山茱萸挥发油中分离出 40 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 条件对山茱萸挥发油进行

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^[5-7],从基峰、相对丰度等几个方面进行直观比较,分别对各色谱峰加以确认,综合各项分析鉴定,从而确定出山茱萸挥发油中的化学成分,结果列于表 1。

表 1 山茱萸挥发油化学成分

Table 1 Chemical constituents in volatile oil of *C. officinalis*

序号	化合物名称	相对含量 %
1	未解出	12.03
2	2-甲基丙酸	5.33
3	2-糠醛	0.47
4	苯甲醛	3.67
5	顺式-氧化里哪醇	0.34
6	3,7-二甲基-1,6-3-醇	0.30
7	反式-氧化里哪醇	0.41
8	1,2,4,5-四甲基-苯	0.25
9	4-乙基-1,2-二甲基-苯	0.47
10	C1,3,8-对蒙三萜	0.81
11	2-丁烯基-苯	0.33
12	2-4-二甲基-苯	0.30
13	萘	2.64
14	2,4,6-三甲基-苏合香烯	0.27
15	3,5-二甲基异丙基-苯	0.66
16	甲基-萘	7.08
17	异丁基酚	2.57
18	2-乙基萘	0.16
19	2,6-二甲基萘	2.66
20	二甲萘	7.54
21	1,4,5-三甲基萘	2.25
22	1,1'-联苯基-2-胺	2.22
23	1,2,3-三甲基-4-丙烯基-萘	0.36
24	十六碳酸乙酯	0.93
25	十六碳酸	3.45
26	邻苯二甲酸二异丁酯	4.12
27	二氯代-二苯酮	0.93
28	(4'-氯)苯-苯-甲醇	2.00
29	邻苯二甲酸二丁酯	6.54

由表 1 可知,已鉴定的化合物占总馏出组份的,已鉴定的成分占色谱总流出峰面积的 70% 以上。其中芳香类化合物居多,占总流出峰面积的 28%,与文献所报道的山茱萸肉的化学成分非常不同;其次为酯类,占相对含量的 11.59%;酸类分为两种:二甲

* 收稿日期: 2002-08-15

作者简介:李建军(1962-),男,河南鹤壁人,郑州大学化学系副教授,硕士,主要从事药物分析教学和科研工作。

* 通讯作者

Tel (0371) 7763707

基-丙酸和十六碳酸,相对含量分别为 5.33%, 3.45%;醛有 2-糠醛和苯甲醛,占总流出峰面积的 4.14%。还有醇和酮等,这些成分的综合作用产生了山萸肉挥发油的特有香味。但在现有的图谱库条件下,本实验中一些化合物还未能解析出,需进一步的探讨。

References

[1] Fan Y, Wang T S. Summary of studies of the chemical components of Dog Wood Fruit [J]. *J Nanjing Univ Tradit Chin Med* (南京中医药大学学报), 1998, (1): 61-62.
[2] Zhao S P, Fu G X. Study progress of chemical components

and pharmacological activity of *Comus officinalis* Sie [J]. *Chin Tradit and Herb Drugs* (中草药), 1998, (3): 187-188.
[3] Chu J. Research on chemical components and pharmacological activity of *Comus officinalis* sie [J]. *Chin J Nat Med* (中国自然医学杂志), 1999, (1): 46-48.
[4] Chinese Mass Spectrum Academy-organic speciality committee. *The Spie MS-photo-collection* (香精的质谱图集) [M]. Beijing Science Publish Committee, 1992.
[5] Masada Y. *Analysis of Essential Oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry* [M]. New York John Wiley and Sonsinc, 1976.
[6] Heller S R, Milne G W A. *EPA N I H Mass Spectral Data Base* [M]. Washington US Government Printing Office, 1980.

疏毛吴茱萸果实挥发油成分的气-质联用分析

滕杰¹,杨秀伟^{1,2*},陶海燕^{1,2},刘海新^{2*}

(1. 北京大学药学院 天然药物及仿生药物国家重点实验室,北京 100083; 2. 北京大学医药卫生分析中心,北京 100083)

芸香科植物疏毛吴茱萸 *Evodia rutaecarpa* (Juss.) Benth. var. *bodinieri* (Dode) Huang 的干燥近成熟果实是中药吴茱萸的主要基源生药之一^[1],具有散寒止痛、降逆止呕、助阴止泻之功能,用于厥阳头痛、寒疝腹痛、寒湿脚气、经行腹痛、脘腹胀痛、呕吐吞酸、五更泄泻;外治口疮、高血压等。吴茱萸富含挥发油,有关吴茱萸挥发油成分的研究已有报道^[2],但疏毛吴茱萸果实挥发油成分迄今未见报道。在吴茱萸化学成分的系统性研究里,我们曾首先对疏毛吴茱萸果实和其复方的生物碱成分进行了研究^[3,4]。本文报道疏毛吴茱萸果实挥发油成分的气相色谱-质谱(GC-MS)联用分析的结果,为进一步合理开发利用疏毛吴茱萸提供科学依据。

1 实验部分

1.1 材料:疏毛吴茱萸 2000年 11月采自广西百色,经北京大学药学院杨秀伟教授鉴定为 *E. rutaecarpa* (Juss.) Benth. var. *bodinieri* (Dode) Huang 的干燥未成熟果实。

1.2 仪器与条件:美国 Finnigan 公司 TRACE MS 气相色谱-质谱联用仪。色谱柱为 DB-5 石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);程序升温 40℃~280℃(3℃/min);载气为高纯氮气,流量为 1.0 μL/min;进样量为 0.2 μL;分流比为 40:1 EI

离子源,70 eV;离子源温度为 200℃;加速电压为 200 eV;扫描质量范围为 40~500 amu

通过 Xcalibur 工作站 NIST 标准质谱图库进行检索,并结合有关文献人工图谱^[5]进行解析,确认各化合物。通过 Xcalibur 工作站数据处理系统,按峰面积归一化法计算各化合物在挥发油中的百分含量。

1.3 挥发油的提取:将疏毛吴茱萸干燥未成熟果实样品粉碎,按《中华人民共和国药典》2000年版附录 XD 提取挥发油,用无水硫酸钠干燥后得淡黄色油状物,出油率为 0.2%。

2 结果与讨论

在气相色谱图保留时间 0.00~79.97 min 共检测出 193 个峰,认定了其中的 41 个峰,其名称和相对百分含量列于表 1。所鉴定出的 41 种化合物的含量占挥发油总量的 71.68%,主要为单萜烯类、单萜醇类、倍半萜烯类和酯类等化合物。其主要成分为:β-榄香烯(10.2%)、石竹烯氧化物(8.08%)、α-杜松油醇(7.14%)、地匙菌烯醇(4.63%)和芳樟醇(3.59%)等。

疏毛吴茱萸作为中药吴茱萸入药应用较广,因其所含成分种类的多样性,其药理作用也表现为多样性,如止呕、止泻、降血压、抗脑缺血、抗血栓、增强机体免疫力等^[6]。吴茱萸挥发油($<10^{-5}$ g/mL)能

* 收稿日期: 2002-10-28

基金项目:“九五”国家科技攻关资助项目(96-901-01-39)

作者简介:滕杰(1972-),女,黑龙江人,现为北京大学药学院天然药物及仿生药物国家重点实验室博士研究生,研究方向为生物活性天然物质与生物转化。

* 通讯作者 Tel (010) 62091569 Fax: (010) 62070317 E-mail: xwyang@mail.bjmu.edu.cn