

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 Sons, 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

抑制乙酰胆碱 ($\times 10^{-6}$ g /mL)引起的离体家兔肠收缩;降低 5 羟色胺 ($\times 10^{-5}$ g /mL)和组胺 ($\times 10^{-5}$ g /mL)引起的离体家兔肠收缩;拮抗二氢麦角胺的 α -肾上腺素能受体阻断作用^[7]。从疏毛吴茱萸果实挥发油成分来看,萜类化合物较多,已有文献^[8]

报道石竹烯、芳樟醇、 β -榄香烯、香叶醇、 α -松油醇等具有镇静、平喘、抗菌、抗肿瘤、抗病毒、驱虫等作用。近年来, β -榄香烯抗癌作用引起了极大的重视^[9],并已试用于临床。因此,吴茱萸挥发油对吴茱萸的药理作用可能会产生一定的影响,有一定的开发前景。

表 1 疏毛吴茱萸果实挥发油的化学成分

Table 1 Chemical constituents of volatile oil from fruits of <i>E. rutaecarpa</i> var. <i>bodinieri</i>					
峰号	化 合 物	含量 /%	峰号	化 合 物	含量 /%
1	α 葑烯	2.34	22	1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 8a-八氢-4a, 8-二甲基-2-(1-甲基	
2	D-柠檬烯	1.74		乙烯基)萜, [2R-(2 α , 4a α , 8 β)]	2.96
3	3, 7-二甲基-1, 3, 6-辛三烯	0.18	23	杜松油烯 (1 α , 4a α , 8a α)	0.39
4	3, 7-二甲基-1, 3, 7-辛三烯	0.59	24	1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 8a-八氢-7-甲基-4-甲烯	
5	芳樟醇	3.59		基-1-(1-甲基乙烯基)萜, (1 α , 2a α , 8a β)	0.73
6	反式-1-甲基-4-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-醇	0.48	25	α -人参烯	0.80
7	4-(1-甲基乙基)-环己醇	0.81	26	3, 7, 11-三甲基-1, 6, 10-十二碳三烯-3-醇	0.99
8	4-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-酮	1.1	27	地匙菌烯醇	4.65
9	α -松油醇	0.55	28	石竹烯氧化物	8.08
10	反式胡椒醇	0.23	29	蓝桉醇	1.62
11	2-甲基-3-苯基-丙醛	0.19	30	α -杜松油醇	7.14
12	胡椒酮	0.20	31	Cis-Z α -红没药烯环氧化物	2.01
13	香叶醇	0.69	32	2-十五烷酮	0.86
14	E-3-(10)-萆烯-2-醇	1.14	33	6-异丙烯基-4, 8a-二甲基-1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 8a-八氢-萜-2-醇	1.28
15	4-(1-甲基乙基)-苯甲醛	0.36	34	异香木兰烯环氧化物	1.43
16	β -榄香烯	10.2	35	香木兰烯-氧化物-(2)	1.37
17	1, 2-二甲氧基-4-(2-丙烯基)-苯	0.95	36	(Z, Z, Z)-9, 12, 15-十八碳三烯-1-醇	0.61
18	石竹烯	1.77	37	土青木香烯环氧化物	0.40
19	α -石竹烯	0.64	38	7-异丙烯基-1, 4a-二甲基-4, 4a, 5, 6, 7, 8-六氢-3H-萜-2-酮	0.38
20	1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 8a-八氢-7-甲基-4-甲烯		39	2, 6, 11, 15-四甲基-十六碳-2, 6, 8, 14-戊烯	3.38
	基-1-(1-甲基乙基)-萜, (1 α , 4a α , 8a α)	1.41	40	4, 4a, 5, 6, 7, 8-六氢-2-(3H)-萜酮	0.48
21	桉叶-4-(14), 11-二烯	2.53	41	胡薄荷酮	0.43

References

[1] Ch P (中国药典) [M]. 2000 ed. Vol I .

[2] Wang R, Ni J M, Ma X. Studies on the chemical constituents of essential oil of *Evodia rutaecarpa* [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 1993, 28(1): 16.

[3] Zhang H, Yang X W, Cui Y X. Complete assignment of ¹H NMR and ¹³C NMR chemical shifts of evodiamine, rutaecarpine and dehydroevodiamine [J]. *Chin J Magn Resonance* (波谱学杂志), 1999, 16(6): 563-568.

[4] Yang X W, Xiao S Y, Yang Z, et al. Studies on chemical constituents of the refined Wuzhuyu Capsule [J]. *J Peking Univ - Health Sci* (北京大学学报·医学版), 2001, 33(3): 280-282.

[5] Cong P Z, Su K M. *Handbook of Analytical Chemistry* (分析化学手册) [M]. Vol 9. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.

[6] Liu Y X, Luo S R. Progress in the research of alkaloids in *Evodia rutaecarpa* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2000, 12(1): 87-93.

[7] Rho Y G, Jung J C, Ko K C, et al. Pharmacologic-action of essential substance obtained from fruits of *Evodia rutaecarpa* [J]. *Taehan Yakrihak Chapchi*, 1980, 16(1): 57-63.

[8] Information Center of Chinese Herbal Medicine, State Pharmaceutical Administration of China. *Handbook of Active Constituents in Phytomedicine* (植物药有效成分手册) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1986.

[9] Li D J, Shao J L, Zhang Z L, et al. Pharmacological studies on element and the clinical application [J]. *Lishizhen Med Mater Med Res* (时珍国医国药), 2001, 12(12): 1123-1124.

招 聘 启 事

本公司欲招聘 1~ 2 名在天然植物有效成分提取、分离纯化技术专业上有扎实的理论基础和丰富的生产实践经验的专业人才, 一经录用, 年底薪拾万元整, 食宿、差旅由我公司承担, 具体事宜面谈。

联系人: 刘先生 冯小姐

联系电话: Tel (0510) 6992298 Fax (0510) 6992618 手机: 13815149199

江阴康正生物制品有限公司