

254℃(分解)。色反应与化合物Ⅲ相同。Wessly-Moser 异物化反应后纸层析检查(方法同化合物Ⅲ)除有原斑点(R_f 值 0.56)外,未见新增斑点。UV 数据见表 1。IR(KBr) cm^{-1} : 3340, 1644(C=O), 1620, 1575, 1215, 1040, 844。EI-MS(全甲醚化衍生物)m/z: 749, 734, 717, 655, 573, 559, 545, 531, 422。

^1H NMR(DMSO- d_6) δ : 4.76(1H, d, $J=9.6\text{Hz}$, $\text{C}_1\text{-H}$), 4.81(2H, d, $J=10\text{Hz}$, $\text{C}_1\text{-H}$), 6.75(1H, s, $\text{C}_3\text{-H}$), 6.96(2H, d, $J=8.8\text{Hz}$, $\text{C}_{3',5'}\text{-H}$), 7.98(2H, d, $J=8.4\text{Hz}$, $\text{C}_{2',6'}\text{-H}$), 13.66(1H, s, $\text{C}_5\text{-OH}$), ^{13}C NMR 数据见表 2。

致谢:中国科学院华南植物研究所丘华兴研究员鉴定原植物;昆明植物研究所测定

IR 及 NMR;四川大学分析测试中心测定 EI-MS。

参考文献

- 1 吴家荣. 贵阳中医学院学报, 增刊(药学专集), 1985:5
- 2 中国科学院昆明植物研究所. 云南植物志. 第三卷. 北京: 科学出版社, 1983. 350
- 3 曾广方, 等. 药学报, 1957, 5(4): 317
- 4 Margaret K, et al. Phytochemistry, 1966, 5: 439
- 5 Harborne J B, et al. The flavonoids advances in research. London: Chapman and Hall, 1982. 484, 52, 48, 485, 54
- 6 董志立, 等. 中草药通讯, 1979, 10(7): 7
- 7 Ines R, et al. Phytochemistry, 1977, 16: 1115
- 8 Standard IR Grating Spectra, 1~2: 546
- 9 庄林根. 中草药, 1983, 14(7): 7

(1995-08-14 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of Qiaohuajisheng (*Macrosolen cochinchinensis*)

Wang Qiang, Li Liangqiong, Li Meirong

From *Macrosolen cochinchinensis* (Lour.) Van Tiegh six compounds were isolated. On the basis of physicochemical properties and spectroscopic analysis, they were identified as quercetin (I), gallic acid (II), orientin (III), rutin (IV), quercetin-3-O-apiosyl (1→2)-[rhamnosyl (1→6)]-glucoside (V), vicenin-I (VI), respectively. Compounds I ~ VI were found in the plant for the first time.

蔓荆子不同炮制品挥发油 GC-MS 分析

山东省中医药研究所(济南 250014) 郭长强* 苏德民** 程立方 沈烈行**

摘要 采用 GC-MS 计算机联用仪, 对蔓荆子不同炮制品的挥发油进行了分析研究。结果表明, 炮制后挥发油含量减少, 质量发生变化。共分离鉴定出 26 个化合物, 生品和微炒品均检出 26 个。炒焦品检出 20 个, 炒炭品检出 16 个。

关键词 蔓荆子 炮制品 挥发油 GC-MS 分析

蔓荆子为马鞭草科植物蔓荆 *Vitex trifolia* L. 或单叶蔓荆 *V. trifolia* L. var. *simplicifolia* Cham. 干燥成熟果实。单叶蔓荆系

山东主产药材之一, 具有疏散风热、清利头目之功, 为辛凉解表常用药。蔓荆子含挥发油, 主要成分为 camphene 和 pinene^[1], 其挥发油

* Address: Guo Changxiang, Shandong Provincial Institute Chinese Medicine and Materia Medica, Jinan

** 山东省立医院

祛痰镇咳作用显著^[2],叶的蒸馏液对外周及内脏微循环有较好的改善治疗作用^[3]。蔓荆子在临床用药上,因地区不同,其炮制程度亦有差别。《山东中药炮制规范》曾将蔓荆子炒制品,定为挥发油含量不得少于 0.09%,来作为质控标准^[4]。蔓荆子不同炮制品中挥发油如何变化?对此本文采用 GC-MS 联用方法,对蔓荆子生品及不同炒制品,微炒品、炒焦品、炒炭品的挥发油进行分析比较,为探讨蔓荆子的最佳炮制工艺,提高用药质量,进行挥发油的深入研究提供依据。

1 材料与仪器

蔓荆子系购自烟台药材公司,经本所生药研究室鉴定为单叶蔓荆 *V. trifolia* L. var. *simplicifolia* Cham. 的干燥成熟果实。各炒制品系按《中国药典》1990 年版炮制方法及要求,分别将蔓荆子炮制成微炒品、炒焦品、炒炭品、干燥保存备用。

仪器为 TSQ-70B 气相色谱-质谱联用仪(US)。色谱条件:SE-54 石英毛细管色谱柱,柱长 30m,内径 0.32mm;程序升温 30~50℃ (2℃/min), 50~220℃ (4℃/min);载气氮气,汽化室温度 250℃,柱前压 78.4kPa。

质谱条件:分辨率 500,加速电压 4kV,电离方式 EI,电子能量 70eV,离子源温度 200℃,扫描速度 1s/dec。

依据 GC-MS-计算机联用仪系统,分析所得质谱图,经 NBS 与质谱谱图集数据库检索,核对有关文献,用归一化法计算相对含量。

2 方法与结果

挥发油的提取:精称蔓荆子 200g(炒制品适当增加样品提取量)入 2000ml 圆底烧瓶中,加水浸泡 2h,连接挥发油测定器,以电热套加热提取。

吸蔓荆子挥发油,以无水 Na₂SO₄ 脱水,(应用时以 Et₂O 5 倍量稀释)密封保存备用。挥发油的收得率及外观颜色见表 1。

蔓荆子炒制程度愈重,挥发油含量愈少,其颜色愈深。挥发油的 GC-MS 分析结果见

表 1 蔓荆子各样品挥发油测定结果

样品名称	色泽	含量%(ml/g)
生品	浅黄色	0.20
微炒品	淡黄色	0.15
炒焦品	淡棕黄色	0.05
炒炭品	棕黄色	0.02

表 2。

由质谱图可见,蔓荆子生品与其微炒品挥发油分离所得化学成分基本一致,仅有部分峰面积产生变化,含量有所差别。随炒制程度加重,在峰面积及峰检出数量上均发生变化,并有在生品中未检出的峰出现,如 a、b、c、d、e5 个峰均为生品中未能检出的峰。而在生品中曾有的 1、2、3、5、9、19 号峰(化合物),则在炒焦品中不能检出,可见挥发油至炒焦品就发生了显著变化。至炒炭品,可见比炒焦品,又有峰的数量增减,挥发油进一步发生变化。炒炭品挥发油与生品比较,仅检出 16 个峰。在生品中未检出的峰(a),在炒炭品中又比焦品中,成数倍增长,可见变化甚大。

由表 2 可见,蔓荆子挥发油共分离出 28 个化合物,其中鉴定出 26 个。生品与微炒品检出的成分数量最多,均为 26 个。炒焦品检出 20 个、炒炭品仅检出 16 个。随炒制程度加重,各炮制品的挥发油成分增减,呈不同变化,炒焦和炒炭品又有生品中未检出的挥发油成分的产生,挥发油质量发生显著变化。

3 小结与讨论

经 GC-MS 对蔓荆子不同炒制品挥发油测定分析,可见蔓荆子挥发油随样品炒制程度加重,挥发油不仅含量下降,而且质量亦产生变化。各炒制品挥发油与生品挥发油含量相比,微炒品挥发油减少 25%,炒焦品减少 75%,炒炭品减少 90%,挥发油中各成分,也随蔓荆子炒制程度加重而变化加剧。

本实验仅以 GC-MS 进行分析测定,而求得挥发油各成分及其含量变化。

本实验以挥发油为指标,进行分析研究,将为蔓荆子的合理炮制与质控指标的建立及蔓荆子的深入研究提供客观依据。

表2 蔓荆子及其炮制品挥发油分析测定结果

峰号	化合物名称	相对含量(%)				保留时间 (min)
		生品	微炒品	炒焦品	炒炭品	
1	α-蒎烯	7.25	7.20	—	—	7.30
2	α-埃烯	6.02	6.00	—	—	8.53
3	β-月桂烯	0.73	0.80	—	—	9.21
4	4-甲基-1-(1-甲基乙基)双环[3,1,0]己烷	7.59	6.69	1.23	1.28	10.73
5	3-亚甲基-6-(1-甲基乙基)环己烯	0.83	0.91	—	—	11.91
6	6,6-二甲基-2-亚甲基双环[3,1,1]庚烯醇-3	0.98	1.09	0.27	—	16.37
7	4-(甲基)-1-(1-甲基乙基)-3-环己烯-醇-1	2.00	1.19	0.19	—	17.01
8	1,1,4-3-环己烯-甲醇-1	2.17	2.18	1.05	0.21	17.61
9	3,7-二甲基-1,6-辛二烯醇-3	0.92	0.91	—	—	21.91
10	α-松油醇	5.00	4.86	0.22	0.19	24.99
11	α-衣兰烯	0.83	1.37	1.30	1.00	30.00
12	4-甲基-1-亚甲基-7-(1-甲基乙基)+氢化萘	0.64	1.29	0.27	0.31	31.31
13	β-倍半水芹烯	0.83	0.97	0.30	0.35	31.91
	—	—	—	a	a	
	—	—	—	b	b	
14	1-(2,3,6-三甲基苯基)-3-丁烯酮-2	1.57	2.21	0.21	0.28	34.61
15	玷玳烯	1.18	2.01	0.31	0.30	37.35
16	α-草澄茄油烯	0.90	1.49	0.35	0.38	37.93
17	3,8,8-三甲基-6-亚甲基-1H-3α,7-亚甲基-八氢化萘醇-5	0.90	1.49	0.35	0.38	41.61
18	6-甲基-8-(2,6,6-三甲基)-1-环己烯基-5-辛烯酮-2	2.67	3.11	1.58	—	44.55
19	N,N'-二甲基-N'-(4-甲氧苯基)-甲咪唑酰胺	2.74	3.32	—	—	50.05
20	1,2,3,4,4a,9,10,10a-八氢-1,1,4a-三甲基-7-(1-异丙基)菲	2.16	3.21	1.22	—	51.93
21	1,1,4-三甲基-6-亚甲基-5-(3-甲基-2,4-戊二烯基)-萘	2.80	2.91	3.28	0.21	52.56
22	3,4a,7,7,10a-五甲基-3-乙烯基十二氢化[2,1,-b]苯并吡喃	10.37	10.38	7.54	4.19	53.50
23	6,13-二烯-13-异丙基罗汉松烷	8.34	8.36	8.30	5.00	53.58
24	1,1,4-三甲基-7-(1-甲基乙基)-1,2,3,4a,9,10,10a-八氢化菲	10.97	10.98	6.96	5.95	55.08
25	13β-甲基-13-乙烯基罗汉松-7 烯-3β 醇	10.50	10.51	10.55	10.65	56.44
26	2-乙基-4,5-二甲基苯酚	2.15	9.35	5.32	1.56	57.35
		3.33	10.31	9.85	3.85	58.36
27	—	—	—	d	d	
28	—	—	—	e	e	
		1.85	5.31	5.65	1.72	64.90

注：“—”示未检出，“a,b,c,d,e”示增加的峰

致谢：工业部 53 所检测中心李智立工程师检测并协助分析。

参 考 文 献

- 1 第二军医大学药学院生药学教研室. 中国药植图鉴. 上海:上海教育出版社,1960. 316

- 2 樊菊芬,等. 中草药,1981,12(9):11
- 3 彭华民,等. 安徽医学院学报,1985,20(2):37
- 4 山东省卫生厅编. 山东省中药炮制规范. 1991. 153
(1995-03-13 收稿)

GC-MS Analysis of Volatile Oil Components in Different Processed Products of Simpleleaf Shrub Chastetree(*Vitex trifolia* var. *simplicifolia*)

Guo Changqiang,Su Demin,Cheng Lifang,et al

Components of volatile oil in differently processed products of *Vitex trifolia* var. *simplicifolia* Cham. were analysed with GC-MS-computer method. Results showed that content of volatile oil was decreased and its quality changed after processing. A total of 26 components were identified. There were 26 in raw sample,26 in slightly roasted sample,20 in burnt sample and 16 in charred sample.