

μL, 用 2.0 mL 乙酸乙酯稀释后, 作为分析用溶液。

2.4 实验结果: 从四川龙胆全草中分得 9 个挥发油成分, 12 个游离脂肪酸成分, 通过 GC-MS 分析, 同时与文献比较^[5]确定了它们的结构。结果见表 1、2。

3 讨论

龙胆科植物的化学成分已有大量关于生物碱、黄酮类、酚类、植物甾醇以及环烯醚萜苷的研究报道, 四川龙胆作为中国的特产植物, 广泛用于咽喉炎、肠炎、肝炎、痢疾等疾病的治疗, 除我们在前文^[4]中报道了从中分离的具有抗炎、抗癌细胞毒性等药理作用的一萜成分 uvaol, oleanolic acid, ursolic acid 以外, 尚无其他成分研究报道, 本文首次报道从

表 1 四川龙胆挥发油的化学成分

峰号	检出成分
1	苯甲酸甲酯
2	1-十二碳烯
3	螺[4.4]-壬酮
4	1-十五碳烯
5	1-十六碳烯(主)
6	1-十八碳烯
7	9-二十碳烯
8	二-(2-乙基己基)-己二酸酯
9	3-硝基-1,2-间苯二甲酸

表 2 四川龙胆脂肪酸成分

峰号	检出成分
1	1-十二碳烯酸
2	β-香松烷-8-醇
3	1,2-二羟基-2-羰基-辛可宁甲酯
4	十六烷醇
5	肉豆蔻酸
6	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮(主)
7	十五烷酸
8	十六烷酸甲基酯
9	十六烷酸(主)
10	7-十八烷酸甲基酯
11	9-十八烷酸
12	二十三烷

该植物中分离的挥发油, 游离脂肪酸等化学成分。本研究对于扩大开发利用该属植物资源有重要意义。

参考文献:

[1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 1988.

[2] 陆昌洙. 亚细亚生药图鉴[M]. 汉城: 庆远图书出版社, 1997.

[3] 陆昌洙. 汉药的药理·成分·临床应用[M]. 韩国: 葵丑文化社, 1982.

[4] Nam J Y, 刘向前, 张承烨, 等. 四川龙胆的三萜成分[J]. 中草药, 2002, 33(10): 888-889.

[5] Fred W M. The Wiley/NMS Registry of Mass Spectral Data [M]. New York: Ithaca, 1998.

白术挥发油化学成分的 GC-MS 研究

邱 琴, 崔兆杰, 刘廷礼, 张善东*

(山东大学环境科学与工程学院, 山东 济南 250100)

白术为菊科植物白术 *Atractylodes macrocephala* Koidz. 的干燥根茎。主要产于浙江嵊县、东阳、昌化、仙居, 安徽歙县、黄山、宁国。此外, 湖南平江、衡阳, 湖北, 江西, 四川等地亦产^[1]。白术健脾益气, 燥湿利水, 止汗, 安胎。用于脾虚食少, 腹胀泄泻, 痰饮眩悸, 水肿, 自汗, 胎动不安^[2]。对于白术挥发油化学成分的分析虽曾有文献报道^[3,4], 但由于白术挥发油成分较复杂, 且不同产地也导致了白术成分的明显差异。本实验所分析的安徽宁国产白术挥发油化学成分目前尚未见报道。本实验采用安徽宁国所产白术的干燥根茎, 以水蒸气蒸馏法提取挥发油, 经无水硫酸钠干燥后, 进行毛细管气相色谱分析, 共分离出 59 个峰, 用气相色谱-质谱法从中共鉴定了 48 个成分, 占挥发油总成分的 81% 以上。以归一化法计算

了各个峰的相对含量。

1 仪器与试剂

1.1 仪器: GC-9A 型气相色谱仪(日本岛津); C-R2A 型数据处理系统(日本岛津); HP-GC-5890-5970BM SD 型色谱-质谱联用仪(美国)。

1.2 试验材料: 白术(采自安徽宁国), 经山东大学生命科学院郑亦津教授鉴定。无水硫酸钠(分析纯, 天津市塘沽滨海化工厂)。

2 实验方法

2.1 白术挥发油的提取: 将白术粉碎后, 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。收油率为 1.3%。挥发油为黄褐色透明油状液体, 具有特殊浓郁嗅味。

2.2 气相色谱分析条件: 色谱柱: 石英毛细管柱

* 收稿日期: 2001-10-12
作者简介: 邱 琴(1953-), 女, 工程师, 主要研究方向: 现代分析仪器的教学及开发; 天然产物挥发性成分的研究。

SE-54(25 m×0.25 mm, 0.25 μm); 色谱柱程序升温条件: 初始温度 80 °C, 初始温度保持时间 12 min 后, 以 3 °C/min 的速度升温至 230 °C 并保持 24 min; 载气 N₂; 分流比 1:50; 柱前压为 49 kPa; 气化室检测器温度均为 270 °C。

2.3 气相色谱-质谱分析条件: 色谱柱: 石英毛细管柱 SE-54(25 m×0.25 mm, 0.25 μm); 色谱柱程序升温条件同气相色谱条件。载气 He, 分流比 1:50; 柱前压为 49 kPa; 进样口温度 270 °C; 离子源温度 280 °C; 电离电压 70 eV; 扫描质量范围 20~400 amu。

3 结果与讨论

在本试验中分别采用 SE-54, OV-17, DB-1 柱

对白术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, 从而确定了上述分析条件。

用毛细管气相色谱法从安徽宁国所产白术挥发油中分离出 59 个峰, 采用气相色谱处理系统, 以面积归一化法测得挥发油各组份相对含量。按上述 GC-MS 条件分析白术挥发油, 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, 经过质谱数据系统检索, 人工谱图解析, 并查对有关质谱资料^[5~8], 从基峰相对丰度等几个方面进行直观比较, 从而确定出白术挥发油中的化学成分, 结果列于表 1 中。

由表 1 可知, 宁国产白术挥发油共分离出 59 种

表 1 白术挥发油化学成分分析结果

序号	化合物名称	相对含量 (%)	序号	化合物名称	相对含量 (%)
1	氨基甲酸铵盐	0.17	31	未鉴定	8.70
2	乙酸乙酯	0.37	32	1, 7, 7-三甲基双环[2.2.1]庚-5-烯-2-醇	20.66
3	D-苌烯	0.15	33	未鉴定	0.74
4	2, 2-二甲基-3-亚甲基-双环[2.2.1]庚烷	1.74	34	1-去氢鞣酐酸盐	0.81
5	3, 6, 8-三甲基-吡啶并[3.4]嘧啶-4[3H]-酮	0.16	35	未鉴定	0.18
6	P-(乙基乙烯基)-苯甲醚	0.25	36	1, 2, 3, 4-四甲基-6-异丙烯基-1, 4-环己二烯	0.78
7	1-甲基-1-乙烯基-2, 4-双(1-甲基乙烯基)-环己烷	0.18	37	1, 1, 4, 4-四甲基-2, 5-二亚甲基环己烷	0.41
8	三环吡咯	0.18	38	6, 7-二甲基-1, 2, 3, 5, 8, 8a-六氢萘	3.59
9	环戊二烯并[1.3]环丙烷[1.2]环庚烯-3-[3ah]-酮	0.23	39	2, 3, 5, 5, 8, 8-六甲基-环辛-1, 3, 6-三烯	8.50
10	3-甲基-2-亚甲基-1, 5-二乙烯基-环己烷	0.59	40	未鉴定	0.60
11	1, 5, 5-三甲基-6-亚甲基-环己烯	2.60	41	2, 5, 5, 9-四甲基-氧杂双环[4.4.0]-4, 7-二烯	0.96
12	神圣亚麻三烯	0.47	42	6-甲基-1, 3-二异丙烯基-环己烯	2.89
13	3-(1-甲基乙烯基)环辛烯	0.48	43	未鉴定	0.13
14	4-(2, 6, 6-三甲基-1-环己烯)-3-丁烯-1-酮	3.99	44	未鉴定	0.17
15	6, 6-二甲基-3-亚甲基-双环[3.1.1]庚烷	3.69	45	吡啶	0.31
16	2-(乙酰基甲基)-[1]-3-萆烯	0.18	46	未鉴定	0.15
17	3-(1-甲基-2-丙烯基)-1, 5-环辛二烯	0.24	47	3, 5, 5-三甲基-4-(1, 3-丁二烯基)-2-环己烯酮	0.72
18	2, 3, 4, 5-四甲基-三环[3.2.1.2.7]辛-3-烯	0.30	48	未鉴定	0.21
19	2, 3, 4, 5, 7, 7-六甲基-1, 3, 5-环庚三烯	6.36	49	[s-[Z]]-3, 7, 11-三甲基-1, 6, 10-十二碳三烯-3-醇	0.43
20	1, 2, 3, 6, 7, 8, 8a, 8b-八氢-二甲基-二亚苯基	1.93	50	未鉴定	0.12
21	顺-8-异丙基二环[4.3.0]菲-3-烯	3.64	51	2-甲基-1-苯基-2-丙烯-1-醇	1.67
22	1-(1-甲基-2-丙烯基)-4-(2-甲基丙基)-苯	1.25	52	5-吡啶基-3-氨基-3, 5-氮杂环己二烯酮	3.97
23	石竹烯氧化物	1.20	53	4-甲基-3-氧代戊酸乙酯	0.83
24	1-(3, 5, 5-三甲基-2-环己烯-1-内盐)-2-丙酮	1.21	54	3-乙基-1-(1-甲基乙基)-1H-茚	0.28
25	未鉴定	0.11	55	α-1-戊炔基-苯甲醚	1.43
26	1, 5, 5, 8-四甲基-1, 2-双环[9.10]十二-3, 7-二烯	0.48	56	3, 5, 5-三甲基-4-(3-羟基-1-丁烯基)-2-环己烯-1-酮	0.35
27	[4R]-4-异丙基-反-双环[4.3.0]-2-菲-8-酮	0.89	57	9-(1-在亚乙基)-1, 5-环十一二烯	0.36
28	未鉴定	0.46	58	2-甲基-5-(1-甲基乙烯基)-环己醇	1.47
29	2, 7-二甲基-5-(1-甲基乙基)-1, 8-壬二烯	2.99	59	7, 7-二甲基-3, 4-二乙基-1, 3, 5-环庚三烯	0.42
30	3, 5, 9-三甲基-癸, 2, 4, 8-三烯-1-醇	1.67			

化合物, 鉴定了其中的 48 种。已鉴定的化合物组份占总馏出组份的 81.3%, 占色谱总馏出峰面积的 88% 以上。在已鉴定的化合物中, 宁国产白术挥发油中含量最高的组份是 1, 7, 7-三甲基双环[2.2.1]庚-5-烯-2-醇(20.66%), 其次为 2, 3, 5, 5, 8, 8-六甲基-环辛-1, 3, 6-三烯(8.50%)。相对含量在 20.66%~

1.2% 的已鉴定组分还有: 2, 3, 4, 5, 7, 7-六甲基-1, 3, 5-环庚三烯(6.36%); 4-(2, 6, 6-三甲基-1-环己烯)-3-丁烯-1-酮(3.99%); 5-吡啶基-3-氨基-3, 5-氮杂环己二烯酮(3.97%); 6, 6-二甲基-3-亚甲基-双环[3.1.1]庚烷(3.69%); 顺-8-异丙基二环[4.3.0]菲
(下转第 1001 页)

2.5 重现性试验: 对同一批样品测定 5 份, 4 个成分峰面积 *RSD* 分别为 1.31%, 1.09%, 0.70%, 1.26%。

2.6 加样回收率试验: 取已知含量样品溶液 5.0 mL, 加入对照品溶液 5.0 mL, 按样品测定方法分析, 4 个成分平均回收率分别为 99.03%, 98.92%, 99.37%, 99.28%, *RSD* 分别为 0.77%, 1.03%, 1.21%, 0.84%。

2.7 样品测定: 结果见表 2。可见, 各种缬草中均含有缬草三酯, 以欧缬草含量最低, 心叶缬草最高。除欧缬草外, 其余几种缬草中缬草烯酸类化合物含量甚微或没有。因此, 缬草烯酸类化合物可以作为特性成分来区别上述几种缬草, 而缬草三酯不能。

表 2 不同缬草中缬草三酯和缬草烯酸类化合物的含量(%)

来 源	缬草三酯	缬草烯酸	缬草烯醛	羟基缬草烯酸	乙酰基缬草烯酸
欧缬草	1.1	0.080 00	0.01	0.010 00	0.090 00
心叶缬草	4.5	—	—	—	—
东北缬草	3.5	0.000 31	—	0.000 60	0.000 17
长序缬草	2.3	0.000 07	—	—	0.000 10
黑水缬草	3.1	—	—	—	0.000 43
毛节缬草	2.9	—	—	—	—
拔地麻	2.7	0.000 53	—	0.000 04	0.000 01

注: “—”为不含该成分

3 讨论

由于我国常见的缬草与欧缬草的生药功效基本

是一致的, 且均经过多年的民间用药的验证, 疗效确切。现代药理研究表明: 构成缬草疗效的有效成分 是缬草烯酸类化合物和缬草三酯^[2~9]。缬草三酯是各种缬草共有的特征性化合物^[2~9]。因此, 以缬草烯酸类化合物和缬草三酯作为缬草提取物的活性成分和质量标准较为合适。

致谢: 中国科学院西 北植物研究所杨金祥先生对样本进行了鉴定。

参考文献:

[1] 江 苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海: 上海人民出版社, 1979.

[2] Roy Upton. American Herbal Pharmacopoeia and Therapeutic Compendium[M]. Cloyce Wall, 1999.

[3] BP[S]. 1993. Vol I.

[4] Trease G E, Evans W C. Pharmacognosy[M]. 12 Ed. Great Britain: Alden Press, Oxford, 1983.

[5] Thies P W, Funke S. Über die wirdstoffe des baldrians 1. Mitteilung nachweis undisolierung von sedativ wirksamen iso-valerian-saureestern aus wurzeln und rhixomen von verschiedenen valeriana-und Centranthus-arten[J]. Tetrahedron Lett, 1966, 11: 1155-1161.

[6] Lin L J, Cordell G A, Balandrin M F. Valerian-derived sedative agents I, On the structure and spectral assignment of the constituents of valmane using the seoective inept nuclear mag-netic resonance technique[J]. Pharm Res, 1991, 8(9): 1089-1094.

[7] Wagner H, Bladt S. Plant Drug Analysis[M]. Hong Kong: Springer Press, 1995.

[8] 谭文界, 刘翠平. 缬草研究动态[J]. 国外医 药-植物药 分册, 1996, 4(11): 153-156.

[9] Manolov P, Petkov V. Screening studies of valepotriate frac-tions from the roots of *Valeriana officinalis*[J]. Farmatsiya (Sofia), 1976, 26(2): 29.

(上接第 981 页)

3-烯(3.64%); 6, 7-二甲基-1, 2, 3, 5, 8, 8a-六 氢 萜 (3.59%); 2, 7-二甲基-5-(1-甲基乙基) -1, 8-壬二烯 (2.99%) 等 18 种化合物。

由表 1 可知, 宁国产白术挥发油的成分和含量与文献报道有显著的差别。在同一种植物中, 因生长环境的不同, 所含挥发油的成分和含量会有显著差别^[9]。宁国产白术挥发油化学成分与文献报道的不同之处, 很可能是由于白术产地的不同所至。

另外, 由表 1 中可知, 在白术挥发油中, 倍半萜烯类组分及萜醇类组分相对含量较高。此外, 白术挥发油中还含有少量的酮、酯及苯系物类化合物。

参考文献:

[1] 中华人民共和国卫生部药政管理局, 中国药品生物制品鉴定

所. 中药材手册[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1989.

[2] 中国药典[S]. 一部. 1990.

[3] 唐德方. 平江产白术的挥发油成分及其抗肿瘤作用研究[J]. 药学通报, 1994, 19(9): 555.

[4] 西川洋一, 渡边四男也, 瀬户隆子. 术类生药成分の 比较[J]. 生药学杂志, 1975, 29(2): 139.

[5] Masada Y. Analysis of essential oils by gas chromatography and mass spectrometry [M]. New York: John Wile and Sons Ins, 1976.

[6] Heller S R, Milne G W A. EPA/NIH mass spectral dtta Base [M]. Washington, U S: Government Printing Office, 1980.

[7] 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.

[8] 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.

[9] 林启寿. 中草药成分化学[M]. 北京: 科学出版社, 1977.