

紫丁香挥发油的化学成分研究

杨虹¹, 赵晨曦^{1,2}, 方洪壮³, 王东生⁴, 曾映旭¹, 梁逸曾^{1*}

- (1. 中南大学化学化工学院 中药现代化中心, 湖南 长沙 410083; 2. 长沙大学 生物工程与环境科学系, 湖南 长沙 410003; 3. 佳木斯大学 药理学系, 黑龙江 佳木斯 517000; 4. 中南大学湘雅医学院中西医结合研究所, 湖南 长沙 410008)

摘要:目的 分析比较紫丁香果和紫丁香叶挥发油的化学成分。方法 采用水蒸气蒸馏的方法提取挥发油, 利用毛细管气相色谱-质谱(GC-MS)和化学计量学以及双柱色谱保留指数(HP-5MS 和 DB-35MS)的方法对各个色谱峰定性, 并用色谱峰面积归一法和直观式推导演进特征投影法(HELP)法获得各化合物的质量分数。结果 共鉴定出119种化合物, 从紫丁香果和紫丁香叶挥发油中分别鉴定出81和77种化合物, 其中共有化合物38种。利用色谱峰面积归一法和HELP法分辨获得的纯色谱峰面积来对各个色谱峰定量, 以HP-5MS柱为准, 所鉴定的化合物分别占紫丁香果、叶挥发油总量的98.04%和78.82%。结论 采用GC-MS和色谱保留指数相结合的方法, 对黑龙江产紫丁香果与紫丁香叶挥发油的分析结果表明, 辅以化学计量学方法和双柱色谱保留指数定性比单用GC-MS定性结果更加快速可靠, 定量也更准确。

关键词:紫丁香; 气相色谱-质谱(GC-MS); 化学计量学; 保留指数

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2007)11-1613-07

Chemical components in essential oils from *Syringa oblata*YANG Hong¹, ZHAO Chen-xi^{1,2}, FANG Hong-zhuang³, WANG Dong-sheng⁴,ZENG Ying-xu¹, LIANG Yi-zeng¹

- (1. Research Center of Modernization for Chinese Materia Medica, College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Department of Biologic Engineering and Environmental Science, Changsha University, Changsha 410003, China; 3. Department of Pharmacy, Jiamusi University, Jiamusi 517000, China; 4. Institute of Combined of Chinese and Western Medicine, Xiangya Hospital, Central South University, Changsha 410008, China)

Abstract; Objective To analyze and compare the compositions in the essential oils from fruits and leaves of *Syringa oblata*. **Methods** Essential oils were extracted by water distillation and analyzed by capillary gas chromatography-mass spectrometry as well as chemometrics resolution method and retention indices (I^T) on two columns with different polarities (HP-5MS and DB-35MS). The relative contents of the identified components in the essential oils were obtained by normalization of peak areas and HELP method. **Results** All of 119 compounds were identified, among which 38 compounds existed in both fruit and leaf. According to normalization of peak areas and the pure peak areas obtained from the resolution of HELP on HP-5MS, 81 compounds accounted for 98.04% of the fruit essential oil and 77 compounds accounted for 78.82% of the leaf essential oil were identified. **Conclusion** The qualitative and quantitative results obtained by GC-MS under the help of chemometrics and I^T at two columns with different polarities are quicker, more accurate and reliable than those obtained by GC-MS alone.

Key words: *Syringa oblata* Lindl.; GC-MS; chemometrics; retention indices (I^T)

紫丁香 *Syringa oblata* Lindl. 为木樨科丁香属落叶乔木, 在我国分布较广, 植物资源丰富, 具有观赏、美化环境和药用等多种用途。据《新华本草纲要》中记载: 紫丁香主治“急性黄疸型肝炎, 外用抗

菌, 多种疮疡脓肿。”而近年研究也表明紫丁香具有抗菌消炎、抗病毒和保肝利胆等生物活性。民间用叶的水煎液洗眼敷治治疗暴发火眼及多种疮疡肿痛^[1]。本研究拟为其药理药效研究奠定基础。中药中

收稿日期: 2007-02-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20475066, 20235020)

作者简介: 杨虹(1982—), 女, 中南大学在读硕士。

* 通讯作者 梁逸曾 Tel: (0731)8830824 E-mail: yizeng_liang@263.net

化学成分复杂且许多物质性质相近,用GC-MS法对挥发油成分进行分析测定时,性质相似的组分保留时间较为接近,色谱峰重叠严重,并且对于具有几乎相同的质谱如同分异构体,仅有质谱的定性信息很难鉴定它们^[2]。这给挥发油成分的定性、定量和不同来源样品之间的比较工作带来很大困难。笔者先采用直观式推导演进特征投影法(heuristic evolving latent projections,HELP)和转换移动窗口因子分析法(alternative moving window factor analysis, AMWFA)对气质联用仪产生的二维数据中的重叠峰进行解析得到组分的纯光谱和纯质谱,再利用质谱搜索法和保留指数定性可以相互补充而共存的特点从而较好地对复杂体系进行定性。同时用色谱峰面积归一法和HELP法获得各化合物的质量分数。

1 实验部分

1.1 仪器与材料:HP6890/5973N型气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦公司);玻璃挥发油提取器。 $C_8 \sim C_{20}$ 和 $C_{20} \sim C_{40}$ 正构烷烃标准溶液(德国Fluka Chemika.公司, No. 04070, No. 04071);紫丁香 *S. oblata* Lindl. 果实和紫丁香叶采自黑龙江省佳木斯大学校园内。

1.2 紫丁香挥发油的提取:紫丁香果实和叶采摘后风干,经粉碎过20目筛后,分别取50.0 g于1 000 mL单颈烧瓶中,加入500 mL二次蒸馏水浸泡过夜,水蒸气蒸馏10 h,收取挥发油,分别得到具有浓郁香味的淡黄色和无色透明液体,密封冷藏避光保存,备用。

1.3 气相色谱-质谱条件:气相色谱条件:色谱柱:弱极性(HP-5MS, 5%苯基甲基聚硅氧烷)和中等极性(DB-35MS, 35%苯基甲基聚硅氧烷)弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μ m);柱温:80 $^{\circ}$ C, 以4 $^{\circ}$ C/min升至290 $^{\circ}$ C;汽化室温度280 $^{\circ}$ C;进样量0.4 μ L(正己烷溶液),分流比20:1;载气为He, 载气流量1.0 mL/min。

质谱条件:EI离子源温度230 $^{\circ}$ C;电子能量70 eV;发射电流34.6 A;接口温度280 $^{\circ}$ C;扫描质量范围30~500 amu,扫描速度3.12次/s。

1.4 挥发油的定性和定量:挥发油定性分析主要采用G1701DA质谱工作站检索NIST02质谱库或结合文献^[3]进行谱图分析,同时结合化合物在两根不同极性色谱柱上的程序升温保留指数对各个色谱峰进行定性;对于GC-MS重叠色谱峰用HELP^[4]法进行解析;对于能够获得某一化合物的纯色谱图时,可以用AMWFA确定此化合物是否存在于其他样品

的另一色谱图上。AMWFA的原理见文献^[5]。根据Van den Dool and Krutz^[6]提出的准线性方程,计算程序升温保留指数。用面积归一法和HELP法分辨获得的纯色谱峰面积来确定各组分的质量分数。所有程序用Matlab 6.5编写。

2 结果与讨论

2.1 挥发油化学成分的定性定量分析:通过优化程度升温条件,得到了紫丁香果和叶的挥发油GC-MS总离子流图(TICs)(图1)。可见,大部分色谱峰都达到基线分离,但也有些色谱峰出现重叠现象,还有些色谱峰看似单一组分,但其质谱却表明不是单一物质,实质为一包含峰。HELP对二维数据进行局部主成分分析而得到选择性信息,同时基于固定尺寸移动窗口演进因子分析技术采用局部奇异值分解而得到秩图,根据所得的选择性信息和秩图来对重叠的色谱峰进行满秩分辨,以获得该组分的纯色谱和纯质谱^[7]。再进行定量分析,通过分辨重叠峰获得的结果其准确度显然大有改进。在色谱峰重叠的情况下,通常采用垂直分割和曲线拟合等方法进行定量,这样得到的结果是有很大的误差的,而利用HELP法分辨获得的纯色谱峰面积进行定量,结果更加准确可靠。

AMWFA能够利用隐藏在两个体系中的交叉信息来确定体系间的共有组分的数量,甚至半自动地确定它们的相关质谱^[5]。利用一个体系中的组成信息来推导另一个相关体系中的质谱信息是AMWFA的主要优点。当X或Y中没有或只有弱的选择性信息时,用移动窗口技术从数据矩阵Y和/或X的子矩阵中提取有用信息的策略可以用来鉴定。

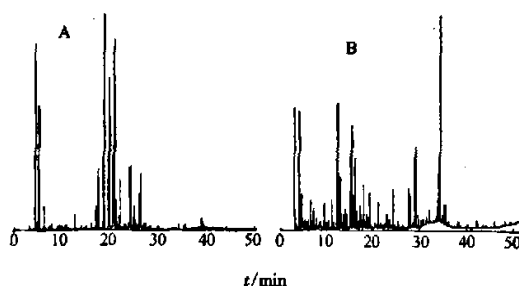


图1 紫丁香果(A)和紫丁香叶(B)的总离子流图(TIC)

Fig. 1 Total ion currents (TIC) of essential oil in fruits and leaves of *S. oblata*

用紫丁香果实和叶在HP-5MS上保留时间为7.05~7.35 min的峰族为例说明此方法的解析全过程。从图2中峰族A的一维图可见,似为三组分色谱峰,且三组分没有达到基线分离,若直接从质谱进行检索,后面两个峰不同位置质谱变化很大,检测

结果的相似程度很低,只有50%~60%,而图2为峰族B的一维图,似为两组分,但检测出含氮和硫的化合物,不大可能是挥发油中的成分,这样的检索是不太合理的,因而定性结果的可靠程度和准确度都很低,从二维图可见B'色谱峰严重重叠,有些峰只有弱选择性区域,很难进行HELP法解析,所幸的是在A'中恰好有B'所缺的选择性区域。这时就把峰族A作为基矩阵X,而峰族B作为目标矩阵Y,便可得多组分相关色谱(MSCC)和反投影多组分相关色谱(IP-MSCC)(图3中b1,b2)。从MSCC可以看出,Y中的组分在一定程度上与X中的组分是相关的,而IP-MSCC给出不同的图象,显示X中的一些组分可能同Y中不同。固定窗口尺寸为3分析后,得到扣除背景后数据的秩图,a1,a2分别提供了X和Y在不同保留时间上的局部秩,即组分数。从图a1,a2中可以看出,X是一个6组分体系,Y是一个4组分体系。为了进一步确定两个数据中的共有组分数,使用AMWFA法进行共有秩分析。c为共有秩分析的结果,图c中前4个f值接近于0,而第5个值迅速增大,即可推断矩阵X和Y中包括有4个共有组分。此例属于Y中的组分完全包含在X中,但X中有一部分组分在Y中不存在。d1,d2是X和Y模拟数据的色谱图,可见,Y的确是4组分体系,再利用质谱搜索法获得T1-1,6-octadien-3-ol,3,7-dimethyl;T2-nonanal;T3-hotrienol;T4-2-isopropylcyclohexanol(图4)。

在GC-MS分析中,同分异构体有着十分相似

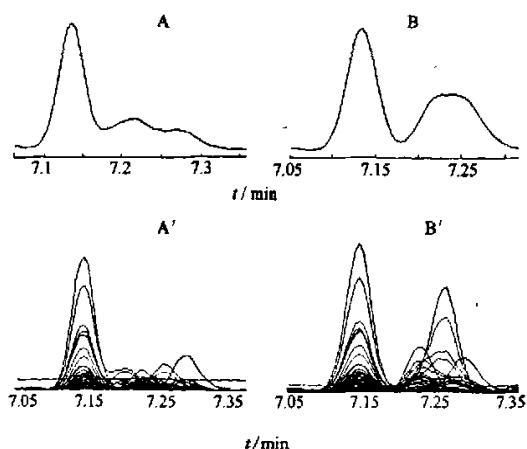


图2 A、B-保留时间位于7.05~7.35 min的一维图;

A',B'-保留时间位于7.05~7.35 min的二维图

Fig.2 A,B-2D Chromatogram of retention time at 7.05 - 7.35 min; A', B'-2D chromatogram of retention time at 7.05 - 7.35 min

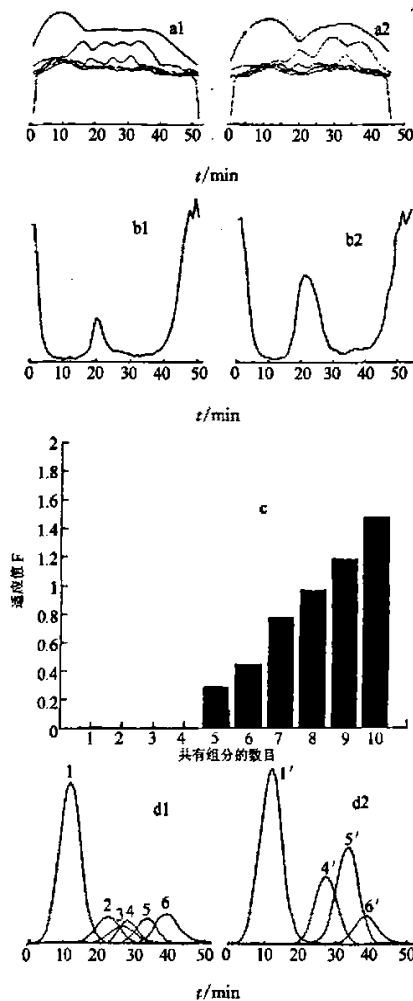


图3 a1,a2-X和Y的秩图;b1,b2-MSCC和IP-MSCC; c-X和Y共有秩的分析结果;d1,d2-X和Y的模拟数据的色谱图

Fig.3 a1, a2-analytic results of rank X and Y; b1, b2-MSCC and IP-MSCC; c-analytic result of X and Y common rank; d1, d2-simulated chromatograms of X and Y

的质谱信息,单根据质谱是难以定性的,而同分异构体一般都有不同的保留时间。同时,在中药复杂体系的分析中,经常会碰到一些在质谱库之外、标准品亦无法获得的化合物,使质谱定性无法进行,所以可以利用保留指数^[8]来辅助定性。保留指数是一种利用保留值作为定性依据的较为可靠的参数。本研究利用双柱色谱保留指数相互补充,相互验证来提高定性结果的可靠性。表1中,同分异构体sabinen和 β -phellandrene具有几乎相同的质谱,而且在HP-5MS柱检测紫丁香果挥发油样品可发现,在保留时间为4.71 min和5.69 min时,直接检索结果为sabinen和 β -phellandrene这两种物质,且两者匹配

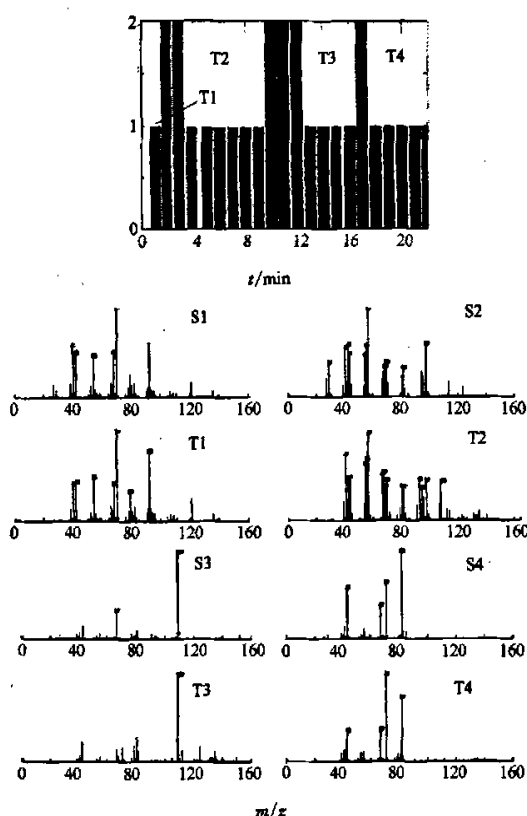


图4 X和Y解析共有成分T1,T2,T3,T4的质谱分别与在NIST标准谱库S1,S2,S3,S4的谱图的对照

Fig. 4 Resolved mass spectra T1, T2, T3, and T4 and standard mass spectra S1, S2, S3, and S4 from NIST library

表1 紫丁香中两对同分异构体的有关性质

Table 1 Correlative property of two pairs of isomers in *S. oblata*

化合物名称	CAS No	分子式	t_R /min	保留指数
香桉烯	3387-41-5	$C_{10}H_{16}$	3.75[1]	1031[1 ^a]-982[1 ^b],980[1 ^c]
水芹烯	555-10-2	$C_{10}H_{16}$	4.84[1]	1102[1 ^a]-1037[1 ^b],1030[1 ^c]

[1]-代表紫丁香的挥发油在DB-35MS柱上的分析结果,[1^a]为在DB-35MS柱上的保留时间,[1^b]为在HP-5MS柱上的保留时间,[1^c]为参考文献上的HP-5MS的保留指数

[1]-components in essential oils from fruits of Lilac on DB-35MS; [1^a]-retention indices on DB-35MS; [1^b]-retention indices on HP-5MS; [1^c]-retention indices on HP-5MS from reference

相似度为92%和91%,因而无法准确确定是哪种物质,但是得益于参考文献保留指数可以发现两者存在显著区别,在HP-5MS上 β -phellandrene的保留指数比sabinen高,而且在DB-35MS柱上两物质区分得很好,经过计算所得的保留指数也恰好验证了

以上得出的结论,所以sabinen应先出峰。从而可以确定保留时间为4.17 min的峰为sabinen,保留时间为5.69 min时的峰为 β -phellandrene。

采用双柱分离同一样品根据其出峰的次序、保留时间、峰面积和保留指数等数据来定性,可以提高样品组分识别的准确性^[9]。本研究利用了HP-5MS和DB-35MS柱对紫丁香果和叶的挥发油成分分析,发现用两根柱子鉴定的成分有些不同,总的来说在DB-35MS上的比在HP-5MS上色谱峰的数目更多,峰信号更强,因为HP-5MS是非极性柱,DB-35MS是中等极性柱,而中药挥发油成分非常复杂,难以兼顾非极性及中等极性成分的良好分离。所以用双色谱柱分析可以提供难以鉴定物质的交叉参考,对样品的定性定量更加准确。从表2可知,紫丁香果和叶挥发油的化学组成主要为萜类,大部分为含氧化合物包括醇、醛、酮、酸和酯类,和一系列高级正构烷烃化合物。其中主要有蒎烯(α -pinene);松油萜(6,6-dimethyl-2-methylene- α -bicyclo[3.1.1]heptane);丁香烯(caryophyllene β); β -榄香烯(β -cubebene);柠檬烯(limonene); β -月桂烯(β -myrcene);己烯-1-醇(3-hexen-1-ol);3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇(3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol);古巴烯(copaene)等。

2.2 讨论

本实验在基于GC-MS分析的同时利用化学计量学分辨方法对紫丁香果与叶挥发油的气质联用的二维数据进行了解析,大大提高了定性定量结果的可靠性和准确性,同时也运用了保留指数对复杂体系特别是同分异构体辅助定性^[2],并利用了双柱色谱保留指数增加其定性的准确性。

移动窗口的思路本来就是用来解析复杂的关联数据,特别是当选择性信息不清晰或者非常弱时。本质上,AMWFA方法是用来处理张量数据的,它可以尽可能的利用存在于不同体系中的信息。它将是复杂体系间全面和综合比较的一种非常有希望的方法,例如中药、代谢谱和其他等,而这些对天然药物化学和代谢组学的研究非常有用。

HELP法可提高定量的准确性,从分析结果表明,紫丁香果与叶的挥发油无论是在化学成分上还是在其相对含量上都有很大的差异,这说明尽管同为紫丁香,但是其挥发油出油率和化学成分会因部位的不同而不同^[10],从而为丁香果和叶的质量标准、临床应用及开发利用提供科学依据,对研究丁香属其他植物的成分具有一定的指导意义。

表2 紫丁香果和叶中挥发油化学成分的鉴定结果

Table 2 Compositions of essential oils from fruits and leaves of *S. oblata*

化合物名称	RI		质量分数/%			
	I ^a	I ^b	1	2	3	4
5-叔丁基-1,3-环戊二烯	—	—	—	—	0.57	—
己醛	—	—	0.04	—	—	—
壬烷	900	900	—	tr	—	—
3-己烯-1-醇	—	920	0.07	0.07	3.38	3.34
(E)-2-己烯醛	906	—	—	—	0.90	—
甲基环戊烷	—	926	—	—	—	0.28
α -蒎烯	916	943	7.31	6.17	4.17	3.54
樟烯	1 008	959	0.12	0.18	—	—
香桉烯	1 031	982	0.06	0.06	—	—
松油萜	1 038	990	3.68	3.87	—	—
3-乙基吡啶	1 087	963	—	—	tr	tr
柠檬烯	1 095	1 032	0.45	0.87	—	0.28
水芹烯	1 102	1 037	0.09	0.09	—	—
3-乙烯基吡啶	1 108	973	0.22	0.24	0.84	0.76
苯甲醛	1 117	968	tr	tr	0.68	0.74
β -蒎烯	1 037	989	—	—	1.12	1.08
β -香叶烯	—	995	—	0.48	—	—
反-2-(2-戊烯基)-咪唑	—	1 006	—	—	—	tr
(E,E)-2,4-庚烯醛	1 143	1 014	—	—	tr	0.43
1-甲基-2-异丙基苯	—	1 030	—	tr	—	—
2,2,6-三甲基环己酮	—	1 040	—	—	—	tr
罗勒烯	—	1 049	—	tr	—	—
1,4-对-薄荷二烯-7-醇	1 151	1 064	0.08	tr	—	—
α -甲基- α -4-甲基-3-戊烯基-环氧乙烷甲醇	1 152	1 078	0.06	0.10	0.86	1.72
4-萜烯	1 156	1 022	tr	tr	—	—
苯乙醛	1 208	1 048	—	—	tr	0.33
正辛醇	—	1 068	—	tr	—	tr
3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇	1 175	1 103	0.26	0.53	1.63	0.85
4-甲基-2-(2-甲基-丙烯基)-四氢-吡喃	1 190	1 115	—	—	tr	0.59
正壬醛	1 194	1 107	tr	0.10	—	0.71
3,7-二甲基-1,5,7-辛二烯-3-醇	—	1 109	—	0.09	—	0.92
2-异丙基-环己烷	—	1 110	—	0.08	—	0.41
2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯	1 214	1 132	tr	—	tr	0.54
2,6,6-三甲基-2-亚甲基-二环[3.1.1]-3-庚酮	—	1 147	—	0.26	—	—
2-亚甲基-6,6-二甲基-二环[2.2.1]-3-庚酮	—	1 170	—	0.16	—	—
α -8-非兰烯醇	—	1 172	—	0.90	—	—
2-甲基-5-异丙基-二环[3.1.0]-3-己醇	1 247	—	0.06	—	—	—
龙脑	1 277	1 170	tr	—	—	—
甜没药萜醇	1 306	1 181	—	0.70	0.85	0.94
1,2,3,4-四氯化萘	1 295	1 219	—	—	6.62	1.22
2-降冰片烯	1 306	—	0.11	—	—	—
石脑油精	—	1 193	—	tr	—	0.65
α -萜品醇	1 305	1 194	—	0.21	—	—
水杨酸甲酯	—	1 202	—	—	—	1.27
6,6-二甲基-二环[3.1.1]-2-甲醇-2-庚烯	1 310	1 204	0.11	0.17	—	—
环柠檬醛	—	1 227	—	—	—	tr
香茅醇	—	1 229	—	—	—	0.46
3,7-二甲基-2,6-辛二烯醇	1 335	1 257	0.29	0.56	1.54	1.28
香叶樟杉菊三烯	—	1 293	—	—	—	0.47
(2-噻二环[4.4.0]十-9-烯,(1R,3S,6R)-1,3,7,7-四甲基)	1 373	1 297	—	0.14	6.27	5.54
2,5,5,8a-四甲基-3,4,4a,5,6,8a-六氢-2H-苯并吡喃	—	1 302	—	tr	—	0.88
十四烷	1 400	1 400	—	—	tr	—
2,6,10,10-四甲基-1-氧-螺环[4.5]十-6-酮	1 406	1 306	tr	tr	4.27	4.66
2-氧甲基-4-乙烯基-苯酚	1 480	1 319	tr	0.10	tr	0.93
香叶酸	1 430	1 327	0.06	0.13	—	—
3,8-二甲基-1,5-环辛二烯	—	1 348	—	—	—	0.85
(+)-cyclosativene	—	1 376	—	tr	—	—
α -葑烯茄油烯	1 433	1 355	0.65	1.32	—	—
(E,E)-2,4-癸二烯醛	1 449	1 321	tr	0.11	tr	—
丁香酸	1 515	1 362	tr	—	—	0.62
β -葑烯茄油烯	1 454	1 397	21.61	4.82	1.96	—
β -榄香烯	1 459	1 392	1.41	3.51	1.40	—

续表 2

化合物名称	RI		质量分数/%			
	I ^a	I ^b	1	2	3	4
石竹烯	1 495	1 428	33.96	25.42	—	—
正十五烷	1 500	1 500	—	—	tr	—
β-大马酮	1 515	1 391	—	—	0.51	2.09
5-氨基-1-苯基吡唑	—	1 395	—	—	—	5.61
2,5,8-三甲基-二氢奈	1 536	1 397	—	—	1.96	2.96
二氢奈	1 539	1 400	—	—	1.72	2.96
2,4,4-三甲基-3-(3-氧基-1-丁烯)-2,5-环己二烯酮	—	1 405	—	—	—	0.37
1-甲基-3-异丙基苯	—	1 421	—	—	—	0.80
α-石竹烯	1 544	1 466	10.16	11.61	5.22	0.96
4-异丙基-1,6-二甲基-1,2,3,7,8,8a-六氢-萘	1 556	—	0.12	—	—	—
γ-衣兰油烯	1 563	1 483	0.21	tr	—	—
牻牛儿苗酮	1 565	1 455	—	—	—	0.74
4,4,7a-三甲基-2,4,5,6,7,7a-六氢-蒽-1-酮	—	1 465	—	—	—	0.60
α-槐香烯	—	1 484	—	—	—	0.83
大香叶烯 D	—	1 490	—	18.78	—	0.68
α-衣兰油烯	1 590	1 502	0.76	2.43	—	0.61
艾里莫酚烯	1 604	1 510	0.19	0.40	—	—
δ-杜松烯	1 613	1 528	1.73	2.32	—	1.09
1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-(1,2,3,4,4a,7)-六氢奈	—	1 537	—	0.38	—	—
1,1,6-三甲基-苯并环己烷	1 621	1 450	—	—	0.46	0.50
δ-槐香烯	—	1 564	—	0.80	—	—
橙花叔醇	1 659	1 567	—	0.20	—	—
4-大香叶烯醇	1 696	1 585	0.17	0.30	—	—
丁香烯环氧化物	1 723	1 593	2.54	3.98	—	0.44
柏木烯醇	—	1 601	—	—	—	1.21
1,5,5,8-四甲基-12-氧-双环[9.1.0]十二-3,7-二烯	—	1 620	—	1.10	—	—
2-异丙基-5-甲基-9-亚甲基-二环[4.4.0]-1-癸烯	1 779	—	0.64	—	—	—
4-异丙基-1,6-二甲基-1,2,3,4,4a,7,8,8a-八氢-萘-1-醇	1 780	1 645	0.81	—	—	—
古巴烯	—	1 655	0.10	0.52	—	—
毕澄茄醇	1 798	1 659	—	0.54	—	—
正十七烷	1 700	1 700	—	—	2.21	tr
n-十六碳烯	1 804	—	—	1.53	—	1.18
正十四烷	1 859	1 865	—	—	4.17	tr
6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	1 914	1 847	—	—	1.64	1.64
十九碳酸	1 900	1 900	—	tr	—	—
6,10,14-三甲基-5,9,13-十五碳三烯-2-酮	1 922	1 922	0.14	0.23	tr	0.74
十六碳烷酸甲酯	—	1 927	—	0.38	—	—
异植醇	1 987	1 949	—	—	—	0.34
十六烷酸	2 087	1 981	3.04	tr	14.19	0.63
十六酸乙酯	2 069	1 995	—	—	—	0.17
二十碳烷	2 000	2 000	—	—	—	tr
二十一烷	2 100	2 100	0.21	—	tr	—
庚醛二甲缩醛	2 150	2 022	0.13	0.80	—	—
邻苯二甲酸二辛酯	2 175	2 020	tr	0.18	—	—
邻苯二甲酸二丁酯	2 176	1 965	tr	—	tr	0.29
叶绿醇	2 188	2 183	tr	0.12	16.25	12.58
二十二烷	2 200	2 200	tr	—	—	—
9,12-十八碳二烯酸甲酯	2 206	2 094	1.20	tr	tr	0.41
9,12,15-十八碳三烯酸甲酯	2 229	2 166	tr	tr	1.34	0.92
油酸	2 259	—	0.32	—	—	—
(Z,Z)9,12-十八碳二烯酸	2 276	2 229	1.68	tr	tr	—
亚麻酸	2 293	—	0.38	—	tr	—
9,12,15-十八碳三烯酸	2 291	2 236	—	—	2.21	0.88
正二十三烷	2 300	2 300	0.11	—	—	—
正二十四烷	2 400	2 400	—	—	0.12	tr
二十五烷	2 500	2 500	—	—	0.21	0.30
正二十七烷	2 700	2 700	0.02	—	0.27	tr

I^a-在 DB-35MS 柱上的保留指数; I^b-在 HP-5MS 柱上的保留指数; 1-紫丁香果的挥发油在 DB-35MS 柱上的分析结果; 2-紫丁香果的挥发油在 HP-5MS 柱上的分析结果; 3-紫丁香叶的挥发油在 DB-35MS 柱上的分析结果; 4-紫丁香叶的挥发油在 HP-5MS 柱上的分析结果; tr: 痕量(<0.1%); -: 未检出

I^a-retention indices on DB-35MS; I^b-retention indices on HP-5MS; 1-components in essential oils from fruits of *S. oblata* on DB-35MS; 2-components in essential oils from fruits of *S. oblata* on HP-5MS; 3-components in essential oils from leaves of *S. oblata* on DB-35MS; 4-components in essential oils from leaves of *S. oblata* on HP-5MS. tr: trace (<0.1%); -: not found

References

- [1] Wang D D, Liu S Q, Chen Y J, et al. Studies on the active constituents of *Syringa oblata* Lindl. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1982, 12(12): 951-954.
- [2] Zhao C X, Liang Y Z, Hu Q N, et al. Review on gas chromatographic retention index [J]. *Chin J Anal Chem* (分析化学), 2005, 33(5): 715-721.
- [3] Zhao C X, Liang Y Z, Fang H Z, et al. Temperature-programmed retention in dices for gas chromatography mass spectroscopy analysis of plant essential oils [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1096: 76-85.
- [4] Liang Y Z. *White, Grey and Black Multicomponent Systems and Their Chemometrics Algorithms* (白灰黑复杂多组分分析体系及其化学计量学算法) [M]. Changsha, Hunan Publishing House of Science and Technology, 1996.
- [5] Zeng Z D, Liang Y Z, Wang Y L, et al. Alternative moving window factor analysis for comparison analysis between complex chromatographic data [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1107: 273-285.
- [6] Dool H, Kratz P D. A generalization of the retention index system including linear temperature programed gas-liquid partition chromatography [J]. *J Chromatogr*, 1963, 11: 463-471.
- [7] Gong F, Liang Y Z, Song Y Q, et al. Determination of the volatile oil of *Pericarpium Citri Reticulatae* with gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem* (分析化学), 2000, 28(7): 860-864.
- [8] Zhao C X, Li X N, Liang Y Z, et al. Comparative analysis of chemical components of essential oils from different samples of *Rhododendron* with the help of chemometrics methods [J]. *Chemometr Intellig Lab Syst*, 2006, (82): 218-228.
- [9] Zhang X M, Lu P Z. Intelligent peak identification method for two column system in gas chromatography [J]. *Acta Chem Sin* (化学学报), 1996, 54: 906-911.
- [10] Zhao C X, Liang Y Z. Study on essential oils from buds and fruits of *Syzygium aromaticum* L. Merr. et Perry by GC-MS [J]. *Res Pract Chin Med* (现代中药研究与实践), 2004, 18(9): 92-95.

观赏獐牙菜中的三萜内酯成分研究

肖 怀¹, 陆 阳², 何正春¹, 刘光明¹

(1. 云南大理学院药学院, 云南 大理 671000; 2. 上海第二医科大学 化学教研室, 上海 200025)

摘要:目的 研究云南抗肝炎民族药观赏獐牙菜 *Swertia decora* 的化学成分, 寻找生物活性物质。方法 用系统溶剂提取, 常规的硅胶柱色谱和薄层色谱进行分离纯化, 根据化合物的理化性质、UV、MS、NMR、HMPC 等波谱手段鉴定其结构。结果 从观赏獐牙菜的低极性部分分离得到内酯类、三萜类、甾体类等化合物, 分别鉴定为 3 β -羟基-11 α , 12 α -环氧齐墩果-28, 13 β -内酯 (3 β -hydroxy-11 α , 12 α -epoxyoleanan-28, 13 β -olide, I)、 β -胡萝卜素 (β -daucosterol, II)、齐墩果酸 (oleanolic acid, III) 和红百金花内酯 (erythrocentaurin, IV)。结论 化合物 I 为首次从獐牙菜属植物中分离得到, 我们对其部分碳谱数据归属作了修正。其它化合物则首次从观赏獐牙菜中分离得到。

关键词:观赏獐牙菜; 三萜; 3 β -羟基-11 α , 12 α -环氧齐墩果-28, 13 β -内酯

中图分类号:R284.1 **文献标识码:**A **文章编号:**0253-2670(2007)11-1619-04

Triterpene lactone in *Swertia decora*XIAO Huai¹, LU Yang², HE Zheng-chun¹, LIU Guang-ming¹

(1. School of Pharmacy, Dali College in Yunnan, Dali 671000, China; 2. Department of Chemistry, Shanghai Second Medical University, Shanghai 200025, China)

Key words: *Swertia decora* Franch.; triterpene; 3 β -hydroxy-11 α , 12 α -epoxyoleanan-28, 13 β -olide

观赏獐牙菜 *Swertia decora* Franch. 为龙胆科獐牙菜属 (*Swertia* L.) 植物, 是我国特有的民族药, 常用于治疗肝炎, 俗称“肝炎草”。曾报道从该植物中分离鉴定了两个新呋喃类化合物及其他呋喃、黄酮类化合物^[1-3]。本实验报道从乙醇提取物的低极性部位分得的其他 4 个化合物的分离鉴定过程。分别从乙醇提取物的石油醚不溶部分分得一个三萜内酯

3 β -羟基-11 α , 12 α -环氧齐墩果-28, 13 β -内酯 (3 β -hydroxy-11 α , 12 α -epoxyoleanan-28, 13 β -olide, I) 和齐墩果酸 (oleanolic acid, III); 从氯仿萃取部分分得红百金花内酯 (erythrocentaurin, IV); 从醋酸乙酯萃取部分分得甾体物质 β -胡萝卜素 (β -daucosterol, II)。化合物 I 为首次从獐牙菜属植物中分得, 其他化合物首次从观赏獐牙菜中分得。本实验同时对化

收稿日期: 2007-02-18

基金项目: 云南省卫生厅项目 (KY415440)

作者简介: 肖 怀 (1973-), 女, 云南省凤庆县人, 副教授, 硕士, 从事天然药物化学研究。

Tel: (0872) 2257418 E-mail: Xiaohuai10@263.net

紫丁香挥发油的化学成分研究

作者：[杨虹](#)，[赵晨曦](#)，[方洪壮](#)，[王东生](#)，[曾映旭](#)，[梁逸曾](#)，[YANG Hong](#)，[ZHAO Chen-xi](#)，[FANG Hong-zhuang](#)，[WANG Dong-sheng](#)，[ZENG Ying-xu](#)，[LIANG Yi-zeng](#)

作者单位：[杨虹](#)，[曾映旭](#)，[梁逸曾](#)，[YANG Hong](#)，[ZENG Ying-xu](#)，[LIANG Yi-zeng](#)([中南大学化学化工学院](#)，[中药现代化中心](#)，[湖南](#)，[长沙](#)，[410083](#))，[赵晨曦](#)，[ZHAO Chen-xi](#)([中南大学化学化工学院](#)，[中药现代化中心](#)，[湖南](#)，[长沙](#)，[410083](#)；[长沙大学](#)，[生物工程与环境科学系](#)，[湖南](#)，[长沙](#)，[410003](#))，[方洪壮](#)，[FANG Hong-zhuang](#)([佳木斯大学](#)，[药理学系](#)，[黑龙江](#)，[佳木斯](#)，[517000](#))，[王东生](#)，[WANG Dong-sheng](#)([中南大学湘雅医学院中西医结合研究所](#)，[湖南](#)，[长沙](#)，[410008](#))

刊名：[中草药](#)[ISTIC](#)[PKU](#)

英文刊名：[CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS](#)

年，卷(期)：2007, 38(11)

被引用次数：9次

参考文献(10条)

1. Wang D D;Liu S Q;Chen Y J [Studies on the active constituents of Syringa oblata Lindl](#) 1982(12)
2. Zhao C X;Liang Y Z;Hu Q N [Review on gas chromatographic retention index](#)[期刊论文]-[分析化学](#) 2005(05)
3. Zhao C X;Liang Y Z;Fang H Z [Temperature-programmed retention in dices for gas chromatography mass spectroscopy analysis of plant essential oils](#)[外文期刊] 2005(1/2)
4. Liang Y Z [白灰黑复杂多组分分析体系及其学计量学算法](#) 1996
5. Zeng Z D;Liang Y Z;Wang Y L [Alternative moving window factor analysis for comparison analysis between complex chromatographic data](#)[外文期刊] 2006(1/2)
6. Dool H;Kratz P D [A generalization of the retention index system including linear temperature programed gas-liquid partition chromatography](#)[外文期刊] 1963
7. Gong F;Liang Y Z;Song Y Q [Determination of the volatile oil of Pericarpium Citri Reticulatae with gas chromatography/mass spectrometry](#)[期刊论文]-[分析化学](#) 2000(07)
8. Zhao C X;Li X N;Liang Y Z [Comparative analysis of chemical components of essential oils from different samples of Rhododendron with the help of chemometrics methods](#)[外文期刊] 2006(82)
9. Zhang X M;Lu P Z [Intelligent peak identification method for two column system in gas chromatography](#) 1996
10. Zhao C X;Liang Y Z [Study on essential oils from buds and fruits of Syzygium aromaticum L. Merr.et Perry by GC-MS](#)[期刊论文]-[现代中药研究与实践](#) 2004(09)

本文读者也读过(8条)

1. [卢丹](#)，[卢爱平](#)，[李平亚](#) [丁香属紫丁香叶挥发油成分的研究](#)[期刊论文]-[特产研究](#)2003, 25(4)
2. [董丽](#)，[朱书奎](#)，[粟学俐](#)，[邢钧](#)，[吴采樱](#) [复杂精油—丁香油的挥发性成分分析](#)[期刊论文]-[分析科学学报](#)2004, 20(4)
3. [但春](#)，[付铁军](#)，[刘忠荣](#)，[周燕](#) [公丁香挥发油化学成分的GC-MS分析](#)[期刊论文]-[分析测试学报](#)2004, 23(z1)
4. [李祖光](#)，[曹慧](#)，[刘力](#)，[李兵](#)，[LI Zu-guang](#)，[CAO Hui](#)，[LIU Li](#)，[LI Bing](#) [紫丁香鲜花香气化学成分的研究](#)[期刊论文]-[浙江林学院学报](#)2006, 23(2)
5. [贾晓妮](#)，[陈玉龙](#)，[张元媛](#)，[王军宪](#) [雪松花序挥发油的提取及GC-MS分析](#)[期刊论文]-[中药材](#)2008, 31(1)
6. [赵晨曦](#)，[梁逸曾](#)，[方洪壮](#)，[李晓宁](#)，[Zhao Chenxi](#)，[Liang Yizeng](#)，[Fang Hongzhuang](#)，[Li Xiaoning](#) [移动子窗口中搜索法在紫丁香挥发油气相色谱-质谱分析中的应用](#)[期刊论文]-[分析化学](#)2006, 34(z1)
7. [郝婷婷](#) [治疗肝炎新药—紫丁香叶的研究](#)[学位论文]2008

8. 张树军, 张军锋, 王金龙, ZHANG Shu-jun, ZHANG Jun-feng, WANG Jin-lan 紫丁香树皮的化学成分研究[期刊论文]-中草药2006, 37(11)

引证文献(9条)

1. 张文静, 郑福平, 孙宝国, 刘玉平, 谢建春 同时蒸馏萃取/气-质联用分析紫丁香花精油[期刊论文]-食品科学 2008(9)
2. 王金龙, 章钢峰, 董丽巍, 赵明, 张树军 紫丁香籽外壳的化学成分研究[期刊论文]-中草药 2010(10)
3. 曹敏, 王建刚 紫丁香鲜花挥发性成分的HS-SPME-GC/MS分析[期刊论文]-化学工程师 2010(8)
4. 刘学仁, 张莹, 何光召 化学模式识别技术在药物分析中的应用与研究进展[期刊论文]-数理医药学杂志 2011(1)
5. 鹿萍, 薛培凤, 袁基华, 任利妍, 刘洋 丁香及其丁香属植物的研究进展[期刊论文]-赤峰学院学报(自然科学版) 2010(8)
6. 罗小勇 紫丁香不同器官的除草活性[期刊论文]-农药 2010(6)
7. 王东明, 陈茂铨, 傅兵 药食兼用植物材料抗菌性能研究[期刊论文]-食品研究与开发 2013(19)
8. 郭方遒, 戴慧, 张良晓, 王向利, 梁逸曾 气相色谱-质谱结合化学计量学分析墨旱莲挥发油的研究[期刊论文]-时珍国医国药 2010(11)
9. 鲁松涛, 赵改名, 李苗云, 柳艳霞, 孙灵霞, 黄现青 丁香对卤制鸡肉风味物质形成的影响[期刊论文]-农产品加工·学刊 2011(11)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200711005.aspx