

中,加入 BaCl₂ 溶液无明显现象,加入 AgNO₃ 出现白色絮状沉淀,并且不溶于硝酸,故判断该阴离子为 Cl⁻,因此断定该无机盐为 KCl。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院 中药大辞典 [M]. 上海:上海科学技术出版社,1977.
- [2] Al-Dulayymi J R, Mark S, Baird H M, et al. The synthesis of one enantiomer of the α -methyl-trans-cyclopropane unit of mycolic acids [J]. *Tetrahedron*, 2006, 62: 4851-4862.
- [3] 闫学斌,雷萌,可钰,等. 冬凌草的化学成分研究 [J].

化学研究, 2006, 17(3): 80-81.

- [4] 陆江海,赵玉英,乔梁,等. 醉鱼草化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2001, 26(1): 41-43.
- [5] 黄雪峰,罗俊,张勇,等. 石刁柏的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2006, 4(3): 181-184.
- [6] 武子敬,杨小生,朱海燕. 滇木姜子化学成分初步研究 [J]. 贵州化工, 2007, 32(1): 15-16.
- [7] 于志斌,杨广义,吴霞,等. 救心草的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19: 67-69.
- [8] 巢志茂,尚尔金,何波,等. 牛膝水提取物化学成分的研究 [J]. 中国药理学杂志, 1999, 34(9): 587-588.

固相微萃取-气相色谱/质谱法分析毛老虎叶中挥发性成分

马芝玉¹,黄克建²,潘智文³,许子竞¹,陈海燕¹,张怀泉¹,林翠梧^{1*}

(1. 广西大学化学化工学院,广西 南宁 530004; 2. 广西壮族自治区公安厅 物证鉴定中心,广西 南宁 530012;

3. 广西柳州市产品质量监督检验所,广西 柳州 545001)

毛老虎 *Hyptis suaveolens* (L.) Poit. 别名山薄荷、假藿香,为唇形科山香属植物。民间用于治感冒头痛、胃肠炎、痢疾、腹胀;外用治跌打肿痛、创伤出血、痈肿疮毒、虫蛇咬伤、湿疹、皮炎等疾病。毛老虎中的挥发油具有很高的活性,Olayinka 等^[1]曾报道毛老虎叶子挥发油有抗菌活性,能抗 2 种革兰阳性和 4 种革兰阴性细菌,而且叶子用来治疗腹痛、胃痛、发烧等疾病。毛老虎中的挥发油成分相当复杂,Pino 等^[2]提取毛老虎叶子挥发油经 GC-MS 分离鉴定出 109 种化合物;黄秀香等人分别用微波提取法^[3]和水蒸气蒸馏法^[4]提取了毛老虎中的挥发油,分离鉴定了 78 种成分。实验表明,本方法有简单、无需有机溶剂、环境友好等特点。与此同时,本方法鉴定的挥发性成分多于微波提取法和水蒸气蒸馏法,适用于分析植物中的易挥发成分。

1 实验部分

1.1 材料来源及处理:毛老虎采自广西壮族自治区合浦县,由广西中医学院刘寿养副教授鉴定。全草自然晾干后,将叶、茎分开备用。

1.2 挥发性成分的提取:取 1 g 晾干后的叶,将其剪碎(长度小于 0.5 cm),装于 10 mL 的顶空瓶中,置于顶空固相微萃取的加热块上,在 70℃ 下顶空萃取 4 h 后,直接经 GC-MS 分析。

1.3 仪器及分析条件:QP2010 气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司);CORNING 固相微萃取仪(美国 Supleo 公司)。

气相色谱条件:J & W DB-1 MS 石英毛细柱(30 m × 0.25 mm, 0.5 μm);进样口温度:250℃;载气:He;线速度:44 cm/min;柱温:60℃ 保持 2 min,以 10℃/min 程序升温至 280℃,保持 12 min;进样方式:不分流进样。

质谱条件:EI 源;电子能量:70 eV;传输线温度:250℃;离子源温度:200℃;扫描方式:全扫描;质量扫描范围:40~500 m/z。

2 结果与分析

经 GC-MS 分析,得到毛老虎叶和茎中挥发成分的总离子流图,采用归一法求得挥发成分中各成分的相对质量分数,应用质谱对各组分进行分析,并与 NIST 标准质谱图进行对比,鉴定出 90 种化合物。结果见表 1。

由表 1 可知,毛老虎叶中挥发成分的主要成分为萜烯类化合物,占有分析物总量的 79.8%,其中单萜类 18.1%,倍半萜类 43.4%,二萜类 18.3%。单萜化合物中以 α -蒎烯和桉树脑为主,分别占分析物总量的 2.5% 和 9.1%;倍半萜类以石竹烯(6.33%)和氧化石竹烯(4.01%)为主;二萜类

* 收稿日期:2008-09-14

基金项目:药用植物化学成分提取与纯化新方法的研究(桂科攻 0480005)

作者简介:马芝玉(1983—),女,有机化学专业硕士研究生。

*通讯作者 林翠梧 Tel:(0771)3275878 E-mail:lincuiwu@gxu.edu.cn

表 1 毛老虎叶中挥发性成分和相对质量分数

Table 1 Volatile constituents and relative contents in leaves of *H. suaveolens*

峰号	化合物名称	相对质量 分数/ %	峰号	化合物名称	相对质量 分数/ %	峰号	化合物名称	相对质量 分数/ %
1	-崖柏烯	0.10	34	长叶松烯	1.36	68	半日花-8(20),12,14-三烯	0.44
2	1 <i>R</i> -蒎烯	2.51	35	愈创木-1(10),11-二烯	0.41	69	12-异丙烯基-1,5,9-三甲基-1,5,9-环十四烯	0.21
3	-水芹烯	1.10	36	-衣兰油烯	1.30	70	1,1,4 <i>a</i> -三甲基-5,6-二甲基萘烷	0.40
4	4(10)-崖柏烯	2.90	37	-杜松烯	1.45	71	泪柏醚	0.95
5	-水芹烯	0.60	38	异喇叭烯	0.20	72	13-甲基-13-乙烯基-8(14)-罗汉松烯	0.12
6	桉树脑	9.05	39	邻苯二甲酸二乙酯	0.83	73	[4 <i>a</i> 5-(4 <i>a</i> ,4 <i>b</i> ,7,8 <i>a</i>)]-(7-乙烯基-1,2,3,4,4 <i>a</i> ,4 <i>b</i> ,5,6,7,8,8 <i>a</i> ,9-十二氢-1,1,4 <i>b</i> ,7-四甲基菲)	4.81
7	-水合萜品	0.14	40	2-甲基十七烷	0.18	74	(+)-扁柏油	0.33
8	顺香桉烯水合物	0.16	41	桉叶油醇	1.25	75	松香油	0.18
9	葑酮	0.10	42	氧化石竹烯	4.01	76	7-异丙基-1,1,4 <i>a</i> ,三甲基-1,2,3,4,4 <i>a</i> ,9,10,10 <i>a</i> -八氢菲	5.06
10	(+)-4-萜烯	0.06	43	十六烷	3.31	77	贝壳杉烯	0.60
11	5-异丙基-2-甲二环[3,1,0]-2-己醇	0.11	44	芹子-6-烯-4-醇	0.26	78	西松烯	2.59
12	-松油醇	0.09	45	胡萝卜醇	0.34	79	1,2,3,4-四甲基-5-亚甲基-3-环戊烯	0.83
13	癸醛	0.04	46	榄香醇	0.18	80	叶绿醇	0.46
14	外-2-羟基桉树脑	0.02	47	异别香橙烯环氧化物	0.47	81	pimar-15-en-8-yl acetate	0.08
15	-松油醇醋酸酯	0.90	48	杜松醇	1.20	82	1-金刚烷-5-氧戊酸乙酯	0.21
16	古巴烯	0.35	49	(-)-蓝桉醇	3.36	83	2,6,6,10,11-五甲基-14-氧杂环[9.2.1.0(1,10)]-十四烷	0.15
17	-萜澄茄烯	2.09	50	表蓝桉醇	1.19	84	(1-甲基-4-异丙基-7,8-二氢)Spiro-[三环[4.4.0,0(5,9)]癸烷-10,2-环氧乙烷]	0.06
18	-乙香兰素烯	0.52	51	喇叭茶醇	0.76	85	3,7,11,15-四甲基-2-癸烷-1-醇	0.44
19	-榄香烯	1.44	52	2-甲基十六烷	0.49	86	氧化香紫苏醇	0.10
20	异丁子香烯	0.08	53	2-甲基十七烷	0.46	87	马兜铃烯环氧化物	0.45
21	-古芸香烯	0.15	54	<i>Z</i> -(<i>-</i>)-香柠檬醇	3.63	88	胆甾-14-烯-3-醇	0.43
22	石竹烯	6.33	55	十七烷	2.66	89	脱氢-4-上松香醇	0.46
23	-杜松醇	0.55	56	2,6,10,14-三甲基十六烷	2.18	90	13-甲基-13-乙烯基-3-7-烯罗汉松醇	0.09
24	-香柠檬烯	3.10	57	正二十烷	0.30			
25	(<i>-</i>)-别香橙烯	0.12	58	8-庚基-十五烷	0.23			
26	-萜澄茄烯	0.21	59	3-甲基十七烷	0.18			
27	-石竹烯	1.45	60	正二十四烷	0.87			
28	瓦伦烯	0.91	61	2,6,10,14-四甲基十六烷	1.49			
29	-紫罗兰酮	0.25	62	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	2.20			
30	-人参烯	0.51	63	(<i>Z</i>)-7-烯十六烷酮	0.35			
31	-萜澄茄烯	1.04	64	斯克拉烯	0.22			
32	4-乙酰氧基桉叶-11,(14)-二烯	1.55	65	1,2-环氯化柠檬	0.33			
33	-杜松烯	0.47	66	黑松醇	0.14			
			67	海松酸 8,15-二烯	1.54			

化合物中以 7-乙烯基-1,2,3,4,4*a*,4*b*,5,6,7,8,8*a*,9-十二氢-1,1,4*b*-7-四甲基菲(4.8%)和 7-异丙基-1,1,4*a*-三甲基-1,2,3,4,4*a*,9,10,10*a*-八氢菲(5.1%)为主。其次为烷烃类化合物(12.4%),其余部分为醇类和酮类化合物。黄秀香等^[4]用水蒸气法提取毛老虎挥发油的实验结果为桉树脑和石竹烯为主要成分,本实验结果与其在主要成分上基本相符。

国内外已有采用 SPME-GC-MS 法分析植物的挥发性成分的相关报道^[5-8],传统的提取挥发油的方法为水蒸气蒸馏法,此法虽然可以得到较多的极性较大的醇类和酸类以及大分子量化合物,但在此过程中一些相对分子质量小,挥发性高的化合物损失严重。故使用顶空固相微萃取法提取其挥发性成分,是对使用水蒸气蒸馏法提取毛老虎的成分分析的一个很好的补充。本实验采用固相微萃取法提取,共鉴定了 90 种化学成分。

利用顶空固相微萃取-气相色谱/质谱联用法所检测得到的化合物的极性和相对分子质量一般较小,属于比较容易挥发的化合物。在本实验中,得到

较多相对分子质量超过 250 的化合物,特别是较多的二萜类化合物。这可能是延长了萃取时间,同时加热萃取,增加了大分子量化合物的挥发性和萃取膜对此类化合物的吸附量的结果。总之,顶空固相微萃取气相色谱/质谱联用法非常适合于毛老虎叶中分析挥发性成分分析。

参考文献:

- [1] Olayinka T A, Olusegun E, Bolanle A, et al. Antimicrobial activity of the essential oil of *Hyptis suaveolens* leaves [J]. *Fitoterapia*, 1999, (70): 440-442.
- [2] Pino J A, Marbot, Rolando, et al. Oil of *Hyptis suaveolens* (L.) Poit. from Cuba [J]. *J Essential Oil-bearing Plants*, 2003, 6(2): 120-126.
- [3] 黄秀香,林翠梧,黄克建,等.微波法提取毛老虎叶中挥发油的 GC-MS 分析 [J]. *中草药*, 2007, 38(2): 27-28.
- [4] 黄秀香,林翠梧,韦滕幼,等.毛老虎叶子挥发油的 GC-MS 分析 [J]. *中成药*, 2006, 28(8): 1181-1184.
- [5] 郭静,岳田利,袁亚宏,等.基于 SPME-GC/MS 的猕猴桃酒香气成分研究 [J]. *西北农林科技大学学报*, 2007, 35(6): 89-93.
- [6] Sylvie D, Javier M G, Albert Z. Evaluation of solid-phase micro-extraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry for the headspace analysis of volatile compounds in cocoa products [J]. *Talanta*, 2008, (74): 1166-1174.
- [7] 石头磊,王金梅,康文艺. HS-SPME-GC-MS 分析两种木兰属植物的挥发性成分 [J]. *中国中药杂志*, 2000, 33(12): 62-64.
- [8] Lowri S, Gracia A. Comparison of headspace-SPME-GC-MS and LC-MS for the detection and quantification of coumarin, vanillin, and ethyl vanillin in vanilla extract products [J]. *Food Chem*, 2008 (107): 1701-1709.