

荆条叶挥发油的气相色谱-质谱分析

王发松¹, 任三香², 杨得坡¹, 朱长山³, 陆慧宁²

(1. 中山大学药学院, 广东 广州 510275; 2. 中山大学测试中心, 广东 广州 510275;
3. 河南农业大学农学院, 河南 郑州 450002)

摘要: 利用气相色谱-质谱(GC/MS)联用技术分析荆条叶挥发油中的化学组成。结果表明: 荆条叶挥发油中共分离出了 36 种组分, 确定了 29 种成分的化学结构和相对含量, 占总组分相对含量的 94.68%。其中萜类及其衍生物 22 种, 占 89.13%。含量最高的成分是 β -丁香烯(48.70%), 其次是 β -金合欢烯(15.52%)等。

关键词: 质谱学; 荆条叶挥发油测定; 气相色谱-质谱(GC/MS); 萜类

中图分类号: O657.63, S793.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2004)01-61-04

Determination of the Volatile Oil Extracted From Leaves of *Vitex negundo* var. *heterophylla* Rehd. by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

WANG Fa-song¹, REN San-xiang², YANG De-po¹, ZHU Chang-shan³, LU Hui-ning²

(1. School of Pharmaceutical Sciences, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China;
2. Instrumentation Analysis (Research Center, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China;
3. Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The volatile oil extracted from dried leaves of *Vitex negundo* var. *heterophylla* Rehd. was determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). Thre results showed thirty-six constituents in sample have been separated. Among which, the chemical structure and relative content of twenty-nine constituents were identified, the sum of their contents was 94.68% of the total. The twenty-two constituents assigned to terpenoids and their derivatives make up 89.13% of the total volatile substances. The main component was β -Caryophyllene making up 48.70% of the total, β -Farnesene making up 15.52%.

Key words: mass spectrometry; determination of volatile oil; *vitex negundo* var; *heterophylla* Rehd.; gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS); terpenoids

荆条(*Vitex negundo* var. *heterophylla* Rehd.) 属马鞭草科牡荆属灌木, 其小叶片边缘有缺刻状锯齿、浅裂以至深裂而区别于正种黄荆

(*Vitex negundo* L.)。黄荆和荆条叶中所含挥发油是治疗慢性气管炎的有效药物, 二者均具有增强巨噬细胞吞噬活力的作用^[1]。

收稿日期: 2003-01-06; 修回日期: 2003-05-20

作者简介: 王发松(汉族), 从事有机化学分析研究

有关荆条叶挥发油化学成分的研究已有不少报道,如潘炯光等^[2]报道荆条叶挥发油的主要成分为 β -丁香烯(27.64%)、香桉烯(12.55%)、氧化丁香烯(7.39%)、1,8-桉叶素(7.13%)等;孙丽艳等^[3]报道北京产荆条叶和花絮挥发油的主要成分为 α -蒎烯、 α -松油烯、1,8-桉叶素、4-萜品烯醇等。可见这两次报道的结果差别很大。为此,本工作拟利用气相色谱-质谱(GC/MS)联用技术再次对荆条叶挥发油的化学组成进行研究。

1 实验部分

1.1 主要仪器与材料

Voyager 气相色谱-质谱联用仪;Finnigan 美国公司产品。荆条叶:于 2002 年 5 月中旬采于河南郑州嵩山,海拔 150 m。

1.2 样品提取

将荆条叶阴干后粉碎,用水蒸气蒸馏法提取挥发油,称“荆条叶油”。油黄色,得率 0.22%, n_D^{20} 1.494 3。

1.3 GC/MS 分析

选用 SE-54 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m) 石英毛细管柱。载气为氦气,流速 1 mL/min;柱初温 60 $^{\circ}$ C(保持 1 min),程序升温 10 $^{\circ}$ C/min,终温 280 $^{\circ}$ C(1 min);无分流进样;电离方式 EI,电离能量 70 eV;离子源温度 220 $^{\circ}$ C,GC/MS 接口温度 250 $^{\circ}$ C,扫描范围 29~450 amu,标准谱库检索为美国 NIST 及 Wiley 谱库。相对含量的确定为面积归一化法。

示于图 1。图中各色谱峰质谱定性结果和相对含量列于表 1。

从荆条叶挥发油中共分离出了 36 种组分,确定了其中 29 种成分的化学结构和相对含量,占总组分相对含量的 94.68%。所确定的化合物中萜类及其衍生物占了 22 种。其中,单萜及其含氧衍生物 5 种,占 5.45%;倍半萜及其含氧衍生物 15 种,占 82.94%;二萜及其衍生物 2 种,占 0.74%;其它 7 种,占 5.55%。

分析发现荆条叶挥发油中含量最高的成分是 β -丁香烯(48.70%),其次是 β -金合欢烯(15.52%)等。这一研究结果与潘炯光等报道的荆条叶挥发油的主要成分相似,含量最高的组分均为 β -丁香烯,而与孙丽艳等报道的北京产荆条叶和花絮挥发油的主要成分却相差较大。

另外,荆条叶挥发油中(α -/ β -)丁香烯及氧化丁香烯的总量高达 51.62%,潘炯光等所报道的荆条叶中其含量也很高,相当于或高于国外用于提取丁香烯的大多数植物^[4]。丁香烯或氧化丁香烯是一种非常重要的工业原材料,具有明显的抗过敏、消炎、抗诱癌物、驱虫等作用,有很好的安全性和很好的皮肤耐药性。该化合物可人工合成或提取分离于许多植物的挥发油,但天然品的活性和安全性均优于合成品^[4~6],目前我国尚不能生产该化合物,只能依靠进口用于食品、化妆品或医疗等领域。我们认为荆条也可作为天然丁香烯类化合物的重要植物来源,采用现代有机化学制备工艺从荆条叶中提取,满足我国日益增长的对天然原料的需求。

2 结果与讨论

荆条叶挥发油 GC/MS 分析的总离子流图

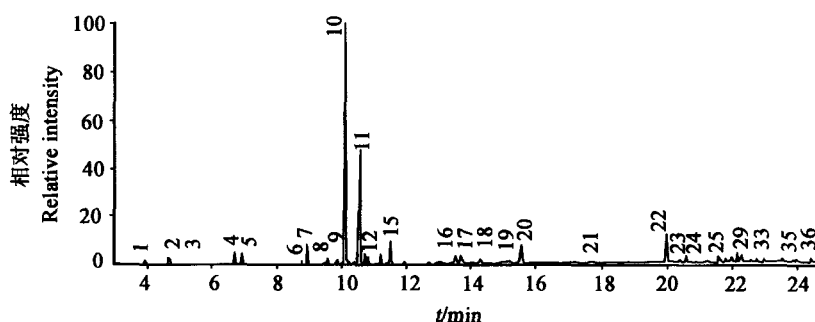


图 1 荆条叶挥发油化学成分的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatography spectrum of volatile oil extracted from leaves of *Vitex negundo* var. *heterophylla* Rehd.

表 1 荆条叶挥发油的化学组成与相对含量

Table 1 Chemical constituents in the volatile oil extracted from the leaves of
Vitex negundo var. *heterophylla* Rehd.

No.	化合物 Component	分子式 Formula	分子量 M_r /Da	相对强度/% Relative intensity	拟合因子 Fit factor
1	香桉烯 Sabinene	$C_{10}H_{16}$	136	0.47	930
2	桉树脑 Eucalyptol	$C_{10}H_{18}O$	154	1.73	879
3	松油烯 Terpinene	$C_{10}H_{16}$	136	0.30	832
4	松油醇 Terpinene-4-ol	$C_{10}H_{18}O$	154	1.39	903
5	对烯丙基茴香醚 Estragole	$C_{10}H_{12}O$	148	1.77	883
6	榄香烯 Elemene	$C_{15}H_{24}$	204	0.22	835
7	乙酸松油醇酯 Terpinyl acetate	$C_{12}H_{20}O_2$	196	1.56	916
8	β -榄香烯 β -Elemene	$C_{15}H_{24}$	204	0.55	871
9	马兜铃烯 Aristolene	$C_{15}H_{24}$	204	0.20	902
10	β -丁香烯 β -Caryophyllene	$C_{15}H_{24}$	204	48.70	899
11	β -金欢烯 β -Farnesene	$C_{15}H_{24}$	204	15.52	859
12	α -丁香烯 α -Caryophyllene	$C_{15}H_{24}$	204	1.31	901
13	香橙烯 (+)-Aromadendrene	$C_{15}H_{24}$	204	0.75	912
14	大根香叶烯 Germacrene D	$C_{15}H_{24}$	204	0.94	894
15	Elixene	$C_{15}H_{24}$	204	2.96	874
16	斯巴醇 (-)-Spathulenol	$C_{15}H_{24}O$	220	1.49	905
17	丁香烯氧化物 Caryophyllene oxide	$C_{15}H_{24}O$	220	1.61	898
18	喇叭茶醇 Ledol	$C_{15}H_{26}O$	222	0.58	889
19	茅术醇 Hinesol	$C_{15}H_{26}O$	222	0.13	897
20	β -桉叶油醇 β -Eudesmol	$C_{15}H_{24}O$	222	3.63	891
21	香紫苏醚 Sclareol oxide (Cis-A/B) 7-异丙烯基-4,5-二甲基八氢化茚-4-甲醇	$C_{18}H_{30}O$	262	0.16	778
22	7a-Isopropenyl-4, 5-dimethyloctahydroinden- 4-yl) methanol	$C_{15}H_{26}O$	222	4.35	796
23	西柏烯 Cembrene	$C_{20}H_{32}$	272	0.37	735
24-25	未鉴定			1.00	
26	邻苯二甲酸二丁酯 Dibutyl Phthalate	$C_{16}H_{22}O_4$	278	0.44	884
27	未鉴定			0.12	
28	十六酸 n-Hexadecanoic acid	$C_{16}H_{32}O_2$	256	1.27	933
29-32	未鉴定			3.67	
33	柏烯 Cupressene 7-异丙基-1,1,4-三甲基-1,2,3,4,4a,9,10, 10a 八氢化菲	$C_{20}H_{32}$	272	0.50	785
34	7-Isopropyl-1,1,4a-trimethyl-1,2,3,4,4a,9, 10,10a-octahydrophenanthrene	$C_{20}H_{30}$	270	0.37	822
35	4,16-甾二烯-3-酮 Androsta-4,16-dien-3-one	$C_{19}H_{24}O$	270	0.34	860
36	叶绿醇 Phytol	$C_{20}H_{40}O$	296	0.68	798

参考文献:

- [1] 杨宁业. 黄荆、荆条和牡荆挥发油对小鼠腹腔巨噬细胞吞噬作用影响的研究[J]. 中药通报, 1981, 6(4): 34~35.
- [2] 潘炯光. 牡荆、荆条、黄荆和蔓荆叶挥发油的 GC/MS 分析[J]. 中国中药杂志, 1989, 14(6): 37~39.

- [3] 孙丽艳. 荆条精油成分研究简报[J]. 林业科技通讯, 1990, (2): 30~31.

- [4] Yang DP. Propriétés Antifongiques in Vitro de Neuf Plantes Monarques Utilisées en Médecine Traditionnelle Chinoise-Etude Plus Spécifique de L'activité de Trois Lamiacées sur la Microflora

- Cutanée [J]. Thse Université de Franche-Comté, 1996.
- [5] Opdyke DLJ, Letizia C. Monographs on Fragrance Raw Materials, Caryophyllene oxide [J]. Food Chem Toxicol, 1983, 21 (5): 661~662.
- [6] Zheng GQ, Patrick MK, Luke KTL. Sesquiterpenes From Clove (*Eugenia caryophyllata*) as Potential Anticarcinogenic Agents [J]. J Natur Pro, 1992, 55 (7): 999~1 003.

中国有机质谱学第十二届全国学术大会在北京举行

中国有机质谱学第十二届全国学术大会于 2003 年 10 月 15~18 日在北京召开。会议由中国质谱学会有机质谱专业委员会主办,中国医学科学院药物研究所和沈阳药科大学承办。中国质谱学会理事长李金英教授、副理事长刘淑莹教授、有机质谱专业委员会主任钟大放教授、副主任冉帕尔·阿不力孜教授、熊少祥副教授以及药物研究所有关领导等出席了开幕式。

与会代表 120 人。国内及美国、日本和加拿大等海外 9 位专家作了大会学术报告,他们分别是:

(1)刘淑莹教授(长春):“应用质谱技术研究剧毒性乌头碱在中药煎制过程中的去毒问题”;

(2)山口健太郎教授(日本):

“Coldspray ionization mass spectrometry for characterization of biomolecules in solution”;

(3)Dr. Ian Jardien(美国):

“2D linear ion trap and linear ion trap FTMS hybrid for comprehensive life science MS analysis”;

(4)罗国安教授(北京):“LC/MS/MS 新方法研究及其在复杂生物基质分析中的应用”;

(5)郭寅龙教授(上海):“分子识别及分子间相互作用的质谱研究”;

(6)李建军副教授(加拿大):“Electrophoretic and mass spectrometric strategies for glycomics study”;

(7)蔡宗苇副教授(香港):“低流速高效液相色谱-质谱联用技术用于大鼠脑细胞中核苷酸的分析”;

(8)陈笑艳副教授(沈阳):“药物动力学研究中 LC/MS/MS 方法的开发和应用”;

(9)林琼博士(台湾):“Q-trap LC/MS/MS 在药物代谢中的应用”。

另外,Varian、Applied Biosystems、JEOL、Thermo Finnigan、Agilent Technologies、Bruker、Shimadzu 等七家质谱公司在会上介绍了新产品、新技术和最新进展。

本次会议文集收录论文 70 篇。这些论文涉及有机质谱的基础及方法学研究,以及在生物学、医学、药学、生态环境、石油、化工、农林、食品及毒物分析等领域的应用研究和新技术发展动态。

大会组织了青年学术论坛评比报告,由专家组评选出一等奖 1 名,二等奖 2 名,三等奖 4 名。获奖名单如下:

一等奖:

乔晋萍(中国医学科学院药物研究所):

“LC/MS/MS 法研究大鼠脑透析液中氨丁苯酞的动态变化及其代谢产物”。

二等奖:

陈辉(北京大学化学学院):“用 MALDI-TOF MS 进行合成高分子的末端基分析”;

邢杰(沈阳药科大学):“LC-MS”法分析大鼠尿样中的黄芩苷及其异构体”。

三等奖:

顾琦(沈阳药科大学):“液相色谱-电喷雾串联质谱法同时测定人血浆中依那普利及其活性代谢产物”;

高昊(沈阳药科大学):“异戊烯基黄酮电喷雾多级质谱研究”;

仇峰(沈阳药科大学):“液相色谱-串联质谱法测定大鼠血浆中大豆苷元及其葡萄糖苷酸结合物”;

郭继芬(军事医学科学院毒物药物研究所):“液相色谱-串联质谱法测定人血浆中格列本脲浓度”。

中国质谱学会有机质谱专业委员会