

河南绵毛马兜铃精油化学成分 的 GC/MS 分 析

刘运爱 张占旺

(河南省化学研究所)

常 志 青

(河南省中医研究所)

〔摘要〕 本文报导用毛细管柱气相色谱/质谱技术分离并鉴定绵毛马兜铃精油的化学成分, 本文仅报导18种萜类化合物: α -蒎烯、蒎烯、 β -蒎烯, 1,8-桉叶素、茨尼酮、樟脑、茨醇、甲酸冰片酯、醋酸冰片酯、松油醇醋酸酯、顺-左旋-葛缕醇醋酸酯、 δ -榄香烯、 β -榄香烯、 β -石竹烯、 β -maaliene、 α -古云香烯、古云香烯、 γ -榄香烯。

前 言

绵毛马兜铃 (*Aristolochia mollissima*) 即寻骨风, 为常用中药, 系马兜铃属植物, 它的根及全草入药。河南省各地均有丰富的资源, 民间用于治疗关节炎、急性乳腺炎、胃痛等^[1,2]。河南省中医研究所对其抗炎作用进行了初步研究, 并提供药厂生产^[3], 丁林生从其根茎挥发油中分离得到马兜铃内酯, 又从乙醇提取液中得到马兜铃酸等成分^[4]; 何林兴等从其地上部分分离得到抗早孕有效成分—马兜铃酸 I^[5]。从其根中蒸馏得到的挥发油也有较好的抗炎作用, 但其挥发油的化学成分研究未见报导。

我们用毛细管柱气相色谱—质谱技术对绵毛马兜铃精油的化学成分进行了初步研究, 根据质谱的裂解规律及标准谱图^[6,7,8], 初步鉴定出18种化合物: α -蒎烯、蒎烯、 β -蒎烯、1,8-桉叶素、茨尼酮、樟脑、茨醇、甲酸冰片酯、醋酸冰片酯、松油醇醋酸酯、顺-左旋-葛缕醇醋酸酯、 δ -榄香烯、 β -榄香烯、 β -石竹烯、 β -maaliene、 α -古云香烯、古云香烯、 γ -榄香烯 (图1及表1)。

实 验

1. 精油的提取

将绵毛马兜铃的根部经水蒸汽蒸馏而得到一种具有特殊气味的棕黄色油状液体, 用来作 GC/MS 分析。

2. GC/MS 的实验条件

采用 JMS-D100 质谱仪, 分辨本领2000, 电离电压75伏, 电离电流 300 微安、联用的气

1984年2月24日收

相色谱仪为JGC20-KTP, 选用SF-96(45米×0.25毫米) 不锈钢毛细管柱, 柱温95°—195℃ (程序升温), 汽化室温度230℃, 进样量0.3微升。

结 果 与 讨 论

图1为绵毛马兜铃挥发油总离子流色谱图, 附表给出对应色谱峰所代表的化合物, 图2

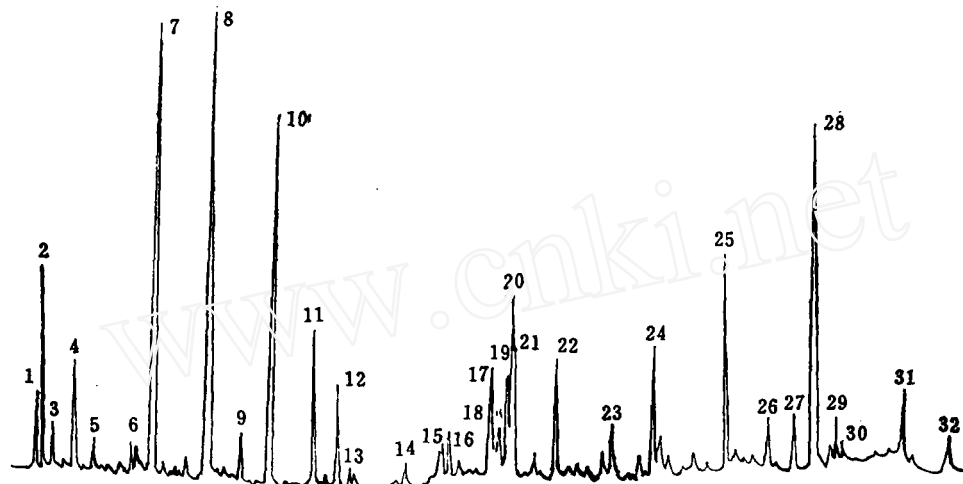


图1 总离子流色谱图

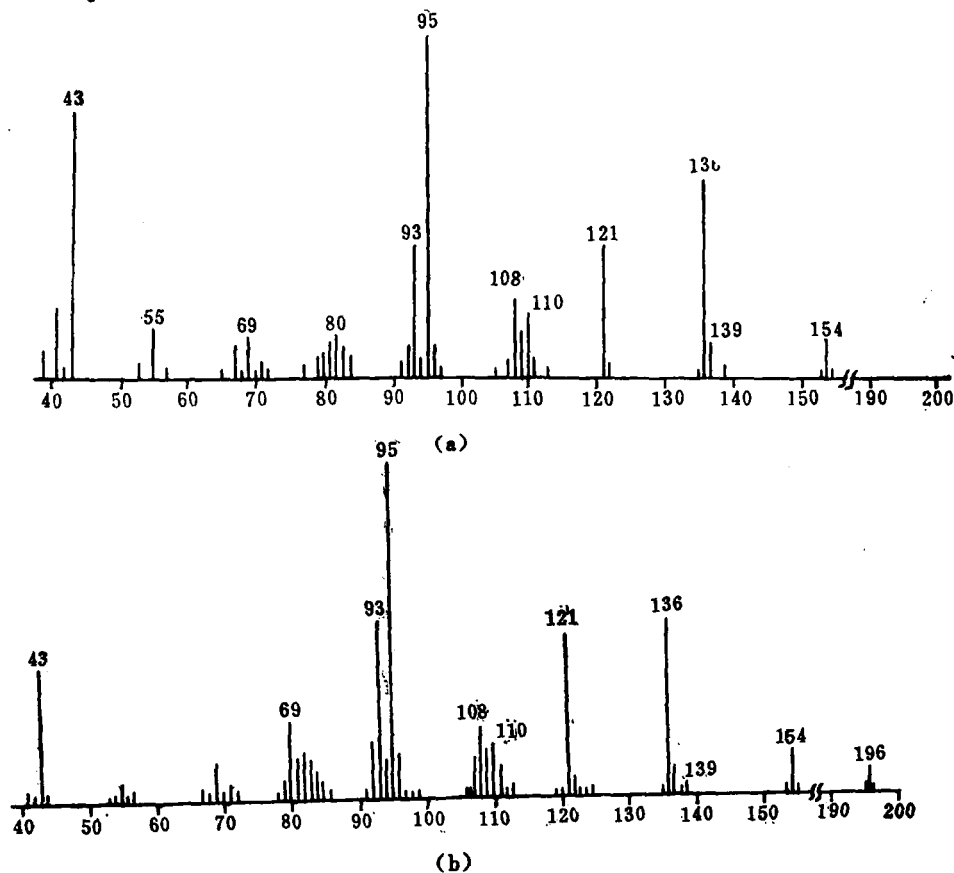
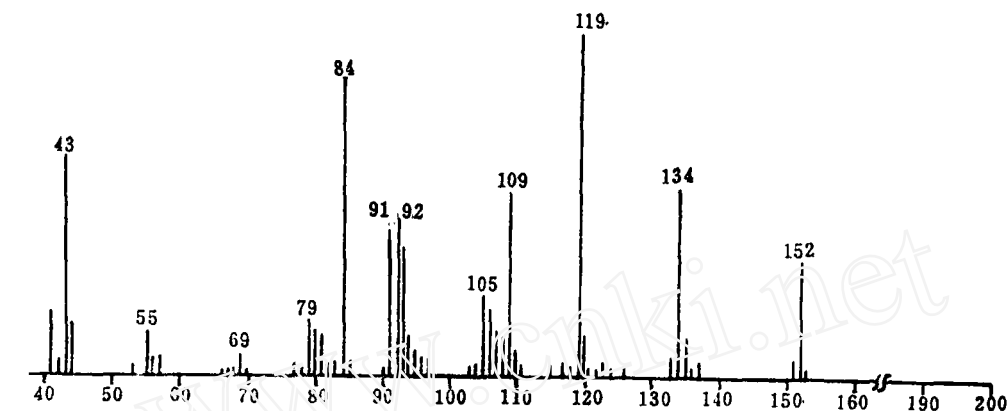


图2 冰片醇酯的质谱图 (10*峰)

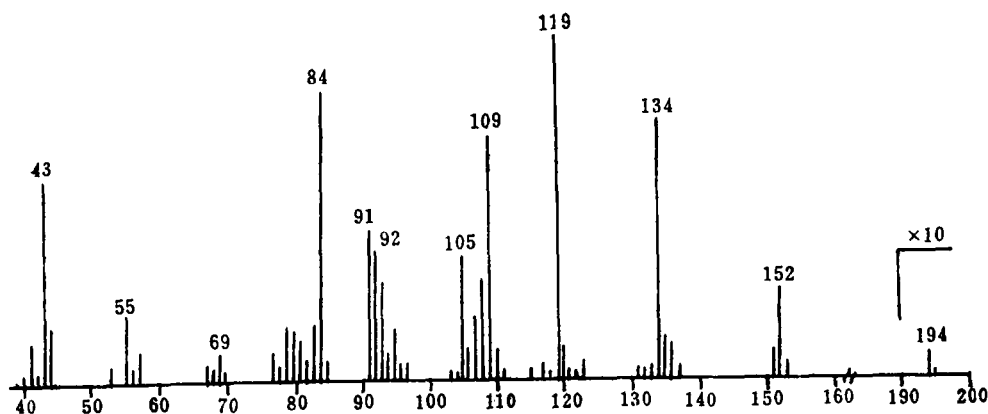
(a) 标准谱图

(b) 实验值

和3为冰片醇醋酸酯和葛缕（藏茴香）醇醋酸酯的质谱图。



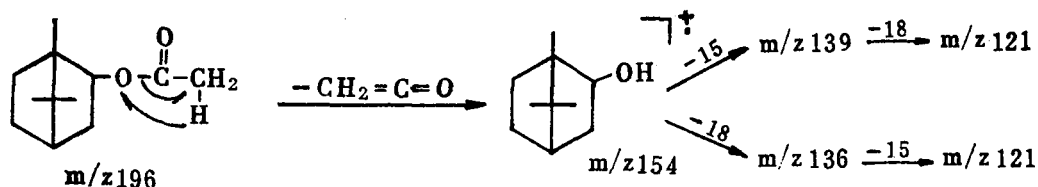
(a)



(b)

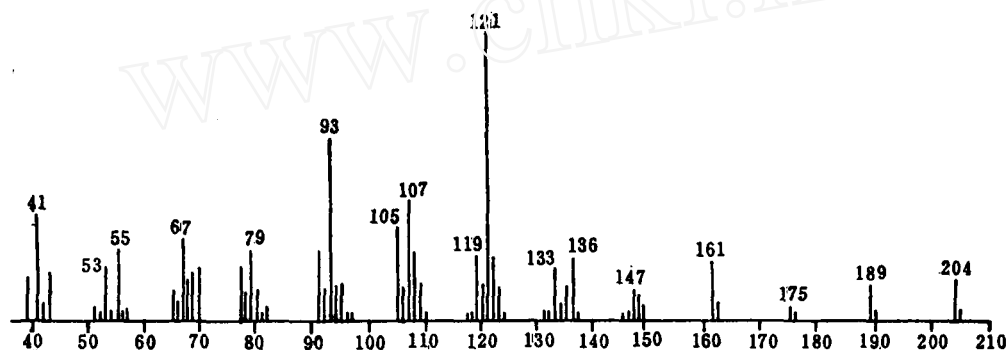
图3 葛缕醇醋酸酯的质谱图 (12⁺峰)
(a)标准谱图 (b)实验值

1) 由质谱图看出, 醋酸酯类化合物(冰片醇醋酸酯、松油醇醋酸酯和葛缕醇醋酸酯)其分子离子峰一般很弱, 甚至不出现分子离子峰。在冰片醇醋酸酯和葛缕醇醋酸酯的高质量端分别出现 m/z 154、 m/z 152峰(在松油醇醋酸酯的高质量端仅出现 m/z 136、 m/z 139峰), 容易误认为是分子离子峰, 当电离能由75→24电子伏时, 在其高质量端出现 m/z 196、 m/z 194, 为冰片醇醋酸酯和葛缕醇醋酸酯的分子峰, 而 m/z 154、 m/z 152为 $(M-42)^+$ 峰, 因这类化合物在醇部份没有容易移动的H, 所以容易在酸部份脱离乙烯酮小分子生成醇, 然后再继续碎裂, 所以这类化合物的质谱与它们的醇的质谱相似。以冰片醇醋酸酯为例说明其主要裂解过程:

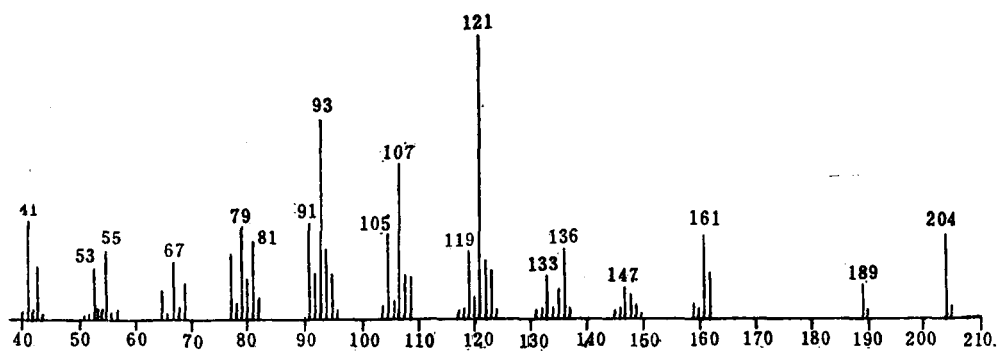


由图 2 看出、实验值 $m/z 43$ 的强度较标准谱要低，在图 3 中也有个别峰与标准谱有差异，可能与扫描时间有关，因毛细管柱出峰快，手动扫描，时间不易掌握。

2) 倍半萜烯中，含有榄香烯的三种异构体 (β 、 γ 、 δ)，图 4 为 γ 榄香烯的质谱图。



(a)



(b)

图4 γ 榄香烯的质谱图(22*峰)

(a)标准谱图

(b)实验值

3) 色谱图中的 24*、25*、28* 含量较高，由质谱给出分子量为 220、216、218，色谱图中的 29*—31* 峰质谱给出分子量为 232，为马兜铃内酯类化合物，其结构尚需进一步研究。

表 1

峰号	分子量	分子式	中文名称	英文名称	参考文献
1	136	C ₁₀ H ₁₆	α -蒎烯	α -pinene	AA-705-1
2	136	C ₁₀ H ₁₆	蒎烯	camphene	AA-704-1
3	136	C ₁₀ H ₁₆	β -蒎烯	β -pinene	AA-709-3
4	154	C ₁₀ H ₁₈ O	1,8-桉叶素	1,8-Cineole	AA-931-4
5	138	C ₉ H ₁₄ O	茨尼酮	camphenilone	AD-1690
6	152	C ₁₀ H ₁₆ O	樟脑	camphor	O5-1238-1
7	154	C ₁₀ H ₁₈ O	茨醇	borneol	EP-212
8	182	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	甲酸冰片酯	bornyl formate	AA-1245-2
10	196	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	醋酸冰片酯	bornyl acetate	AA-1377-2
11	196	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	松油醇醋酸酯	terperyl acetate	AA-1377-3
12	194	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	顺-左旋-葛缕醇 醋酸酯	cis-l-carvyla- cetate	AD-1734
14	204	C ₁₅ H ₂₄	δ -榄香烯	δ -elemene	A1-521-1
15	204	C ₁₅ H ₂₄	β -榄香烯	β -elemene	A2-171-1
16	204	C ₁₅ H ₂₄	β -石竹烯	β -cargophyllene	A2-223-1
17	204	C ₁₅ H ₂₄		β -maaliene	A-O-148
20	204	C ₁₅ H ₂₄	α -古云香烯	α -gurjunele	A-O-157
21	204	C ₁₅ H ₂₄	古云香烯	gurjunele	
22	204	C ₁₅ H ₂₄	γ -榄香烯	γ -elemene	A1-519-1

参 考 文 献

1. 王文仲: 上海中医杂志, 1956 (1), P5,
2. 安徽嘉山县中草药研究小组: 《寻骨风治疗急性乳腺炎新医学》, 1974 (2), P95.
3. 《全国中草药汇编》编写组: 《全国中草药汇编》上册, 人民出版社, 1975, P350,
4. 丁林生, 《中草药》, 11 (1), P484—487, 1980,
5. 江苏省药学会参加全国中草药和天然药物学术会议论文摘要, P58, 1980,
6. E. Stenhagen Registry of Mass Spectral Data Vol.1—2, (1974),
7. K.Yamaguchi Spectral Data of Natural Products, Vol. 1, 1970,
8. 北京药物研究所《中草药有效成分的研究》, 第一分册, 1970, P564,
9. 林启寿《中草药成分化学》, 科学出版社, 1977.

Analysis of Essential Oil of Henan *Aristolochia Mollissima* by GC/MS

Liu Yunai, Zhang Zhanwang

(Henan Institute of Chemistry)

Chang Zhiqing

(Institute of Traditional Chinese Medicine,
Henan Province)

Received 24, April 1984

Abstract

The chemical constituents of the essential oil of Henan *Aristolochia Mollissima* were analysed by GC/MS. 18 compounds, i.e. α -pinene, camphene, β -pinene, 1,8-cineole, camphenilone, camphor, borneol, bornyl formate, bornyl acetate, terpinyl acetate, cis-1-carvyl acetate, δ -elemene, β -elemene, β -cargophyllene, β -mauliele, α -gurjunele, gurjunele, γ -elemene, have been identified. The experimental results have also been discussed.