

桉柳挥发油成分及无机元素的 GC/MS 和 ICP-MS 分析

王 斌, 李国强, 管华诗

(中国海洋大学海洋药物与食品研究所, 山东 青岛 266003)

摘要:采用 GC/MS 方法分析鉴定了用索氏提取法获得的桉柳挥发油中的 26 种成分, 占挥发油总量的 91.0%。4 种主要成分为十六酸甲酯(29.20%)、十八碳二烯酸(20.88%)、9-十八碳烯酸甲酯(12.31%)和 β -维生素 E(7.65%), 占挥发油的 70.0%。采用 ICP-MS 法测定了微波消解法得到的桉柳无机元素样品中的无机元素成分, 共检出 27 个元素, 元素含量高低顺序为: K、Na、Ca、Mg、P、Ce、Fe、Al、La、B、Zn、Ni、Cu、Cr、Ga、Mn、V、Se、Ba、Pb、Sr、Mo、As、Th、Co、Cd、Hg, 微量元素 Ce、Fe、Zn、Ni、Cr 含量较高。

关键词:桉柳; 挥发油; 无机元素; 气相色谱-质谱法(GC/MS); 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)

中图分类号: O657.63; R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2007)03-161-04

Analysis of Volatile Oils and Inorganic Elements of *Tamarix chinensis* Lour. by GC/MS and ICP-MS

WANG Bin, LI Guo-qiang, GUAN Hua-shi

(Institute of marine drug and food, Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

Abstract: The volatile oils of medicinal plant *Tamarix chinensis* Lour. was extracted by Suo-recovery method and analyzed by GC/MS. 26 components from the volatile oils were identified according to the library search. 4 main constituents were hexadecanoic acid methyl ester (29.20%), 11, 14-octadecadienoic acid methyl ester (20.88%), 9-octadecenoic acid methyl ester (12.31%) and β -tocopherol (7.65%), which accounted for 70.0% of total volatile components. The organic elements of *Tamarix chinensis* Lour. was determined by ICP-MS. 27 organic elements including K, Na, Ca, Mg, P, Ce, Fe, Al, La, B, Zn, Ni, Cu, Cr, Ga, Mn, V, Se, Ba, Pb, Sr, Mo, As, Th, Co, Cd and Hg are determined. Among them, the trace elements of Ce, Fe, Zn, Ni, Cr and Mn are necessary for the health of human beings. The analysis results can provide scientific evidence for evaluating the chinese traditional medicine quality of *Tamarix chinensis* Lour..

Key words: *Tamarix chinensis* Lour.; volatile oils; inorganic elements; gas chromatogra-

phy-mass spectrometry (GC/MS); inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS)

怪柳, 又名西河柳, 本草记载始于《日华子》, 名赤怪木。怪柳科植物怪柳 *Tamarix chinensis* Lour. 的嫩枝叶于未开花时采下幼嫩枝梢, 阴干, 可作为药材。怪柳味甘、辛、平, 归肺、胃、心经, 有疏风、解表、透疹、解毒之功效, 主治风热感冒、麻疹初起、疹出不透、风湿痹痛、皮肤瘙痒^[1]。药理实验证明, 怪柳 70% 乙醇提取物灌胃给药, 对四氯化碳诱发的急性肝炎小鼠有保肝作用^[2]。另有报道, 怪柳煎剂具有解热、镇痛之功效^[3]。怪柳主产于辽宁、河北、河南、山东、江苏, 此外, 分布于内蒙古、宁夏、甘肃、青海等地的多枝怪柳 *Tamarix ramosissima* Ledeb 在产地亦作怪柳使用^[4]。怪柳主要含黄酮、甾体、鞣质以及三萜类成分^[5-8]。本工作运用气相色谱-质谱(GC/MS)和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术, 对采自特殊生境黄河三角洲滨海湿地的药用耐盐植物怪柳的挥发油成分和无机元素进行测定, 研究结果可为滨海湿地胁迫环境下的传统中药怪柳的开发利用提供科学依据。

1 试验部分

1.1 主要仪器与装置

6890/5973N 气相色谱-质谱分析仪(GC/MS): 美国 Agilent 公司产品; 7500 电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS): 美国 Agilent 公司产品; Milli-Q50 超纯水系统: 美国 Millipore 公司产品; 高压消解罐: 浙江正宏公司产品; 高温烘箱: 上海一恒公司产品。

1.2 主要材料与试剂

正己烷、 HNO_3 、 H_2O_2 : 色谱纯, 德国 Meker 公司产品; 实验用水均为超纯水。

怪柳原植物于 2005 年 5 月采于山东黄河三角洲国家级自然保护区大汶流管理站, 种属由山东中医药大学周凤琴教授鉴定, 标本存放于中国海洋大学海洋药物与食品研究所。

1.3 试验条件

1.3.1 色谱条件 色谱柱: HP-5MS, $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$; 汽化室温度: $250\text{ }^\circ\text{C}$; 传输线温度: $280\text{ }^\circ\text{C}$; 升温程序: 初温 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 以 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 $280\text{ }^\circ\text{C}$, 保持 5 min; 不分流进样, 进样量 $1\text{ }\mu\text{L}$ 。

1.3.2 质谱条件 EI 离子源; 倍增器电压 $1\text{ }200\text{ V}$; 离子源温度 $230\text{ }^\circ\text{C}$; 四极杆温度 $150\text{ }^\circ\text{C}$; 全扫描质量范围 $m/z\text{ }45\sim500$ 。

1.3.3 ICP-MS 条件 射频功率 $1\text{ }350\text{ W}$; 采样深度 8.0 mm ; 等离子气流量 $14.9\text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 载气流量 $1.2\text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 采样锥直径 0.8 mm ; 截取锥直径 0.4 mm 。

1.4 实验方法

1.4.1 挥发油的提取 样品采集后阴干、粉碎、过 60 目筛。移取 5 g 样品, 加入 200 mL 石油醚, 置于索式提取器内回流提取 4 h , 提取液真空浓缩得 0.056 g 黄色油状物, 产率为 0.112% 。

1.4.2 样品的消解 取 1.4.1 样品粉末 0.15 g 于 Teflon 消解罐中, 加入 5 mL 硝酸, 预消解过夜, 次日于烘箱中高温消解 6 h , 冷却后取出, 消解后加 1 mL 双氧水溶液, 用超纯水定容至 50 mL 容量瓶中。

2 结果

2.1 挥发油测定

取索式提取法获得的挥发油成分进样分析, 总离子流图中各峰经质谱扫描后得到质谱图通过 Xcalibur 工作站 Nist 标准质谱图库进行检索, 确认各化合物; 通过 Xcalibur 工作站数据处理系统, 按峰面积归一化法计算各化合物在挥发油中的相对含量, 结果列于表 1。

2.2 微量元素测定

采用标准曲线法, 以国家一级茶叶标准物质 GB W07605 进行分析方法评价, 每个样本及试剂空白平行测定 3 次, 计算取其平均值。共检出怪柳中 K、Na、Ca、Mg 等 27 个无机元素, 结果列于表 2。

表 1 桉柳挥发油成分的 GC/MS 分析

Table 1 Analysis of volatile oils from *Tamarix chinensis* Lour. by GC/MS

序号 No.	保留时间 <i>t</i> _R / min	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	相对含量 Relative content/%
1	8.05	三丁胺 Tributylamine	C ₁₂ H ₂₇ N	0.71
2	10.98	十四(碳)烷 Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	0.20
3	12.26	十五烷 Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	0.20
4	12.34	丁烯羟基甲苯 Butylated hydroxytoluene	C ₁₅ H ₂₄ O	4.70
5	12.54	十二烷酸甲酯 Dodecanoic acid methyl ester	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	0.79
6	12.76	5, 6, 7, 7a-四氢-4, 4, 7a-三甲基-2(4H) 苯丙呋喃酮 5, 6, 7, 7a-Tetra- hydo-4, 4, 7a-trimethyl-2(4H)-benzofuranone	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	0.30
7	13.48	十六烷, 鲸蜡烷 Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	0.46
8	14.62	十七(碳)烷 Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	0.38
9	14.88	十四酸甲酯 Methyl tetradecanoate	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0.76
10	15.72	正十八烷 Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	0.27
11	15.97	十五酸甲酯 Methyl ester pentadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0.62
12	16.16	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮 6, 10, 14-Trimet-2-pentadecanone	C ₁₈ H ₃₆ O	0.69
13	16.36	邻苯二甲酸 1, 2-Benzenedicarboxylic acid	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	1.44
14	16.64	十九碳烯 Nonadecene	C ₁₉ H ₃₈	0.73
15	16.80	9-十六碳烯酸甲酯 9-Hexadecenoic acid methyl ester	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	0.93
16	17.01	十六酸甲酯 Hexadecanoic acid methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	29.20
17	17.34	邻苯二甲酸二丁酯 Dibutyl phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	1.02
18	18.00	十六酸-14-甲酯 Hexadecanoic acid-14-methyl-methyl ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.40
19	18.65	十八碳烯酸甲酯 11, 14-Octadecadienoic acid methyl ester	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	20.88
20	18.71	9-十八碳烯酸甲酯 9-Octadecenoic acid methyl ester	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	12.31
21	18.76	8-十八碳烯酸甲酯 8-Octadecenoic acid methyl ester	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	2.30
22	18.95	十八碳酸甲酯 Octadecanoic acid methyl ester	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	2.36
23	19.04	2-十七碳烯醛 2-Heptadecenal	C ₁₇ H ₃₂ O	0.65
24	19.22	1, 13-十四烷二烯 1, 13-Tetradecadiene	C ₁₄ H ₂₆	0.53
25	20.93	4, 8, 12, 16-四甲基十七碳烷 4, 8, 12, 16-Tetramethylheptadecan	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	0.49
26	27.58	β-维生素 E β-Tocopherol	C ₂₈ H ₄₈ O ₂	7.65

3 结 论

(1)对采集于黄河三角洲滨海湿地的药用耐盐植物桉柳,采用 GC/MS 方法分析鉴定了其挥发油中的 26 种成分,占挥发油总量的 91.0%。4 种主要成分为十六酸甲脂(29.20%)、十八碳二烯酸甲酯(20.88%)、9-十八碳烯酸甲酯(12.31%)和 β-维生素 E(7.65%),占挥发油的 70.0%。而吉力等^[9]分析中未发现含有大量的十八碳二烯酸(20.88%)、9-十八碳烯酸甲酯(12.31%)和 β-维生素 E,推测可能是药材的生长环境不同所造成的差异。

(2)中药微量元素分析方法有原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等。其中,ICP-MS 法的检出限比 ICP-AES 法低 3 个数量级左右(0.1 μg · L⁻¹)。因此,采用 ICP-MS 法将可能检测到更多的微量无机元素成分。本工作从传统中药桉柳中共测定了 27 个无机元素,元素含量高低顺序为:K、Na、Ca、Mg、P、Ce、Fe、Al、La、B、Zn、Ni、Cu、Cr、Ga、Mn、V、Se、Ba、Pb、Sr、Mo、As、Th、Co、Cd、Hg,微量元素 Ce、Fe、Zn、Ni 和 Cr 含量较高。

(3)挥发油和微量元素成分是中药化学成分的重要组成部分,中药的功效是所含多种成分协同作用的结果,药材的道地性与生长环境有着密切的关系。本工作采用 GC/MS 和 ICP-MS 技术测定了特殊生长环境的药用耐盐植物柽柳中的挥发油和无机元素的组成,为滨海湿地药用植物的开发利用和药源评价提供了科学依据。

表 2 柽柳中无机元素及含量

Table 2 Analysis of inorganic elements from *Tamarix chinensis* Lour. by ICP-MS

元素 Element	含量 Content/ (mg · kg ⁻¹)	元素 Element	含量 Content/ (mg · kg ⁻¹)
K	8 529.0	Ga	8.613
Na	6 463.5	Mn	8.265
Ca	2 299.5	V	6.765
Mg	2 200.5	Se	4.039 5
P	783.0	Ba	3.486
Ce	400.04	Pb	2.404 5
Fe	241.05	Sr	0.489 6
Al	141.735	Mo	0.356 6
La	81.78	As	0.155 4
B	25.83	Th	0.154 1
Zn	17.595	Co	0.087 3
Ni	11.4525	Cd	0.048 4
Cu	10.855 5	Hg	0.028
Cr	9.864		

参考文献:

[1] 中国药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 2005.

[2] NASREEN F, NAVAID U Z. Pharmacological and toxicological studies of Icterene, a herbal formulation of *Tamarix pakistanica*, prepared by Hamdard Laboratories (Waqf) Pakistan, in rodents[J]. Proc Pakistan Congr Zool, 1993, 13: 185-194.

[3] 赵润洲,孙仕银,陈发奎,等. 西河柳药理作用的研究[J]. 中草药,1995, 26 (2): 85.

[4] 牟欣,许志,刘安,等. 柽柳研究现状及进展[J]. 国医论坛,2002, 17(1): 53-54.

[5] 姜岩清,左春旭. 柽柳化学成分的研究[J]. 药学报,1988, 23(10): 749-755.

[6] 张秀尧,凌罗庆,毛泉明. 西河柳化学成分的研究[J]. 中草药,1989, 20(8): 4-5.

[7] 张秀尧,凌罗庆,毛泉明. 西河柳化学成分的研究(II) [J]. 中草药,1991,22(7): 299-230.

[8] LI S, DAI S J, CHEN R Y, et al. Triterpenoids from the stems of *Myricaria paniculata* [J]. J Asian Nat Prod Res, 2005, 7(3): 253-257.

[9] 吉力,徐植灵,潘炯光,等. 西河柳挥发油化学成分的 GC-MS 分析[J]. 中国药学杂志,1997, 22 (6): 360-362.

(上接第 160 页)

可确定混合体系中酯的结构是脂肪醇巯基二丙酸双酯和脂肪酸聚乙二醇酯,这与该油剂所具有的高耐热性能相符。采用此方法操作简单,无需对样品进行全分离而直接鉴定主活性成分(酯),准确度高,适合混合物中特定目标物的结构分析,缩短分析周期,是一种简单、准确、快捷的复杂体系结构分析方法。

参考文献:

[1] 孙锦霞,王扶伟. 合成纤维油剂[J]. 印染助剂, 1996,13(5):27-33.

[2] 解如阜,高世伟. 纺织助剂实用分析[M]. 北京:纺织工业出版社,1990, 169-171.

[3] 沈小婉. 色谱法在食品分析中的应用[M]. 北京:北京大学出版社,1992, 57-59.

[4] 彭勤纪,王璧人. 波谱分析在精细化工中的应用[M]. 北京:中国石化出版社,2001:387-397.

[5] DIANA L. HANSEN. Spouses collection of infrared spectra, Book III surface active agents[M]. USA:Sprousee Scientific Sysyems INC. 1988, 511-512.