

气相色谱-质谱法分析无梗五加茎的挥发油成分

何方奕^{1,2}, 李铁纯¹, 李发美²

(1. 鞍山师范学院化学系, 辽宁 鞍山 114005; 2. 沈阳药科大学, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 采用同时蒸馏萃取装置, 提取无梗五加[Acanthopanax sessiliflorus (Rupr et Maxim) seem.]茎中挥发油, 并用气相色谱-质谱联用技术进行分析鉴定, 结合计算机质谱图库检索技术对分离的化合物进行结构分析, 鉴定出23种化学组分, 占总挥发性物质总含量的83.17%。应用峰面积归一化法确定了各成分的相对含量, 同时蒸馏萃取法提取无梗五加茎的挥发油提取率为2.0%。结果表明: 萜烯类及其氧化衍生物占较大比例, 主要有金合欢醇(19.42%)、己酸(13.93%)、(-)-桉油烯醇(13.10%)、2,6-二叔丁基对甲酚(6.41%)、3,7,11-三甲基-2,6,10-十二碳三烯-1-醇乙酸酯(5.73%)和邻苯二甲酸二丁酯(3.62%)等。

关键词: 质谱学; 挥发油成分分析; 气相色谱-质谱(GC/MS); 无梗五加茎

中图分类号: O 657.63; Q 949.763.2 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2004)02-103-04

Analysis of Volatile Constituents of Stem of *Acanthopanax sessiliflorus* (Rupr et Maxim) seem. by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

HE Fang-yi^{1,2}, LI Tie-chun¹, LI Fa-mei²

(1. Department of Chemistry, Anshan Normal College, Anshan 114005, China;

2. College of Pharmacy, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China)

Abstract: The volatile oil was extracted from Stem of *Acanthopanax sessiliflorus* (Rupr et Maxim.) seem. by using simultaneous distillation and extraction. The content of the volatile oil was 2.0%. Thirty eight peaks were separated and 23 compounds were identified by capillary gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) with column HP-5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μL). The relative content of the components were determined with area normalization method. The main components are Farnesol (19.42%), Hexanoic acid (13.93%), (-)-Spathulenol (13.10%), Butylated hydroxytoluene (6.41%), 3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol acetate (5.73%) and Dibutyl phthalate (3.62%).

Key words: mass spectrometry; analysis of volatile constituent; gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS); stem of *acanthopanax sessiliflorus* (rupr et maxim) seem.

收稿日期: 2004-01-15; 修回日期: 2004-05-08

作者简介: 何方奕(1960~), 女(汉族), 副教授, 主要从事天然产物的分析研究。E-mail: h-fy@163.com

通信作用: 李发美, 教授, 博士生导师。E-mail: fameili@163.com



无梗五加 [*Acanthopanax sessiliflorus* (Rupr. et Maxim) Seem.] 为五加科五加属的一种灌木或小乔木, 广泛分布于我国东北、河北地区。《中华本草》记载, 无梗五加的根茎具有祛风湿、补肝肾、强筋骨、活血脉的作用。主治风寒湿痹、腰膝疼痛、筋骨痿软、小儿迟行等症^[1]。与同科植物人参相比, 两者有的药理作用大有相同之处。无梗五加分布广泛, 资源丰富, 并具有许多人参所不及的优点。但对无梗五加化学成分研究的报道相对较少, 国内王广树等^[2]报道无梗五加叶化学成分的研究, 高凤兰等^[3]对无梗五加根化学成分进行了提取、分离与鉴定, 吴立军等^[4]报导无梗五加茎叶化学成分的研究, 而对无梗五加茎中挥发油的研究国内外均未见报导。本工作拟利用同时蒸馏萃取装置^[5]提取无梗五加茎中的挥发油, 并应用气相色谱-质谱(GC/MS)分析其化学成分, 为促进无梗五加这一药用资源的研究开发提供实验参考依据。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

HP6890/HP5973 气相色谱-质谱联用仪: 美国惠普公司产品; T201 旋转蒸发器: 上海申科机械研究所产品; 同时蒸馏萃取装置: 自制。

1.2 主要材料与试剂

无梗五加茎细粉: 丹东市农业科学院提供; 无水乙醚: 天津化学试剂有限公司提供; 无水硫酸钠: 沈阳试剂厂提供。此两种试剂均为分析纯。

1.3 实验条件

1.3.1 色谱条件 色谱柱为 HP-5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 分流比 20:1; 升温程序: 初始温度 60℃, 以 5℃/min 的速率升至 200℃, 恒温 5 min。

1.3.2 质谱条件 离子源(EI)温度 230℃; 接口温度 230℃; 四极杆温度 150℃; 电子倍增器电压 1345 V; 电离电压 70 V; 发射电流 34.6 μA; 扫描范围 m/z 20~500 amu; 溶剂延迟 4 min。

1.4 挥发油的提取

称取干燥的无梗五加茎细粉 30 g 用干净纱布分包, 置于 2000 mL 圆底蒸馏烧瓶中, 加入 800 mL 蒸馏水, 浸泡过夜。500 mL 圆底蒸馏烧瓶中加入 100 mL 无水重蒸乙醚及少许沸石, 采用同时蒸馏萃取方法提取 5 h, 将所得挥发油乙醚溶液用无水硫酸钠干燥过夜, 次日用旋转蒸发器常压浓缩, 得橙黄色透明油状液体 0.6 g, 收率为 2.0%。

1.5 成分分析

取无梗五加茎挥发油的乙醚溶液 0.2 μL, 用 GC/MS 分析鉴定, 共检出 38 个峰, 通过 G1701BA 化学工作站检索, NIST98 标准质谱图库并核对有关文献^[6], 确定其中 23 种化学成分。通过 G1701BA 化学工作站数据处理系统采用峰面积归一化法进行定量分析, 得出各化学成分在挥发油中的相对强度。无梗五加茎的挥发性化学成分的总离子流图示于图 1。

确认的无梗五加茎挥发油中的化学成分及其各化学成分在挥发油中相对强度列于表 1。

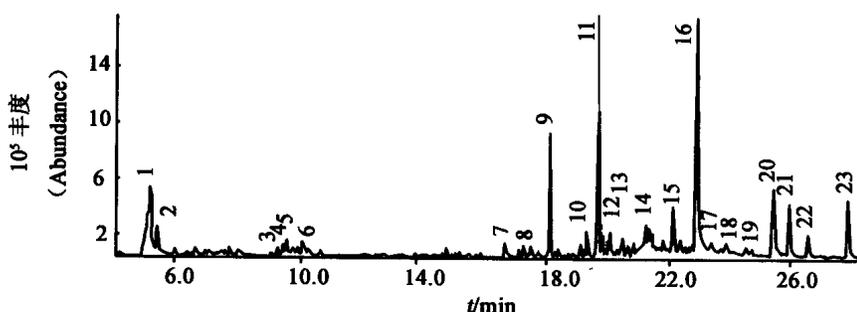


图 1 无梗五加茎挥发油的 GC/MS 总离子流图

Fig 1 Total ion chromatogram of the volatile oil from the Stem of *Acanthopanax sessiliflorus* (Rupr. et Maxim) Seem.

表 1 无梗五加茎挥发油的化学成分
Table 1 Chemical constituents of the volatile oil from the Stem of
Acanthopanax sessiliflorus (Rupr. etMaxin) seem.

No.	R_f /min	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular Weight	相对强度/% Relative content
1	5.19	己酸 Hexanoic acid	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	13.93
2	5.40	辛醛 Octanal	C ₈ H ₁₆ O	128	1.38
3	9.29	冰片 Borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.41
4	9.45	5-甲基-2-(1-异丙基)-环己醇 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-cyclohexanol	C ₁₀ H ₂₀ O	156	0.54
5	9.58	辛酸 Octanoic acid	C ₈ H ₁₆ O ₂	160	1.66
6	10.07	水杨酸甲酯 Methyl salicylate	C ₈ H ₈ O ₃	152	1.34
7	16.54	6,10-二甲基-5,9-十二碳二烯-2-酮 6,10-Dimethyl-5,9-undecadien-2-one	C ₁₃ H ₂₂ O	194	1.41
8	17.39	(-)-异香橙烯 (-)-Isoaromadendrene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.74
9	17.99	2,6-二叔丁基对甲酚 Butylated hydroxytoluene	C ₁₅ H ₂₄ O	220	6.41
10	19.18	3,7,11-三甲基-1,6,10-十二碳三烯-3-醇 3,7,11-Trimethyl-1,6,10-dodecatrien-3-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1.59
11	19.55	(-)-桉油烯醇 (-)-Spathuleno1	C ₁₅ H ₂₄ O	220	13.10
12	19.67	石竹烯氧化物 Caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	220	1.38
13	19.79	β -雪松烯-9- α -醇 β Cedren-9- α lhol	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.76
14	19.92	1,5,5-三甲基-6-(2-丁烯基)-环己烯-1-醇 1,5,5-Trimethyl-6-(2-butenyl)-cyclohexene-1-ol	C ₁₃ H ₂₂	178	1.63
15	22.19	十七烷 Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	240	0.83
16	22.71	金合欢醇 Farnesol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	19.42
17	23.17	3,7,11-三甲基-2,6,10-十二碳三醛 3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrinal	C ₁₅ H ₂₄ O	220	1.10
18	23.68	3,7,11-三甲基-2,6,10-十二碳三烯-1-醇 3,7,11-trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.82
19	24.31	十八烷 Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	254	0.38
20	25.19	3,7,11-三甲基-2,6,10-十二碳三烯-1-醇乙酸酯 3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol-acetate	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	264	5.73
21	25.72	1,2-苯二甲酸-双(2-甲基丙基)-酯 1,2-Benzenedicarboxylic acid-bis(2-methylpropyl) ester	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	3.22
22	26.33	十九烷 Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	268	1.32
23	27.57	邻苯二甲酸二丁酯 Dibutyl phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	3.62

2 结果与讨论

在检出的 38 个成分中, 确认了无梗五加茎的挥发油中的 23 种化学成分, 其相对强度占挥发油总峰面积的 83.17%。主要为萜烯类及其衍生物, 有金合欢醇(19.42%)、己酸(13.93%)、(-)-桉油烯醇(13.10%)、2,6-二叔丁基对甲酚(6.41%)、3,7,11-三甲基-2,6,10-十二碳三烯-1-醇乙酸酯(5.73%)、邻苯二甲酸二丁酯(3.62%)、1,2-苯二甲酸-双(2-甲基丙基)-酯(3.22%)、辛酸(1.66%)等。其中含量最高的是金合欢醇。据文献[7]记载, 金合欢醇主要存在于桃金娘科植物蓝桉果实中, 其具有消炎健胃作用, 民间用于治疗风湿扭伤等病。此外, 金合欢醇在日用香精中起协调剂作用, 可广泛用于金合欢、紫丁香、紫罗兰、玫瑰、茉莉、橙花、玉兰等香

精中。尚可极微量的用于杏子、桃子、草莓食用香精中^[8]。

同科植物红毛五加茎皮主要挥发性成分为芹子烯、姜黄烯^[9], 二者的茎皮虽然都可作为五加皮使用, 但应当考虑到它们的不同。

致谢: 感谢丹东市农业科学院孙宝俊研究员为本研究提供了实验材料。

参考文献

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草(第 15 卷)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1997. 760
- [2] 王广树, 陈燕萍, 徐景达, 等. 无梗五加叶化学成分的研究[J]. 中国药学杂志, 1997, 32(1): 11, 13
- [3] 高凤兰, 孙振方, 哈永年, 等. 无梗五加原植物及其

- 生态分布[J]. 中国中医药科技, 1997, 4(2): 106
- [4] 吴立军, 郭丽娜, 江黎明, 等. 无梗五加茎叶化学成分的研究[J]. 沈阳药科大学学报, 2002, 19(3): 180~ 182
- [5] 辛 广, 张捷丽, 孟 河, 等. 千山东北铁线莲挥发油成分研究[J]. 鞍山师范学院学报, 2000, 2(3): 68~ 70
- [6] Heller SR, Milne GWA. EPA/NH Mass Spectral Data[M]. US Washington DC, 1978
- [7] 吴寿金, 赵 泰, 秦永琪. 现代中草药成分化学[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2002, 674
- [8] 何 坚, 孙国宝. 香料化学与工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000, 303
- [9] 张莅峡, 刘 泓. 红毛五加茎皮、叶及果实挥发油的 GC/MS 比较分析[J]. 中国中医基础医学杂志, 2001, 7(5): 24~ 26

中国质谱学会第七届全国会员代表大会暨学术报告会第二轮通知

按照中国物理学会章程, 质谱学会每四年举办一次全国会员代表大会暨学术报告会, 已成功举办六届, 在国内外享有较高的声誉。经 2004 年 4 月 28 日召开的中国质谱学会第七届常务理事第八次会议讨论, 中国质谱学会第七届会员代表大会暨学术报告会会议地点和时间发生变更, 决定由中国质谱学会主办, 广西大学承办, 于 2004 年 10 月 31 日~ 11 月 3 日在广西北海举办, 学会理事长李金英教授任大会主席。本次会议将涉及质谱学最活跃和前沿的研究方向, 展示相关研究领域的最新研究进展和成果, 促进国内外分析工作者之间的学术交流。

本次会议将进行质谱学会换届选举活动, 包括确定学会下一任理事长; 推选学会副理事长、常务委员、学会办公室秘书长及副秘书长; 确定质谱学会各专业组长及副组长; 确定《质谱学报》未来的工作安排等多项内容。届时将有多位国际著名学者应邀在本届会议上作特邀报告, 以促进质谱学及相关技术的发展。

现将会议具体事宜和征文要求通知如下:

- 1 会议时间: 2004 年 10 月 31~ 11 月 3 日, 会期 4 天。
- 2 会议地点: 广西壮族自治区北海市。
- 3 报到时间: 2004 年 10 月 31 日全天。
- 4 会议注册费: 800 元(含资料费, 不含考察费, 家属注册费 600 元)。会议出版论文集, 录用论文将以《质谱学报》增刊形式正式出版。
- 5 论文征集内容: (1) 无机质谱学; (2) 有机质谱学; (3) 同位素质谱学; (4) 生物医学质谱学; (5) 质谱仪器
- 6 会议规模: 约 200 名国内相关学会会员、各科研院所及测试中心质谱分析工作者, 包括 5 个主题报告, 8~ 10 个邀请报告和若干报展。
- 7 会议邀请:

本届会议将邀请国内多位知名院士做报告, 特邀 2002 年诺贝尔化学奖得主日本岛津制作所田中耕一先生届时参加质谱大会, 并就 2002 年获得诺贝尔化学奖的内容和部分最新研究工作进展做大会报告。

8 应征论文的受理:

要求参会论文未在相关正式书刊上公开发表, 以 Word 软件排版, Email 附件或软盘形式于 2004 年 8 月 1 日(以当地邮戳为准)寄至《质谱学报》编辑部。

9 中国质谱学会办公室 联系方式:

联系人: 苏玉兰

通信地址: 北京 275 信箱 88 分箱, 中国质谱学会办公室。邮编: 102413

电话: 010-69358057; 010-69357587;

传真: 010-69357572

E-mail: office@cmss.org.cn;
cmss@iris.ciac.ac.cn

《质谱学报》编辑部 联系方式:

联系人: 徐书荣 邓中国
通信地址: 北京 275 信箱 65 分箱《质谱学报》编辑部。邮编: 102413

电话: 010-69357734; 传真: 010-69357285

E-mail: jcmss401@163.com

会议有关通知, 可参阅中国质谱学会和《质谱学报》网页:

<http://www.cmss.org.cn>;

<http://zpxb.chinajournal.net.cn>。

参会论文格式要求:

- (1) 参会论文以摘要形式提交, 基本限制 2 页。提供打印稿 2 份。
- (2) 要求参会论文打印在 A4 纸上, 上、下各空 3 cm, 左、右各空 2.2 cm。
- (3) 论文要求稿件要求主题突出, 论点明确, 数据可靠, 文字精练, 图表规范, 并请注明作者姓名、单位、通信地址和电子信箱以便及时联系。论文请自留底稿, 录用与否恕不退还。
- (4) 会议论文摘要详细内容应包括: 摘要文题、题目作者、作者单位; 正文部分; 主要参考文献; 英文文题; 英文作者名称; 英文作者单位; 英文摘要; 英文关键词。
- (5) 第一作者简历需以如下格式注于第一页页下: 作者简介: 姓名(出生年月~), 性别(民族), 籍贯, 职称或学位, 从事专业或研究方向等。
- (6) 文中图、表少而精, 写上图号、图题和中英文图注; 表格采用三线表表示。使用法定计量单位。
- (7) 参考文献必须是公开发表的, 文中直接引用的, 著录项目要齐全。

详情也可登陆质谱学会网址:

<http://www.cmss.org.cn>;

《质谱学报》网址:

<http://zpxb.chinajournal.net.cn>。

中国质谱学会 主办
2004 年 5 月 18 日