

GC-MS 法分析黄皮叶挥发油的化学成分

唐冰¹, 王成芳², 费超², 杜树山^{2*}

(1. 广西北海食品药品检验所, 广西 北海 536000;

2. 北京师范大学教育部资源药物工程研究中心, 北京 100875)

[摘要] 目的:研究黄皮叶挥发油的化学成分。方法:采用水蒸汽蒸馏法从黄皮叶中提取挥发油,用毛细管气相色谱-质谱联用技术测定其化学成分和相对含量,用面积归一化法确定各成分的相对含量。结果:共鉴定了 44 个化学成分,占挥发油总量的 91.81%。结论:主要成分为 β -水芹烯(9.56%)、石竹烯(14.29%)、(S)-1-甲基-4-(5-甲基-1-亚甲基-4-己烯基)-环己烯(12.35%)、2,6-二甲基-6-(4-甲基-3-戊烯基)-二环[3.1.1]庚-2-烯(22.25%)等。

[关键词] 黄皮叶;挥发油;气相色谱-质谱联用

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)17-0094-04

Studies on the Chemical Constituents of Essential Oil from Folium Clausenae

TANG Bing¹, WANG Cheng-fang², FEI Chao², DU Shu-shan^{2*}

(1. Institute for Food and Drug Control Beihai, Beihai 536000, China;

2. Center for Natural Medicine Engineering Ministry of Education China, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze the chemical constituents of essential oils from Folium Clausenae. **Method:** The essential oils were extracted by steam distillation, and then the constituents were separated and identified by GC-MS. The relative contents of essential oils were calculated with area normalization. **Result:** Forty four compounds were identified, representing 91.81% of the essential oils. **Conclusion:** The principal chemical constituents of essential oils are β -phellandrene (9.56%), caryophyllene (14.29%), (S)-1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)-cyclohexene (12.35%), 2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-bicyclo[3.1.1]hept-2-ene (22.25%).

[Key words] Folium Clausenae; essential oil; GC-MS

黄皮叶为芸香科植物黄皮 *Clausena lansium* (Lour.) Skeels 的干燥叶,味苦、辛,性凉,具有疏风解表、除痰行气,用于感冒发烧,咳嗽哮喘,气胀腹

痛,疟疾,小便不利,热毒疥癩等症^[1]。目前黄皮叶挥发油成分已有报道^[2-3],采集地分别为广东湛江和云南西双版纳,从中鉴定的化学成分差别较大。本文采用毛细管气质联用法对广西北海市黄皮叶的挥发油成分进行分离,分析鉴定了 44 个化学成分,并用峰面积归一化法计算了各成分在挥发油中的相对百分含量,为科学开发利用该药材资源提供进一步实验依据。

1 仪器与试剂

Thermoquest 公司 GC2000TRACETMMS 型气相色谱-质谱联用仪,质谱检索 NIST 谱库。

黄皮叶于 2011 年 3 月采自广西北海市白云花

[收稿日期] 20110430(005)

[基金项目] 北京市新医药学科群重点支持项目 (xk100270569)

[第一作者] 唐冰,副主任药师,医学学士,从事中药质量标准研究, Tel: 13977973522, E-mail: gxbh2233 @ 126. com

[通讯作者] * 杜树山,副教授,从事中药及其民族药物物质基础研究, Tel: 010-62208032, E-mail: dushushan@ bnu. edu. cn

园,经广西民族医药研究所黄瑞松教授鉴定为芸香科植物黄皮 *C. lansium* 的干燥叶。乙醚、无水硫酸钠等均为分析纯。

2 方法

2.1 挥发油的提取 黄皮叶 500 g 粉碎后,用挥发油提取器进行提取,时间为 6 h,油水经乙醚萃取,无水硫酸钠干燥,挥干乙醚后得到浅黄色挥发油 0.6 g,得油率为 0.12%。

2.2 GC-MS 分析条件 气相色谱条件:DB5MS 玻璃毛细管柱(0.25 mm × 30 m)。载气为高纯氦气,流速 1.0 mL·min⁻¹,汽化室温度 250 ℃。程序升温起始温度为 50 ℃,保持 3 min,以 5 ℃·min⁻¹升温速率升至 290 ℃,保持 15 min。进样量 10 μL。质谱条件:电离方式 EI,电子能量 70 eV,离子源温度 200 ℃, *m/z* 33 ~ 682。

3 结果

通过 GC-MS 联用技术按上述条件对黄皮叶

挥发油化学成分进行分析,气相色谱结果见图 1,所得 MS 图经计算机质谱数据库检索,各峰的 MS 裂片图与文献资料^[2-5]核对,共分离鉴定出 44 个化合物,结果见表 1,采用峰面积归一化法,求得各化学成分在挥发油中的相对百分含量。

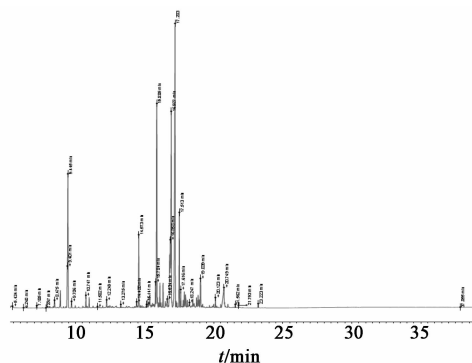


图 1 黄皮挥发油 GC-MS 色谱图

表 1 黄皮挥发油化学成分及其相对百分含量

峰号	化学成分	分子式	相对分子质量	相对含量 /%
1	(<i>E</i>)-2-己烯-1-醇 (<i>E</i>)-2-hexen-1-ol	C ₆ H ₁₂ O	100	0.18
2	1 <i>R</i> - α -蒎烯 1 <i>R</i> - α -pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.16
3	苯甲醛 benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	106	0.43
4	β -月桂烯 β -myrcene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.44
5	α -水芹烯 α -phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	136	1.01
6	β -水芹烯 β -phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	136	9.56
7	(<i>Z</i>)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯 (<i>Z</i>)-3,7-dimethyl-1,3,6-octatriene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.33
8	1-甲基-4-异丙烯基-1,4-环己二烯 1-methyl-4-(1-methylethyl)-1,4-cyclohexadiene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.11
9	(+)-4-萜烯 (+)-4-carene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.07
10	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇 3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.55
11	4-甲基-1,5-庚二烯 4-methyl-1,5-heptadiene	C ₈ H ₁₄	110	0.44
12	(<i>R</i>)-4-甲基-1-异丙烯基-3-环己烯-1-醇 (<i>R</i>)-4-methyl-1-(1-methylethyl)-3-cyclohexen-1-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.31
13	(<i>Z</i>)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇 (<i>Z</i>)-3,7-dimethyl-2,6-octadien-1-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.15
14	1-乙基-1-甲基-2-(1-甲基乙基)-4-(1-甲基亚乙基)-环己烷 1-ethenyl-1-methyl-2-(1-methylethenyl)-4-(1-methylethylidene)-cyclohexane	C ₁₅ H ₂₄	204	3.06
15	4-(2,6,6-三甲基-2-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-醇 4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-ol	C ₁₃ H ₂₂ O	194	0.46
16	1-(2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-基)-2-丁烯-1-酮 1-(2,6,6-trimethyl-1,3-cyclohexadien-1-yl)-2-buten-1-one	C ₁₃ H ₁₈ O	190	0.37
17	[<i>S</i> -(<i>R</i> *, <i>S</i> *)]-5-(1,5-二甲基-4-己烯基)-2-甲基-1,3-环己二烯 [<i>S</i> -(<i>R</i> *, <i>S</i> *)]-5-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-2-methyl-1,3-cyclohexadiene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.27

续表

峰号	化学成分	分子式	相对分子质量	相对含量 /%
18	[1S-(1 α ,2 β ,4 β)]-1-乙烯基-1-甲基-2,4-二聚(1-甲基乙烯基)-环己烷 [1S-(1 α ,2 β ,4 β)]-1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-cyclohexane	C ₁₅ H ₂₄	204	0.78
19	3-碘甲基-3,6,6-三甲基-环己烯 3-iodomethyl-3,6,6-trimethyl-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₇	264	0.31
20	[1R-(1R*,4Z,9S*)]-4,11,11-三甲基-8-亚甲基-二环[7.2.0]4-十一烯 [1R-(1R*,4Z,9S*)]-4,11,11-trimethyl-8-methylene-bicyclo[7.2.0]undec-4-ene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.17
21	(-)-1,7-二甲基-7-(4-甲基-3-戊烯基)-三环[2.2.1.0(2,6)]庚烷 (-)-1,7-dimethyl-7-(4-methyl-3-pentenyl)-tricyclo[2.2.1.0(2,6)]heptane	C ₁₅ H ₂₄	204	4.16
22	石竹烯 caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	14.29
23	反- α -香柠檬烯 trans- α -bergamotene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.42
24	[S-(R*,S*)]-3-(1,5-二甲基-4-己烯基)-6-亚甲基-环己烯 [S-(R*,S*)]-3-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-6-methylene-cyclohexene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.23
25	(E)-7,11-二甲基-3-亚甲基-1,6,10-十二碳三烯 (E)-7,11-dimethyl-3-methylene-1,6,10-dodecatriene	C ₁₅ H ₂₄	204	1.06
26	α -石竹烯 α -caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	1.13
27	(Z)-7,11-二甲基-3-亚甲基-1,6,10-十二碳三烯 (Z)-7,11-dimethyl-3-methylene-1,6,10-dodecatriene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.18
28	α -金合欢烯 α -farnesene	C ₁₅ H ₂₄	204	3.40
29	(S)-1-甲基-4-(5-甲基-1-亚甲基-4-己烯基)-环己烯 (S)-1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)-cyclohexene	C ₁₅ H ₂₄	204	12.35
30	2,6-二甲基-6-(4-甲基-3-戊烯基)-二环[3.1.1]庚-2-烯 2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-bicyclo[3.1.1]hept-2-ene	C ₁₅ H ₂₄	204	22.25
31	顺式- α -红没药烯 cis- α -bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.27
32	[S-(Z)]-3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇 [S-(Z)]-3,7,11-trimethyl-1,6,10-dodecatrien-3-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.53
33	(E)-3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇 (E)-3,7,11-trimethyl-1,6,10-dodecatrien-3-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	4.79
34	(3)-斯巴醇 (-)-spathulenol	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.79
35	氧化石竹烯 caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.88
36	$\alpha,\alpha,4$ -三甲基-苯甲醇 $\alpha,\alpha,4$ -trimethyl-benzenemethanol	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.48
37	[1S-(1 α ,4 α ,4 α ,4 β ,8 α ,8 α)]-1,2,3,4,4a,7,8,8a-八氢-1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-1-萘酚 [1S-(1 α ,4 α ,4 α ,4 β ,8 α ,8 α)]-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-1-naphthalenol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.23
38	1-(1,5-二甲基-4-己烯基)-4-甲基-3-环己烯-1-醇 1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl-3-cyclohexen-1-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.74
39	顺式- α -檀香醇 cis- α -santalol	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.74
40	α -红没药醇 α -bisabolol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	2.08
41	(E,E,E)-2,6,10-三甲基-2,6,9,11-十二碳四烯醛 (E,E,E)-2,6,10-trimethyl-2,6,9,11-dodecatetraenal	C ₁₅ H ₂₂ O	218	0.16
42	Z- α -反式-香柠檬醇 Z- α -trans-bergamotol	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.19
43	棕榈酸 n-hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	0.12
44	叶绿醇 phytol	C ₂₀ H ₄₀ O	296	0.19

4 讨论

由表 1 可知,黄皮叶挥发油主要化学成分为 β -

水芹烯(9.56%)、石竹烯(14.29%)、(S)-1-甲基-4-(5-甲基-1-亚甲基-4-己烯基)-环己烯(12.35%)、2,

减味锡类散栓剂质量标准研究

丁晓瑜¹, 陈钧^{1*}, 刘一丹¹, 郭丹钊^{1,2}, 杨学娟¹

(1. 江苏大学药学院, 江苏 镇江 212313; 2. 河南科技学院生科院, 河南 新乡 453003)

[摘要] 目的: 建立减味锡类散栓剂的质量标准。方法: 采用 TLC 法对制剂中的青黛、牛黄、冰片进行定性鉴别。用 HPLC 对制剂中的靛玉红进行含量测定。色谱柱为 SinoChrom ODS-AP C₁₈ (4.6 mm × 250 mm, 5 μm), 流动相为甲醇-1% 醋酸水溶液 (81:19), 流速 0.8 mL·min⁻¹, 检测波长 288 nm, 柱温为室温。结果: 定性鉴别薄层色谱特征明显。靛玉红在 0.2 ~ 10.8 mg·L⁻¹ 线性关系良好 ($r=0.9995$), 平均回收率为 100.95% (RSD 1.12%, $n=6$)。结论: 该方法简单、准确、重复性好, 可作为减味锡类散栓剂的质量控制方法。

[关键词] 减味锡类散栓剂; 质量标准; 薄层色谱; 高效液相色谱; 靛玉红

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)17-0097-03

Studies on Quality Control Standard of Modified Xileisan Suppository

DING Xiao-yu¹, CHEN Jun^{1*}, LIU Yi-dan¹, GUO Dan-zhao^{1,2}, YANG Xue-juan¹

(1. School of Pharmacy, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

2. College of Life Science and Technology, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, China)

[Abstract] **Objective:** To establish the quality standard of modified xileisan suppository. **Method:** Indigo Naturalis, Calculus Bovis, and borneol in this preparation were identified by TLC. The content of indirubin in Modified Xileisan Suppository was determined by HPLC which was performed on a Sino Chrom ODS-AP C₁₈ (4.6 mm × 250 mm, 5 μm) column with a mobile phase of methanol-1% acetic acid solution (81:19) at a flow rate of 0.8 mL·min⁻¹. The UV detection wavelength was 288 nm, and the column temperature was room temperature. **Result:** Characteristics of identification were very obviously. The linear ranged from 0.2 mg·L⁻¹ to 10.8 mg·L⁻¹ ($r=0.9995$) and the average recovery was 100.95% (RSD 1.12%, $n=6$). **Conclusion:** The method is simple, accurate, good reproducibility, and

[收稿日期] 201103171(009)

[通讯作者] * 陈钧, 男, 教授, 博士生导师, 从事现代药理与剂型研究, Tel: 0511-88780196, E-mail: syxchenjun@126.com

6-二甲基-6-(4-甲基-3-戊烯基)-二环[3.1.1]庚-2-烯 (22.25%) 等, 所鉴别的成分占全油的 91.81%, 化合物类型以烯烃、芳香化合物、酯、醇、酮、脂肪酸等为主。

本实验从广西产黄皮叶挥发油中共鉴定出 44 种化学成分, 根据相关文献报道^[2-3], 与广东产黄皮叶挥发油成分相同的仅 3 种, 与云南产黄皮叶挥发油成分相同的仅 10 种, 差距较大, 可能与植物所处生态环境不同有关。

[参考文献]

[1] 广西壮族自治区卫生厅. 广西中药材标准: 第 2 册

[S]. 1996: 205.

[2] 罗辉, 蔡春, 张建和, 等. 黄皮叶挥发油化学成分研究 [J]. 中药材, 1998, 21(8): 405.

[3] 纳智. 三种黄皮属植物叶挥发油化学成分的研究 [J]. 生物质化学工程, 2006, 40(2): 19.

[4] 丛浦珠, 苏克曼. 分析化学手册. 第 9 分册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.

[5] 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1987.

[责任编辑 蔡仲德]