

两种不同产地黄荆花挥发性成分研究

李光勇¹,张勇²,张娟娟²,魏金凤²,康文艺^{2*}

(1. 河南医药技师学院,河南 开封 475008; 2. 河南大学中药研究所,河南 开封 475004)

[摘要] 目的:研究不同产地黄荆花的挥发性成分。方法:采用顶空固相微萃取与 GC-MS 技术对河南济源和湖北大别山区黄荆花的挥发性成分进行比较分析,结果:两种不同产地黄荆花挥发油中共分离出 70 个化合物,鉴定了其中的 43 个,共有成分 14 个。共有化学成分中, β -石竹烯含量最高,分别占黄荆挥发油总量的 40.36% 和 32.42%,其次是桉树脑和(Z)- β -法呢烯。结论:不同产地黄荆花中挥发油的主要成分比较接近,但种类和含量均存在差异。

[关键词] 黄荆花;挥发性成分;顶空固相微萃取;气相色谱-质谱

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)22-0130-04

[doi] 10.11653/syjf2013220130

Volatiles of *Vitex negundo* Flowers from Two Regions

LI Guang-yong¹, ZHANG Yong², ZHANG Juan-juan², WEI Jin-feng², KANG Wen-yi^{2*}

(1. Institute of Henan Medical Technician, Kaifeng 475008, China;

2. Institute of Chinese Materia Medica, Henan University, Kaifeng 475004, China)

[Abstract] **Objective:** To investigate the volatile constituents from of *Vitex negundo* flowers from different regions. **Method:** The essential oil of *V. negundo* flowers Jiyuan in Henan province and Dabieshan mountain in Hubei province were analyzed by SPME-GC-MS for the first time. **Result:** Seventy compounds were isolated from volatiles in two different areas and forty-three were identified. Fourteen compounds were owned in both samples. β -Caryophyllene was the highest content accounted for 40.36% and 32.42% in both samples respectively, followed by cineole and (Z)- β -farnesene in mutual compounds. **Conclusion:** The results showed that the major components of volatiles from *V. negundo* flowers in different region were in closer, but the kinds and contents were different.

[Key words] *Vitex negundo* flowers; essential oil; SPME; GC-MS

马鞭草科植物黄荆别名五指柑、山黄荆和黄荆条等^[1],主要产于长江以南各省,北达秦岭淮河。生于山坡路旁或灌木丛中。非洲东部马达加斯加、亚洲东南部及南美洲的玻利维亚也有分布。其茎叶治久痢,种子为清凉性镇静、镇痛药,根可以驱烧虫,

花和枝叶可提取芳香油^[2]。化学成分研究表明黄荆含有黄酮类、木脂素类、挥发油、三萜类及香豆素类^[3-5]等化合物,具有抑菌^[6-7]、抗氧化^[5,8]、抗炎、镇痛^[9-10]、抗痉挛^[11]、抗肿瘤^[12-13]及免疫增强^[14]等药理活性。

黄荆叶、花及果实的挥发性成分报道较多,但主要采用水蒸气蒸馏法^[6]进行提取。本文采用顶空固相微萃取方法与 GC-MS 对不同产地黄荆花的挥发性成分进行分析,比较其成分及含量差异,为黄荆的开发利用提供理论依据。

1 材料

黄荆花于 2010 年 7 月采集于湖北省大别山和河南省济源市,由河南大学中药研究所李昌勤副教授鉴别为马鞭草科牡荆属植物黄荆 *Vitex negundo*

[收稿日期] 20130520(001)

[基金项目] 河南省科技厅重点攻关项目(102102310019, 122102310272);河南省青年骨干教师计划项目(教高[2012]704号)

[第一作者] 李光勇,本科,高级讲师,从事中药新药研究与开发, Tel:13937839462, E-mail:gssh111@163.com

[通讯作者] *康文艺,博士,教授,从事中药活性成分及新药研究, Tel: 0378-3880680, E-mail: kangwenyi@hotmail

Linn., 标本存于河南大学中药研究所。

美国安捷伦公司 6890 N GC/5975 MS 型气相色谱-质谱联用仪, 美国 Supelco 公司手动固相微萃取 (SPME) 装置, 萃取头为 65 μm 聚二甲基硅氧烷 (PDMS-DVB), $\text{C}_6\text{-C}_{26}$ 正构烷烃 (Alfa Aesar)。

2 方法

2.1 挥发油的提取 使用前先将 SPME 的萃取纤维头在气相色谱的进样口老化 10 min, 老化温度为 250 $^{\circ}\text{C}$, 载气体积流量为 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。取黄荆花 0.7 g, 置于 5 mL 的样品瓶中, 盖上盖子, 插入 65 μm PDMS-DVB 萃取纤维头, 于 80 $^{\circ}\text{C}$ 下顶空取样 30 min 后, 取出后立即插入色谱仪进样口 (温度 250 $^{\circ}\text{C}$) 脱附 1 min。

2.2 GC-MS 分析条件

2.2.1 气相色谱 HP-5 MS 石英弹性毛细管柱 (0.10 μm \times 30.0 m \times 250.0 μm), 载气为高纯氦气 (99.999%), 流速 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 进样口温度 250

$^{\circ}\text{C}$; 色谱柱初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$ (保持 2.0 min), 以 4 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 120 $^{\circ}\text{C}$ (保持 2 min), 最后以 6 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 230 $^{\circ}\text{C}$ (保持 10 min)。分流进样, 分流比为 10:1。

2.2.2 质谱条件 电离方式 EI 源, 电离能量 80 eV; 离子源温度为 230 $^{\circ}\text{C}$; 四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$; 传输线温度为 280 $^{\circ}\text{C}$; 电子倍增器电压 1 553 V。质量扫描范围 m/z 30 ~ 400, 谱图检索采用 Nist08.L 进行检索。

2.2.3 保留指数测定 按照文献[15], 以色谱纯正构烷烃样品 ($\text{C}_6\sim\text{C}_{26}$) 为参比计算各组分的保留指数 KI。

3 结果

按上述实验方法和条件进行实验, 采用计算机检索和人工解析各峰相应的质谱图, 按峰面积归一化法确定各组分在挥发性物质中的相对含量, 其结果列于表 1。

表 1 黄荆花挥发性成分

No.	化合物	KI 值	相对含量	
			济源	湖北
1	3-侧柏烯 3-thujene	920.30	-	0.28
2	(1R)-(+) - α -蒎烯 1R-(+) - α -pinene	926.60	-	0.61
3	α -蒎烯 α -pinene	927.64	3.92	-
4	2-侧柏烯 2-thujene	966.78	-	3.45
5	b-蒎品烯 b-terpinene	968.88	12.38	-
6	月桂烯 myrcene	986.37	0.73	0.37
7	桉树脑 cineole	1 028.07	7.58	5.49
8	(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯 (Z)-3,7-dimethyl-1,3,6-octatriene	1 043.59	0.31	-
9	g-蒎品烯 g-terpinene	1 052.58	0.11	0.25
10	顺式- β -蒎品醇 cis- β -terpineol	1 067.03	0.24	-
11	异松油烯 terpinolene	1 079.84	0.24	-
12	芳樟醇 linalool	1 100.24	0.43	-
13	(R)-薰衣草醇 (R)-lavandulol	1 162.66	-	0.34
14	α -松油醇 α -terpineol	1 191.97	0.37	-
15	顺式-柠檬醛 cis-citral	1 236.17	-	0.65
16	柠檬醛 citral	1 267.33	0.2	0.81
17	(+)-薰衣草乙酸酯 (+)-lavandulol acetate	1 285.68	-	3.78
18	γ -焦烯 γ -pyronene	1 323.43	0.9	-
19	δ -榄香烯 δ -elemene	1 328.65	-	2.84
20	乙酸松油酯 terpinyl acetate	1 343.24	1.14	2.55
21	2-甲基双环[4.3.0]壬-1(6)-烯 2-methylbicyclo[4.3.0]non-1(6)-ene	1 357.83	-	0.31
22	β -榄香烯 β -elemene	1 382.29	0.54	1.3
23	α -古芸烯 α -gurjunene	1 396.09	-	1.16

续表 1

No.	化合物	KI 值	相对含量	
			济源	湖北
24	β -石竹烯 β -caryophyllene	1 414.08	40.36	32.42
25	甘香烯 elixene	1 419.71	-	0.54
26	α -石竹烯 α -caryophyllene	1 441.31	2.56	1.81
27	(Z)-b-法呢烯 (Z)-b-farnesene	1 449.54	7.05	4.39
28	大根香叶烯 germacrene D	1 469.02	1.57	1.64
29	橄榄蓝烯 eremophilene	1 476.06	-	0.7
30	5,9,9-三甲基-螺环[3.5]壬-5-烯-1-酮 5,9,9-trimethyl-spiro[3.5]non-5-en-1-one	1 484.51	3.32	-
31	γ -榄香烯 γ -elemene	1 484.99	-	3.96
32	榄香醇 elemol	1 544.93	0.32	2.44
33	橙花叔醇 nerolidol	1 561.03	-	0.4
34	石竹烯氧化物 caryophyllene oxide	1 570.08	1.61	2.71
35	1,7,7-三甲基-2-乙烯基双环[2.2.1]庚-2-烯 1,7,7-trimethyl-2-vinylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene	1 584.21	-	0.31
36	喇叭茶醇 ledol	1 590.99	-	0.84
37	2-异丙基-5-甲基-9-亚甲基双环[4.4.0]癸-1-烯 2-isopropyl-5-methyl-9-methylenebicyclo[4.4.0]dec-1-ene	1 609.10	-	0.29
38	茅苍术醇 hinesol	1628.34	0.86	-
39	β -桉叶醇 β -eudesmol	1 643.35	1.54	1.94
40	别香树烯 alloaromadendrene	1 660.84	-	0.3
41	13 β -甲基-13-乙烯基-罗汉松-7-烯 13 β -methyl-13-vinyl-podocarp-7-ene	1 886.07	-	0.26
42	阿松香三烯 abietatriene	2 034.35	0.44	1.23
43	富马酸, 3,5-二氟苯十一烷基酯 fumaric acid, 3,5-difluorophenyl undecyl ester	2 090.48	-	0.38

4 讨论

两种不同产地黄荆花挥发油中共分离出 70 个化合物,鉴定了其中的 43 个,主要为萜类化合物(单萜和倍半萜,其中倍半萜含量最高),还含有烯类、酮类和酯类。济源产黄荆花挥发油中分离出 37 个化合物,鉴定了 24 个化合物,已鉴定成分占总挥发性成分的 88.72%,其中相对含量最高的是 β -石竹烯(40.36%),其次是 b-萜品烯(12.38%)、桉树脑(7.58%)、(Z)-b-法呢烯(7.05%)、5,9,9-三甲基-螺环[3.5]壬-5-烯-1-酮(3.32%)、 α -石竹烯(2.56%)和石竹烯氧化物(1.61%)等;湖北产黄荆花挥发油中分离出 47 个化合物,鉴定出 33 种化合物,已鉴定成分占总挥发性成分的 80.75%,其中相对含量最高的是 β -石竹烯(32.42%),其次是桉树脑(5.49%)、(Z)-b-法呢烯(4.39%)、 γ -榄香烯(3.96%)、(+)-薰衣草乙酸酯(3.78%)、2-侧柏烯(3.45%)等。

两个产地黄荆花共有挥发性成分 14 个,分别占

各自挥发性成分总量的 65.75%,59.35%。共有化学成分中, β -石竹烯含量最高,分别占挥发性成分总量的 40.36% (济源),32.42% (大别山),其次是桉树脑和(Z)-b-法呢烯。

Khokra 等^[6]采用 GC-MS 对产于印度的黄荆花挥发油进行研究,发现其主要成分也是倍半萜,其中相对含量最高的是 α -桉叶烯(17.0%),其次是石竹烯环氧化物(15.2%)、香叶烯-4-醇(9.0%)、(E)-橙花叔醇(8.0%)、正庚烷(5.2%)和 β -石竹烯(5.2%)。表明不同产地黄荆花中挥发性成分中的主要成分比较接近,但种类和含量均存在差异,而且各自挥发油化合物组成又都含有其特有化学成分。由此可见,黄荆的产地、气候和土壤条件的不同等因素以及样品前处理方法不同等对黄荆花挥发性成分的种类和含量有很大影响。

β -石竹烯具有局部麻醉、治疗结肠炎、镇咳等作用^[16],另外,由于 β -石竹烯的二萜结构上含有两个双键易和臭氧反应,可以很好地除去空气中的臭氧。

β -石竹烯也可以和空气中的气溶胶形成容易被植物吸收的颗粒,起到净化空气的作用^[17]。 β -石竹烯作为黄荆花中的主要挥发性成分,由此提示了黄荆花的挥发性成分的潜在药用和经济价值。

[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6册[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1999, 18:596.
- [2] 裴鉴,陈守良. 中国植物志[M]. 北京:科学出版社, 1982:141.
- [3] 苏泉,柳伟,陈蓓蓓. 黄荆子化学成分及药理作用研究进展[J]. 浙江中医杂志, 2010, 45(6):462.
- [4] 王雅静,何熙,曾光尧,等. 黄荆子三萜类化学成分研究[J]. 中南药学, 2010, 10(16):409.
- [5] 郑公铭,李忠军,刘纲勇,等. 黄荆子中香豆素木脂素的分离及油脂抗氧化作用[J]. 精细化工, 2012, 29(4):366.
- [6] Khokra S L, Prakash O, Jain S, Aneja K R, et al. Essential oil composition and antibacterial studies of *Vitex negundo* Linn extracts[J]. Indian J Pharm Sci, 2008, 70(4):522.
- [7] Singh P, Mishra G, Jha K K, et al. Chemical composition and antimicrobial activity of essential oil of leaves of *Vitex negundo* Linn[J]. Int J Chem Tech Res, 2010, 2(3):1686.
- [8] Nagarsekar K S, Nagarsenker M S, Kulkarni S R. Antioxidant and antilipid peroxidation potential of supercritical fluid extract and ethanol extract of leaves of

Vitex negundo Linn[J]. Indian J Pharm Sci, 2011, 73(4):422.

- [9] 孔靖,裴世成,陈君. 黄荆子不同溶剂提取物的抗炎镇痛作用[J]. 中国医院药学杂志, 2011, 31(10):803.
- [10] Gupta R K, Tandon V R. Antinociceptive activity of *Vitex negundo* Linn leaf extract[J]. Indian J Physiol Pharmacol, 2005, 49(2):163.
- [11] Tandon V R, Gupta R K. An experimental evaluation of anticonvulsant activity of *Vitex negundo* [J]. Indian J Physiol Pharmacol, 2005, 49(2):199.
- [12] Dewade D R, Christinal A J M, Chidambaranathan N, et al. Antitumor activity of *Vitex negundo* Linn against daltons ascitic lymphoma[J]. Int J Pharm Tech Res, 2010, 2(2):1101.
- [13] 申璠,曾光尧,谭建兵,等. 黄荆子抗肿瘤有效部位化学成分研究[J]. 中草药, 2009, 40(1):33.
- [14] 杨亚滨,丁中涛. 黄荆中具有免疫增强作用的化合物[J]. 国外医药:植物药分册, 2006, 21(5):211.
- [15] 康文艺,王金梅,姬志强,等. 迎春挥发性成分 HS-SPME-GC-MS 分析[J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(1):84.
- [16] 陈旭冰,全诚,陈光勇. β -石竹烯的研究进展[J]. 山东化工, 2011, 40(7):34.
- [17] Jevgeni P, Joonas N, Ilkka K, et al. Preparation of β -caryophyllene oxidation products and their determination in ambient aerosol samples[J]. Anal Bioanal Chem, 2008, 390(3):913.

[责任编辑 顾雪竹]

欢迎订阅 2014 年《中国中医药信息杂志》

《中国中医药信息杂志》是由国家中医药管理局主管、中国中医科学院中医药信息研究所主办的中医药学术期刊。1994年创刊,2002年,被中国科学技术信息研究所的"中国科技论文统计源期刊"收录,成为中国科技核心期刊。随着期刊影响力的不断提升,已相继被《中国科学引文数据库》、波兰《哥白尼索引》、美国《化学文摘》、美国《乌利希期刊指南》、《世界卫生组织西太平洋地区医学索引》及英国《农业与生物科学研究中心文摘》、英国《全球健康》等知名检索系统收录。

本刊是中医药行业一本独具特色的学术期刊,其内容较全面地反映了我国中医药发展水平。主要栏目有:中医动态、专题论坛、改革与管理、中医药信息学、流行病学调查、临床论著、实验研究、中药研究与开发、临床报道、专家经验、临证心得、思路与方法、中医教育、医院药学、综述等。

本刊为月刊,大16开国际开本,136页,国内外公开发行,每册定价10元,全年120元。国内邮发代号:82-670;国外代号:M4564。也可直接汇款至本刊编辑部订阅。地址:北京市东直门内南小街16号《中国中医药信息杂志》编辑部,邮编:100700,电话:010-64014411-3278, E-mail:Lxx@mail.cintem.ac.cn。