

杨叶肖槿叶挥发油成分的分析

袁婷¹, 王成芳², 费超², 王东¹, 杜树山^{2*}

(1. 辽宁中医药大学 药学院, 辽宁 大连 116600; 2. 中药资源保护与利用北京市重点实验室, 北京 100875)

[摘要] **目的:** 研究广西红树林植物杨叶肖槿叶挥发油的化学成分。**方法:** 采用水蒸汽蒸馏法提取挥发油, 利用气质联用技术(GC-MS)和标准图谱检索对照方法对其化学成分进行研究, 并采用面积归一化法计算各成分的相对百分含量。**结果:** 共检测出 44 种化合物, 鉴定了其中 37 种, 占挥发油总量的 89.75%, 其主要成分分别是 1,2,3,5,6,8a-六氢化-4,7-二甲基-1-(1-甲乙基)-, (1S-cis)- 臭樟脑(16.14%)、 α -金合欢烯(13.16%)、n-棕榈酸(8.52%)、1-甲基-4-(5-甲基-1-亚甲基-4-己烯)-, (S)- 环己烯(8.12%)等。**结论:** 通过对其挥发油化学成分的研究, 为开发利用提供依据。

[关键词] 杨叶肖槿叶; 挥发性成分; 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(2012)03-0048-04

Studies on the Essential Oil of *Thespesia populnea* Leaf

YUAN Ting¹, WANG Cheng-fang², FEI Chao², WANG Dong¹, DU Shu-shan^{2*}

(1. Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, College of Pharmacy, Dalian 116600, China; 2. Protection and Utilization of Traditional Chinese Medicine of Beijing Area Major Laboratory, Beijing 100875, China)

[Abstract] **Objective:** The aim was to study the chemical constituents of essential oil from the Guangxi mangrove *Thespesia populnea* (L.) Soland. ex Corr. leaf. **Method:** The essential oil was extracted by steam distillation. The constituents were separated and identified by GC-MS, and then the relative contents was calculated with area normalization. **Result:** Fourtyfour kinds of compounds were separated, 37 kinds of compounds which accounted for 89.75% were identified. The principal chemical constituents are 1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1S-cis)-Naphthalene (16.14%), α -Farnesene (13.16%), 1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)-, (S)-Cyclohexene (8.12%) and n-Hexadecanoic acid (8.52%). **Conclusion:** The study provided scientific basis for giving full play to medicinal value of this mangrove.

[Key words] *Thespesia populnea* (L.) Soland. ex Corr. leaf; essential oil; GC-MS

杨叶肖槿为锦葵科肖槿属的常绿小乔木或灌木, 广泛分布于亚洲、非洲、美洲和大洋洲的热带海岸滩涂, 我国主要分布在广东、广西、台湾和海南^[1]。作为传统的民间药用植物, 其叶子具有抗炎消肿, 治疗头痛和疥癣^[2]。但有关该植物的化

学成分研究报道较少。为了了解其药用作用物质基础, 本文选取产于中国广西北海市合浦县山口镇红树林自然保护区杨叶肖槿叶, 采用水蒸气蒸馏法提取挥发油, 并利用气相色谱-质谱联用法(GC-MS)分析其化学成分, 以期为其进一步开发利用提供基础。

1 材料

1.1 仪器 Thermoquest公司 Trace2000GC/2000MS 气相色谱-质谱联用仪; 质谱检索 NIST 谱库。

1.2 试药 样品采于广西北海市合浦县山口镇红树林自然保护区, 经王宗翔工程师鉴定为锦葵科肖槿属植物杨叶肖槿 *Thespesia populnea* (L.) Soland.

[收稿日期] 20110629(007)

[基金项目] 重大新药创制科技专项(2009ZX09501-014)

[第一作者] 袁婷, 硕士研究生, 从事中药制剂分析研究, Tel: 13898446162, E-mail: Ting.722@hotmail.com

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

ex Corr. 的叶。乙醚、甲醇、硫酸、无水硫酸钠等均为分析纯。

2 方法

2.1 挥发油提取 杨叶肖槿叶 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,无水硫酸钠处理后过滤,经处理得到浅黄色挥发油 103 mg。

2.2 GC-MS 分析条件 气相色谱:色谱柱 DB-5MS 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 °C。程序升温柱起始温度为 50 °C,保持 3 min,以 5 °C·min⁻¹升温速率升至 290 °C,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 °C,质量扫描范围 m/z 33 ~ 682。

3 结果

通过毛细管 GC-MS 联用技术对杨叶肖槿叶挥发油化学成分进行检测,GC-MS 总离子流色谱见图 1,共检测出 44 种化合物;所得 MS 图经计算机检索 NIST 数据库,比对各峰的 MS 裂片并结合有关文献谱图解析,鉴定出 37 种化合物,见表 1,其中 α -没香醇、cis- α -檀香醇、1,6-二甲基-4-(1-甲基)-臭樟脑、蓝桉烯、 α -金合欢烯、1,2,3,5,6,8a-六氢化-4,7-二甲基-1-(1-甲基)-, (1*S-cis*)-臭樟脑都是在杨叶肖槿挥发油中首次发现。采用峰面积归一化法,得各化学成分在挥发油中的相对百分含量,其中鉴定出化合物占挥发油总量的 89.75%。

4 讨论

由表 1 可知,杨叶肖槿叶挥发油主要化学成分为 1,2,3,5,6,8a-六氢化-4,7-二甲基-1-(1-甲基)-, (1*S-cis*)-臭樟脑(16.14%)、 α -金合欢烯

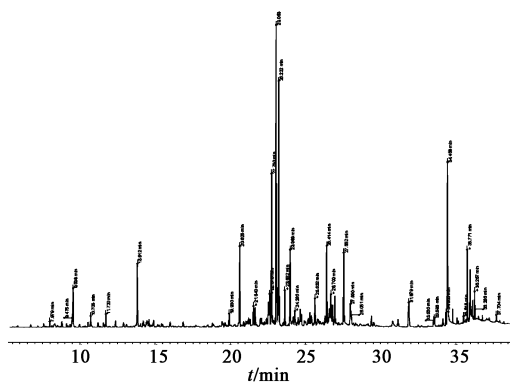


图 1 杨叶肖槿叶挥发油 GC-MS 总离子流图

(13.16%)、*n*-棕榈酸(8.52%)、1-甲基-4-(5-甲基-1-亚甲基-4-己烯)-, (*S*)-环己烯(8.12%)等,含量占全油的 45.94%,化合物类型以烯烃、萜类、芳香化合物、酯、酮、醇的衍生物等为主。

本文研究杨叶肖槿叶挥发油成分中含量较多的臭樟脑是卫生球的主要成分,而棕榈酸可用于制蜡烛、肥皂、金属皂、润滑脂、合成洗涤剂、软化剂等^[3,7-8]。杨叶肖槿是传统的半红树药用植物,迄今从它的叶、茎、果实、树皮和心材中得到的化合物主要是 mansonones 类化合物、黄酮和三萜^[4],研究表明它们都有多种药理和生理活性。同时杨叶肖槿其他部位的提取物还有治疗皮肤病、消炎及抗菌等功效,但具体作用的药效物质还不清楚,因此,杨叶肖槿的化学成分及相关化合物的构效关系还值得进一步研究。综上所述,杨叶肖槿是一种不可多得的药用资源,其开发利用潜力巨大,应加快保护和研究的步伐,使之得以更合理的应用^[1,5-6]。本实验通过对杨叶肖槿叶挥发油化学成分的研究,为其进一步开发利用提供依据。

表 1 杨叶肖槿叶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	柠檬烯 limonene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.371
2	β -水芹烯 β -phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	136	1.921
3	α -甲基- α -[4-甲基-3-戊烯基]环氧乙烷甲醇 α -methyl- α -[4-methyl-3-pentenyl]oxiranemethanol	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	0.667
4	壬醛 nonanal	C ₉ H ₁₈ O	148	0.668
5	内-冰片 endo-borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.286
6	1-(3,6,6-三甲基-1,6,7,7a-四氢化环戊[<i>c</i>]吡喃-1-基)乙酮 1-(3,6,6-trimethyl-1,6,7,7a-tetrahydrocyclopenta[<i>c</i>]pyran-1-yl)ethanone	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	206	0.685
7	α -石竹烯 α -caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	5.097
8	[1aR-(1a. α ,4a. β ,7. α ,7a. β ,7b. α)]-十氢-1,1,7-三甲基-4-亚甲基-1H-cycloprop[<i>e</i>]甘菊蓝 [1aR-(1a. α ,4a. β ,7. α ,7a. β ,7b. α)]-decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene-1H-cycloprop[<i>e</i>]azulene 1-乙炔基-1-甲基-2-(1-甲基乙炔基)-4-(1-甲基亚乙基)-环己烷	C ₁₅ H ₂₄	204	0.941

续表 1

峰号	化学成分	分子式	相对分子质量	相对含量%
9	1-ethenyl-1-methyl-2-(1-methylethenyl)-4-(1-methylethylidene)-cyclohexane	C ₁₅ H ₂₄	204	1.330
10	1-甲基-4-(5-甲基-1-亚甲基-4-己烯)-, (S)-环己烯 1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)-, (S)-cyclohexene	C ₁₅ H ₂₄	204	8.119
11	1,2,3,5,6,8a-六氢化-4,7-二甲基-1-(1-甲基)-, (1S-cis)-臭樟脑 1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1S-cis)-Naphthalene	C ₁₅ H ₂₄	204	16.141
12	3-(1,5-二甲基-4-己烯)-6-亚甲基-, [S-(R*,S*)]-环己烯 3-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-6-methylene-, [S-(R*,S*)]-Cyclohexene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.883
13	α-金合欢烯 α-farnesene	C ₁₅ H ₂₄	204	13.162
14	3,7,11-三甲基-, (E)-1,6,10-十二碳三烯-3-醇 3,7,11-trimethyl-, (E)-1,6,10-Dodecatrien-3-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	3.937
15	2,6,6-三甲基-3-亚甲基-7-(3-含氧亚丁基)氧杂环庚烷-2-基酯乙酸 2,6,6-trimethyl-3-methylene-7-(3-oxobutylidene)oxepan-2-yl ester Acetic acid	C ₁₆ H ₂₄ O ₄	280	0.906
16	石竹烯氧化物 caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.897
17	蓝桉烯 globulol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.590
18	1,5,5,8-四甲基-, [1R-(1R*,3E,7E,11R*)]-12-氧杂双环[9.1.0]十二烷-3,7-二烯 1,5,5,8-tetramethyl-, [1R-(1R*,3E,7E,11R*)]-12-Oxabicyclo[9.1.0]dodeca-3,7-diene	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.601
19	1-(1,5-二甲基-4-己烯)-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	1.055
20	1,6-二甲基-4-(1-甲基)-臭樟脑 1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-naphthalene	C ₁₅ H ₁₈	198	2.045
21	cis, α-檀香醇 cis, α-santalol	C ₁₅ H ₂₄ O	220	1.116
22	α-没香醇 α-bisabolol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1.515
23	3,7,11-三甲基-, (E,E)-2,6,10-十二碳三烯-1-醇 3,7,11-trimethyl-, (E,E)-2,6,10-Dodecatrien-1-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	4.335
24	氧杂环七碳酸二乙酯-8-蒽-2-酮 oxacycloheptadec-8-en-2-one	C ₁₆ H ₂₈ O ₂	252	0.817
25	1,2-苯二甲酸二(2-甲基丙基)酯 1,2-benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	2.198
26	1,2-苯二甲酸, 丁基(2-甲基丙基)酯 1,2-benzenedicarboxylic acid, butyl 2-methylpropyl ester	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	0.346
27	6,10,14-三甲基-, (E,E)-5,9,13-十五烷三乙四胺-2-酮 6,10,14-trimethyl-, (E,E)-5,9,13-pentadecatrien-2-one	C ₁₈ H ₃₀ O	262	0.434
28	氧杂环十七烷-8-蒽-2-酮 oxacycloheptadec-8-en-2-one	C ₁₆ H ₂₈ O ₂	252	0.290
29	酞酸二丁酯 dibutyl phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	0.439
30	n-棕榈酸 n-hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	8.522
31	花生酸乙酯 eicosanoic acid, ethyl ester	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340	0.438
32	叶绿醇 phytol	C ₂₀ H ₄₀ O	296	2.487
33	(E,E)-9,12-十八碳二烯酸, 甲酯 (E,E)-9,12-octadecadienoic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294	0.730
34	(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸 (Z,Z)-9,12-octadecadienoic acid	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	1.937
35	3-环丙烷辛酸, 2-[[2-[(2-乙环丙基)甲基]环丙基]甲基]-, 甲酯 3-cyclopropanoic acid, 2-[[2-[(2-ethylcyclopropyl)methyl]cyclopropyl]methyl]-, methyl ester	C ₂₂ H ₃₈ O ₂	334	0.429
36	3-戊烷基-, (2Z)-2,4-五二亚乙基三胺-1-醇 3-pentyl-, (2Z)-2,4-pentadien-1-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.852
37	1-(1-羟基-1-庚基)-2-亚甲基-3-戊烷基-环丙酮 1-(1-hydroxy-1-heptyl)-2-methylene-3-pentyl-cyclopropane	C ₁₆ H ₃₀ O	238	0.231

[参考文献]

[1] 林鹏. 我国药用的红树植物[J]. 中国海洋药物,

1984,3(4):45.

[2] 田艳,吴军,张恩. 半红树药用植物杨叶肖槿的化学成分和药理作用研究进展[J]. 中草药,2003,34

HPLC 测定咳特灵胶囊中马来酸氯苯那敏的溶出度

姚雪莲*, 孙涛, 彭红, 熊魏
(江西中医学院, 南昌 310006)

[摘要] 目的: 建立咳特灵胶囊中马来酸氯苯那敏的溶出度测定方法, 并进行方法学考察。方法: 采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液 200 mL 为溶出介质, 转速 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 取样时间为 45 min, 高效液相色谱法测定, 检测波长 264 nm。结果: 马来酸氯苯那敏在线性范围 $0.012 \sim 0.072 \mu\text{g}$ ($r = 0.9998$) 呈良好线性关系, 平均回收率 98.0%。RSD 2.34% ($n = 5$)。结论: 该方法能够用于测定咳特灵胶囊中马来酸氯苯那敏的溶出度, 操作简便, 准确可靠。

[关键词] 高效液相色谱法; 咳特灵胶囊; 马来酸氯苯那敏; 溶出度

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)03-0051-03

Determination of Dissolution Rate of Chlorphenamine Maleate in Keteling Capsules by HPLC

YAO Xue-lian*, SUN Tao, PENG Hong, XIONG Wei
(Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 310006, China)

[Abstract] **Objective:** To establish a HPLC method for the determination of the dissolution rate of chlorphenamine maleate in Keteling capsules. **Method:** The dissolution rate was determined by HPLC, with $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ hydrochloric acid as dissolution medium and rotation speed at $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, and the detection wavelength was as 264 nm. **Result:** The good linear relationship and the average recovery rate for chlorphenamine maleate were in the range of $0.012 \sim 0.072 \mu\text{g}$ ($r = 0.9998$) and 98.05%, RSD 2.34% ($n = 5$). **Conclusion:** The method is simple, accurate and reproducible, and it can be used for the determination of the dissolution rate of chlorphenamine maleate in Keteling capsules.

[Key words] HPLC; Keteling capsules; chlorphenamine maleate; dissolution

咳特灵胶囊是由小叶榕浸膏、马来酸氯苯那敏组成的一种中西药复方制剂, 具有镇咳、祛痰、平喘、

消炎之功用, 用于治疗咳嗽及慢性支气管炎咳嗽。卫生部药品标准采用比色法对马来酸氯苯那敏仅作限度检查, 有文献报道采用 HPLC 对其含量进行测定^[1-3], 但对中西复方制剂中的化学药成分的体外溶出行为为研究报道较少。本试验采用 HPLC 测定其中马来酸氯苯那敏溶出度, 从而考察咳特灵胶囊中马来酸氯苯那敏的体外溶出行为。

[收稿日期] 20110716(005)

[通讯作者] *姚雪莲, 硕士, 讲师, 从事中药分析的教学与科研工作, Tel: 0791-7118916, 13767065845, E-mail: xuelianyao@163.com

(1): 82.

- [3] 白红进, 赵小亮, 刘文杰. 刺山柑果实挥发油化学成分的研究[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(9): 2517.
- [4] 张道敬, 张偲, 吴军. 半红树药用植物杨叶肖槿树皮的化学成分[J]. 时珍国医国药, 2007, 18(9): 2056.
- [5] 林鹏. 中国红树林环境生态及经济利用[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995.
- [6] 陈桂葵, 陈桂珠. 中国红树林植物区系分析[J]. 生

态科学, 1998, 17(2): 19.

- [7] 朱秋燕, 张晓燕, 龚受基, 等. 红海榄叶挥发油的提取及 GC-MS 分析[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(14): 7274.
- [8] 林海生, 宋文东, 郭瑞, 等. 红海榄胚轴中挥发油和脂肪酸的 GC-MS 分析[J]. 福建林业科技, 2010, 37(1): 49.

[责任编辑 蔡仲德]