

小果十大功劳挥发油的化学成分分析*

Analysis of Essential Oil form *Mahonia bodinieri* Gagnep.

刘 恩 翔, 刘 布 鸣**, 董 晓 敏, 张 柯 媛, 林 霄, 陈 露, 何 开 家

LIU Si-xiang, LIU Bu-ming, DONG Xiao-min, ZHANG Ke-yuan, LIN Xiao, CHEN Lu, HE Kai-jia

(广西中医药研究院, 广西南宁 530022)

(Guangxi Institute of Traditional Medical and Pharmaceutical Science, Nanning, Guangxi, 530022, China)

摘要:用水蒸气蒸馏法提取小果十大功劳(*Mahonia bodinieri* Gagnep.)枝叶的挥发油后,通过气相色谱-质谱联用(GC-MS)法鉴定化学成分,并以气相色谱法确认主要成分。从小果十大功劳挥发油中共分离出 50 多个组分,鉴定了其中 36 个化合物,占总量的 90%以上。小果十大功劳挥发油的主要成分为主要成分为棕榈酸(54.49%),含量较高的还有亚油酸(5.98%)、 α -金合欢烯(5.51%)、亚麻酸甲酯(3.45%)、棕榈酸甲酯(3.36%)等。

关键词:成分分析 挥发油 小果十大功劳 气相色谱-质谱联用

中图分类号:O657.63 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-7378(2010)03-0216-02

Abstract: The essential oil of *Mahonia bodinieri* Gagnep. was extracted by steam distillation. The chemical components of essential oil were analyzed by GC-MS and principal component was confirmed by GC. 50 peaks were detected and 36 components were identified, which accounted for more than 90% of total essential oil. The major component is *n*-Hexadecanoic acid (54.49%). The other high content components are 9, 12-Octadecadienoic acid (5.98%), α -Farnesene (5.51%), Linolenic acid, methyl ester (3.45%), Hexadecanoic acid, methyl ester (3.36%), etc.

Key words: components analysis, essential oil, *Mahonia bodinieri* Gagnep., GC-MS

小果十大功劳(*Mahonia bodinieri* Gagnep.)为小檗科(Berberidaceae)十大功劳属(*Mahonia*)植物,产于贵州、四川、湖南、广东、广西、浙江等地^[1]。药材市场上常与功劳木药材混用,但是在《中国药典》及地方药材标准中均未收载,亦未见其枝叶挥发油成分的研究报道。为了更有效的控制功劳木及十大功劳叶药材的质量,本文首次以水蒸气蒸馏法提取小果十大功劳枝叶挥发油,通过气相色谱-质谱联用(GC-MS)法鉴定化学成分,归一化法测定各成分相对含量,并以标准物质对照确认主成分,为进一

步研究与开发小果十大功劳,扩大功劳木药材来源提供科学依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

主要仪器有美国 HP 6890A 气相色谱-5973N 质谱联用仪和日本岛津 GC-14B 气相色谱仪。主要试剂乙酸乙酯、无水硫酸钠均为分析纯。小果十大功劳枝叶采于 2010 年采于广西百色,经广西中医药研究院何开家主任药师鉴定为小果十大功劳(*Mahonia duclouxiana* Gagnep.)。

1.2 挥发油提取与供试品制备

取小果十大功劳枝叶,干燥,粉碎,称取 500g,置于 3000ml 圆底烧瓶中,加水适量,按《中华人民共和国药典》2005 年版一部附录^[2]中挥发油测定法甲法水蒸气蒸馏法,经水蒸气蒸馏得到黄棕色,具有特殊气味的透明油状物。

收稿日期:2010-06-16

作者简介:刘恩翔(1985-),女,硕士研究生,主要从事中药及其制剂质量与成分研究。

* 广西科学基金项目(桂科自 0832226)、广西大型仪器协作共用网项目(685-2008-098)资助。

** 通讯作者。

以 20 倍量的乙酸乙酯溶解油状物,无水硫酸钠干燥后制得供试品。

1.3 气相色谱-质谱分析条件

HP-5MS 石英毛细管色谱柱 30 m×0.25 mm×0.25 μm,柱温,程序升温 50~250 °C,初始温度 50 °C 保持 3 min,升温速率 10 °C/min 升至 120 °C 保持 3 min,升温速率 5 °C/min 升至 160 °C 保持 2min,升温速率 8 °C/min 升至 250 °C。载气为 He,柱流量 1.0 ml/min,分流比为 30:1。进样口温度 250 °C, EI 电离方式,离子源温度 250 °C,电离能量 70 eV。扫描质量范围 35~500 amu。进样量 1 μl。色谱峰面积归一化法计算各主要成分的相对含量。

2 结果与分析

在上述条件下对挥发油进行 GC-MS 测试,得到样品的总离子流(TIC)如图 1 所示。对总离子流图中各峰经质谱扫描,得到的成分质谱图经 HPMSD 化学工作站 NIST98 标准质谱数据库检索,并把主要色谱峰的质谱裂片图与文献[3]核对,对基峰、质荷比和相对丰度等进行比较,并结合有关图谱解析,分别对各色谱峰加以确认,从而鉴定出挥发油中大部分化学成分,并通过 HPMSD 化学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百分含量如表 1 所示。

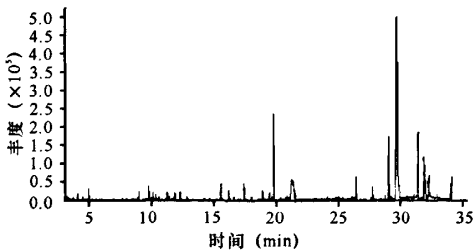


图 1 小果十大功劳挥发油成分总离子流

表 1 小果十大功劳挥发油化学成分分析结果

编号	时间 (min)	化合物	分子式	分子量	含量 (%)	相似度 (%)
1	4.02	正己醛	C ₆ H ₁₂ O	100	0.33	90
2	4.44	糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	96	0.22	90
3	4.93	己-2-烯醛	C ₆ H ₁₀ O	98	0.59	96
4	8.96	罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.38	95
5	9.74	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.96	90
6	10.10	4,8-二甲基-1,3,7-壬三烯	C ₁₁ H ₁₈	150	0.36	90
7	10.34	樟脑	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.25	95
8	11.22	水杨酸甲酯	C ₈ H ₈ O ₃	152	0.50	92
9	11.36	藏红花醛	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.16	90
10	11.84	α-环柠檬醛	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.41	94
11	12.27	3-甲基丁酸-3-己烯酯	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	184	0.63	90

续表 1

编号	时间 (min)	化合物	分子式	分子量	含量 (%)	相似度 (%)
12	12.80	2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-乙醛	C ₁₁ H ₁₈ O	166	0.18	95
13	15.49	1,2-二氢-1,1,6-三甲基-萘	C ₁₃ H ₁₆	172	1.05	97
14	16.19	1-(2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-基)-2-丁烯-1-酮	C ₁₃ H ₁₈ O	190	0.65	95
15	16.57	α-萜荜烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.25	95
16	17.37	α-紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₀ O	192	1.22	98
17	17.80	香叶基丙酮	C ₁₃ H ₂₂ O	194	0.22	90
18	18.85	α-紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₀ O	192	0.60	96
19	19.62	α-衣兰油烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.23	97
20	19.77	α-金合欢烯	C ₁₅ H ₂₄	204	5.51	92
21	21.24	顺式橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1.53	91
22	21.25	反式橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1.34	91
23	26.12	肉豆蔻酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	0.21	91
24	26.47	甲基(2E,6E)-法呢烯酸酯	C ₁₆ H ₂₆ O ₂	250	1.42	97
25	27.77	六氢合金欢丙酮	C ₁₈ H ₃₆ O	268	0.78	90
26	29.09	棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	3.36	97
27	29.16	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	0.81	94
28	29.73	棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	54.49	99
29	30.13	棕榈酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	0.81	96
30	31.13	(3E,5E,7E)-6-甲基-8-(2,6,6-三甲基-1-环己烯)-3,5,7-辛三烯-2-酮	C ₁₈ H ₂₆ O	258	0.26	92
31	31.38	亚油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294	1.68	99
32	31.44	亚麻酸甲酯	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292	3.45	94
33	31.91	亚油酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	5.98	95
34	32.30	亚麻酸乙酯	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	306	1.06	96
35	32.98	三十二烷	C ₃₂ H ₆₆	450	0.30	91
36	34.12	油酸酰胺	C ₁₈ H ₃₅ NO	281	1.68	98

3 结束语

从小果十大功劳挥发油中共分离出 50 多个组分,鉴定了其中 36 个化合物,占总量的 90% 以上,主要成分为棕榈酸(54.49%),含量较高的还有亚油酸(5.98%)、α-金合欢烯(5.51%)、亚麻酸甲酯(3.45%)、棕榈酸甲酯(3.36%)等。

小果十大功劳枝叶挥发油成分与文献[4,5]报道的阔叶十大功劳茎挥发油中成分明显不同。文献[4]报道阔叶十大功劳茎挥发油中含 1-(2-咪喃基)己酮、(顺式)-香叶基丙酮、6,10,14-三甲基-2-十五烷酮、(E,E)-2,4-癸二烯醛、戊二酸(1-甲基)丙酯等 18 个组分。文献[5]报道阔叶十大功劳叶挥发油中含 1-(2-咪喃基)己酮、6,10,14-三甲基-2-十五烷酮、沉香醇、(反)-香叶基丙酮、13-甲基十五烷酸甲

异。这主要是因为植物体内化学成分及含量与植物品种、产地、来源以及提取方法有关。花梨木木屑中挥发性主要成分涵盖了烯、芳香环、酮、酚、醇、醛和酯类等,大部分都具有较大的化工和医药价值,既可以作为香精香料开发,也可以作为药物开发。花梨木木材加工废弃物的综合利用具有广阔市场前景和良好的开发利用潜力。本文对花梨木木材加工中的木屑挥发性成分的分析研究,可以为综合利用植物资源,以及进一步开发应用研究等提供科学基础和参考数据。

参考文献:

[1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草:第四

册[M]. 上海:上海科技出版社,1999:579-580.

- [2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 北京:化学工业出版社,2005:附录 57.
- [3] 中国质谱学会有机专业委员会. 香料质谱图集[M]. 北京:科学出版社,1992:1-261.
- [4] Massday y. Analysis of essential oils by gas chromatography and mass spectrometry [M]. New York:John wiley and Sons Inc,1976:1-286.
- [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,2003:783-921.
- [6] 秦延林,王赛,林波,等. 花梨木挥发油化学成分的分析[J]. 海南大学学报:自然科学版,2010,28(1):38-40.

(责任编辑:邓大玉)

(上接第 217 页)

酯、4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-酮等 28 个组分。植物品种不同,产地不同,其挥发油化学成分存在有比较大的差异。本研究结果可以为小果十大功劳资源的开发利用提供科学参考。

参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志:第 29 卷[M]. 北京:科学出版社,2001:217.
- [2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 北京:化学工业出版社,2005:附录 57.

- [3] 丛浦珠,李笋玉. 天然有机质谱学[M]. 北京:中国医药科技出版社,2003.
- [4] 董雷,杨晓虹,王勇,等. 阔叶十大功劳茎中挥发油成分 GC/MS 分析[J]. 长春中医药大学学报,2006,22(3):43-44.
- [5] 董雷,牟凤辉,杨晓虹,等. 阔叶十大功劳叶挥发油成分 GC-MS 分析[J]. 特产研究,2008(1):50-52.

(责任编辑:邓大玉)