

单叶蔓荆子挥发油成分的 GC/MS 分析

李智立

刘淑莹*

(中国兵器工业第五三研究所 济南 250031) (中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

提 要 采用气相色谱/质谱(GC/MS)联用技术对山东泰山产单叶蔓荆子挥发油的化学成分进行了分析,分离出30多个峰,确认了其中28种成分,占总离子流的95%以上,并对挥发油的主要化学成分 Δ^3 -萜烯,用气相色谱/傅里叶红外光谱(GC/FTIR)法进行了验证。

关键词 气相色谱/质谱法,单叶蔓荆子,挥发油,化学成分

分类号 O658/R93

1 前言

单叶蔓荆(*Vitex rotundifolia* L.)又名灰枣(山东),生于海滨、湖畔、沙滩等地。主要产于我国的山东、江苏、浙江、江西、台湾、广西、广东和福建,属于马鞭草科(Verbenaceae)植物。蔓荆子可入药,能疏风散热,清利头目,主治风热感冒,正、偏头痛和昏晕多泪等疾病^[1]。文献[1]报道蔓荆子及其叶中所含挥发油的主要成分为苧烯(camphene)和蒎烯(pinene),并含有微量生物碱和维生素A。我们采用GC/MS联用技术对山东泰山产单叶蔓荆子挥发油的化学成分进行了分析研究,从其挥发油中分离出30多个峰,确认了其中28种成分,并对其主要成分 Δ^3 -萜烯,用GC/FTIR联用技术进行了验证。这与文献[1]报道的分析结果不同,为合理开发和利用该类单叶蔓荆子提供了科学资料。

2 实验部分

2.1 样品处理

选取新摘的单叶蔓荆子,按常规水蒸气蒸馏法提取出挥发油,所得挥发油用无水硫酸钠干燥后为比重小于1的淡黄色液体,得油率为0.2%。

2.2 仪器与实验条件

气相色谱/质谱 美国 Finnigan MAT 公司生产的 TSQ-70B 型气相色谱/质谱联用仪,色谱柱: DB-5(30m × 0.25mm)弹性石英毛细管柱,载气为氦气,柱前压力为68.9kPa,汽化室温度为250℃,传输杆温度200℃,色谱柱程升条件:50℃(保持3min)升至250℃(保持20min),升温速度为4℃/min。质谱条件:离子源温度200℃,电离方式为EI,电子能量为

70eV,发射电流200 μ A,扫描质量范围为30~350AMU。

气相色谱/傅里叶红外光谱 美国 HP GC5890A/Digilab FTS-40联用仪,色谱柱和柱温条件同上,载气为氮气,FTIR检测器为MCT,分辨率8 cm^{-1} ,扫描时间为0.1s,每张图累加16次,扫描范围4000~700 cm^{-1} 。

3 结果与讨论

在上述实验条件下,对单叶蔓荆子挥发油进行了测定,将其总离子流(谱图略)采用面积归一化法计算各峰的相对百分含量。通过NBS质谱数据库检索、人工谱图解析和查对有关质谱资料^[2-5],确认该挥发油中部分化学成分,共鉴定出28种成分。由表1可见,山东泰山产单叶蔓荆子的挥发油的主要成分为 Δ^3 -萜烯和1,8-桉树脑,与文献[1]报道蔓荆子及其叶中所含挥发油的主要成分为苧烯和蒎烯不同。但质谱检索结果表明,2号组分的质谱图与标准质谱图的匹配程度为97%,而苧烯和蒎烯的标准质谱图与2号组分的质谱图匹配程度均低于90%,因此确认2号组分是萜烯。为了获得准确的实验结果,我们采用GC/FTIR联用仪对2号组分进行了检测,运用FTIR的计算机检索和IR标准图谱^[6]进行查对,发现苧烯、萜烯标准图谱和2号组分的IR谱图的差别只是在1650 cm^{-1} 附近峰强度的不同,其次,苧烯红外谱图中在880 cm^{-1} 处有强吸收峰而2号组分的红外谱图中在780 cm^{-1} 附近有弱的吸收峰;蒎烯红外谱图和2号组分红外谱图差别较小,因此根据质谱和红外数据确定2号组分为 Δ^3 -萜烯。8

* 本文收稿日期:1996-01-30,修回日期:1996-04-22

表1 单叶蔓荆子挥发油的化学成分分析结果

Table 1 Analytical results of chemical constituents of essential oil of *Vitex rotundifolia* L.

| 序号 No. | 化合物名称 Compound | 分子式 Molecular formula | 分子量 Molecular weight | 百分含量(%) Content(%) |
|-----------|---|--|-------------------------|-----------------------|
| 1 | α -蒈烯 α -thujene | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 0.51 |
| 2 | Δ^3 -蒈烯 Δ^3 -carene | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 43.10 |
| 3 | 莰烯 camphene | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 0.18 |
| 4 | β -水芹烯 β -phellandrene | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 6.62 |
| 5 | 桉烯 sabinene | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 6.61 |
| 6 | β -蒎烯 β -pinene | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 0.19 |
| 7 | 间-散花烯 <i>m</i> -cymene | C ₁₀ H ₁₄ | 134 | 1.42 |
| 8 | 1,8-桉树脑, 1,8-cineole | C ₁₀ H ₁₈ O | 154 | 18.04 |
| 9 | 水合桉烯 sabinene hydrate | C ₁₀ H ₁₈ O | 154 | 0.35 |
| 10 | 优萜萜酮 eucarrone | C ₁₀ H ₁₈ O | 150 | 0.10 |
| 11 | α -萜品醇 α -terpineol | C ₁₀ H ₁₈ O | 154 | 0.19 |
| 12 | 1-蒎醇 1-borneol | C ₁₀ H ₁₈ O | 154 | 0.27 |
| 13 | 萜品醇-4 4-terpineol | C ₁₀ H ₁₈ O | 154 | 1.26 |
| 14 | 1- α -萜品醇 1- α -terpineol | C ₁₀ H ₁₈ O | 154 | 1.15 |
| 15 | 内乙酸冰片酯 endobornyl acetate | C ₁₂ H ₂₀ O ₂ | 196 | 0.35 |
| 16 | 萜烷醇-4 caran-4-ol | C ₁₀ H ₁₈ O | 154 | 0.11 |
| 17 | 异萜品油烯 isoterpinolene | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 4.80 |
| 18 | α -龙脑烯乙醛 α -campholene aldehyde | C ₁₀ H ₁₆ | 152 | 0.11 |
| 19 | α -衣兰油烯 α -muurolene | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.13 |
| 20 | γ -芹子烯 γ -selinene | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.14 |
| 21 | 2,3-二氢-3,3,4,5-四甲基-1 <i>H</i> -茛-1-酮 | C ₁₃ H ₁₆ O | 188 | 0.10 |
| 22 | 3,3,4,5-tetraethyl-1-indanone 丙酸-2-甲基-1-(1,1-二甲基乙基)-2-甲基-1,3-丙二酯 propanoic acid, 2-methyl, 1-(1,1-dimethylethyl)-2-methyl-1,3-propanediyl ester | C ₁₆ H ₃₀ O ₄ | 286 | 0.87 |
| 23 | 莎草烯 cyperene | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.51 |
| 24 | 1,4,5,6,7,7A-六氢-7A-甲基-2 <i>H</i> -茛-2-酮 2 <i>H</i> -indeno-2-one, 1,4,5,6,7,7A-hexahydro-7A-methyl- | C ₁₀ H ₁₄ O | 150 | 0.43 |
| 25 | 2,2-二甲基-5,5'-二(1-甲基乙烯基)-[1,1'-双环己基]-3,3'-二酮 [1,1'-bicyclohexyl]-3,3'-dione, 2,2'-dimethyl-5,5'-bis[1-methylethenyl]- | C ₂₀ H ₃₀ O ₂ | 302 | 0.42 |
| 26 | 1,3-表泪松醚 1,3-epim anoyl oxide | C ₂₀ H ₃₄ O ₂ | 290 | 3.41 |
| 27 | 二叔丁基酚 di-tert-butylphenol | C ₁₄ H ₂₂ O ₂ | 206 | 1.23 |
| 28 | 脱氢枞烷 dehydroabietane | C ₂₀ H ₃₀ | 270 | 2.81 |

号组分与标准谱图的匹配程度为94%，该组分在广西龙州产蔓荆子的挥发油中也已得到⁽⁷⁾。由表1可知，该单叶蔓荆子挥发油主要化学成分是 Δ^3 -蒈烯、 β -水芹烯、桉烯、1,8-桉树脑和异萜品烯。

文献[1,7]报道的蔓荆子及叶挥发油的主要成分与本文报道的单叶蔓荆子的挥发油的主要成分不同，推测可能是蔓荆种类不同引起的。

参 考 文 献

- 1 中国医学科学院药物研究所编. 中药志(第三册). 北京: 人民卫生出版社, 1984: 679
- 2 McClafferty F W, Stauffer D B. The Wiley/NBS registry of mass spectral data. Vol 1. ed 1, New York: A Wiley-Interscience Publication, 1989: 214-218, 407
- 3 McClafferty F W, Stauffer D B. The Wiley/NBS registry of mass spectral data. Vol 2. ed 1, New York: A Wiley-Interscience Publication, 1989: 1143-1150, 1180
- 4 丛浦珠. 质谱在天然有机化学中的应用. 北京: 科学出版社, 1987: 146
- 5 中国质谱学会有机专业委员会. 香料质谱图集. 北京: 科学出版社, 1992: 6, 41
- 6 Pouchert C J. The aldrich library of FT IR spectra. Vol

3. ed 1, The Aldrich Chemical Company, 1989: 58-60

7 潘炯光, 徐植灵, 樊菊芬. 中国中药杂志, 1989; 14(6):

37

Study on Chemical Constituents of Essential Oil of *Vitex rotundifolia* L. by Gas Chromatography/Mass Spectrometry

Li Zhili

(The 53rd Institute of Weaponry Industry of China, Jinan, 250031)

Liu Shuying

(Changchun Institute of Applied Chemistry, the Chinese Academy of Sciences, Changchun, 130022)

Abstract The essential oil of the *Vitex rotundifolia* L. was abstracted by steam distillation. The oil obtained was dried with anhydrous sodium sulfate. The chemical constituents were analyzed by GC/MS. More than 30 peaks were separated by GC, and 28 compounds were identified by using NBS mass spectral data, and the Wiley/NBS registry of mass spectral data. The structure of Δ^3 -carene was further verified by GC/FTIR. The identified constituents represent over 95% of the peak area on TIC of the essential oil. The major chemical constituents of them are Δ^3 -carene, 1,8-cineole, sabinene, β -phellandrene and isoterpinolene.

Key words gas chromatography/mass spectrometry, *Vitex rotundifolia* L., essential oil, chemical constituents

中文核心期刊
CODEN: YACEDJ

《岩矿测试》

ISSN 0254-5357
CN 11-2131/TD

欢迎订阅 欢迎投稿 承接广告

《岩矿测试》杂志创刊以来,以报道与岩矿分析测试和分析科学相关的新技术、新方法、新理论和新设备等研究成果为主,同时传播和交流有关岩矿测试方面的实践经验。主要栏目有:研究报告、研究简报、实验技术、仪器研制、综述、新技术新知识介绍、问题讨论、经验介绍和科技信息等。适于地质、冶金、环保、石油、化工、煤炭等部门从事分析测试的科技工作者及大专院校分析化学专业的师生阅读。

《岩矿测试》为国内外公开发行人物,国内统一刊号 CN 11-2131/TD,国际标准刊号 ISSN 0254-5357,国际 CODE 码 YACEDT。国内邮发代号 2-313,国际书店发行代号 Q4089,广告经营许可证 京西工商广字 0053。本刊为季刊,1998 年定价 6.00 元/本,全年 24.00 元。漏订的读者可与编辑部直接联系。

《岩矿测试》编辑部地址:北京阜外百万庄路 26 号,中国地质科学院院内,邮政编码:100037,电话:(010)68311133-2181。