

用 GC-MS 法观察 3 个不同产地山茱萸的挥发油成分

王学斌, 何娟, 杨柳, 闫宝英

(河南工业大学 化学化工学院, 河南 郑州 450052)

摘要: 采用气相色谱-质谱法(GC-MS)研究3个不同产地山茱萸果肉的挥发油成分。结果发现主要成分有差异,河南和山西产山茱萸挥发油的主要成分有棕榈酸(12.60、17.17)、十八碳二烯酸(10.28、3.94)、十八碳三烯酸(14.30、6.03),而在陕西产山茱萸挥发油中不存在这3种成分;河南和陕西产山茱萸挥发油中有很多酰胺类、酯类化合物;山西产山茱萸挥发油中的特殊成分是1-乙酰基-4,6,8-三甲基甘菊环。3产地山茱萸果肉挥发油中共有成分为1,2,4a,5,6,8a-六氢-4,7,-二甲基-1-异丙基萘、 α -杜松醇、1,4-二甲基-6-异丙基萘、邻苯二甲酸二异丁酯、7-羟基卡达烯。

关键词: 山茱萸;挥发油;GC-MS

中图分类号: O657.32

文献标识码: B

文章编号: 1006-3757(2006)02-0115-06

山茱萸(*Cornus officinalis sieb. et zuce*)系山茱萸科山茱萸属小乔木或灌木,其成熟后的果实去核后又名山萸肉、药枣、枣皮等,为名贵中药材,其中的皂甙、氨基酸、有机酸和维生素A、B、C1、B2具有较高的药用和滋补价值。山茱萸主要分布于亚洲及北美洲的温带至亚热带^[1],但药用价值大的仅为我国山茱萸,主要分布在陕西、河南、浙江、安徽、山东、四川等省^[2]。山茱萸现已应用于临床及保健品的研究开发,具有较好的开发前景。目前对山茱萸的研究主要集中在其化学成分及药理作用^[3],另外也有关于山茱萸药材高效液相色谱指纹图谱^[4]以及毛细管电泳指纹图谱^[5]的报道,而挥发性成分研究较少,本文采用GC-MS法,对不同地区栽种的山茱萸的挥发油化学成分进行了分析比较鉴定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890GC/5973MSD 气质联用仪(美国 Agilent 仪器有限公司), BS210S 电子天平(Sartorius 公司), 乙醚, 二氯甲烷, 无水硫酸钠均为

分析纯试剂。采用山茱萸去核后的果肉为供试材料,分别来自河南、山西、陕西3省。

1.2 GC-MS 条件

色谱柱: HP-5MS(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m) 石英毛细管柱; 进样口温度: 250 $^{\circ}$ C; 进样量: 1 μ L。分流进样, 分流比: 30: 1; 载气: 氦气; 恒流流速: 0.7 mL/min; 程序升温: 初始温度 50 $^{\circ}$ C, 保持 1 min, 以 10 $^{\circ}$ C/min 速度升至 150 $^{\circ}$ C, 保持 1 min, 再以 3 $^{\circ}$ C/min 速度升至 250 $^{\circ}$ C, 保持 15 min。柱前压: 9.38 psi; 离子源: EI(70 eV); 离子源温度: 230 $^{\circ}$ C; 四极杆温度: 150 $^{\circ}$ C; 接口温度: 260 $^{\circ}$ C; EM 电压: 1.871 MV; 溶剂延迟: 4 min; 质量范围: 10~700 amu。

1.3 样品的制备

将山茱萸果肉粉碎后的粗粉 30 g 置于 500 mL 蒸馏瓶中, 加热水约 300 mL 进行水蒸气蒸馏, 收集馏出液约 250 mL。馏出液均用无水乙醚萃取 3 次(80+80+80 mL), 萃取液加适量无水硫酸钠隔夜干燥, 然后 50 $^{\circ}$ C 恒温水浴蒸馏, 挥发掉大部分乙醚后, 浓缩液转入小试管中, 于水浴中小心加热, 待乙醚挥发完后, 得山茱萸挥发油, 取挥发油 0.8 g 分别

收稿日期: 2006-01-23; 修订日期: 2006-03-14.

基金项目: 河南省自然科学基金项目(0411020600)。

作者简介: 王学斌(1978-), 男, 在读硕士研究生, 主要从事中药材色谱指纹谱的研究。

以二氯甲烷溶解并定容至 1ml 挥发油溶液备用。

2 结果与讨论

2.1 3 产地的挥发油结果的比较

按 1.3 的步骤所得的 3 产地挥发油结果见表 1。

2.2 挥发油成分分析报告及结果

河南、山西、陕西 3 产地山茱萸果肉挥发油(其总离子流图见图 1~ 图 3) 分别被分离出 66、57、56 个峰, 通过计算机质谱库检索并与标准图谱对照, 分别被鉴定出 53、46 和 35 个化合物, 检出率分别为 80.30%、80.70%、84.32%, 按面积归一化法计算,

表 1 3 产地山茱萸果肉挥发油提取结果

产地	质量/g	挥发油性状	得率/%
河南	30.0076	淡黄色	0.46
山西	30.0377	淡黄色	0.32
陕西	30.0476	淡黄色	0.39

各样品已鉴定成分的面积之和占气相色谱峰总面积的相对百分含量分别为 95.36、94.06、85.50。检测结果见表 2。

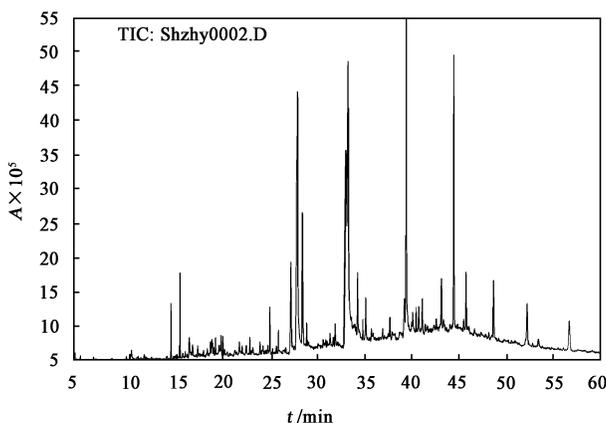


图 1 河南山茱萸果肉挥发油总离子流图

Fig. 1 The TIC of volatile oil constituents of Cornus from Henan

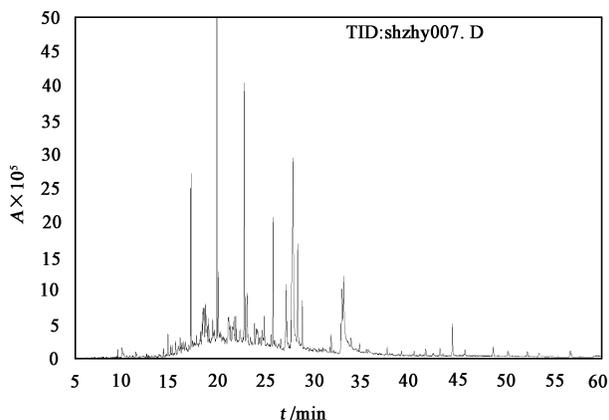


图 2 山西山茱萸果肉挥发油总离子流图

Fig. 2 The TIC of volatile oil constituents of Cornus from Shanxi

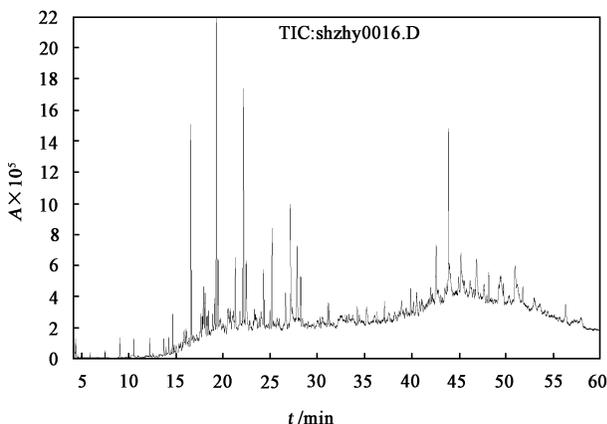


图 3 陕西山茱萸果肉挥发油总离子流图

Fig. 3 The TIC of volatile oil constituents of Cornus from Shanxi

3 讨论

(1) 本实验通过采用 GC-MS 联用法分析了 3 个不同产地的山茱萸果肉挥发油的成分, 通过计算

质谱库检索并与标准图谱对照, 鉴定出的成分多为烷烃、烯烃、酸类、酯类及芳香族化合物。3 产地山茱萸挥发油主要成分存在差异, 河南产山茱萸挥发

表 2 3 产地山茱萸果肉中挥发油的化学成分及含量

Table 2 The content of volatile oil and the constituents of Cornus in three plantations

No	化合物名称	分子式	分子量	RT/ min	相对含量/ %		
					河南	山西	陕西
1	苯乙烯 (Styrene)	C ₈ H ₈	104	6.23	-	-	0.15
2	环己酮 (Cyclohexanone)	C ₆ H ₁₀ O	98	7.54	-	-	0.24
3	十二烷 (Dodecane)	C ₁₂ H ₂₆	170	7.80	-	-	0.28
4	3-Cyclohexene-1-methanol, -alpha, alpha, -trimethyl	C ₁₀ H ₁₈ O	154	8.01	-	0.19	-
5	2, 3-二氢苯并呋喃 (Benzofuran, 2, 3-dihydro)	C ₈ H ₈ O	120	8.25	0.17	0.42	-
6	苯并噻唑 (Benzothiazole)	C ₇ H ₅ NS	135	9.26	0.15	-	-
7	十三烷 (Tridecane)	C ₁₃ H ₂₈	184	9.50	-	-	0.24
8	十四烷 (Tetradecane)	C ₁₄ H ₃₀	198	10.01	-	-	0.31
9	十五烷 (Pentadecane)	C ₁₅ H ₃₂	212	10.10	-	0.51	0.49
10	Ethanone; 1-[5, 6, 7, 8-tetrahydro-2, 8, 8-trimethyl-4H-cyclohepta[b]furan-2-ylidene]	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	220	10.74	-	0.19	-
11	2, 6-二叔丁基-2, 5-环己二烯-1, 4-二酮 (2, 5-Cyclohexadiene-1, 4-dione, 2, 6-bis[1, 1-dimethylethyl]-)	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	220	11.39	0.74	-	-
12	2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚 (Butylated Hydroxytoluene)	C ₁₅ H ₂₄ O	220	11.85	-	-	0.76
13	1, 2, 4a, 5, 6, 8a-六氢-4, 7, -二甲基-1-异丙基萘 (Naphthalene, 1, 2, 4a, 5, 6, 8a-hexahydro-4, 7-dimethyl-1-[1-methylethyl]-)	C ₁₅ H ₂₄	204	12.18	0.11	0.77	0.83
14	2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚 (Butylated Hydroxytoluene)	C ₁₅ H ₂₄ O	220	12.28	1.11	0.22	-
15	5, 6, 7, 7a-四氢-4, 4, 7a-三甲基-, [R]-2-[4H]-苯并呋喃酮 (2-[4H]-Benzofuranone, 5, 6, 7, 7a-tetrahydro-4, 4, 7a-trimethyl-, [R]-)	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	180	13.80	0.12	0.31	-
16	月桂酸 (Dodecanoic acid)	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	14.26	0.56	-	0.55
17	alpha-Calacorene	C ₁₅ H ₂₀	200	15.02	-	0.41	-
18	2-甲基十五烷 (Pentadecane, 2-methyl)	C ₁₆ H ₃₄	226	15.21	-	0.45	0.66
19	十六烷 (Hexadecane)	C ₁₆ H ₃₄	226	15.54	0.16	4.37	5.07
20	2, 6, 10-三甲基十四烷 (Tetradecane, 2, 6, 10-trimethyl)	C ₁₇ H ₃₆	240	15.81	-	0.89	-
21	7-甲基十七烷 (Heptadecane, 7-methyl)	C ₁₈ H ₃₈	254	16.05	-	-	1.04
22	3, 4, 5, 6-四甲基-2, 5-辛二烯	C ₁₂ H ₂₂	166	16.41	-	0.44	-
23	1, 2, 3, 4, 4a, 7-六氢-1, 6-二甲基-4-异丙基萘 (Naphthalene, 1, 2, 3, 4, 4a, 7-hexahydro-1, 6-dimethyl-4-[1-methylethyl]-)	C ₁₅ H ₂₄	204	16.66	0.15	0.59	-
24	2-甲基十六烷 (Hexadecane, 2-methyl)	C ₁₇ H ₃₆	240	17.13	-	1.89	1.01
25	十七烷 (Heptadecane)	C ₁₇ H ₃₆	240	17.61	0.34	10.57	7.33
26	alpha-杜松醇 (alpha-Cadinol)	C ₁₅ H ₂₆ O	222	17.75	0.55	1.44	0.50
27	2, 6, 10-三甲基十五烷 (Pentadecane, 2, 6, 10-trimethyl)	C ₁₈ H ₃₈	254	18.17	-	1.37	-
28	珙桐烯 (Copaene)	C ₁₅ H ₂₄	204	18.23	0.36	1.89	-
29	13-十四碳烯-11-炔-1-醇 (13-Tetradecen-11-yn-1-ol)	C ₁₄ H ₂₄ O	208	18.53	0.25	-	-

表 2 3 产地山茱萸果肉中挥发油的化学成分及含量(续)
Table 2 The content of volatile oil and the constituents of Cornus in three plantations(continued)

No	化合物名称	分子式	分子量	RT/min	相对含量/%		
					河南	山西	陕西
30	1, 4-二甲基-6-异丙基萘(6-Isopropyl-1, 4-dimethylnaphthalene)	C ₁₅ H ₁₈	198	18.64	0.42	0.50	0.54
31	2-甲基十七烷(Heptadecane, 2-methyl)	C ₁₈ H ₃₆	254	18.74	-	3.48	0.68
32	2, 6, 10, 14-四甲基十五烷(Pentadecane, 2, 6, 10, 14-tetramethyl)	C ₁₉ H ₄₀	268	18.89	0.15	2.86	2.26
33	8-甲基十七烷(Heptadecane, 8-methyl)	C ₁₈ H ₃₈	254	19.01	-	1.50	-
34	6-十四烷磺酸丁酯(6-Tetradecanesulfonic acid, butyl ester)	C ₁₈ H ₃₈ SO ₃	334	19.46	-	0.69	-
35	3, 5-二叔丁基, 4-羟基苯甲醛(3, 5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde)	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	234	19.55	0.16	-	1.96
36	豆蔻酸(Tetradecanoic acid)	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	19.63	0.43	-	-
37	蒽(Anthracene)	C ₁₄ H ₁₀	178	19.83	-	0.61	0.60
38	3-甲基十七烷(Heptadecane, 3-methyl)	C ₁₈ H ₃₈	254	19.97	-	0.81	0.67
39	十八烷(Octadecane)	C ₁₈ H ₃₈	254	20.30	0.32	7.25	7.17
40	菲(Phenanthrene)	C ₁₄ H ₁₀	178	21.05	0.27	-	-
41	2, 6, 10, 14-四甲基十六烷(Hexadecane, 2, 6, 10, 14-tetramethyl)	C ₂₀ H ₄₂	282	21.27	0.23	0.62	3.08
42	1-十八碳烯(1-Octadecene)	C ₁₈ H ₃₆	252	21.86	-	0.42	-
43	十九烷(Nonadecane)	C ₁₉ H ₄₀	268	22.25	0.41	4.20	3.84
44	6-甲基十八烷(Octadecane, 6-methyl)	C ₁₉ H ₄₀	268	22.36	-	0.76	-
45	6, 10, 14-三甲基-2-十五酮(2-Pentadecanone, 6, 10, 14-tetramethyl)	C ₁₈ H ₃₆ O	268	22.71	0.29	-	-
46	邻苯二甲酸二异丁酯(1, 2-Benzenedicarboxylic acid, bis[2-methylpropyl] ester)	C ₁₆ H ₂₀ O ₄	278	22.97	0.96	0.96	6.86
47	1-十九碳烯(1-Nonadecene)	C ₁₉ H ₃₈	266	23.88	0.80	-	-
48	3-甲基十八烷(Octadecane, 3-methyl)	C ₁₉ H ₄₀	268	24.08	-	0.81	-
49	4-Ethyl-4-biphenylcarboxylic acid	C ₁₅ H ₁₄ O ₂	226	24.64	-	0.23	-
50	2, 3-二甲基十九烷(Nonadecane, 2, 3-dimethyl)	C ₂₁ H ₄₄	296	24.85	-	0.48	-
51	顺-5-十九碳烯(Z-5-Nonadecene)	C ₁₉ H ₃₈	266	25.13	0.15	-	-
52	棕榈酸甲酯(Hexadecanoic acid, methyl ester)	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	25.73	0.11	0.21	-
53	1-乙酰基-4, 6, 8-三甲基甘菊环(1-Acetyl-4, 6, 8-trimethylazulene)	C ₁₅ H ₁₆ O	212	25.89	-	3.31	-
54	9-十六碳烯酸(9-hexadecenoic acid)	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254	26.25	3.04	-	-
55	α-羟基豆蔻酸乙酯(Ethyl, α-hydroxymyristate)	C ₁₆ H ₃₂ O ₃	272	26.41	-	0.23	-
56	1, 5-二酰基萘(1, 5-Diacetylnaphthalene)	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	212	26.51	0.21	-	-
57	棕榈酸(n-hexadecanoic acid)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	27.23	12.60	17.17	-
58	7-羟基卡达烯(7-Hydroxycadalene)	C ₁₅ H ₁₈ O	214	3.57	4.58	3.13	-
59	二十烷(Eicosane)	C ₂₀ H ₄₂	282	27.69	0.43	1.46	3.90
60	1-二十碳烯(1-Eicosene)	C ₂₀ H ₄₀	280	27.87	0.41	-	1.58
61	反-5-二十碳烯(5-Eicosane, [E]-)	C ₂₀ H ₄₀	280	28.15	0.24	-	-
62	11, 14-十八碳二烯酸甲酯(11, 14-Octadecadienoic acid, methyl ester)	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294	28.32	-	-	0.73

表 2 3 产地山茱萸果肉中挥发油的化学成分及含量(续)
Table 2 The content of volatile oil and the constituents of Cornus in three plantations(Continued)

No	化合物名称	分子式	分子量	RT/ min	相对含量/ %		
					河南	山西	陕西
63	13-十四碳烯醋酸酯(13-Tetradecen-1-ol acetate)	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254	28.45	0.26	-	-
64	二十一烷(Heneicosane)	C ₂₁ H ₄₄	296	28.59	5.13	-	1.45
65	9,12-十八碳二烯酸(9,12-Octadecadienoic acid[E, E])	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	280	28.77	10.28	3.94	-
66	9,12,15-十八碳三烯酸(9,12,15-Octadecatrienoic acid[E, E, E])	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278	31.65	14.30	6.03	-
67	棕榈酸酰胺(Hexadecanamide)	C ₁₆ H ₃₃ ON	255	31.80	2.82	-	-
68	二十二烷(Docosane)	C ₂₂ H ₄₆	310	33.52	2.66	0.25	-
69	顺-9-二十三碳烯(9-Tricosene, [Z])	C ₂₃ H ₄₆	322	33.68	1.93	-	-
70	2-Naphthalenamine, N-phenyl-	C ₁₆ H ₁₃ N	219	33.75	0.55	-	-
71	二十三烷(Tricosane)	C ₂₃ H ₄₈	324	33.85	2.78	0.27	7.59
72	2,6,10,14-四甲基十八烷(Octadecane, 2,6,10,14-tetramethyl)	C ₂₂ H ₄₆	310	34.01	0.17	-	-
73	Z,Z-10,12-Hexadecadien-1-ol acetate	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	34.77	1.60	-	-
74	顺-9-十八碳烯酸酰胺(9-Octadecenamide; [Z])	C ₁₈ H ₃₅ ON	281	35.79	9.83	-	-
75	二十四烷(Tetracosane)	C ₂₄ H ₅₀	338	37.66	1.73	-	7.66
76	11-环己基二十一烷(Cyclohexane, [1-decylundecyl]-)	C ₂₇ H ₅₆	378	39.18	0.58	-	-
77	硬脂酸酰胺(Octadecanamide)	C ₁₈ H ₃₇ ON	283	39.47	1.21	-	-
78	1-二十二碳烯(1-Docosene)	C ₂₂ H ₄₄	308	40.46	1.21	-	-
79	邻苯二甲酸单-2-乙基己酯(1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono [2-ethylhexyl] ester)	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	41.13	6.10	-	6.17
80	2,6,10,14,18-五甲基十九烷(Nonadecane, 2,6,10,14,18-pentamethyl)	C ₂₄ H ₅₀	338	43.17	-	-	1.40
81	1-氯二十烷(1-Chloroeicosane)	C ₂₀ H ₄₁ Cl	316	44.45	0.11	-	-
82	邻苯二甲酸二异辛酯(1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester)	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390	45.78	-	1.14	-
83	二十七烷(Heptacosane)	C ₂₇ H ₅₆	380	48.74	-	0.37	-
84	三十烷(Triacosane)	C ₃₀ H ₆₂	422	51.55	1.69	-	-
85	顺-13-二十二烯酸酰胺(13-Docosenamide, [Z])	C ₂₂ H ₄₃ ON	337	52.35	-	-	4.78
86	2,6,10,14,18-五甲基-2,6,10,14,18-二十碳五烯(2,6,10,14,18-Pentamethyl-2,6,10,14,18-eicosapentæne)	C ₂₅ H ₄₂	342	56.89	0.45	-	-
已鉴定物占总挥发油的百分含量					95.36	94.06	85.50

油的主要成分是棕榈酸(12.60)、9,12-十八碳二烯酸(10.28)、9,12,15-十八碳三烯酸(14.30)、顺-9-十八碳烯酸酰胺、邻苯二甲酸单-2-乙基己酯、7-羟基卡达烯、9-十八碳烯酸、棕榈酸酰胺、硬脂酸酰胺,另外还有月桂酸、 α -杜松醇、棕榈酸甲酯等;山西产山茱

萸挥发油的成分有棕榈酸(17.17)、9,12-十八碳二烯酸、9,12,15-十八碳三烯酸、7-羟基卡达烯、 α -杜松醇、1-乙酰基-4,6,8-三甲基甘菊环、邻苯二甲酸二异辛酯、 α -羟基豆蔻酸乙酯、棕榈酸甲酯、Copaene、 α -Calacorene 等,其中棕榈酸、9,12-十八碳二烯

酸、9, 12, 15-十八碳三烯酸、7-羟基卡达烯、1-乙酰基-4, 6, 8-三甲基甘菊环含量较高; 陕西产山茱萸挥发油成分有邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸单-2-乙基己酯、7-羟基卡达烯、顺-13-二十二烯酸酰胺、3, 5-二叔丁基、4-羟基苯甲醛、 α -杜松醇、月桂酸、环己酮、11, 14-十八碳二烯酸甲酯, 其中邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸单-2-乙基己酯、7-羟基卡达烯、顺-13-二十二烯酸酰胺含量较高。

(2) 3种不同来源的山茱萸果肉挥发油中仅仅有13种共有成分, 其中8种为各种烷烃, 含量所占比例也很大, 其他5种共有成分: 1, 2, 4a, 5, 6, 8 α -六氢-4, 7,-二甲基-1-异丙基萘、 α -杜松醇、1, 4-二甲基-6-异丙基萘的相对含量均小于1.5; 邻苯二甲酸二异丁酯在陕西产山茱萸果肉挥发油中相对含量高达6.86, 而在另两个产地的相对含量都小于1; 7-羟基卡达烯在三产地挥发油中的相对含量分别为3.57、4.58、3.1(3) 此外, 鉴定出的山茱萸挥发油成

分中还有酮、胺等化合物。

通过实验可以看到, 不同产地的山茱萸中药材所含挥发性成分存在一定差异, 可以进一步推测不同产地药材在临床用药上会产生不同的药效, 这些研究为中药材的进一步应用提供一定的理论依据。

参考文献:

- [1] 李天培. 山茱萸[J]. 大自然, 1991, (4): 35.
- [2] 江苏新医学院《中药大辞典》编写组. 中药大辞典[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2003, 189-190.
- [3] 张亚军, 高云艳. 山茱萸化学成分与药理研究概况[J]. 中国中医药信息杂志, 2002, 10(9): 81-82.
- [4] 王花红, 郭五保, 顾莹. 山茱萸药材指纹图谱的研究[J]. 西北植物学报, 2004, 24(10): 1922-1928.
- [5] 蒋迎道, 梁恒. 山茱萸的毛细管电泳指纹图谱[J]. 西安交通大学学报, 2004, 38(2): 204-207.

GC-MS Analysis of Volatile Oils of Cornus in Different Producing Areas

WANG Xue-bin, HE Juan, YANG Liu, YAN Bao-ying

(Henan University of Technology,

School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: The volatile oil of Cornus from three plantations was studied by GC-MS. The result shows there are differences among the main components. The main components of the sample from Henan and Shanxi are n-Hexadecanoic acid(12.60, 17.17), Octadecadienoic acid(10.28, 3.94), Octadecatrienoic acid(14.30, 6.03), but these three components don't exist in the sample from Shanxi; There are large amount of amines and esters in the samples from Henan and Shanxi; 1-Acetyl-4, 6, 8-trimethylazulene is the special component of the sample from Shanxi. The same components of the three samples are Naphthalene, 1, 2, 4a, 5, 6, 8 α -hexahydro-4, 7-dimethyl-1-[1-methylethyl]-, α -Cadinol, β -Isopropyl-1, 4-dimethylnaphthalene, 1, 2-Benzenedicarboxylic acid, bis[2-methylpropyl]ester, 7-Hydroxycadalenol.

Key words: Cornus; volatile oil; GC-MS

Classifying number: O657.32