

青风藤中挥发油成分的分析

陈俊, 周瑾, 何贇鑫, 冯春华, 张国庆 (第二军医大学东方肝胆外科医院药材科, 上海 200438)

[摘要] 目的 建立气相色谱-质谱联用(GC-MS)方法分析青风藤中的挥发油成分。方法 采用水蒸气蒸馏法提取青风藤挥发油,运用GC-MS技术,结合数据库检索对其挥发油进行分离鉴定。对青风藤中的挥发油进行分析。结果 实验共鉴定出80个化合物,通过与软件中的质谱标准谱图库进行比较,获得匹配的有63个化合物,主要成分为脂肪酸、甾醇、烯烃以及少量的醛类等物质,含量最多的为十八烷酸和十六烷酸。结论 该实验丰富了青风藤的物质基础研究,为青风藤质量控制提供了更多的参考依据。

[关键词] 青风藤;挥发油;气相色谱-质谱联用

[中图分类号] R284.1 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1006-0111(2012)02-0115-03

[DOI] 10.3969/j.issn.1006-0111.2012.02.010

Analysis of volatile constituents in *Caulis Sinomenii* by GC-MS

CHEN Jun, ZHOU Jin, HE Yun-xin, FENG Chun-hua, ZHANG Guo-qing (Department of Pharmacy, Eastern Hepatobiliary Hospital, Second Military Medical University, Shanghai 200438, China)

[Abstract] **Objective** To establish the determination method for chemical constituents of the volatile oil in *Sinomenium actum* (Thunb.) Rehd. et Wils by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Method** The volatile oil was extracted from *Sinomenium actum* (Thunb.) Rehd. et Wils by steam distillation. The constituents of volatile oil were identified by GC-MS technology, which were identified through database index. **Result** The results showed that after comparing of the gained mass spectrum with the standard, 63 kinds of chemical constituents in all were identified, the major constituents were the fatty acids, sterols, alkenes and a few kind of aldehyde. The most contents were octadecylic acid and hexadecanoic acid, whose relative percentages were 33.78% and 23.23% respectively. **Conclusion** The experiment improved the basic components study on *Caulis Sinomenii*, which could provide more reference quality control of *Caulis Sinomenii*.

[Key words] *Sinomenium actum* (Thunb.); Rehd. et Wils.; volatile oil; GC-MS

青风藤为防己科植物青藤 *Sinomenium actum* (Thunb.) Rehd. et Wils, 和毛青藤 *Sinomenium cutum* (Thunb.) Rehd. et Wils, var. *cinereum* Rehd. et Wils 的干燥藤茎,其性温、味苦、气平、无毒,归肝、脾经;有祛风湿,通经络,利小便的功能;用于风湿痹痛,关节肿胀,麻痹瘙痒^[1]。据目前药用情况,主要为防己科的青藤,在陕西则用防己科植物青风藤的变种毛青藤^[2,3],此外,据《中药志》记载,四川所用者为防己科植物木防己的茎;福建所用者为茜草科植物鸡矢藤的茎;浙江有用五加科植物常春藤的茎。植物来源颇为混乱,不同来源植物根茎在形态上较为相似,加工成饮片后更加难以辨认^[4],目前,国内对青风藤种属产地成分分析报道比较少,而且主要研究集中在中等极性成分上。本实验采用GC-MS方法对青风藤中的挥

发油进行了分析,为青风藤不同产地种属的研究提供依据和参考。

1 仪器与试剂

1.1 仪器 Thermo Trace GC Ultra 气相色谱仪(美国赛默飞世尔公司), Thermo DSQII 质谱仪, Xcalibur 工作站。METTLER AE240 型电子天平(德国梅特勒公司); LX-02 药材粉碎机(上海利祥公司)。

1.2 试剂 青风藤(亳州市中药饮片厂,产地:湖北,批号:110101、101001;上海雷允上中药饮片厂,产地:河南,批号:100902;上海沪丰生物科技有限公司,产地:江苏,批号:110102,110301)经第二军医大学生药教研室孙莲娜副教授鉴定为防己科植物青风藤的藤茎;乙醚(上海化学试剂有限公司,分析纯);水为纯净水。

2 方法与结果

2.1 色谱条件 色谱柱 TR-5 MS (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm), 分流比 10:1, 进样口温度 260 °C,

[作者简介] 陈俊(1979-),女,主管药师。Tel:(021)81875582, E-mail: chenjuntdj@126.com.

[通讯作者] 张国庆。Tel:(021)81875571, E-mail: guoqing_zhang91@126.com.

程序升温(起始温度 50 ℃,以 2 ℃/min 的速率升至 180 ℃,然后以 60 ℃/min 升至 300 ℃,并保持 10 min),传输线温度 260 ℃,载气流速 1.0 ml/min。

2.2 质谱条件 电离方式:EI 源;电子能量 70 eV;离子源温度 200 ℃;质量范围(m/z):50~650;检测器增益 1.0×10^5 ;溶剂延迟时间 5.5 min。

2.3 青风藤挥发油的提取 称取粉碎后过 40 目筛的青风藤粗粉 300 g,置 3 000 ml 量瓶中,加水 2 000 ml,用电热套加热回流,进行水蒸气蒸馏 7 h,得具有

香味,浅黄色的馏出物,取 10 μl 以 0.5 ml 无水乙醚溶解。

2.4 分离与鉴别 按上述实验条件进样 1 μl,得到青风藤挥发油的总离子流图,如图 1 所示,75 min 内共分离出 80 个峰,每个组分的质谱图由计算机检索与 NIST 库标准谱图对照,鉴定了其中 63 个化学成分的分子结构,并以扣除溶剂峰的色谱图的全部峰面积作为 100%,利用归一化法确定了各组分在挥发油中的相对含量,结果如表 1 所示。

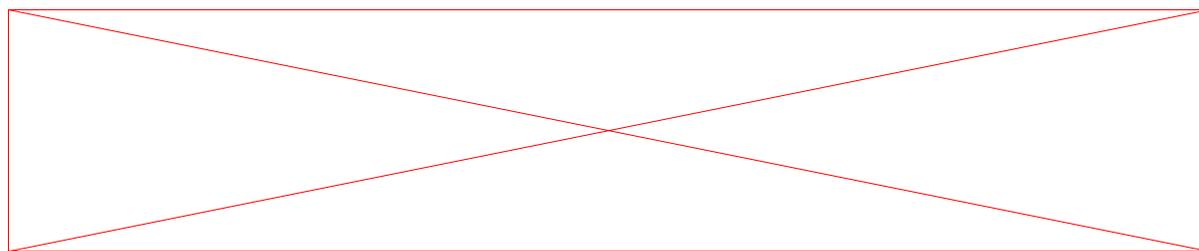


图 1 空白溶剂与青风藤挥发油的 GC-MS 总离子流图

A-乙醚空白溶剂; B-青风藤挥发油样品; C-5~65 min 色谱图。

表 1 青风藤提取物中挥发油成分

NO.	RT.	Compound	Mol.	MW.	SI.	Relative Content(%)
1	7.08	Heptanal	C ₇ H ₁₄ O	114	652	0.74
2	8.31	2,5,6-trimethyl-Decane	C ₁₃ H ₂₈	184	616	0.23
3	8.74	(Z)-2-Heptenal	C ₇ H ₁₂ O	112	767	0.22
4	9.33	cis-4-Decene	C ₁₀ H ₂₀	140	895	0.24
5	10.54	2,6,7-trimethyl-Decane	C ₁₃ H ₂₈	184	844	0.31
6	11.17	1,4-dichloro-Benzene	C ₆ H ₄ Cl ₂	147	887	0.71
7	12.15	Dodecanese	C ₁₂ H ₂₆	170	875	0.76
8	12.45	2,6-Dimethyldecane	C ₁₂ H ₂₆	170	824	0.27
9	13.66	3,7-dimethyl-1-Octanol	C ₁₀ H ₂₂ O	158	692	0.11
10	14.74	4,7-dimethyl-Undecane	C ₁₃ H ₂₈	184	827	0.29
11	15.08	3,7-dimethyl-Decane	C ₁₂ H ₂₆	170	678	0.15
12	18.62	3,3-Dimethyl-6-phenylhexanenitrile	C ₁₄ H ₁₇ NO	215	788	1.52
13	20.66	(S)-2-methyl-1-Dodecanol	C ₁₃ H ₂₈ O	200	723	0.13
14	20.76	(R)-4-methyl-1-(1-methylethyl)-3-Cyclohexen-1-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	776	0.22
15	20.84	2,4,6-trimethyl-Octane	C ₁₁ H ₂₄	156	763	0.19
16	21.77	2,6-dimethyl-Undecane	C ₁₃ H ₂₈	184	885	0.24
17	21.97	p-menth-1-en-8-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	745	0.32
18	24.23	2,7,10-trimethyl-Dodecane	C ₁₅ H ₃₂	212	850	0.23
19	24.83	Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	212	856	0.50
20	25.51	2,3,5,8-tetramethyl-Decane	C ₁₅ H ₃₂	212	878	1.03
21	26.06	4,6-dimethyl-Dodecane	C ₁₄ H ₃₀	198	792	0.16
22	26.39	2,6,10,14-tetramethyl-Heptadecane	C ₂₁ H ₄₄	296	771	0.23
23	26.85	Undecane	C ₁₁ H ₂₄	156	763	0.22
24	27.77	10-Methylnonadecane	C ₂₀ H ₄₂	282	791	0.26
25	28.54	2,6,11-trimethyl-Dodecane	C ₁₅ H ₃₂	212	852	0.37
26	33.17	(E)-1-(2,6,6-trimethyl-1,3-cyclohexadien-1-yl)-2-Buten-1-one	C ₁₃ H ₁₈ O	190	802	0.30
27	33.39	1-Tridecanol	C ₁₃ H ₂₈ O	200	876	0.38
28	33.78	Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	226	823	0.22
29	34.31	Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	240	797	0.27
30	34.96	4-methyl-Tetradecane	C ₁₅ H ₃₂	212	723	0.10
31	35.25	Dodecanal	C ₁₂ H ₂₄ O	184	777	0.35
32	37.27	2,6,10-trimethyl-Pentadecane	C ₁₈ H ₃₈	254	809	0.50

NO.	RT.	Compound	Mol.	MW.	SI.	Relative Content(%)
33	38.64	Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	198	885	1.29
34	39.24	2,6,10-trimethyl-Tetradecane	C ₁₇ H ₃₆	240	783	0.32
35	39.48	Cyclotridecane	C ₁₃ H ₂₆	182	887	0.43
36	39.86	3-methyl-5-propyl-Nonane	C ₁₃ H ₂₈	184	890	1.75
37	40.67	3,7,11-trimethyl-1-Dodecanol	C ₁₅ H ₃₂ O	228	680	0.08
38	41.50	2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-Phenol	C ₁₄ H ₂₂ O	206	893	1.74
39	42.00	2-Hexadecanol	C ₁₆ H ₃₄ O	242	597	0.24
40	45.64	7-methyl-Pentadecane	C ₁₆ H ₃₄	226	817	0.32
41	48.09	Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	282	739	0.24
42	49.16	(Z,Z)-9,12-Octadecadien-1-ol	C ₁₈ H ₃₄ O	266	745	0.79
43	49.48	cis-7-Dodecen-1-ol	C ₁₂ H ₂₄ O	184	818	2.45
44	49.76	9,12,15-Octadecatrienal	C ₁₈ H ₃₀ O	262	812	0.59
45	49.87	(Z)-3-Heptadecene	C ₁₇ H ₃₄	238	782	0.31
46	50.36	3,5,3',5'-Tetramethylbiphenyl	C ₁₆ H ₁₈	210	793	0.58
47	50.49	2,6,10,15-tetramethyl-Heptadecane	C ₂₁ H ₄₄	296	786	0.49
48	51.02	3,4-diethyl-1,1'-Biphenyl	C ₁₆ H ₁₈	210	742	0.86
49	51.15	Methoxyacetic acid,2-trideyl ester	C ₁₆ H ₃₂ O ₃	272	853	0.51
50	51.73	2-Pentadecanone	C ₁₅ H ₃₀ O	226	711	0.49
51	52.17	(E)-1,2,3-trimethyl-4-propenyl-Naphthalene	C ₁₆ H ₁₈	210	795	0.78
52	52.64	Octadecanal	C ₁₈ H ₃₆ O	268	879	1.51
53	52.91	Tetratetracontane	C ₄₄ H ₉₀	618	734	0.29
54	54.47	2-methyl-1-Hexadecanol	C ₁₇ H ₃₆ O	256	509	0.20
55	56.41	2,6-dimethyl-Heptadecane	C ₁₉ H ₄₀	268	776	0.72
56	57.91	17-Octadecenal	C ₁₈ H ₃₄ O	266	710	0.23
57	58.94	6,10,14-trimethyl-2-Pentadecanone	C ₁₈ H ₃₆ O	268	872	1.28
58	59.77	2-(octadecyloxy)-Ethanol	C ₂₀ H ₄₂ O ₂	314	717	0.47
59	63.20	Hexadecanoic acid, methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	893	0.38
60	64.39	Labda-8(20),12,14-triene	C ₂₀ H ₃₂	272	826	0.63
61	66.54	n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	669	23.23
62	67.30	(Z,Z)-9,12-Octadecadienoic acid	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	714	33.78
63	67.90	Isomenthone	C ₂₂ H ₄₂ O ₃	354	739	11.28

3 讨论

3.1 本次实验共从数据库匹配得到 63 个峰,主要成分为:脂肪酸、甾醇、烯炔以及少量的醛类。与青风藤化学成分研究文献报道相一致。其中相对含量较高的成分为:(z,z)-9,12-十八烷酸((Z,Z)-9,12-Octadecadienoic acid)、n-十六烷酸(n-Hexadecanoic acid),含量分别为 33.78% 和 23.23%,其次为 Isomenthone,含量为 11.28%,三者含量总和超过挥发油总含量的 60%,可作为后期研究的主要依据。

3.2 对于青风藤的 GC-MS 分析,有文献报道^[5],共鉴别出 101 中化合物,在组分和含量上和本实验存在差异。这种差异可能与药材的来源、种属、生长环境不同有关,青风藤来源颇多,分布广泛,在河南、安徽、江苏、浙江、福建、广东、广西、湖北、四川、贵州、陕西^[6]等地都有产出,而且据文献报道,不同产地青风藤成分有差异,特别是指标性成分青藤碱差异明显^[7],所以推测挥发油成分差异受地域种属等因素的影响也较大,本实验为青风藤种属差异及伪品的鉴别提供了依据。另外,使用的仪器不同,实验条件的不同也会对结果造成一定的影响。

3.3 综上所述,本文运用 GC-MS 技术对青风藤挥发油成分进行分析,利用数据库自动检索和匹配功能,对其进行定性鉴别,并通过色谱峰面积归一化法计算得出各化学成分的相对百分含量,本研究为青风藤药材的种属鉴别及质量控制提供了重要依据,为的进一步合理应用提供了理论参考。

【参考文献】

- [1] 中国药典 2010 版.一部[S]. 2010:181.
- [2] 霍海如,车锡平.青藤碱对离体兔颈上交感神经节的作用[J].中国药理学通报,1988;4(3):168.
- [3] 张欣.毛清藤治疗类风湿关节炎 1524 例临床分析[J].甘肃中医,1996;9(3):22.
- [4] 王岩,周莉玲,李锐.青风藤的研究进展[J].中药材,2002,25(3):209.
- [5] 任洁,薛兴亚,章飞芳,等.气相色谱-质谱联用分析青风藤挥发油中化学成分[J].世界科学技术-中医药现代化,2006,8(3):21.
- [6] 江苏新医学院.中药大辞典(上册)[M].1997:1234.
- [7] 瞿发林,董文桑,刘蓉,杨婷,等.不同产地青风藤中青藤碱的含量比较[J].药物研究,2010,19(18):32.

[收稿日期]2011-08-29

[修回日期]2011-12-28