

藏药翁布挥发油化学成分 GC-MS 分析

曾 阳^{1,2*}, 陈 睿³, 马祥忠¹, 雷 艳¹¹青海师范大学生命与地理科学学院; ²青藏高原环境与资源教育部重点实验室; ³青海省食品质量检验中心, 西宁 810008

摘要: 采用水蒸气蒸馏法从藏药翁布嫩枝叶中提取挥发油, 用 GC-MS 技术对其化学成分进行分析, 用色谱峰面积归一化法计算各组分的相对含量。翁布挥发油中共鉴定出 90 种化合物, 主要成分为脂肪烃 24 种 (30.11%)、酯类 11 种 (16.6%)、芳香烃 15 种 (17.31%)、脂肪醇类 4 种 (4.26%)、醚类 2 种 (0.5%)、酮类 3 种 (0.28%)、醛类 6 种 (0.96%)、芳香醇 3 种 (2%)、噻唑类 3 种 (1.75%)、酚类 5 种 (1.55%)、脂肪酸 8 种 (2.06%)、醇类 2 种 (1.25%)、萜类 1 种 (0.15%)、酰胺类 3 种 (1%)。

关键词: 翁布; 挥发油; 化学成分; 气相色谱-质谱联用

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

Analysis of Chemical Components of Volatile Oil from *Myricaria germanica* by GC-MS

ZENG Yang^{1,2*}, CHEN Rui³, MA Xiang-zhong¹, LEI Yan¹

¹Department of Biologic and Geographic Science, Qinghai Normal University; ²The Key Laboratory of Environment and Resource in Tibet Plateau of Ministry of Education; ³Qinghai Food Quality Inspection Center, Xining 810008, China

Abstract: The chemical components of essential oil in leaves of *Myricaria germanica* was extracted by water stream distillation and analyzed by GC-MS. The relative content of each component was calculated by chromatographic peak area normalization method. Ninety chemical compounds were identified from the essential oil of *M. germanica*. The classification of the main components was as follows: 24 of fat hydrocarbons (30.11%), 11 of esters (16.6%), 15 of aromatic hydrocarbons (17.31%), 4 of fat alcohols (4.26%), 2 of ethers (0.5%), 3 of ketones (0.28%), 6 of aldehydes (0.96%), 3 of aromatic alcohols (2%), 3 of thiazoles (1.75%), 5 of phenols (1.55%), 8 of fatty acids (2.06%), 2 of alcohols (1.25%), 1 of terpenoid (0.15%), and 3 of amides (1%).

Key words: *Myricaria germanica*; volatile oil; chemical component; GC-MS

藏药翁布原植物为怪柳科 (Tamaricaceae) 水柏枝属 (*Myricaria* Desv. 1825) 水柏枝 [*Myricaria germanica* (L.) Desv.], 分布于青海、西藏、四川、云南、甘肃等地, 为传统藏药。药用部位为嫩枝, 其性平, 味涩微苦, 治黄水病、内腔毒热、发散透疹, 用于瘟疫、血热、中毒热证, 麻疹不透及咽喉肿痛等症^[1], 并具有抗炎、抗风湿及免疫调节等药理作用^[2]。化学成分研究发现翁布主要含有黄酮类^[3]、酚类^[4]、苯丙素、木脂素、三萜类等^[5]化合物。但其挥发性成分的研究尚未见报道, 本实验运用 GC-MS 方法分析了翁布嫩枝叶中的挥发油化学成分, 为综合开发利用这一植物资源提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

挥发油提取器; MH-100 电子调温电热套 (北京科伟永兴仪器有限公司); GC-MS 气-质联用仪 (美国安捷伦公司)。无水硫酸钠、乙醚为分析纯; 乙酸乙酯为气相色谱纯。藏药翁布的嫩枝叶采自青海省民和县古鄯驿, 由青海师范大学生命与地理科学学院马继雄教授鉴定为 *Myricaria germanica*。

1.2 挥发油的提取

称取翁布嫩枝叶 200 g, 用蒸馏水浸泡 2 h, 采用水蒸气蒸馏法蒸馏 8 h, 馏出液以乙醚萃取 4~5 次, 于 4 °C 经无水硫酸钠干燥 6 h, 脱水完成后旋转蒸发回收乙醚, 得到的翁布挥发油。置 4 °C 冰箱中保存备用。

1.3 GC-MS 分析条件

GC 条件:色谱柱 DB-35MS (25 m × 0.20 mm, 0.20 μm);进样口温度 260 °C;柱温 60 ~ 220 °C, 升温程序:60 °C 以 15 °C/min 升温至 160 °C,再以 5 °C/min 升温至 250 °C,保持 2 min;汽化室温度 250 °C;气质接口温度 280 °C;进样量 1 μL,分流比 30:1;载气 He,纯度 99.999%,流速 1.2 mL/min。

MS 条件:离子源为 EI 源,电子能量 70 eV,离子源温度 230 °C,四极杆温度 150 °C,扫描范围 30 ~ 500 amu。

2 结果与讨论

2.1 挥发油提取率

按“1.2”项所述方法提取得到的挥发油为淡黄色具有特殊气味的液体,得率为 0.183%。

2.2 挥发油 GC-MS 分析结果

对从翁布挥发油总离子流色谱图中的各峰经质谱扫描后得到质谱图,所得质谱图经过 NIST MS Search 2.0 谱库检索对基峰、分子离子峰、质荷比和匹配度等方面进行直观比较,分别对各色谱峰加以确认,综合各项分析鉴定出翁布挥发油的 90 种成分。并用面积归一法测定了这些成分的相对含量(见表 1)

表 1 翁布挥发油的化学成分及相对含量

Table 1 Chemical constituents and relative contents of the essential oil from *M. germanica*

序号 No.	分子式 Molecular formula	化合物名称 Compound	分子量 M/W	相对含量 Relative content(%)
1	C ₆ H ₁₄ O ₂	Acetal;乙醛缩二乙醇	118	1.06
2	C ₄ H ₈ O ₂	Isopropyl formate;甲酸异丙酯	88	0.65
3	C ₆ H ₁₂ O ₃	(s)-(+) -propylene glycerol;(S)-1,2-丙二醇	132	0.88
4	C ₈ H ₆	para-xylene;对二甲苯	102	0.04
5	C ₈ H ₁₀	m-Xylene;间二甲苯	106	4.17
6	C ₆ H ₁₄ O ₂	monobutyl glycol ether;丁氧基乙醇	118	1.86
7	C ₁₀ H ₂₂	3-ethyl-octan;3-乙基辛烷	142	2.86
8	C ₁₀ H ₂₂	3-ethyl-4-methyl- heptane;3-乙基-4 甲基庚烷	142	1.01
9	C ₁₀ H ₂₂ O	diisopentyl ether;异戊醚	158	0.36
10	C ₁₀ H ₂₂	4,5-dimethyl-octane;4,5-二甲基辛烷	142	2.55
11	C ₁₀ H ₂₂	3,3,5-trimethyl-heptane;3,3,5-三甲基庚烷	142	0.08
12	C ₈ H ₁₆ O	5-Méthyl-3-heptanone;5-甲基-3-庚酮	128	0.01
13	C ₆ H ₆ O	Phenol;苯酚	84	0.78
14	C ₈ H ₁₈ O	2-Ethyl-1-hexanol;2-乙基己醇	130	0.46
15	C ₇ H ₈ O	Phenylmethanol;苄醇	108	0.82
16	C ₈ H ₈ O	Phenylacetaldehyde;苯乙醛	120	0.05
17	C ₁₁ H ₂₄	n-Undecane;十一烷	156	1.18
18	C ₁₀ H ₁₈ O	Linalool;芳樟醇	154	0.17
19	C ₁₀ H ₁₆	(Z)-3,7-Dimethylocta-1,3,6,-triene;(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯	136	0.34
20	C ₉ H ₁₈ O	Pelargonaldehde;壬醛	142	0.01
21	C ₈ H ₁₀ O	Alc-OH ol Feniletílico;苯乙醇	122	1.01
22	C ₁₀ H ₁₄	n-Butylbenzene;正丁基苯	134	0.13
23	C ₁₀ H ₁₆ O	borman-2-one;樟脑	152	0.22
24	C ₁₀ H ₈	Naphthalene, molten [UN2304] [Flammable solid];煤焦油脑	128	0.59
25	C ₁₂ H ₂₄	dodec-1-ene;1-十二烯(脂肪烃)	148	0.09
26	C ₁₀ H ₁₄ O	4,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-one;4,6,6-三甲基二环[3.1.1]庚-3-烯-2-酮	150	0.05

27	C ₇ H ₅ NS	Benzothiazole; 苯并噻唑	135	0.35
28	C ₆ H ₈ N ₂ O ₂ S	ethyl 5-methyl-1,2,3-thiadiazole-4-carboxylate; 5-甲基-1,2,3-三噻二唑-4-甲酸乙酯	172	0.77
29	C ₁₈ H ₃₆	1-Octadecene; 1-十八烷烯	252	0.15
30	C ₁₀ H ₁₈ O	trans-2-Decenal; (<i>E</i>)-2-癸烯醛	154	0.23
31	C ₁₃ H ₂₈	n-Tridecane [Standard Material]; 十三烷	184	0.35
32	C ₁₁ H ₁₀	2-Methylnaphthalene; β-甲基萘	142	1.07
33	C ₉ H ₁₀ O ₂	2-Methoxy-4-vinylphenol; 4-乙烯基-2-甲氧基-苯酚	150	0.04
34	C ₁₀ H ₁₄ O	3,5-Diethylphenol; 3,5-二乙基苯酚	150	0.25
35	C ₁₀ H ₁₆ O	trans-2,4-Decadienal; (<i>E,E</i>)-2,4-癸二烯醛	152	0.12
36	C ₃₀ H ₄₀ Cl ₃ N ₃ O ₃	2-tert-Butyl-4,6-dimethylphenol; 2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚	596.5	0.31
37	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	5-allyl-2-methoxy-phenol; 5-烯丙基-2-甲氧基苯酚	164	0.01
38	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Eugenol; 丁香酚	164	0.35
39	C ₈ H ₁₆ O ₂	Butanoic acid, butyl ester; 正丁酸正丁酯	144	2.23
40	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	Decanoic acid; 癸酸	172	0.14
41	C ₁₄ H ₃₀	Tetradecane; 十四烷	198	0.22
42	C ₁₂ H ₁₂	2,6-Dimethylnaphthalene; 2,6-二甲基萘	156	2.59
43	C ₈ H ₈ O ₃	Vanilline; 香兰素	152	0.34
44	C ₁₂ H ₁₂	2,3-dimethylnaphthalene; 2,3-二甲基萘	156	0.71
45	C ₁₅ H ₃₂	十五烷 Pentadecane	212	0.84
46	C ₁₃ H ₁₄	1,6,7-trimethylnaphthalene; 1,6,7-三甲基萘	170	5.43
47	C ₁₆ H ₂₆ O	2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-ethyl-Phenol; 2,6-二(1,1-二甲基乙基)-4-乙基酚	234	0.71
48	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Dodecanoic acid; 十二酸	200	0.02
49	C ₁₆ H ₃₄	Hexadecane; 鲸蜡烷	226	1.06
50	C ₁₅ H ₂₆ O	Cedrol; 雪松醇	222	0.36
51	C ₁₅ H ₁₆	1,3-dimethyl-5-(phenylmethyl)-benzene; 1,3-二甲基-5-联苯	196	0.04
52	C ₄ H ₅ NS	4-methyl-hexadecane; 4-甲基噻唑	99	0.85
53	C ₁₅ H ₂₄ O	butylated hydroxytoluene; 二叔丁基对甲酚	220	0.14
54	C ₇ H ₅ NOS	2(3 h)-benzothiazolone; 2-羟基苯并噻唑	151	0.55
55	C ₁₄ H ₂₈	1-tetradecene; 正十四烯	196	4.61
56	C ₁₇ H ₃₆	Heptadecane; 十七烷	240	2.11
57	C ₁₉ H ₄₀	Nonadecane; 十九烷	268	1.25
58	C ₁₆ H ₁₈	2,2',5,5'-tetramethylbiphenyl; 2,2',5,5'-四甲基联苯	210	0.45
59	C ₁₈ H ₃₈	Octadecane; 十八烷	254	7.69
60	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	benzyl benzoate; 苯甲酸苯甲酯	212	4.10
61	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyde; 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醛	234	0.21
62	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	Tetradecanoic acid; 正十四碳酸	228	0.28
63	C ₁₄ H ₁₀	Anthracene; 蒽	178	0.62
64	C ₁₄ H ₁₀	Phenanthren; 菲	178	0.43
65	C ₁₉ H ₃₈	1-nonadecene; 1-十九烯	266	0.59
66	C ₂₀ H ₄₂	2,6,10,14-tetramethyl-hexadecane; 2,6,10,14-四甲基十六烷	182	0.63
67	C ₂₁ H ₄₄	Heneicosane; 二十一烷	296	0.16
68	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	Dibutyl phthalate; 邻酞酸二丁酯	278	1.75

69	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	1,2-benzenedicarboxylic acid, butyl octyl ester; 邻苯二甲酸丁辛酯	334	0.55
70	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	Hexadecanoic acid, methyl ester; 十六酸甲酯	270	0.11
71	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	n-hexadecanoic acid; 棕榈酸	256	0.54
72	C ₂₀ H ₄₀	1-Eicosene; 1-二十烯	280	1.21
73	C ₁₈ H ₃₇ Cl	1-chloro-Octadecane; 1-氯十八烷	288.5	1.04
74	C ₁₈ H ₃₈ S	1-Octadecanethiol; 1-十八硫醇	286	0.89
75	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester; (Z,Z)-9,12-十八烷二烯酸甲酯	294	2.02
76	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	Methyl cis-6-octadecenoate; 岩芹酸甲酯	296	2.41
77	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	Octadecanoic acid, methyl ester; 十八酸甲酯	298	0.17
78	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	12-Octadecadienoic acid; (Z,Z)-9 亚油酸	280	0.19
79	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	(e)-9-octadecenoic aci; 反油酸	282	0.23
80	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Octadecanoic acid; 硬脂酸	284	0.48
81	C ₁₆ H ₃₃ NO	Hexadecanamide; 十六碳酰胺	255	0.75
82	C ₁₄ H ₂₉ NO	tetradecanamide; 十四烷基胺	227	0.05
83	C ₁₆ H ₃₄ O ₂	ethylene glycol monotetradecyl ether; 乙二醇单十四醚	322	0.14
84	C ₁₂ H ₂₅ I	1-iodo-2-methyl-undecane; 1-碘-2-甲基十一烷	296	0.04
85	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Oleic acid; 油酸	282	0.18
86	C ₁₈ H ₃₅ NO	(Z)-9-Octadecenamide; (Z)-9-十八烯酸酰胺	281	0.25
87	C ₂₀ H ₄₂	9-methyl-nonadecane; 9-甲基十九烷	282	0.02
88	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	1,2-benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl) ester; 邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯	278	1.84
89	C ₁₉ H ₄₀	3-methyl-octadecane; 3-甲基十八烷	268	0.02
90	C ₃₀ H ₅₀	6,10,14,18,22-Tetracosahexaene; 角鲨烯	410	0.15

2.3 讨论

由 GC-MS 分析结果可知,翁布挥发油化学成分种类是非常丰富的,主要有脂肪烃 24 种(30.11%)、酯类 11 种(16.6%)、芳香烃 15 种(17.31%)、脂肪醇类 4 种(4.26%)、醚类 2 种(0.5%)、酮类 3 种(0.28%)、醛类 6 种(0.96%)、芳香醇 3 种(2%)、噻唑类 3 种(1.75%)、酚类 5 种(1.55%)、脂肪酸 8 种(2.06%)、醇类 2 种(1.25%)、萜类 1 种(0.15%)、酰胺类 3 种(1%)。其中,翁布挥发油中芳樟醇、雪松醇、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醛、角鲨烯等部分化合物有较高的药理活性,如:芳樟醇有较强的抗菌、抗病毒作用^[6],丁香酚具有抑菌、麻醉、解热、抗氧化、抗肿瘤、促进透皮吸收、祛蚊等多种药理活性^[7],雪松醇具有镇静、解痉、镇痛和治疗关节炎等作用^[8],3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醛用于治疗类风湿关节炎和骨关节炎^[9],角鲨烯具有提高体内超氧化物歧化酶(SOD)活性、增强机体免疫能力、改善性功能、抗衰老、抗肿瘤等多种生理功能,是一种无毒性的具有防病治病

作用的生物活性物质^[10]。本实验对藏药翁布挥发油的化学成分进行了分析和鉴定,发现了多种生物活性成分,为其翁布的临床治疗作用提供了物质基础。

参考文献

- 1 Northwest Institute of Plateau Biology(西北高原生物研究所). Tibetan Flora(藏药志). Xining: Qinghai People's Publishing House, 1991. 318.
- 2 Zeng Y(曾阳), Bao M(鲍敏), Ma JX(马继雄), et al. Immunoregulatory mechanisms of the total flavonoids of Tibetan herb *Myricaria germanica* in adjuvant arthritic rats. *Chin Pharmacol Bull*(中国药理学通报), 2011, 27: 504-507.
- 3 La XQ(喇晓琴), Zeng Y(曾阳), Xu M(许敏), et al. Flavonoids from the twigs of the Tibetan medicine *Myricaria germanica*. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发), 2011, 23: 596-599.
- 4 Zeng Y(曾阳), La XQ(喇晓琴), Xu M(许敏), et al. Phenolic constituents from twigs of Tibetan medicine *Myricaria germanica*. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发), 2012, 24: 1169-1171.