

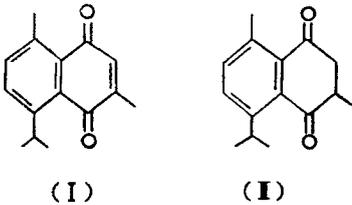
我国姜科药用植物研究

VI姜三七挥发油化学成分分析

方洪钜 余竞光 房其年 庞佑恩 陈毓亨 胡秋

(中国医学科学院药物研究所, 北京)

姜三七 *Stahlianthus involucratus* (King ex Bak.) 又名土田七, 为姜科 (*Zingiberaceae*) 植物, 产于我国云南、广东、广西及福建等地。其根茎有活血化瘀、止痛消肿功效。用于治疗跌打损伤、风湿骨痛、吐血、衄血、月经过多和蛇虫咬伤等疾患⁽¹⁾。余竞光等⁽²⁾从其根茎挥发油中曾分得一种新的萘醌化合物, 通过光谱和化学方法测定其结构, 定名为姜三七醌(I), 但对挥发油中的其他成分, 均未作鉴定。本文报导了用气液色谱和气液色谱-质谱法对姜三七挥发油各成分的分离和鉴定结果。二氢姜三七酮(II)为一新的倍半萜酮, 其质谱图和气相色谱保留时间与姜三七醌的氢化产物二氢姜三七酮完全一致⁽²⁾, 并对已鉴定成分给出其相对百分含量。



实验部分

(一) 挥发油样品: 把鲜姜三七根茎切碎, 按常规法进行水蒸汽蒸馏, 收集得橘黄色挥发油 (出油率为 1.15%), n_D^{20} 1.5272; d_4^{20} 0.9977。

(二) 仪器和分析条件

1. 仪器: (1) 美国 Perkin-Elmer Sigma 2B 气相色谱仪和 Sigma 10B 微处理机。

(2) 英国 VG ZAB-2F 气相色谱-质谱-计算机联用仪。

2. 分析条件

气相色谱: (1) 色谱柱 2米×3毫米, 4.5% OV-17, 80—100目, Celite 545 AW DMCS; 注射口 220℃, 柱温 90℃ $\xrightarrow{5^\circ/\text{分}}$ 140℃ $\xrightarrow{10^\circ/\text{分}}$ 240℃, 保持 8 分钟, FID, 检测器温度 280℃, 进样量 0.03 微升, 灵敏度 32×2。

(2) 色谱柱 2米×3毫米, 3.2%OV

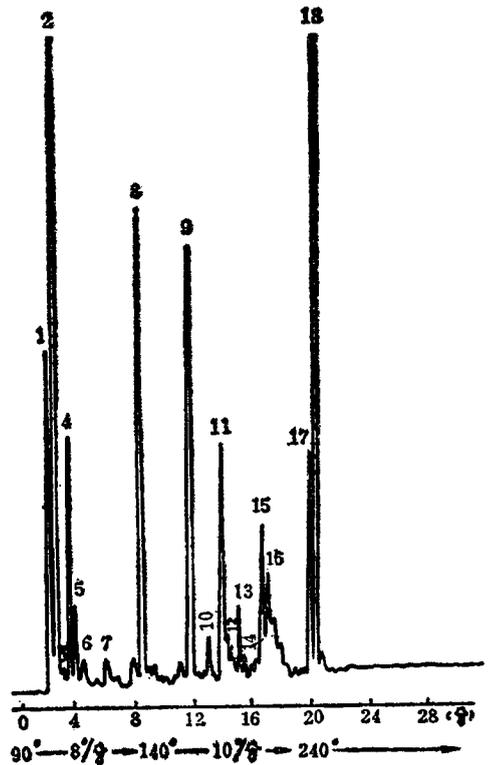


图 1 姜三七挥发油的气相色谱图 (OV-17 色谱柱)

表 1

姜三七挥发油成分及其保留值

峰号 a	成 分 名 称	保 留 值		百分含量	鉴 定 方 法
		t _R (分)	RRt ^b		
1	α-蒎烯 α-Pinene	2.46	0.29	5.38	GC, GC-MS(3,5,6)
2	莰烯 Camphene	2.80	0.33	22.69	GC, GC-MS(3,6)
3	β-蒎烯 β-Pinene	3.26	0.38	0.37	GC, GC-MS(3,6)
4	萜烯 Carene	5.71	0.44	4.23	GC, GC-MS(3,6)
5	柠檬烯 Limonene	4.12	0.49	1.31	GC, GC-MS(3,4,5)
6	桉叶素 Cineole	4.51	0.53	0.69	GC, GC-MS(3,6)
7	芳樟醇 Linalool	6.03	0.71	0.72	GC, GC-MS(3,4,6)
8	樟脑 Camphor	8.47	1.00	10.70	GC, GC-MS(3,5,6)
9	α-胡椒烯 α-Copaene	11.83	1.40	8.75	GC, GC-MS(6)
10	反-丁香烯 Trans-Caryophyllene	13.14	1.55	0.85	GC, GC-MS(3)
11	香树烯 Aromadendrene	14.02	1.66	4.19	GC-MS(3,6)
12	γ-衣兰油烯 γ-Murolene	14.63	1.73	1.05	GC-MS(3)
13	未定 (M=216)	15.17	1.79	1.19	GC-MS
14	杜松烯 Cadinene	15.54	1.83	0.40	GC-MS(3)
15	未定 (M=222)	16.77	1.98	3.46	GC-MS
16	未定 (M=220)	17.20	2.03	2.35	GC-MS
17	二氢姜三七酮 Dihydrostahlianthusone	20.05	2.37	3.16	GC, GC-MS
18	姜三七酮 Stahlianthusone	20.43	2.41	19.85	GC, GC-MS(2)

a. 峰号和图 1 一致; b. 以樟脑的保留时间 8.47 为标准计算。

-225, 80—100 目 Gas Chrom P HMDS; 柱温 70℃, 一分钟 10°/分 230℃, 保持 10 分钟, 检测器及其温度, 注射口温度、进样量及灵敏度同上。

气相色谱-质谱——色谱柱 2 米 × 3.2 毫米, 3%OV-17, 100~120 目, Chromosorb W HP; 柱温 80℃ 5°/分 130° 8°/分; 220℃; 分辨率 1000, 离子源 200℃; 电离电压 70eV; 电离电流 300uA; 加速电压 3KV。

结果与讨论

经过弱极性的 OV-17 和中等极性的 OV-

225 两种色谱柱的各种操作参数的摸索, 在实验部分的条件下, 均能获得 40 左右的分离峰, 占总挥发油 1% 以上的主要组分有 13 个。但在 OV-225 的色谱图中未能分出 OV-17 图中的峰 17 (二氢姜三七酮), 因而在作气相色谱-质谱联用时, 选用了 OV-17 色谱柱。姜三七挥发油的气相色谱图见图 1。

用气相色谱-质谱测得峰 17 的质谱图如图 2 所示。其分子离子峰、基峰和其他裂片峰均和姜三七酮经锡、冰醋酸反应生成的氢化产物二氢姜三七酮一致。在 OV-17 固定相上的保留值也和标准二氢姜三七酮一致。因此

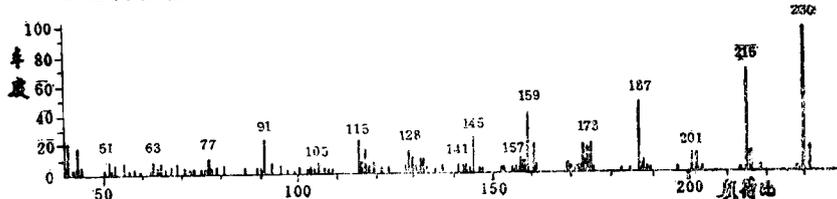


图 2 二氢姜三七酮的质谱图

确定峰17为二氢姜三七酮。

姜三七挥发油的其他成分是在两种色谱柱(OV-17和OV-225)上用标准品核对各峰的保留时间,并用气相色谱-质谱作各组峰的质谱图,用标准品或文献资料^[3-6]核对裂片图,进行直观比较,共鉴定了 α -蒎烯、蒎烯、 β -蒎烯、萜烯、柠檬烯、桉叶素、芳樟醇、樟脑、 α -胡椒烯、反-丁香烯、香树烯、 γ -衣兰油烯、杜松烯、二氢姜三七酮和姜三七酮等15种成分。并用微处理机以归一法对上述各成分进行了定量计算,已鉴定各成分的保留时间和它们的相对含量见表1。

姜三七挥发油是一种比较典型的挥发油,除含有众多的单萜和倍半萜类成分外,还是一种少有含醌类挥发油。图1中的峰17(二氢姜三七酮)是挥发油中一种新的倍半萜酮。

参 考 文 献

- (1) “全国中草药汇编”,下册,411页,人民卫生出版社,1978。
- (2) 余竞光等,我国姜科药用植物研究IV姜三七酮的化学结构,药学学报,18,339(1983)。
- (3) E. Stenhagen et al., “Registry of Mass Spectral Data”, Vol. I, J. Wiley, New York, 1974,
- (4) Y. Masada, “Analysis of Essential Oil by GC and MS”, Wiley, New York, 1976.
- (5) W. Jennings et al., “Qualitative Analysis of Flavor and Fragrance Volatiles by Glass Capillary GC”, Academic Press, New York, 1980.
- (6) 日本香料协会,“テルペンスペクトル集成”,广川书店,东京,1973。

(收稿日期:1984年1月)

弹性玻璃毛细管气相色谱柱

高毅飞 张桂琴 陈棠颐

(中国科学院长春应用化学研究所)

在色谱分离技术领域中,毛细管气相色谱由于它的高效和快速占有十分重要的地位,并已得到广泛应用。

1959年Desty等⁽¹⁾发明了螺旋形玻璃毛细管柱,它具有制做简便、涂渍容易、表面特性较好等优点,(但因其为刚性而具有性脆易碎的缺点),1979年Dandenau等⁽²⁾报道了弹性石英毛细管柱。它实质上是利用拉制光学纤维技术,拉制薄壁(外径/内径比 <1.25)的石英玻璃管,拉延后外面立即涂上一层聚酰亚胺,以防接触空气中的水汽,把所谓“应力腐蚀”⁽³⁾降低到尽可能低的程度,使新拉延的毛细管保持原有的强度和柔性。它本身的惰性很好,可以得到品质优良的柱子。今天弹性石英毛细管柱有取代玻璃

毛细管柱的趋势,但目前在一般实验室还很难拉制这种柱子,限制了它的推广应用。

最近Ogan等⁽⁴⁾报导了弹性软玻璃毛细管柱,它保留了玻璃毛细管柱的优点,而在强度和柔性方面近似弹性石英毛细管柱,所用的原料管和拉制方法都远比后者便宜和简单,在一般实验室就可以拉制。但文献中没有报导具体的技术细节,我们经过反复试验,用自制的设备拉制成了弹性玻璃毛细管柱。

弹性玻璃毛细管柱的控制

拉制机为本所自制,与商品立式玻璃、毛细管控制机相象,图1为其示意图。毛细管的拉延速度为120厘米/分,改变进料齿轮组合可以获得九种拉延比。原料管规格为外