

市售不同产地单叶蔓荆子挥发油成分分析*

★ 陈宇帆^{1**} 谢日健² 张金莲^{2***} 李志强³ 刘明贵² (1. 赣州市人民医院 江西 赣州 341000; 2. 江西中医药大学 南昌 330004; 3. 景德镇市第二人民医院 江西 景德镇 333000)

摘要: 目的: 对市售单叶蔓荆子挥发油化学成分进行分析比较。方法: 采用水蒸气蒸馏法提取单叶蔓荆子挥发油; 测定挥发油的含量、折光率、旋光度及相对密度, 并运用 GC-MS 对其化学成分进行分析。结果: 市售的单叶蔓荆子挥发油得率为 0.156%~0.222%, 相对密度为 0.924~0.980, 折光率为 1.472~1.505, 旋光度为 -40.8°~-13.7°; 广西玉林产单叶蔓荆子分离鉴定出 32 种化合物, 江西产分离鉴定出 28 种化合物, 共有成分 13 种; 共有成分占各自挥发油总量的 55.67%、69.39%。结论: 市售不同产地的单叶蔓荆子挥发油的物理性质及化学成分组成存在差异。

关键词: 蔓荆子; 挥发油; 含量; 折光率; 旋光度; GC-MS

中图分类号: R284 文献标识码: A

蔓荆子为马鞭草科植物单叶蔓荆 *Vitex trifolia* L. var. *simplicifolia* Cham. 或蔓荆 *Vitex trifolia* L. 的干燥成熟果实, 具有疏散风热、清利头目的功效, 常用治风热感冒头痛、齿龈肿痛、目赤多泪、目暗不明、头晕目眩^[1]。单叶蔓荆子主产于我国江西、广西、广东、福建、山东和江苏等地^[2-3]。挥发油是单叶蔓荆子的主要活性物质之一^[4], 本实验拟选用江西省市售的单叶蔓荆子为研究对象, 对挥发油成分进行比较分析, 为评价不同产地单叶蔓荆子质量提供了一定的参考。

1 仪器与试剂

Agilent6890N 气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent 公司)。蔓荆子购于江西南昌市不同的药店, 分别为广西玉林产、亳州蜀中药业公司和亳州兴和药业公司, 后两者产地均为江西。所购蔓荆子呈圆

球形, 表面灰黑色或黑褐色, 被灰白色粉霜状茸毛, 有纵向浅沟 4 条, 顶端微凹, 基部有灰白色宿萼及短果梗, 体轻, 质坚韧, 种仁白色, 有油性, 经江西中医药大学中药资源学科组赖学文副教授鉴定均为马鞭草科植物单叶蔓荆 *Vitex trifolia* L. var. *simplicifolia* Cham. 的干燥成熟果实。

2 实验方法

2.1 挥发油提取 根据 2010 年版《中国药典》一部附录 XD^[1]挥发油测定法甲法操作。取市售的三种单叶蔓荆子适量, 捣碎, 并称取一定量置于圆底烧瓶中, 加 5 倍量的水及数粒玻璃珠, 振摇均匀, 浸泡 2h, 进行挥发油提取, 回流 6h, 收集挥发油。

2.2 GC-MS 条件 色谱条件: HP-5MS 弹性石英

好, 适用于复方益节健片的质量控制。

参考文献

- [1] 成魁, 葛宝丰, 甄平, 等. 口服淫羊藿苷可提高大鼠的峰值骨密度和骨质量[J]. 中国骨质疏松杂志 2014, 20(2): 120-124.
- [2] 谢诗涓, 李健, 熊莺. 丹参酮 II A 对人股骨头成骨细胞金属蛋白酶表达的影响[J]. 中国骨质疏松杂志 2012, 18(8): 685-689.
- [3] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典·一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社 2010.

- [4] 白莉萍. 阿仑膦酸钠对糖尿病合并骨质疏松骨密度的作用[J]. 中国药物与临床 2014, 14(7): 991-993.
- [5] 杨洪元. 保元排毒丸中丹参酮 II A 的含量测定及稳定性研究[J]. 中医学报 2013, 28(12): 1851-1853.
- [6] 李春. HPLC 法测定肌瘤化消颗粒中淫羊藿苷和丹参酮 II A[J]. 现代药物与临床 2014, 29(7): 742-744.

(收稿日期: 2015-02-10) 编辑: 曾文雪

* 基金项目: 江西省卫生计生厅中医药科研计划项目(2013Z003); 江西省教育厅科技计划项目(GJJ13617); 江西省自然科学基金项目(20114BAB205075)。

** 第一作者: 陈宇帆, 副主任中药师。研究方向: 中药调剂与质量。Tel: 0797-8083324, Email: 394236047@qq.com。

*** 通信作者: 张金莲, 硕士, 教授。研究方向: 中药学。Tel: 07918-7118995, E-mail: jxzzjl@163.com。

毛细管柱(30 m × 250 μm × 0.25 μm)。载气为氦气;流速是 1 mL/min;进样量为 1 μL;进样口温度 250℃;进样方式:分流进样,分流比 20:1;恒流模式;传输线温度:280℃;升温程序:色谱柱初始温度 60℃(保持 3min),以 8℃/min 升温速率升至 250℃(最后保持 15min)。

质谱条件:电离方式为 EI;电子轰击能量为 70eV;离子源温度 230℃;四极杆温度 150℃;扫描范围:35 ~ 500 amu;溶剂延迟时间:5min。

3 结果

3.1 挥发油得率与物理常数测定 测定挥发油体积并计算出油率,然后测定挥发油的相对密度、折光率、旋光度。结果见表 1。

3.2 挥发油 GC-MS 成分分析 取蔓荆子挥发油乙酸乙酯溶液各 1 μL,用气相色谱-质谱联用仪分析鉴定,得到总离子流图,经过 NIST2.0 质谱计算机数据库检索,结合人工图谱解析,并查对有关质谱文献^[5-8],从而鉴定出各样品挥发油的化学成分,并用峰面积归一化法测定了各化学成分在挥发油中的相对百分含量,结果见图 1 和表 2。

表 1 市售单叶蔓荆子挥发油的得率及其物理常数(n=3)

品种	挥发油得率 /%	相对密度 /mg·mL ⁻¹	折光率	旋光度
亳州蜀中药业公司(江西)	0.222%	0.924	1.472	-33.3°
广西玉林	0.156%	0.980	1.505	-40.8°
亳州兴和药业公司(江西)	0.193%	0.972	1.491	-13.7°

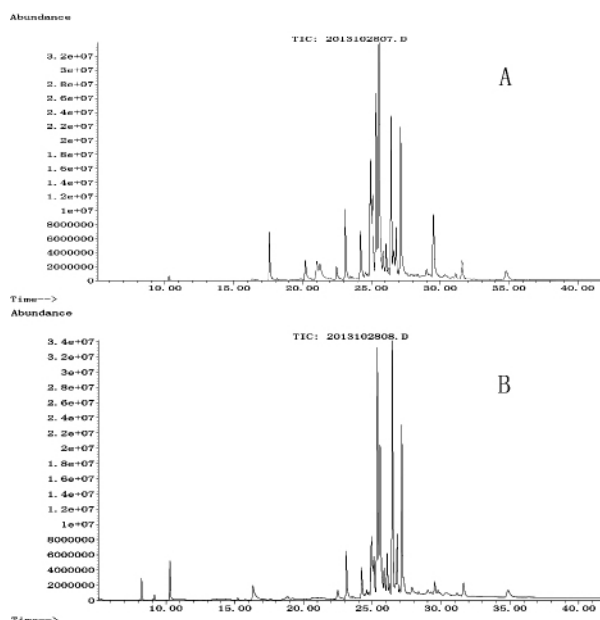


图 1 市售单叶蔓荆子挥发油 GC-MS 总离子流色谱图 (A: 广西玉林 B: 江西)

4 讨论

4.1 市售单叶蔓荆子挥发油含量江西产者平均为 0.208%,广西玉林产者为 0.156%;江西产挥发油明显高于广西玉林,此外,从外观性状、旋光度、折光率也存在一定差异。

4.2 GC-MS 结果表明市售不同产地的单叶蔓荆子挥发油化学成分存在差异。两个产地单叶蔓荆子挥发油中共鉴定出 47 个化合物,广西玉林产者鉴定出 32 个化合物,江西产者鉴定出 28 个化合物,两者共有的化合物仅有 13 种,即桉树脑、6 β-二甲基庚烷-2,4-二烯、3 β-二甲基-2-(3-丁二烯)-环戊酮、7-异丙基-1,1,4a-三甲基-1,2,3,4,4a,9,10,10a-八氢化菲、4-氨基-6,7-二甲基-1H-吡咯[3,4-c]吡啶-1,3,(2H)-二酮、雌酚酮、7-(2-羟苯基)(7H)三唑[e]苯并咪唑、[4aS-(4aS,4bR,7R,10aR)]-1,1,4a,7-四甲基-7-乙烯基-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-十二氢化菲、[4aS-(4aS,5S,8aR)]-1,1,4a-三甲基-6-亚甲基-5-(3-甲基-2,4-戊二烯)-十氢化萘、4-乙酰基-2(1H)-喹啉酮、2-(4-氟代苯甲基)-N-苯基-乙酰胺、7-甲基-1,2,3,5,8,8a-六氢化萘、4-氨基-6-羟基吡啶(3,4-d)嘧啶。共有组分的含量分别占各自挥发油总量的 55.67%、69.39%。

4-氨基-6,7-二甲基-1H-吡咯[3,4-c]吡啶-1,3,(2H)-二酮、3 β-二甲基-2-(3-丁二烯)-环戊酮、7-异丙基-1,1,4a-三甲基-1,2,3,4,4a,9,10,10a-八氢化菲、4-乙酰基-2(1H)-喹啉酮等在两产地单叶蔓荆子挥发油成分中相对含量较高,质量分数均在 5.00% 以上。

在非共有成分中,广西玉林产单叶蔓荆子挥发油成分 1,5-二苯基-2H-1,2,4-三唑啉-3-硫酮(9.87%)含量较高;江西产则挥发油成分 1-(4-乙氧苯基)-苯并咪唑-5-胺(10.35%)含量较高。此外,江西产单叶蔓荆子挥发油成分含 α-蒎烯(1.07%)、β-蒎烯(0.28%)、4-萜烯(2.29%)等;广西玉林产者含蒎烯(0.17%)、1-石竹烯(2.65%)、α-石竹烯(0.12%)等。

4.3 关于单叶蔓荆子挥发油成分,杨再波等^[9]报道主要成分中 α-蒎烯含量为 4.26%,蒎烯含量为 4.89%,张治国等^[10]报道主要成分中 α-蒎烯含量为 8.93%,蒎烯含量为 6.65%。本实验数据显示,市售广西蔓荆子挥发油中并未检测出这两者成分,可能与销售过程中包装是否严密、贮藏时间^[11]等因素有关。本实验首次比较了江西省市售单叶蔓荆子挥

发油成分的异同,可为不同产地蔓荆子的选择使用提供一定参考。此外本实验结果显示除产地不同的单叶蔓荆子挥发油质量存在差异外,不同饮片生产

企业提供的产地同为江西的单叶蔓荆子挥发油的含量及物理性质差异亦显著,是否和以上因素有关,有待进一步研究探讨。

表 2 市售单叶蔓荆子挥发油化学成分及其质量分数

序号	化合物名称	质量分数/%	
		广西玉林	江西
1	α -蒎烯		1.07
2	β -蒎烯		0.28
3	4-萜烯		2.29
4	桉树脑	0.21	2.02
5	茨烯	0.17	
6	1-石竹烯	2.65	
7	α -石竹烯	0.12	
8	[1aR-(1aS,4aR,7S,7aR,7bR)]-十氢-1,1,7-三甲基-4-亚甲基-1H-环丙基[e]萹		0.17
9	香橙烯		0.26
10	氧化石竹烯	1.52	
11	茅苍术醇	1.73	
12	β -桉叶醇	2.04	
13	6,6-二甲基庚烷-2,4-二烯	1.02	0.75
14	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	0.18	
15	[1R-(1R*,4Z,9S*)]-4,11,11-三甲基-8-亚甲基-二环[7.2.0]4-十一烯	3.00	
16	芹子烯		2.25
17	[4aS-(4aS,4bR,7R,10aR)]-1,1,4a,7-四甲基-7-乙炔基-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-十二氢化菲	0.60	0.66
18	[4aS-(4aS,5S,8aR)]-1,1,4a-三甲基-6-亚甲基-5-(3-甲基-2,4-戊二烯)-十氢化萘	0.31	0.43
19	4-乙酰基-2(1H)-喹啉酮	8.38	5.87
20	3,5-二叔丁基苯酚	6.96	
21	N,N'-乙基双(2-[2-羟基苯基]甘氨酸)		3.78
22	3,3-二甲基-2-(3-丁二烯)-环戊酮	11.11	18.17
23	4-氨基-6,7-二甲基-1H-吡咯[3,4-c]吡啶-1,3-(2H)-二酮	16.79	14.56
24	2-(4-氟代苯甲基)-N-苯基-乙酰胺	2.03	2.24
25	7-甲基-1,2,3,5,8,8a-六氢化萘	2.04	2.88
26	4-氨基-6-羟基吡啶-(3,4-d)嘧啶	0.65	0.77
27	7-异丙基-1,1,4a-三甲基-1,2,3,4,4a,9,10,10a-八氢化菲	8.32	15.96
28	二十烷炔	2.29	
29	4-亚甲基-1-甲基-2-(2-甲基-1-丙烯基)-1-乙炔基-环庚烷		0.88
30	雌酚酮	2.68	3.74
31	雄甾-5-烯-4-酮	0.36	
32	2,3-二氢-1H-1,3-二硅杂茛		0.36
33	1,5-二苯基-2H-1,2,4-三唑啉-3-硫酮	9.87	
34	1-(4-乙氧苯基)-苯并咪唑-5-胺		10.35
35	棕榈酸三甲基硅烷		0.62
36	1-甲基-2-苯基-1H-茛	0.38	
37	Diepicedrene-1-oxide	0.17	
38	4,4-二甲基-雄甾-5-烯-3-醇	0.80	
39	油酸三甲基硅烷		0.49
40	5-[2-[4-硝基苯基]乙炔基]-1,3-苯并二氧杂环戊烯	0.24	
41	2-甲基-四氢化萘	5.32	
42	十六炔		0.91
43	7-(α -三甲基硅烷基)苯亚基-3-氧杂二环[3.3.0]辛二酮		0.55
44	4,4-二甲基-5-雄甾烯	0.52	
45	7-(2-羟基苯基)(7H)三唑[e]苯并咪唑	1.53	1.34
46	1,2-环氧柠檬烯	1.36	
47	15-羟基-雄-4-烯二酮		1.43

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典·一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 340-341.
- [2] 中国医学科学院药物研究所. 中药志[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1984: 679.
- [3] 中国植物志编委会. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 1982:

138 - 140.

- [4] 杨云. 天然药物化学成分提取分离手册[M]. 北京: 中国中医药出版社, 2003.
- [5] 林启寿. 中草药成分化学[M]. 北京: 科学出版社, 1977.
- [6] 从浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [7] 从浦珠, 苏克曼. 分析化学手册. 第九册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [8] 中国质谱学会有机专业委员会. 香料质谱图集[M]. 北京: 科学出版社, 1992: 6 A1.

- [9] 杨再波, 赵超. 固相微萃取 / 气相色谱 - 质谱法分析蔓荆子挥发性化学成分[J]. 河南大学学报: 医学版, 2006, 25(4): 6 - 19.
- [10] 张治国, 王仁卿, 梁颂春. 单叶蔓荆果实挥发油成分与性质和黄酮含量的研究[J]. 河南科学, 1999, 17(S0): 50 - 54.
- [11] 刘小芬, 杨成梓, 范世明, 等. 福建省市售蔓荆子质量评价[J]. 亚热带植物科学, 2011, 40(1): 74.

(收稿日期: 2015-04 - 05) 编辑: 曾文雪

(上接第 28 页)

TPO 浓度显著高于正常对照组, 可能是患者血小板生成明显减少, 血小板表面吸附的 TPO 减少, 致使循环中 TPO 浓度升高。也有文献报道^[7-8] ITP 患者的血液 TPO 水平略低于对照组, 其原因为 ITP 血小板破坏而数量减少, 巨核细胞增生却成熟障碍, 增多的巨核细胞吸附了循环中的 TPO, 维持血中 TPO 水平正常偏低, 甚至更低, 这与本实验结果一致: 模型组血浆中 TPO 显著降低 ($P < 0.05$)。

骨髓基质细胞是骨髓内包括成纤维细胞、内皮细胞等多种的总称, 其分泌的细胞因子、黏附分子、细胞外基质等形成复杂的网络系统, 构成了造血微环境, 在造血干细胞向巨核细胞分化, 以及巨核细胞最终成熟释放血小板均起到关键作用。例如分泌 TPO、IL 等促巨核细胞增殖、分化作用的细胞因子, 因此骨髓微环境中基质细胞的生长状况直接影响到巨核细胞及血小板的数量。通过注射 APS 可能会影响骨髓基质细胞构成的微环境, 造成巨核细胞成熟障碍, 血小板降低。我们体外培养骨髓基质细胞的实验也证明了这一推测: 相同时间内模型组大鼠基质细胞的贴壁率明显低于正常组 ($P < 0.05$), 但血小板相关抗体如何影响骨髓微环境中基质细胞,

以及基质细胞与巨核细胞增殖分化生成血小板的具体机制有待进一步研究。

参考文献

- [1] 蒋文明, 邓常青, 陈大舜, 等. 大鼠免疫性血小板减少模型的研究. 中国实验动物学报[J]. 1996, (02): 104 - 108.
- [2] 中华医学会血液学分会血栓与止血学组. 成人原发性免疫性血小板减少症诊治的中国专家共识(修订版)[J]. 中华血液学杂志, 2011, 32(3): 214 - 216.
- [3] 秦平, 侯明. 2012 版成人原发性免疫性血小板减少症诊治的中国专家共识解读[J]. 临床血液学杂志, 2013(2): 151 - 155.
- [4] 崔庆荣, 初杰, 杨广栋. TPO 和 TGF- β 1 在特发性血小板减少性紫癜发病机理中的作用探析[J]. 辽宁中医药大学学报, 2014, (6): 82 - 84.
- [5] 李杨, 曲道炜, 林庶如, 等. 紫癜汤及其拆方对特发性血小板减少性紫癜模型小鼠网织血小板和血小板生成素的影响[J]. 中国中医药信息杂志, 2014, 21(6): 53 - 56.
- [6] 王红美, 沈柏均, 时庆, 等. TPO 和 TGF- β 1 在儿童 ITP 发病中的意义[J]. 临床血液学杂志, 2002, 15(5): 218 - 220.
- [7] 许冰莹, 尚学琴, 杨玲, 等. ITP 患者促血小板生成素水平和白细胞介素-11 水平的检测及意义[J]. 昆明医学院学报, 2006, 5: 550 - 551.
- [8] 刘娟, 马骥. 紫癜颗粒对 ITP 小鼠外周血小板调控因子影响[J]. 辽宁中医药大学学报[J]. 2014, (08): 45 - 47.

(收稿日期: 2015-04 - 25) 编辑: 王河宝