

宽叶金粟兰挥发油的化学成分研究*

★ 匡蕾¹ 罗永明^{2**} 李创军² 严鹏程² (1. 江西中医学院附属医院 南昌 330006; 2. 江西中医学院药学院 南昌 330006)

摘要:目的:通过对宽叶金粟兰的地上和地下部分挥发油中化学成分的分析比较研究,为宽叶金粟兰的开发利用提供实验依据。方法:采用水蒸气蒸馏法提取宽叶金粟兰不同部位的挥发油,应用气相-质谱联用技术进行分析和鉴定,并用归一法测定各化学成分的相对含量。结果:从宽叶金粟兰的地上部分挥发油中鉴定了45个化合物,地下部分挥发油鉴定了46个化合物,两部分共有的化合物16个,共鉴定了75个化合物。结论:宽叶金粟兰的地上和地下部分挥发油中化学成分相差较大,但主要化学成分都是倍半萜类化合物。

关键词:宽叶金粟兰;挥发油;化学成分;GC/MS

中图分类号:R 284.1 **文献标识码:**A

Studies on the Chemical Constituents in the Essential Oil From *Chloranthus henryi* Hemsl

KUANG Lei, LUO Yong-ming, LI Chuang-jun, YAN Peng-cheng

Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330006)

Abstract: Objective: To provide the foundation for reasonable utilization by analysing the essential oils of *Chloranthus henryi* Hemsl in the aerial and root parts. Method: The essential oils were extracted by using steam distillation. The chemical constituents were analysed and identified by means of GC/MS, and quantitatively determined with normalization method. Result: from the aerial and the root part of *Chloranthus henryi* Hemsl, 45 and 46 compounds were identified respectively. There are 16 same constituents in the two parts. Conclusion: The main compounds of *Chloranthus henryi* Hemsl belong to sesquiterpenoids.

Keyword: *Chloranthus henryi* Hemsl; Essential oil; Chemical Constituents; GC/MS

宽叶金粟兰为金粟兰科植物 *Chloranthus henryi* Hemsl, 又名四大天王、四大金刚、大叶金刚、大叶及己、四块瓦、四叶细辛,是中药及己的一种。全草入药,味辛,性温,有毒。具祛风除湿,活血散瘀,解毒的功效,民间广泛用于治疗风湿痹痛,肢体麻木,风寒咳嗽,跌打骨折,疮肿及毒蛇咬伤等病症^[1]。为了开发宽叶金粟兰的药用价值,我们对其化学成分进行了系统的研究^[2],本文采用 GC/MS/DS 联用技术对宽叶金粟兰地上和地下部分挥发油中化学成分分别进行了分析研究,首次分离鉴定了75种化学成分。

1 实验材料与仪器

宽叶金粟兰于2003年9月采自江西省樟树市阁皂山区,经江西中医学院中药鉴定教研室刘庆华老师鉴定为宽叶金粟兰 *Chloranthus henryi* Hemsl 的全草。

实验条件: Thermo Finnigan TRACE GC-TRACE MS 气相色谱质谱联用仪, NIST 谱图库检索。色谱条件: RTX-5MS 石英毛细管柱(0.25mm×15mm, 0.25μm df)。初始温度50℃,终止温度200℃,升温速率5℃/min,进样口温度

240℃,接口温度200℃。载气He,进样量0.2μl(氯仿),分流比50:1,载气流速10 ml/min。质谱条件:电离方式EI,电子能量70eV,离子源温度200℃,扫描范围45~800amu。

2 方法与结果

将宽叶金粟兰的地上、地下部分各取500g粉碎成粗粉,分别进行水蒸气蒸馏,收集馏出液约1000ml,将馏出液用乙醚萃取3次,萃取液经水洗后用无水硫酸钠干燥,滤过后回收乙醚,地上部分得挥发油1.5ml,淡黄色,相对密度0.8837,折光率1.4766,得率约0.3%;地下部分得挥发油5.0ml,淡黄色,相对密度0.9384,折光率1.4535,得率为1.0%。

分别将宽叶金粟兰的地上、地下部分挥发油进行 GC-MS-DS 联用分析,从地上部分挥发油中分离得到48个峰,地下部分挥发油分离得到50个峰。各峰所得质谱图经计算机检索和人工解析及对照标准图谱^[3,4],从地上部分挥发油中鉴定了45个化合物,地下部分挥发油鉴定了46个化合物,共鉴定了75个化合物,见表1。

* 基金项目:国家自然科学基金(20462004);江西省自然科学基金(0440004)。

** 通讯作者:罗永明,男,博士,教授,博士生导师;E-mail: loym999@126.com。

表 1 宽叶金粟兰挥发油中化学成分

编号	保留时间 /min	化 学 成 分 名 称	含量(%)	
			地上	地下
1	3.15	α -蒎烯 α -pinene	—	2.49
2	3.46	α -蒎烯 α -Camphene	0.01	5.02
3	4.12	β -蒎烯 β -pinene	0.01	1.69
4	4.48	1-辛烯-3-醇 1-octen-3-ol	—	2.24
5	4.68	β -月桂烯 β -myrcene	—	0.31
6	4.97	α -水芹烯 α -phellandrene	—	4.92
7	5.56	对-聚伞花素 p-cymene	0.02	0.19
8	5.67	D-柠檬烯 D-limonene	0.04	0.40
9	5.78	桉树脑 Cineole	0.06	0.12
10	6.16	β -罗勒烯 β -ocimene	—	0.22
11	6.49	3-萜烯 3-carene	—	0.05
12	6.71	萜-松油烯萜-terpinene	—	0.06
13	8.45	(E)-3-萜烯-2-醇 (E)-3-caren-2-ol	—	0.13
14	9.09	乙酰萜烯-1-醇 octen-1-ol, acetate	—	2.00
15	9.24	α -樟脑醛 α -campholenal	—	0.76
16	9.60	3-乙酰萜烯 3-octanol, acetate	—	9.37
17	9.87	3-萜烯-2-醇 3-caren-2-ol	—	0.3
18	10.02	1,3,8-对薄荷三烯 1,3,8-p-mentatriene	—	1.65
19	10.7	龙脑 Borneol	—	0.44
20	11.03	樟脑 Camphor	—	0.41
21	11.26	萜-松油醇萜-terpneol	—	0.14
22	11.76	3,5-二甲基萜合香烯 3,5-dimethylstyrene	—	0.07
23	11.96	α -蒎烯醛 α -thujenal	—	0.84
24	12.10	乙酰萜金娘醇 Myrtenyl, acetate	—	0.47
25	12.60	2-萜烯-4-酮 2-pinen-4-one	—	0.43
26	13.14	对-孟-1,8-二烯-6-醇 p-mentha-1,8-dien-6-ol	—	0.27
27	13.82	1-甲氧基-4-甲基苯 Benzene, 1-methoxy-4-methy	—	0.63
28	14.09	香芹酮 Carvone	—	0.12
29	15.79	十九烷 Nonadecane	0.1	—
30	15.91	乙酰龙脑 Borneol, acetate	—	16.4
31	16.89	香芹酚 Carvacrol	0.18	—
32	18.32	枯巴烯 Copaene	1.13	—
33	19.26	γ -芹子烯 γ -selinene	—	0.23
34	20.09	β -榄香烯 β -elemene	—	0.6
35	20.32	β -水芹烯 β -phellandrene	0.12	—
36	20.95	丁香烯 Caryophyllene	0.24	—
37	21.95	愈创木 1(5), 11-二烯 Guaia-1(5), 11-diene	0.29	—
38	22.31	β -杜松烯 β -Cadinene	1.34	—
39	22.76	β -芹子烯 β -selinene	—	0.23
40	23.50	萜-依兰油烯萜-murolene	1.33	—
41	23.94	吉马烯 D germacrene D	2.75	—
42	24.27	δ -杜松烯 δ -cadinene	4.54	—
43	24.36	α -芹子烯 α -selinene	1.95	0.6
44	24.51	4,9-杜松二烯 Cadin-4,9-diene	0.75	—
45	24.65	愈创木 1(10), 11-二烯 Guaia-1(10), 11-diene	0.30	—
46	25.29	3,9-杜松二烯 Cadin-3,9-diene	11.51	1.34
47	25.52	1,3,5-杜松三烯 Cadin-1,3,5-triene	7.60	—
48	25.73	异喇叭烯 Isoledene	0.56	—
49	26.10	1(10), 3,8-杜松三烯 Cadin-1(10), 3,8-triene	1.49	—
50	26.43	4,7(11)-芹子二烯 Selina-4,7(11)-diene	—	0.41
51	26.46	吉马烯 B Germacrene B	0.37	—
52	26.86	1(10), 4-杜松二烯 Cadin-1(10), 4-diene	0.38	—
53	27.08	异丁香烯 Isocaryophyllene	0.31	—
54	27.33	脱氢香橙烯 Aromadendrene, dehydro	9.73	0.3
55	27.43	丁香烯氧化物 Caryophyllene oxide	—	0.3
56	27.84	1(5), 7(10)-愈创木二烯 Guaia-1(5), 7(10)-diene	2.41	—
57	28.06	香橙烯 Aromadendrene	0.13	—
58	28.31	喇叭烯氧化物 Ledene oxide	0.97	—
59	28.55	银线草内酯 shizukanolide A	7.81	31.1

60	28.84	原蜡素 Procerin	1.28	—
61	29.24	α -草澄茄油烯 α -cubebene	0.90	—
62	29.41	8,9-脱氢环长叶烯 8,9-dehydrocyclolongifolene,	0.37	0.34
63	30.13	1(5), 7(11)-愈创木二烯 Guaia-1(5), 7(11)-diene	0.57	—
64	30.23	4(14), 11-桉叶油二烯 Eudesma-4(14), 11-diene	1.33	0.42
65	31.03	9,10-脱氢异长叶烯 9,10-dehydroisolongifolene,	1.43	0.89
66	31.61	4,5,9,10-脱氢异长叶烯 4,5,9,10-dehydro Isolongifolene	0.19	—
67	31.75	吉马酮 Germacrene	0.68	2.27
68	32.40	丁香烯-II Caryophyllene-II	1.61	—
69	35.58	呋喃二烯酮 Furanodienone	21.07	2.01
70	35.97	乙醚六氢金合欢酯 Hexahydrofarnesyl acetate	0.29	—
71	37.59	邻苯二甲酸二异丁酯 Diisobutyl phthalate	—	0.22
72	39.05	半日花烷-8(20), 14-烯-13-二醇 Labd-8(20), 14-ene-13-diol	0.4	—
73	40.43	半日花烷-14-烯-8, 13-二醇 Labd-14-ene-8, 13-diol	0.72	—
74	41.47	正十六烷酸 n-hexadecanoic acid	0.58	0.93
75	42.39	邻苯二甲酸二丁酯 Dibutyl phthalate	0.31	0.28
总计			91.16	94.61

3 讨论

实验从宽叶金粟兰的地上部分挥发油中鉴定的 45 种化学成分, 占其挥发油总量的 91.16%; 从地下部分挥发油中鉴定的 46 种化学成分, 占其挥发油总量的 94.61%, 可以反映两部分挥发油中化学成分的总体情况。

已鉴定的化合物中, 绝大部分是萜类化合物。其中以单萜和倍半萜为主, 银线草内酯等倍半萜类化合物是金粟兰属植物的主要指标性成分, 在宽叶金粟兰的地上、地下部分挥发油中都含量较高, 且这些成分有抗菌、抗肿瘤活性, 因此可能是宽叶金粟兰的主要有效成分。该类有效成分的开发应用有待于进一步研究。

宽叶金粟兰的地上、地下部分挥发油的化学成分差别较大, 共有的化学成分仅 16 种, 地上部分以倍半萜类化合物为主, 而地下部分则含有较多的单萜类化合物成分, 这种不同部位化学成分相差较大的现象, 在其他许多药用植物中也存在^[5~7], 这可能与化学成分的生物合成部位有关, 值得在进行化学成分研究时给予重视, 这种现象提示宽叶金粟兰的地上、地下部分可能有不同的生理活性, 在临床应用时应予以区别, 其对生物活性的影响也有待于深入研究。

参考文献

- [1] 中华本草编委会. 中华本草(3 册)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 450.
- [2] 李创军, 张东明, 罗永明. 宽叶金粟兰化学成分的研究[J]. 药学学报, 2005, 40(6): 525.
- [3] Heller SR. EPA/NIH Mass Spectral Data[M]. US Government Printing Office, 1978.
- [4] Stenhagen E, et al Registry of Mass Spectral Data[M]. John Wiley & Son Inc, 1974.
- [5] 罗永明, 李斌, 黄璐琦, 等. 黄樟叶挥发油成分研究[J]. 中药材, 2003, 26(9): 638.
- [6] 石皖阳, 何伟, 文光裕, 等. 樟精油成分和类型划分[J]. 植物学报, 1989, 31: 209-214.
- [7] 罗永明, 黄璐琦, 汪平, 等. 山柃地上、地下部分挥发油成分的研究[J]. 中国药理学杂志, 2004, 39(4): 307.

(收稿日期: 2007-10-09)