

破铜钱挥发油化学成分分析

康文艺¹, 赵超², 穆淑珍², 杨小生², 郝小江¹

(1. 中国科学院昆明植物研究所, 云南 昆明 650204; 2. 贵州省、中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

破铜钱 *Hydrocotyle sibthorpioides* Lam. 为伞形科植物破铜钱的全草, 又名江西金钱草、南昌金钱草、雨点草、天星草、小叶坡铜钱, 分布于安徽、浙江、江西、福建、台湾、湖南、湖北、广东、广西、四川等地。破铜钱性甘、淡、微辛, 凉, 有清热利湿, 祛痰止咳之功效, 主治黄疸型传染性肝炎, 肝硬化腹水, 胆石症, 泌尿系统感染, 泌尿系统结石, 伤风感冒, 咳嗽, 百日咳, 咽喉炎, 扁桃腺炎, 目翳; 外用治湿疹, 带状疱疹, 衄血。全草含黄酮苷、酚类、氨基酸、挥发油、香豆素等化合物。关于挥发油成分未见有报道, 本文报道了用气相色谱-质谱联用法分析了破铜钱挥发油的化学成分, 将所得质谱图与标准图谱对照鉴定化合物。用气相色谱法测定各化合物在其挥发油中的相对百分含量。

1 实验部分

1.1 仪器、材料与试剂: HP 5890/5973 GC/MS 联用仪(美国惠普公司)。破铜钱(嫩全草阴干品, 2001年7月采于贵阳市小河, 经贵阳中医学院刘凡副教授鉴定)。乙醚, 无水硫酸钠(AR, 上海市马陆制药厂)。

1.2 挥发油提取: 将切碎后的破铜钱 50 g 用挥发油提取器提取 6 h, 油水经乙醚萃取, 无水硫酸钠处理后过滤, 得到浅黄色具有特殊香味的挥发油。

1.3 挥发油成分分析: 破铜钱挥发油的分析在 HP 5890/5973 GC/MS 气相色谱/质谱联用仪上进行。气相色谱条件: 色谱柱为 HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane (30 m × 0.25 μm) 弹性石英毛细管柱; 升温程序为: 50 °C $\xrightarrow{4\text{ °C/min}}$ 220 °C $\xrightarrow{8\text{ °C/min}}$ 280 °C (4 min), 然后保持至完成分析; 气化室温度为 250 °C, 载气为高纯 He ($\phi_1 = 99.999\%$)。柱前压为 42.44×10^{-3} Pa; 载气流量为 1.0 mL/min; 进样量为 1 μL (用乙醚将破铜钱挥发油稀释)。分流比为 40:1。质谱条件是: 离子源 EI 源; 离子源温度 230 °C; 四极杆温度 150 °C; 电子能量: 70 eV; 发射电流 34.6 μA; 倍增器电压 1388 V; 接口温度 280 °C; 溶

剂延迟 4 min; 质量范围: 10~550 amu。

2 结果与讨论

用水蒸气蒸馏法提取破铜钱挥发油, 得率为 0.59%。应用 GC-MS 法对破铜钱挥发油化学成分进行分析, 通过 HPMSD 化学工作站检索 Nist 98 标准质谱图库和 WILEY 质谱图库, 并结合有关文献人工图谱解析鉴定; 峰相对含量分析是通过 HPMSD 化学工作站数据处理系统, 按峰面积归一化法进行。从中共鉴定出 42 种成分(表 1), 已鉴定成分

表 1 破铜钱挥发油成分及其相对百分含量

Table 1 Volatile oil and its percentage contents in *H. sibthorpioides*

峰号	化学成分	相对百分含量/%	峰号	化学成分	相对百分含量/%
2	苯乙酮	0.03	41	十七碳烷	0.12
3	苯乙醇	0.84	43	3E-十四碳烯	0.27
8	环柠檬醛	0.04	44	十四碳酸	0.20
9	苯丙腈	57.28	45	萘	0.20
10	苯硫代乙炔	0.10	46	n-十八碳	0.09
11	2-苯基-2-丁烯醛	0.10	49	新植二烯	0.50
12	2-十一烷基酮	0.51	50	六氢化法泥基丙酮	4.41
13	1H-吡啶	0.12	54	1-十六碳烯	0.17
15	2-甲氧基-4-乙氧基苯酚	0.47	56	2-甲基萘	0.10
18	3,3,8-三甲基二氢化萘	0.06	60	软脂酸甲酯	0.14
21	顺-茉莉酮	0.16	61	异植醇	0.54
22	反-茉莉酮	0.29	64	n-软脂酸	3.43
26	橙花基丙酮	0.19	72	亚油酸甲酯	0.11
28	1-十二烷酮	0.14	73	9,12,15-十八碳三烯酸甲酯	0.41
29	β-紫罗酮	0.37	75	植醇	13.06
30	2-十三烷酮	0.06	79	十八碳酸	0.14
31	紫罗兰醇	0.08	80	十六碳基酰胺	0.32
34	石竹烯氧化物	0.08	87	9-二十三碳烯	0.11
35	长叶冰片	0.22	88	n-二十三碳烷	0.19
36	α-雪松醇	0.09	92	9-十八碳烯酰胺	0.85
39	六氢化法呢醇	0.09	99	二十五碳烷	0.73

的总含量约占全油的 87.41%。从分析结果可以看出, 破铜钱挥发油化学成分很复杂, 主要包括萜及萜醇类化合物, 脂肪族化合物和芳香族化合物等。其中苯丙腈含量最高为 57.28%, 具有毒性和腐蚀性。贵州各处当地居民将破铜钱作为一种野生蔬菜而食

收稿日期: 2002-04-15

作者简介: 康文艺(1971-), 男, 黑龙江人, 在读博士, 主要从事药用植物化学及保健食品研究开发。E-mail: kangweny@hotmail.com

用,应当引起注意。萜类化合物是存在于植物界的具有多方面生物活性的一类化合物,是某些中药的有效成分,如在破铜钱挥发油中的主要萜类化合物石竹烯氧化物和长叶冰片等活性有效成分分别具有镇痛、驱虫等作用;破铜钱挥发油中的植醇(占挥发油相对百分含量 13.06%)可作为合成维生素 K₁ 和维生素 E 的原料。通过对破铜钱挥发油有效成分的分析鉴定及含量的测定,对开发和综合利用破铜钱资源等方面提供了科学依据。

References:

- [1] Editorial Board of China Herbal, State Administration of Traditional Chinese Medicine, China. *China Herbal* (中华本草) [M]. 1st ed. Vol 1. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publisher, 1999.
- [2] Editorial Office of National Chinese Herbal Medicine Collection, *Collection of National Chinese Herbal Medicine* (全国中草药汇编) [M]. 2nd ed. Beijing: People's Medical Publishing House, 1996.
- [3] Shigematsu N, Kouno I, Kawano N. Quercetin 3-(6-caffeoyl-galactoside) from *Hydrocotyle sibthorpioides* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(8): 2156.
- [4] Ekundayo O, Oguntimein B. Major constituents of the essential oil of *Cleistopholis patens* root [J]. *Planta Med*, 1987, 53(2): 228.

油茶化学成分的研究

罗永明,李 斌,谢一辉

(江西中医学院药理学系,江西 南昌 330006)

油茶 *Camellia oleifera* A. Berl 系山茶科山茶属植物,是我国重要的油料作物^[1]。文献曾报道油茶籽榨油后的渣滓(俗称油茶枯饼)中含有皂苷、黄酮等多种化学成分,但至今未见到任何油茶枯饼中单体分离的研究报道^[2]。为了探索油茶枯饼中的化学成分,阐明其生物活性成分,开拓其医药方面的应用范围,提高油茶的综合开发利用价值,我们对油茶枯饼进行了较系统的化学成分研究,分离得到 7 个化合物,经化学方法和光谱研究确定结构为:对苯二甲酸二甲酯(dimethylterephthalate, I)、对羟基苯甲酸(p-hydroxybenzoic acid, II)、山柰酚(kaempferol, III)、山柰酚-3-O- α -L-鼠李糖(1 \rightarrow 6)- β -D-葡萄糖苷(kaempferol-3-O- α -L-rhamnopyranosyl(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside, IV)、山柰酚-3-O-[2-O- α -L-鼠李糖-6-O- β -D-葡萄糖]- β -D-葡萄糖苷(kaempferol-3-O-[2-O- α -L-rhamnopyranosyl-6-O- β -D-glucopyranosyl]- β -D-glucopyranoside, V)、山柰酚-3-O-[2-O- β -D-木糖-6-O- α -L-鼠李糖]- β -D-葡萄糖苷(kaempferol-3-O-[2-O- β -D-xylopyranosyl-6-O- α -L-rhamnopyranosyl]- β -D-glucopyranoside, VI)、山柰酚-3-O-[2-O- α -L-鼠李糖-6-O- β -D-木糖]- β -D-葡萄糖苷(kaempferol-3-O-[2-O- α -L-rhamnopyranosyl-6-O- β -D-xylopyranosyl]- β -D-glucopyranoside, VII)。已鉴定的化合物均是首次从该植物中分得。

1 仪器和材料

Boetius Phmk 05 显微熔点测定仪(温度未校正);DU-650 型紫外分光光度计(美国 Beckman 公司);FT-IR 2000 型红外分光光度计(美国 P-E 公司);INOVA-500 型核磁共振仪(内标 TMS);VG ZAB-HS 型质谱仪;Dionex 型高效液相色谱(P580 泵,340SDAD 二级管阵列检测器,YWG-C₁₈ 色谱柱;10 mm \times 20 mm,10 μ m,检测波长 250 nm);RE-52A 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂);薄层色谱用硅胶 G 为青岛海洋化工厂产品;柱色谱用硅胶(100~200 目)为上海杜园精细化工厂产品;柱色谱用聚酰胺(30~60 目)为解放军 83305 部队 701 工厂产品;NKA-9、ABS-8 大孔吸附树脂为天津南开大学化工厂产品。油茶枯饼购于江西省海天公司。

2 提取分离

油茶枯饼粉碎成粗粉后,用水加热提取 3 次,合并提取液,静置过夜,滤过,浓缩得总提取液。该提取液 1 000 mL,依次用醋酸乙酯、正丁醇萃取,得相应的醋酸乙酯和正丁醇部分。醋酸乙酯部分浸膏进行硅胶柱层析,氯仿-醋酸乙酯梯度洗脱得 2 种白色针状粗晶和 1 种黄色粒晶,分别重结晶得化合物 I (80 mg)、II (130 mg)和 III (500 mg)。正丁醇部分浸膏先进行大孔吸附树脂柱层析,乙醇-水系统梯度洗脱,其中 40%乙醇洗脱液的浸膏先经聚酰胺柱层分析,

收稿日期:2002-05-30

基金项目:国家自然科学基金资助课题(No. 29862002)

作者简介:罗永明(1959-),男,江西泰和人,教授,博士,博导,研究方向为中草药化学成分。 Tel:(0791)6811107