维普资讯 http://www.cqvip.com

102.10(C-8),55.16(OCH_3)。以上光谱数据与降香素一致,因此确定化合物Ⅳ为降香素[6]。

化合物Ⅴ:白色针状结晶,mp 239 ℃~240 ℃,MS m/z:284(M^+,100),269(20),148(10),137(40);IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}:3 126,1 620,1 572,1 515,1 458;^{1}HNMR δ_H(CD_3COCD_3):8.18(1H,s,H-2),8.10(1H,d,J=8.0 Hz,H-5),7.19(1H,d,J=2.0 Hz,H-8),7.10(1H,dd,J=8.0,2.0 Hz,H-6),7.02(1H,dd,J=8.0,2.5 Hz,H-6′),7.01(1H,d,J=8.0 Hz,H-5′),6.93(1H,d,J=2.5 Hz,H-2′),3.91(3H,s,OCH_3);^{13}CNMR δ_C(CD_3COCD_3):175.56(C-4),163.09(C-7),158.73(C-9),153.43(C-2),148.26(C-4′),147.06(C-3′),128.45(C-5),128.30(C-3),125.05(C-1′),121.07(C-6′),118.62(C-10),116.90(C-6),115.59(C-2′),112.12(C-5′),103.12(C-8),56.53(OCH_3)。以上光谱数据与毛蕊异黄酮一致,因此确定化合物Ⅴ为毛蕊异黄酮[7]。

References:

[1] Chen F T, Lu J H, Zhong S Z, *et al*. Study on the chemical constituents of *Millettia pachycarpa* Benth. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1999,30(1): 3-5.

[2] Lu J H, Zeng J X, Kuang Z T, *et al*. Study on the chemical constituents of *Millettia pachycarpa* Benth. [J]. *Chin Traditi Herb Drugs* (中草药), 1999, 30(10): 721-723.

[3] Shao Y W, Zhu Y F, Guan S Y, *et al*. Study on the chemical constituents of *Millettia pachycarpa* Benth. [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2001, 1(13): 1-4.

[4] Institute of Materia Medica, CAMS & PUMC. *Study on the Effective Constituents of Chinese Traditional and Herbal Drugs* (中草药有效成分研究) Vol 1. [M]. Beijing: People's Medical Publisheing House, 1972.

[5] Ashok K S, Ram P S, Jogendra N B, *et al*. Rotenoids from roots of *Millettia pachycarpa* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(4): 949-951.

[6] Shoji Y, Tetsu O, Reiko S, *et al*. Isoflavan and related compounds from *Dalbevgia odorifera* (Ⅰ) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1989, 37(4): 979-987.

[7] Wang R, Geng P W, FuShan A B, *et al*. Study on the chemical constituents of *Millettia dielsiana* Harms ex Diels [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1989, 20(2): 2-3.

马兰挥发油成分的研究

康文艺[1],赵 超[2],穆淑珍[2],郝小江[1]

(1. 中国科学院昆明植物研究所 西部植物资源与化学国家重点实验室,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)

马兰 *Kalimeris indica* (L.) Sch.-Bip. 为菊科马兰属植物的带根全草,各地又有泥鳅串、鸡儿肠、田边菊、路边菊、蓑衣莲、脾草、岗边菊《粤北中草药》、大风草等称法[1],广泛分布于亚洲南部及东部。我国主要在江苏、浙江、江西、福建、湖北、湖南、广东、海南、广西、四川、贵州等地发现。马兰味苦、辛,性温、寒,以全草或根入药。有清热解毒,散瘀止血,温肺止咳,散寒止痛,消积之功效。主治感冒发热,咳嗽,急性咽炎,扁桃体炎,流行性腮腺炎,传染性肝炎,胃、十二指肠溃疡,小儿疳积,肠炎、痢疾、吐血、崩漏、月经不调、外用治疮疡肿毒、乳腺炎、外伤出血、肺寒喘咳、胃脘冷痛等[2]。曾有报道全草含挥发油约 0.123%,其中含乙酸龙脑酯、甲酸龙脑酯、酚类、二聚戊烯、辛酸、倍半萜烯、倍半萜醇等[3]。笔者用 GC-MS 分析了贵阳小河地区野生马兰挥发油的化学成分,将所得质谱图与标准图谱对照鉴定化合物,并用 GC 测定了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:仪器:HP 5890/5973 GC-MS 联用仪(美国惠普公司)。材料:马兰 *K. indica* (L.) Bch-Bip (阴干品,2001 年 7 月采集于贵阳小河地区,经贵阳中医学院刘凡副教授鉴定)。试剂:乙醚、无水硫酸钠(AR,上海市马陆制药厂)。

1.2 挥发油提取:将切碎的马兰 50 g 用挥发油提取器进行提取,时间为 6 h,油水经乙醚萃取,无水硫酸钠处理后过滤,经处理得到浅黄色挥发油。

1.3 挥发油成分分析:在 HP5890/5973 GC-MS 联用仪上进行。气相色谱条件是:色谱柱为 HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siooxone (30 m×0.25 μm) 弹性石英毛细管柱,升温程序为:50 ℃ $\xrightarrow{4\ ℃/min}$ 220 ℃ $\xrightarrow{8\ ℃/min}$ 280 ℃(4 min)然后保持至完成分析;气化室温度为 250 ℃,载气为高纯 He(99.999%)。柱前

收稿日期:2002-06-08

维普资讯 http://www.cqvip.com

压为 7.62 Pa；载气流量为 1.0 mL/min；进样量为 1 μL(用乙醚将马兰挥发油稀释)。分流比为 40∶1。质谱条件：离子源 EI 源；离子源温度 230 ℃；四极杆温度 150 ℃；电子能量：70 eV；发射电流 34.6 μA；倍增器电压1 388 V；接口温度 280 ℃；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马兰挥发油，得率为 0.39%，这比前人报道高。应用 GC-MS 法对马兰挥发油化学成分进行分析，通过 HP MSD 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。峰面积相对含量分析是通过 HP MSD 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 63 种成分(表 1)，已鉴定成分的总含量约占全油的 55.98%。

从分析结果可以看出，马兰挥发油化学成分很复杂，有萜类、萜醇类、醇类、酮类、醛类、酚类、有机酸类、酸类及烷烃类化合物。主要为萜类化合物、脂肪族化合物和芳香族化合物等。萜类化合物是存在于植物界的具有多方面生物活性的有意义的一类化合物，是某些中药的有效成分。如在马兰挥发油中的主要萜类化合物石竹烯、榄香烯、龙脑等活性有效成分分别具有镇痉、抗病毒、驱虫等作用；某些芳香族化合物如：丁子香酚等具有抗菌杀虫作用；马兰挥发油中的植醇可作为合成维生素 K_1 和维生素 E 的原料。通过对马兰挥发油有效成分的分析鉴定及含量的测定，对开发和综合利用马兰药用资源等方面提供了科学依据。

表 1 马兰挥发油成分及其相对百分含量

Table 1 Volatile oil and its percentage content in *K. indica*

峰号	化学成分	相对含量/%	峰号	化学成分	相对含量/%	峰号	化学成分	相对含量/%
1	α-蒎烯	0.06	27	香芹酮	0.05	65	芳环-姜黄烯	0.15
2	β-蒎烯	0.28	28	薄荷醇	0.12	66	反-β-紫罗兰醇	0.42
4	6-甲基-5-庚烯-2-酮	0.08	30	乙酸冰片酯	3.04	67	α-Muurolene	0.12
5	月桂烯	0.06	31	乙酸薰衣草酯	1.23	72	(Z)-α-红没药烯	0.56
6	δ-3-蒈烯	0.05	32	2-十一烷酮	0.23	73	γ-荜澄茄油烯	1.68
7	对伞花烃	0.04	37	α-荜澄茄油烯	0.08	76	δ-荜澄茄油烯	0.47
8	苧烯	0.33	38	丁子香酚	0.23	77	对甲氧基-β-环丙基苯乙烯	1.18
9	苯乙醛	0.10	40	环异构化洒剔烯	0.10	80	α-白菖	0.23
10	顺-罗勒烯	0.05	42	α-古巴烯	0.19	84	法呢醇	0.75
11	α-异松油烯	0.15	43	乙酸桃金娘酯	0.13	88	斯巴醇	1.32
12	立体异构体	0.09	44	β-波旁烯	0.58	89	石竹烯氧化物	4.26
13	反-松香芹醇	0.18	47	β-榄香烯	0.75	93	葎草烯环氧化合物	4.00
16	松香芹酮	0.05	51	γ-石竹烯	0.15	104	T-紫穗槐醇	1.05
17	L-龙脑	0.15	52	β-荜澄茄油烯	0.18	134	乙酸法呢酯	1.84
18	薰衣草醇	0.25	53	β-石竹烯	1.02	136	十五碳酸	0.43
19	异松油烯-4-醇	0.24	54	大根香叶烯	0.27	141	法呢基丙酮	0.28
20	对甲基苯乙醇	0.10	56	α-姜烯	0.22	147	n-十六碳酸	13.60
21	隐酮	0.41	57	反-β-法呢烯	0.49	153	植醇	0.46
22	α-异松油醇	0.38	59	α-葎草烯	2.19	154	亚油酸	2.90
23	桃金娘烯醇	0.19	60	β-倍半水芹烯	0.68	155	9,12,15-十八碳三烯酸	1.81
25	反-(+)-香芹醇	0.12	63	α-紫穗槐烯	0.24	156	硬脂酸	0.26

References:

[1] Editorial Board of China Herbal, State Administration of Traditional Chinese Medicine, China. *China Herbal* (中华本草) [M]. 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]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1975.

[3] Information Center of Chinese Herbal Medicine, State Pharmaceutical Administration of China. *Handbook of Active Components in Phytomedicine* (植物药有效成分手册) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1986.

欢迎订阅《中草药》杂志 1996～2002 年增刊