维普资讯 http://www.cqvip.com

1700(-C=O), 1385(-C<$^{CH_3}_{CH_3}$)。^{1}HNMR($CDCl_3$) δ(ppm): 0.73～1.19 (m, 8×CH_3), 1.28～1.64((m, 23个脂肪H), 2.22(1H, C_4-H), 2.36(2H, m, C_2-H)。MS m/z(%): 426(M^+, 40), 411(M^+-CH_3, 13), 341(7), 302(28), 287(10), 273(47), 246(26), 232(28), 218(36), 205(48), 179(38)。以上数据与文献[1~3]木栓酮(friedelin)相符，与已知晶测定混合熔点不下降，薄层比移值一致，经对照二者的红外光谱、核磁共振氢谱，质谱一致，确证晶A为木栓酮。

晶B 白色片状结晶，mp291～293℃（石油醚-乙酸乙酯）、Libermann-Burchard反应呈阳性。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}: 3640, 3470(-OH), 2920(-CH_3), 2850(-CH_2), 1443(-CH_3), 1380, 1358(-C<$^{CH_3}_{CH_3}$)。以上数据与文献[4]表木栓醇(epifiedelanol)相符，与已知晶测定混合熔点不下降，薄层比移值一致。红外光谱叠谱，确证晶B为表木栓醇。

晶C 白色颗粒状结晶（石油醚-乙酸乙酯），mp82～83℃，遇溴甲酚绿呈黄色。与已知十八碳酸红外光谱、质谱一致。薄层比移值一致。故晶C为十八碳酸。

晶D 无色鳞片状结晶(95%乙醇)，mp139～140℃，Libermann-Burchard反应呈阳性，与已知晶β-谷甾醇混合熔点不下降，薄层比移值和红外光谱均一致。乙酰化物熔点127～128℃，故晶D为β-谷甾醇。

致谢 原植物由本院刘寿养，韦松基鉴定。红外、核磁共振氢谱、质谱由广西中医药研究所、广州中山大学测试中心测定。

参 考 文 献

〔1〕Ourisson G et al. Chem Ind 1955; 10:1155
〔2〕Budzikiewicz H et al. J Am Chem Soc 1963; 85:3688
〔3〕Hirota H et al. Bull Chem Soc Jpn 1975; 48:1844
〔4〕韦松等. 华西药学杂志 1988; 3(1):41

威灵仙和显脉旋复花挥发油成分的研究和比较

江 滨 廖心荣 贾向云 叶晓雯 （云南中医学院 昆明650011）
丁靖垲 喻学俭 吴 玉（中国科学院昆明植物研究所 650000）

提要 用GC-MS-DS联用的方法，分析了威灵仙和显脉旋复花的化学成分，显脉旋复花挥发油中主要成分为百里香酚和异丁酸百里香酯；威灵仙挥发油中主要成分为棕榈酸和3-羟基-4-甲氧基苯甲醛。

关键词 威灵仙 显脉旋复花 挥发油 棕榈酸 百里香酚

威灵仙是中医传统用来祛风湿、止痛的常用中药。长期以来，其原植物来源十分混乱。据考证，在全国有十余种植物均作威灵仙应用[1]。中国药典规定，正品威灵仙应为毛茛科植物威灵仙(*Clematis chinensis* Osbeck.)，棉团铁线莲(*C. hexapetala* Pall.)或东北铁线莲(*C. manshurica* Rupr.)的干燥根及根茎入药[2]。云南省的大部地区，长期习用菊科旋复花属植物显脉旋复花(*Inula nervosa* Wall.)，又名威灵仙、草威灵、小黑药、威灵菊[3]，其功效是行气止痛，祛风除湿，主治脘腹胀痛，风寒湿痹[3]。民间运用更为广泛。对威灵仙化学成分虽早已有人做过许多研究，但对其挥发油的成分尚未见详细报道。因此，我们对威灵仙和显脉旋复花挥发油的化学成分进行了GC-MS分析和比较。现报告如下。

维普资讯 http://www.cqvip.com

实 验 部 分

一、分析样品

威灵仙取材于云南中医学院中药鉴定标本室，经鉴定为 *Clematis hexapetala* Pall.。用水蒸汽蒸馏得黄色粘稠油状液体，得率为0.075%，比重小于1。

显脉旋复花购于昆明市药材公司，经鉴定为*Inula nervosa* Wall. 同上法蒸馏得微黄色澄明易流动油状液体，得率为2.3%，其物理常为数n_D^{26}1.5022，$[\alpha]_D^{26}$+0.97，d_{21}^{21}0.8802。

二、分析方法

将二种挥发油样品分别直接进样进行GC-MS分析，仪器为Finnigan-4510型GC-MS-DS，数据处理使用INCOS系统，各分离组分首先通过NIH-EPA-MSDC计算机谱库（美国国家标准局NBBLIBRARY谱库）进行检索，再与昆明植物所植化研究室用标准已知化合物进行GC-MS分析时所制作的包括保留时间在内的挥发油化学成分谱库相核对，并参考文献[65-73]，对质谱图进一步确认，结果见表1、2。

色谱条件：SE-54石英毛细管，30m×0.25mm，柱温80～200℃，程序升温3℃/分，进样温

表 1 威灵仙挥发油的化学成分

峰号	化合物	含量(%)
1	丁酸(butanoic acid)	0.01
2	正己醇(*n*-hexanol)	0.01
3	戊酸(valeric acid)	0.04
4	3-环己烯-1-酮(3-cyclohexen-1-one)	0.06
5	苯酚(phenol)	0.05
6	己酸(caproic acid)	1.17
7	正辛醇(*n*-octanol)	0.04
8	四甲基吡嗪(tetramethylpyrazine)	0.12
9	芳樟醇(linalool)	0.29
10	庚酸(enanthic acid)	0.26
12	樟脑(camphor)	0.09
13	异龙脑(isoborneol)	0.02
14	龙脑(borneol)	0.20
15	薄荷醇(menthol)	0.03
16	萘(naphthalene)	1.17
17	α-松油醇(α-terpineol)	0.46
18	顺式-大茴香醚(*cis*-anethole)	0.28
19	辛酸(caprylic acid)	0.94
20	苯并噻唑(benzothiazole)	0.24
21	胡薄荷酮(pulegone)	0.07
22	辣薄荷酮(piperitone)	0.56
23	反式-大茴香醚(*trans*-anethole)	4.65
24	百里香酚(thymol)	0.67
25	壬酸(pelargonic acid)	3.20
26	3-羟基-4甲氧基苯甲醛(3-hydroxy-4-methoxyl benzaldehyde)	18.34
27	γ-壬内酯(γ-nonalactone)	0.05
29	癸酸(capric acid)	0.22
30	甲基丁香酚(methyl eugenol)	0.94
31	α-香柠檬烯(α-bergamotene)	0.02
32	2-羟基-4-甲基苯乙酮(2-hydroxy-4-methyl acetophenone)	3.66
33	异丁酸百里香酯(thymol isobutyrate)	2.35
34	十五烷(pentadecane)	0.31
35	2,6-二叔丁基-4甲基苯酚(2,6-ditert-butyl-4-methyl phenol)	0.02
36	肉豆蔻醚(myristicin)	0.09
37	榄香脂素(elemicin)	0.16
38	5,8-二甲基十四烷(5,8-dimethyl tetradecane)	0.06
39	2,2-二甲基丙酸-2-叔丁基苯甲酯(2-tertbutylbenzyl 2,2-dimethyl propionate)	0.32
41	十六烷(hexadecane)	0.82
42	1,3,5-三异丙基苯(1,3,5-triisopropyl benzene)	1.51
44	β-桉醇(β-endesmol)	0.71
48	十七烷(heptadecane)	1.13
49	3-甲基-5-丙基十四烷(3-methl-5-propyl tetradecane)	0.26
50	8-甲基十七烷(8-methyl heptadecane)	0.23
51	2-甲基十七烷(2-methyl heptadecane)	0.12
53	肉豆蔻酸(myristic acid)	0.55
54	菲(phenanthrene)	0.23
55	十八烷(octadecane)	0.94
56	2,6,10,14-四甲基十五烷(2,6,10,14-tetramethyl pentadecane)	0.11
58	6,10,14-三甲基-2-十五烯酮(6,10,14-trimethyl-2-pentadecane)	0.32
61	2-甲基十八烷(2-methyl octadecane)	0.33
66	十九烷(nonadecane)	0.68
67	邻苯二甲酸二丁酯(dimethyl phthalate)	0.83
68	二十烷(eicosane)	8.09
69	棕榈酸(palmitic acid)	18.35
70	十七碳酸(margaric acid)	0.37
71	十八烷醇(octadecanol)	0.27
72	二十一烷(henicosane)	0.22
73	亚油酸(linoleic acid)	0.25
76	硬脂酸(stearic acid)	0.33
77	二十二烷(docosane)	0.12
78	苯基萘胺(phenyl naphthalamine)	0.09

维普资讯 http://www.cqvip.com

表 2 显脉旋复花挥发油的化学成分

峰号	化合物	含量(%)
1	戊醛(valeraldehyde)	0.01
2	异丁酸(isobutyric acid)	0.04
3	己醛(caproaldehyde)	0.03
4	异戊酸(isovaleric acid)	0.01
5	β-水芹烯(β-phellandrene)	0.01
6	桉叶素(cineole)	0.02
7	芳樟醇(linalool)	0.04
9	枯醛(cumaldehyde)	3.28
10	橙花醇(nerol)	0.09
11	百里香酚(thymol)	42.76
14	α-檀香烯(α-santalene)	0.22
17	α-香柠檬烯(α-bergamotene)	0.28
18	表-β-檀香烯(epi-β-santalene)	0.95
19	金合欢烯(farnesene)	0.34
20	β-檀香烯(β-santalene)	0.36
24	异丁酸百里香酯(thymol isobutyrate)	37.72
25	β-没药烯(β-bisabolene)	0.66
26	γ-榄香烯(γ-elemene)	0.06
28	α-没药烯(α-bisabolene)	0.15
31	橙花叔醇(nerolidol)	0.16
40	β-桉醇(β-eudismol)	0.41
50	棕榈酸(palmitic acid)	0.25

度220℃，进样量0.2ml，分流比30:1，氦气柱前压105.08kPa。

质谱条件：EI-MS，电子能量70eV，发射电流0.25mA，倍增电压1000V，扫描周期1s。

结果与结论

一、在上述分析条件下，我们鉴定了威灵仙挥发油中的61个化学成分(表1)，占挥发油成分总量的77.7%，主要成分为棕榈酸、3-羟基-4-甲氧基苯甲醛和二十碳烷，同时，鉴定了显脉旋复花挥发油中的22个化学成分(表2)，占其挥发油成分总量的87.85%，主要成分为百里香酚、异丁酸百里香酯[8]等。

二、二者挥发油的化学成分有显著差异，其中只有6个成分相同，但含量差别很大（见表1、2）。所以，就挥发油这项指标来看，二者不能互相代替。显脉旋复花挥发油中所含活性物质明显高于威灵仙。

三、显脉旋复花的根及根茎中挥发油的含量高达2.3%，这在植物中尚属罕见，挥发油中百里香酚和异丁酸百里香酯的含量占挥发油成分总量的80.48%。

四、显脉旋复花挥发油经药敏试验证明，它具有广谱抗菌作用。其它方面的药理活性，正在进行药理临床方面的研究。

致谢 云南中医学院袁邦灿代测物理常数。

参考文献

〔1〕江西新医学院. 中药大辞典. 下册. 上海：上海科学技术出版社. 1986:1189
〔2〕中国药典. 一部. 北京：人民卫生出版社，1985:215
〔3〕全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编. 上册. 北京：人民卫生出版社，1978:616
〔4〕廖心荣. 云南中医杂志 1980; (1):34
〔5〕Masada Y. Analysis of Essential Oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry. New York:John Wiley and Sons Inc, 1976:1
〔6〕Yukawa Y. Spectral Atlas of Terpenes and the Related Compounds. Tokyo: Hirokawa Publishing Company Inc,1973
〔7〕Jennings W et al. Quatitative Analysis of Flavor and Fragrance Volatiles by Glass Capillary Gas Chromatography. New York: Academic Press Inc, 1981:30
〔8〕沈佩卿. 云南植物研究 1984; 6(2):223

分光光度法测定黄芪中微量铜

黄毓麟 张毅贞 唐盛庄 （广西中医学院 南宁530001）

微量铜的测定有等离子光谱法、原子吸收法和分光光度法等。但前两者需要昂贵的仪器设备，而后者仪器设备简单，且方法亦简便、快速，故分光光度法适用于基层单位推广使