

物(21.37%)、脂肪族化合物(4.97%)和芳香族化合物(2.54%)。挥发油中质量分数最高的成分亚麻酸甲酯在体内可水解成亚麻酸,而呈现明显的抗氧化活性,且为人体生长发育所必需;质量分数较高的羽扇醇类和豆甾醇类,其衍生物分别具有抗氧化^[2]、抗炎作用^[3]和抗菌作用^[4];罗汉松烷类化合物具有抗炎作用^[5]等;维生素 E 具有抗氧化、抗辐射作用^[6];肉豆蔻酸、硬脂酸具有抗氧化作用^[7,8];3',8,8'-三甲氧基-3-氮杂环己基-2,2'-二萜烯-1,1',4,4'-四酮属于含萜环的芳香类化合物,具有抗真菌活性^[9]。以上这些成分的活性与垂梗繁缕的“驱风解毒,外敷治疔疮”的药用功效基本相符。

References:

- [1] Delectis Florae Reipularis Sinicae Agendae Academiae. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 26. Beijing: Science Press, 1996.
- [2] Miura K, Kikuzadi H, Nakatani N. Antioxidant activity of chemical components from sage (*Salvia officinalis* L.) and Thyme (*Thymus vulgaris* L.) measured by the oil stability index method [J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50(7): 1845-1851.
- [3] Geetha T, Varalakshmi P. Antiinflammatory activity of lupeol and lupeol linoleate in rats [J]. *J Ethnopharmacol*, 2001, 76(1): 77-80.
- [4] Rahman M M, Gray A I. Antimicrobial constituents from the stem bark of *Fironia limonia* [J]. *Phytochemistry*, 2002, 59(1): 73-77.
- [5] Shen T Y, Jones H. 1, 2, 10a-Tricarboxyperhydrophenanthrene compounds [P]. U. S. 3,869,506 (Cl. 260-514.5; C07c), 04 Mar 1975, Appl. 65,321, 19 Aug 1970, 14pp.
- [6] Zhang S P, Zhang Y, Li X J, et al. Clinic action of antiradiation β -D-glucopyranoside and VE [J]. *Norman Bethune Univ Med Sci* (白求恩医科大学学报), 2000, 26(5): 509-510.
- [7] Alvarez E, Ruiz G V, Sobrino F, et al. Age-related changes in membrane lipid composition, fluidity and respiratory burst in rat peritoneal neutrophils [J]. *Clin Exp Immunol*, 2001, 124(1): 95-102.
- [8] Siddhuraju P, Becker K. Speices/variety differences in biochemical composition and nutritional value of Indian tribal leymumes of the genus *canavalia* [J]. *Nahrung*, 2001, 45(4): 224-233.
- [9] Chen W P, Liu L Z, Yang J Q. Synthesis and antifungal activity of N-(6,6-dimethyl-2-hepten-4-ynyl)-N-methyl- α -substituted-1-(4-substituted) naphthalenemethanamines [J]. *Acta Pharm Sin* (药理学学报), 1989, 24(12): 895-905.

红松叶挥发油成分的 GC-MS 分析

朴相勇¹, 刘向前², 陆昌洙¹, Oh O-Jin³, 崔湖荣¹, 李济铉^{1*}

(1. 韩国庆熙大学 汉药学系, 汉城; 2. 中南大学 制药工程系, 湖南 长沙 410083; 3. 韩国 Catholic 上智大学, 安山)

红松 *Pinus koraiensis* Sieb. et Zucc. 为松科植物, 又名海松、新罗松、果松、红果松、朝鲜五叶松、柏子木等, 为常绿大乔木, 高达 30 m。树皮灰褐色, 鳞片裂开。小枝暗褐色, 密生锈褐色茸毛, 新枝棕黄色, 密被茸毛。叶针形, 5 针一束, 粗硬, 三角形, 长 8~12 cm, 外侧暗绿色, 内侧具 5~7 排白色气孔线, 边缘有细锯齿。生长于湿润的缓山坡, 多与阔叶树混交林, 广泛分布于北半球^[1]。红松的果实为海松子, 性温味甘, 无毒, 入肺、大肠经。自古以来历代医书记载具有补虚, 治骨节风、头眩, 散水气, 润五脏, 益肺止咳, 补气养血等功效。海松子作为生药载入了韩国药典^[2,3]。海松子含脂肪油约 74%, 红松树脂中主要含 α -蒎烯(α -pinene)、 β -蒎烯(β -pinene)、 β -水芹烯(β -phellandrene)、长叶松烯(longifolene)等萜类成分, 从红松叶中也分离得到了 d - α -派可啉(d - α -pinene)、松里汀(pinidine)两个生物碱^[4]。松科植物大都含有丰富的精油成分, 而红松叶的精油成分尚

未见报道。长期以来由于药用植物资源市场流通比较混杂, 同时因国家、地区和用药习惯上的不同, 特别是东北亚各国常存在同名异物、异名同物的现象, 造成资源使用上的误用等问题。为了探明分布在中韩两国的红松植物基源和资源分布, 也作为世界卫生组织 WFHH (World Forum Harmonization Herbs) 研究工作的一部分, 笔者于 2004 年 9 月在中国东北部小兴安岭一带进行了红松的资源考察, 采集了有 200~300 年生长期的红松叶, 经外部形态和内部形态的显微鉴别比较, 和分布于韩国中部的红松为同一品种。在此基础上, 作为红松叶酒、红松叶花等功能性食品开发的研究基础, 对红松叶的挥发油成分进行提取分离并进行 GC-MS 分析, 鉴定了 18 个成分, 其中含 7 个单萜和 10 个倍半萜成分。

1 材料与仪器

1.1 红松叶: 2004 年 9 月采集于中国东北小兴安岭一带, 由韩国庆熙大学药科大学药理学研究室

陆昌洙教授鉴定为红松 *P. koraiensis* Sieb. et Zucc. 的叶,标本陈列于该校汉药博物馆。所有试剂均为分析纯。

1.2 仪器条件:水蒸气蒸馏装置符合韩国药典;GC 5890/MSD HP5979, DB-5MS(30 m×0.254 mm×0.25 μm)柱(美国 HP 公司)。条件:柱温 70 ℃(维持 1 min)→250 ℃(维持 6 min),10 ℃/min。进样口温度 200 ℃,载气为氦气(1.0 mL/min)。扫描范围 40~450 amu。

2 方法与结果

2.1 挥发油提取:取新鲜红松叶 50 g,切碎,依水蒸气蒸馏法蒸馏 4 h,得蒸馏液,用乙醚萃取,浓缩乙醚萃取液得淡黄色油状物,进行 GC-MS 分析。

2.2 GC 样品处理方法:样品用 1.0 mL 醋酸乙酯加热溶解,作为供试品原液。取供试品原液 200 μL,用 1.0 mL 醋酸乙酯稀释后,作为分析用溶液。

2.3 实验结果:从红松叶中分得 18 个挥发油成分,通过 GC-MS 分析和标准图谱对照、质谱裂解规律确定了它们的结构。采用峰面积归一化法计算出质量分数,结果见表 1。

3 讨论

3.1 红松叶水蒸气蒸馏方法得到的精油成分,经 GC-MS 分析鉴定了其中的 18 个成分,占挥发油总量的 86%以上,和分布于韩国中部的红松叶挥发油成分一致。而且经内外形态鉴别也一致,确认两者在基源上为同一品种。

3.2 红松叶的挥发油成分主要是可作为调味剂的倍半萜葑烯(β-cubebene),质量分数达 22.41%;含有镇咳、抗炎和祛痰作用的单萜成分 α-和 β-蒎烯(α-pinene, β-pinene)、香叶烯(β-myrcene)、樟烯(camphene)、β-水芹烯(β-phellandrene)以及有胆石溶解作用的柠檬烯(limonene)等成分;含有石竹烯(β-caryophyllen)、α-葑草烯(α-humulene)、α-紫穗槐

表 1 红松叶中挥发油的质量分数

Table 1 Content of essential oil from leaves of *P. koraiensis*

峰号	化合物名称	质量分数/%
1	α-蒎烯	3.779
2	蒎烯	1.543
3	β-蒎烯	0.829
4	月桂烯	1.834
5	柠檬烯	3.664
6	β-水芹烯	1.265
7	石竹烯	6.810
8	(-)-乙酸龙脑酯	8.414
9	反式-丁香烯	0.491
10	α-葑草烯	2.486
11	α-紫穗槐烯	4.230
12	β-葑烯茄烯	22.406
13	蒎-1,2,4a,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-[1s-(1,α,4α,β)]	1.610
14	大牻牛儿苗烯 B	4.574
15	δ-杜松烯	12.714
16	1,2,3,4,4a,7-六氢-1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-蒎	0.677
17	1,2,3,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-(1s-顺式)-蒎	4.695
18	T-杜松醇	3.971

烯(α-amorphene)、大牻牛儿苗烯 B(β-germacrene)、δ-杜松烯(δ-cadinene)等香料成分。因此,红松叶可以作为功能性保健茶和芳香疗法制剂开发的原料。

3.3 红松叶的精油成分作为首次报道,为药用植物资源的开发利用和 WFHH 对植物药源评价提供了研究基础。

References:

- [1] Editorial Office of Chinese Trees. *Collection of Chinese Trees* (中国树木志) [M]. Beijing: Chinese Forest Publishing House, 1983.
- [2] The Ministry of Health and Welfare. *Korean Pharmacopoeia* [M]. (Seventh revised). Seoul: Medical Press of Korea, 1998.
- [3] Lee T B. *Illustrated Flora of Korea* [M]. Seoul: Hangmun Publishers, 1976.
- [4] Jiangsu New Medial College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1977.

3 个品种莪术挥发油化学成分的比较

李 勇¹,孙秀燕^{2*},林翠英¹,刘 珂²

(1. 天津中医学院,天津 300193; 2. 烟台大学药学院,山东 烟台 264005)

莪术为姜科植物蓬莪术 *Curcuma phaeocaulis*

Val.、广西莪术 *C. kwangsinensis* S. G. Lee et C.

收稿日期:2005-06-10

作者简介:李 勇(1982-),男,山东莱阳人,天津中医学院 2003 届研究生,从事挥发油化学成分及活性研究。

* 通讯作者 孙秀燕 Tel:(0535)6706023 E-mail:sunxy@ytu.edu.cn