63. 7(-CH₂-O), 15. 3(CH₃-)。

致谢:药材由北京药物所陈毓亨教授鉴定;光谱由北京药物所、中国军事医学科学院分析测试中心,辽宁省理化测试中心代测。

参考文献

- 1 康少文,等. 中草药通讯,1979,(12):8
- 2 康少文,等. 中草药,1980,11(1):15
- 3 康少文,等. 中草药,1980,11(11):481
- 4 康少文,等. 承德医学院学报,1985,(2):1
- 5 李 锦,等. 新药研究基金会报,1993,3:141
- 6 李 锦,等. 新药研究基金会报,1992,2:119
- 7 Dolejš L, et al. Tetrahedron, 1967, 23: 2997
- 8 Šantavy F, et al. Coll Czech Chem Commun, 1965, 30: 3479
- 9 Slavik J, et al. Coll Czech Chem Commun, 1965, 30: 2864
- 10 Cross A D, et al. Coll Czech Chem Commun, 1966, 31: 1425
- 11 Klötzer W, et al, Helvetica Chimica Acta, 1971, 54(7): 220
- 12 Nemečková A, et al. Coll Czech Chem Commun, 1965, 30: 912
- 13 Shama M, et al. Chem Commun, 1968: 212
- 14 Chen C-Y, et al. Canadim J Chem, 1968, 46: 2501

(1995-12-18 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of Capsule of Wild Poppy (*Papaver nudicaule*)

Zhang Yanjun, Yu Yongfang, Kang Shaowen

In an attempt to find better antitussive and antiasthmatic drugs, the chemical constituent of capsule of *Papaver nudicaule* L. was studied. As a result twenty alkaloids were obtained. The procedure of isolation, separation and the identification of 5 of the minor alkaloids were reported presently. On the basis of physical and chemical properties and spectral analysis, they were identified as stylophine (I_a), glaucamine (I_c), rhoeagenine (I_d), rhoeadine (I_e) and ethylrhoeagenine (I_f). They were all isolated for the first time from this species.

郁金挥发油化学成分的研究

军事医学科学院国家生物医学分析中心(北京 100850) 沈世杰* 韩经纬

摘 要 采用气红联用(GC-FTIR)和气质联用(GC-MS)方法,对 7 种 19 个郁金药材挥发油进行了系统分析,共分离到 101 个气相色谱峰,鉴定了 57 个成分。首次从姜黄属植物中检测到 2-萜烯、3-萜烯、四甲基吡啶、水合苈烯、乙酸冰片酯、乙酸异冰片酯、榄香素、异榄香素、倍半水芹烯、二苯胺、β-桉叶油烯、阿特兰酮、黄根醇和红没药酮等 14 个成分。

关键词 郁金 挥发油 气红联用 气质联用

郁金为姜科姜黄属植物温郁金 *Curcuma wenyujin* Y. H. Chen et C. Ling、姜黄 *C. longa* L.、广西莪术 *C. kwangsiensis* S. G. Lee et C. F. Liang 或蓬莪术 *C. phaeoaulis* Val. 等品种的干燥块根^[1],是我国传统的常用药材。

姜黄属植物药用部位根茎和块根挥发油的化学成分分析文献报道^[2~4]较多,但主要为根茎,而块根^[5]相对较少。气质联用技术是当今分析中草药挥发油的首选方法,但中草药挥发油中含有大量的同分异构体,该方法具有

* Address: Shen Shijie, National Analysis Center of Biology Medical, Military Academy of Medical Sciences, Beijing

一定的局限性。气红联用技术可提供精确的结构信息,易于区分同分异构体。为此,我们首次应用气红联用技术分析郁金挥发油,并结合气质联用方法,采用多谱检测,对郁金挥发油成分进行了系统分析。

1 样品

黄丝郁金 *C. longa* 和云南郁金 *C. sp.* 各 3 个样品、绿丝郁金 *C. aeruginosa* 4 个样品以及桂郁金 *C. kwangsiensis* 和温郁金 *C. wenyujin* 各 1 个样品由四川中药研究所提供;温郁金 2 个样品购自浙江瑞安,北京郁金 2 个样品购于北京中医院,西安郁金 3 个样品购自西安市药市,共计 19 个样品。

药材粗粉经水蒸汽蒸馏、乙醚提取、无水硫酸钠干燥后蒸发溶剂得到挥发油。

2 GC-FTIR 联用分析条件

仪器:Bio-Rad FTS-65A 型,HP5890 I 型气相色谱仪,BP-5 (25 m×0.32 mm×0.52 μm) 色谱柱。进样口温度 220℃,FID 检测器温度 240℃,进样量 0.3 μL,不分流进

样;载气:N₂,柱前压 60 kPa,流量 2.0 mL/min。起始温度 50℃,以 4℃/min 升至 120℃,保持 5 min,再以 2℃/min 升至 220℃。光管接口温度 220℃,扫描累加次数 5 次,扫描速度 20 kHz,分辨率 8 cm⁻¹,光管尾吹气流量 0.5 mL/min。

3 GC-MS 实验条件

仪器:VG Zebspec 质谱仪,HP 5890 I 型气相色谱仪,DB-5 ms(30 m×0.25 mm×0.25 μm) 色谱柱;载气:He,柱前压 60 kPa,流量 1.0 mL/min,进样量 0.3 μL,分流比 50:1,温度梯度同前。电离方式 EI⁺,离子源温度 200℃,电子能量 70 eV,分辨率 R=1000,质量扫描范围 30~500 amu,扫描速度 1 s/dec。

4 结果与讨论

4.1 19 个郁金样品,依其基源得到 7 类不同气相色谱图。共得到 101 个峰,鉴定了 75 个成分。用归一化法测得各峰的含量,测定结果见表 1。

表 1 郁金挥发油化学成分及含量

峰号	化合物名称	检测方法	含量(%)						
			黄丝郁金	绿丝郁金	温郁金	北京郁金	桂郁金	云南郁金	西安郁金
1	α-蒎烯	IR MS	0.24	0.38	0.10	0.34	0.67	0.94	0.82
2	萜烯	IR MS	0.23	0.91	0.42	0.86	2.04	3.05	1.40
3	β-蒎烯	IR MS	0.40	3.33	0.15	2.00	1.44	1.74	2.07
4	月桂烯	IR MS	0.38	0.04	0.03	0.08	0.09	0.15	0.09
5	2-萜烯	IR MS	0.10	0.02	—	0.02	0.05	0.03	0.02
6	α-水芹烯	IR MS	0.33	0.05	0.02	0.04	0.03	0.14	0.03
7	3-萜烯	IR MS	0.25	0.02	—	0.04	0.05	0.04	0.04
8	α-蒎品烯	IR MS	0.48	0.06	—	0.02	0.03	0.08	0.58
9	对-伞花烯	IR MS	0.33	0.10	0.02	0.80	0.20	0.32	0.50
10	D-柠檬烯	IR MS	0.28	0.14	0.02	0.05	0.29	0.40	0.20
11	β-水芹烯	IR MS	0.09	0.04	0.08	0.06	—	0.33	0.31
12	1,8-桉叶油素	IR MS	0.86	0.04	0.19	1.60	0.89	3.60	0.84
13	γ-蒎品烯	IR MS	0.08	0.04	0.03	0.06	0.05	0.12	0.18
14	水合桉烯	MS IR	0.05	0.02	0.03	0.05	0.04	0.06	0.12
15	四甲基吡啶	IR MS	0.95	2.03	—	0.12	0.27	—	0.05
16	松油烯	IR MS	9.24	0.21	1.62	0.09	0.08	0.17	0.29
17	芳樟醇	IR MS	—	0.01	0.12	0.23	0.31	0.05	0.05
18	樟脑	IR MS	—	0.19	0.35	2.49	3.62	3.42	0.74
19	水合萜烯	IR MS	—	0.03	0.03	0.03	0.03	0.18	0.17
20	异冰片	IR MS	—	0.13	0.32	0.55	1.43	1.35	0.44

峰号	化合物名称	检测方法	含量(%)						
			黄丝	绿丝	温	北京	桂	云南	西安
			郁金						
21	冰片	IR MS	—	0.05	0.11	0.62	1.01	0.97	0.56
22	萜品烯-4-醇	MS IR	0.69	0.05	0.03	0.39	0.16	0.23	0.37
23	桉	IR MS	—	0.03	0.02	0.04	0.02	0.15	0.12
24	对-伞花-8-醇	IR MS	1.45	—	—	0.08	0.06	0.15	0.10
25	α -萜品醇	IR MS	0.10	0.05	0.08	0.48	0.34	0.54	0.82
26	马鞭草烯酮	IR MS	0.06	0.02	0.04	0.10	0.08	0.02	0.08
27	顺-香芹醇	MS	—	0.01	—	0.14	0.04	0.07	0.05
28	乙酸冰片酯	IR MS	0.03	0.16	0.10	0.50	1.15	0.81	0.74
29	乙酸异冰片酯	IR MS	0.01	0.03	0.02	0.12	0.13	0.11	0.06
30	δ -榄香烯	MS IR	0.10	0.45	0.57	0.79	1.15	0.73	0.16
31	丁子香酚	IR MS	0.12	0.16	0.31	0.12	0.72	0.12	0.20
32	波旁烯	MS IR	—	0.31	0.03	0.16	0.30	0.21	0.06
33	β -榄香烯	MS IR	0.05	7.20	5.18	4.84	8.64	6.89	1.69
34	β -丁香烯	MS IR	6.32	1.47	0.64	0.50	0.45	0.80	0.90
35	α -香柠檬烯	MS	0.12	0.13	—	0.07	—	—	0.05
36	α -杜松烯	MS	—	0.11	0.21	0.21	0.53	0.26	—
37	α -葎草烯	MS IR	0.92	0.34	0.90	2.30	0.41	1.87	5.05
38	别香橙烯	MS	—	0.05	—	—	0.06	0.04	0.30
39	吉马烯 D	MS IR	0.24	0.02	0.41	0.15	0.24	0.26	0.31
40	芳姜黄烯	MS IR	3.24	1.05	—	—	—	3.09	2.01
41	β -愈创烯	MS	—	0.30	0.62	0.76	—	0.22	0.64
42	β -桉叶油烯	MS IR	—	—	0.25	1.27	1.20	1.00	0.48
43	蓬莪术烯	MS IR	—	6.63	17.28	8.64	15.34	6.56	4.16
44	α -姜烯	IR MS	14.21	2.21	—	—	—	1.82	2.61
45	α -麝子油烯	MS IR	—	0.39	0.18	0.28	0.18	0.71	0.62
46	β -红没药烯	MS IR	2.06	0.15	0.30	0.40	0.56	0.54	0.48
47	倍半水芹烯	IR MS	9.32	0.32	—	0.31	—	1.96	1.75
48	芹子-3,7-二烯	GC MS	—	0.07	—	0.08	—	0.22	0.46
49	榄香素	MS IR	0.24	0.18	—	12.24	0.31	3.39	22.53
50	γ -榄香烯	MS IR	0.34	1.83	2.14	2.58	1.90	1.25	1.00
51	反-橙花叔醇	MS	0.34	—	—	—	—	0.11	0.02
52	丁香烯氧化物	MS IR	0.84	0.14	0.28	0.24	0.42	0.49	0.18
53	β -榄香烯酮	MS IR	—	0.38	3.70	3.20	2.54	1.22	0.46
54	蓬莪术酮	MS IR	0.08	19.40	5.12	6.42	3.30	13.46	10.35
55	葎草烯氧化物	MS	—	0.11	0.20	0.67	0.23	0.34	0.18
56	红没药醇	MS IR	1.20	—	—	—	—	0.22	—
57	二苯胺	IR MS	0.20	0.21	0.65	0.64	0.92	0.41	0.43
58	匙叶桉油烯醇	MS	—	0.40	0.21	0.42	1.11	0.21	0.21
59	异榄香素	MS IR	—	—	—	0.94	—	0.34	0.43
60	桉叶油醇	MS IR	—	0.42	—	0.72	0.92	0.31	0.52
61	苍术酮	MS IR	—	—	1.24	0.61	0.62	0.33	0.32
62	芳姜黄酮	MS IR	6.42	0.81	2.45	0.23	0.75	2.30	4.44
63	姜黄酮	MS IR	14.28	0.25	1.39	0.31	0.33	0.45	3.24
64	吉马酮	MS IR	—	6.66	15.43	10.96	15.85	13.28	8.51
65	curlone	MS IR	10.8	—	1.04	—	—	—	0.34
66	姜黄酚	MS IR	0.24	—	—	—	—	0.16	0.32
67	姜黄二酮	MS IR	0.08	0.17	21.34	0.42	0.32	0.21	0.33

峰号	化合物名称	检测方法	含量(%)						
			黄丝郁金	绿丝郁金	温郁金	北京郁金	桂郁金	云南郁金	西安郁金
68	莪术烯醇	MS IR	0.15	14.86	1.21	1.73	3.17	1.73	0.51
69	红没药酮	MS IR	1.52	0.41	0.74	0.21	—	0.24	—
70	黄根醇	MS IR	0.32	—	—	—	—	—	—
71	阿特兰酮	MS IR	2.52	—	0.27	—	—	—	—
72	姜黄烯醇	MS IR	—	2.16	3.65	2.10	1.78	0.63	0.26
73	苯甲酸二异丁酯	IR MS	0.21	0.27	0.23	0.10	0.12	0.10	0.24
74	苯甲酸二丁酯	IR MS	0.24	0.21	0.18	0.14	0.18	0.08	0.34
75	十七酸	IR MS	0.20	0.16	0.14	0.54	0.24	0.17	0.58

4.2 首次从郁金药材中检测到 2-萜烯、3-萜烯、四甲基哌啶、水合茨烯、乙酸冰片酯、乙酸异冰片酯、榄香素、异榄香素、二苯胺、倍半水芹烯、 β -桉叶油烯、阿特兰酮、黄根醇和红没药酮等 14 个成分。

4.3 从表 1 中可以看出不同郁金之间有许多共同成分,但在主要成分及含量上有较大差异,这一结果与文献^[2]相似。不同品种郁金挥发油的主要成分具有特征性,可作为辨别药材品种归属的依据。

4.4 同一品种的郁金,不同样品之间挥发油化学成分与含量基本相近。

4.5 郁金挥发油成分属单萜、倍半萜类,组分复杂并含有大量的同分异构体。应用气红联用技术,结合气质联用,采用多谱检测,鉴定率高,结果可靠,是分析中草药挥发油化学成分的理想手段。

参 考 文 献

- 1 中华人民共和国药典.一部.1990.179
- 2 方洪钜,等.药学报,1982,17(6):441
- 3 田颂九.药物分析杂志,1985,5(1):4
- 4 王雪峰,等.中药材,1991,14(10):35
- 5 Ohkura T, et al. Shoyakugaku Zasshi, 1990, 44(3):171

(1995-12-04 收稿)

温莪术挥发油中 γ -榄香烯的分离鉴定及抗癌活性

中国科学院大连化学物理研究所(116023) 董金华 程国宝 胡皆汉*

温莪术 *Curcuma wenyujin* 挥发油具有抗癌作用^[1]。郭永涸等^[2,3]曾从中分离出活性成分 β -榄香烯 (β -elemene, I), 并以色谱联用检出其中的 γ -榄香烯 (γ -elemene, II)。然而,有关 γ -榄香烯成分的单离鉴定及其药理活性,至今未见有研究报道。最近,我们从温莪术挥发油中分离出了 γ -榄香烯,用 MS、IR、NMR 对其进行了全面结构鉴定,并与 β -榄香烯对比,进行了体内外抗癌活性试验。

1 材料和仪器

温莪术挥发油为浙江省永嘉县仁溪植物化工厂出品。气相色谱仪:上海分析仪器厂 102 型层析仪, 3 m $\times$ 5 mm 填充柱, 10%SE-30, 柱温 200 $^{\circ}$ C, 检测器 FID; 质谱仪:JMS-300 型; 红外光谱仪:PE-1730FT-IR 型; 核磁共振仪:Brucker AC-80 型, TMS 作内标, CDCl₃ 为溶剂。

2 分离和鉴定

将温莪术挥发油进行减压蒸馏, 收集 50 $^{\circ}$ C ~ 80 $^{\circ}$ C/40 Pa 的榄香烯馏份; 再将此馏份进行减压分

* 通讯联络人