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), 并以色谱联用检定出其中的 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

馏(理论塔板值为 20 TP),收集 76℃~78℃/40 Pa 的馏份,经硅胶柱层析分离,石油醚洗脱,得到单一的 γ -榄香烯。MS:204(M^+ ,17),121(100),93(77),161(62),107(50),105(50),41(41),91(39),136(27),133(27),与标准谱图一致。IR ν_{max} cm^{-1} :3082($\nu_{\text{=CH}}$),2967,2917,2857(ν_{CH}),1640($\nu_{\text{C=C}}$),1451,1440,1374(δ_{CH_2} , δ_{CH_3}),1414($\delta_{\text{=CH,CH}_2=\text{CH-}}$),1005,909($\delta_{\text{CH,CH}_2=\text{CH}}$),890($\delta_{\text{CH,CH}_2=\text{C<}}$); $^1\text{H NMR}\delta_{\text{H}}$ (ppm):1.05(3 H,s, $\text{C}_{15}\text{-CH}_3$),1.20~1.50(2 H,m, $\text{C}_9\text{-CH}_2$),1.65(6 H,s, $\text{C}_{12,13}\text{-CH}_3$),1.72(3 H,s, $\text{C}_{14}\text{-CH}_3$),1.90~2.70(5 H,m, $\text{C}_5\text{-CH, C}_{6,8}\text{-CH}_2$),4.60~5.00(4 H,m, $\text{C}_{2,3}\text{-CH}_2$),5.80(1 H,dd, $\text{C}_1\text{-CH}$),与文献值一致^[4]。 $^{13}\text{CNMR}\delta_{\text{C}}$ (ppm):149.953(C_1),110.226(C_2),112.279(C_3),147.773(C_4),50.280(C_5),31.645(C_6),131.119(C_7),25.760(C_8),40.237(C_9),40.083(C_{10}),120.999(C_{11}),20.206(C_{12} , C_{13}),25.091(C_{14}),17.280(C_{15})。

3 药效试验

用 MTT 和 SRB 法测定了 β -榄香烯、 γ -榄香烯对多种体外建株的人肿瘤细胞和小鼠脾细胞的增殖抑制作用,结果表明:二者均对 HCT-8、KB、K₅₆₂ 和 EJ 细胞有较弱的增殖抑制(10^{-5} mol/L 时,抑制率

约为 10%),而对 A₄₃₁、BGC、MGC 细胞和小鼠脾细胞增殖有促进作用。体内试验表明: γ -榄香烯对小鼠艾氏腹水癌有明显的治疗作用,在 30 mg/kg $\cdot$ d $\times$ 7(ip)的剂量下,小鼠生命延长率达 111%($P < 0.01$)。

4 讨论

4.1 γ -榄香烯和 β -榄香烯为双键位置异构体,理化性质极为相近;用硅胶柱层析方法难以将二者分离开,宜用减压分馏结合柱层析进行分离。

4.2 β -榄香烯和 γ -榄香烯为具有榄香烷分子骨架的化合物,表现了相似的抗癌活性,说明它们的药理活性与整体分子骨架有很大关系。有关榄香烯其它异构体及构效关系的研究在进行中。

致谢:药效试验得到北京医科大学王瑞卿、崔景荣同志和大连医科大学仲来福、张富勤同志的协助。

参考文献

- 1 陈毓亨.药学学报,1981,16:385
- 2 郭永泐,等.中药通报,1983,8(3):31
- 3 傅乃武,等.中药通报,1984,9(2):35
- 4 Ganter C, et al. Helvetica Chimica Acta, 1971, 54:183

(1995-11-20 收稿)

小茴香挥发油的成分分析

清华大学分析中心(北京 100084) 刘密新 汪伟

小茴香 *Foeniculum vulgare* Mill. 为伞形科植物茴香的干燥成熟果实,不仅是一种调味品,而且是传统中药。具有散寒温肾,理气和胃等功效。据报道茴香精油可作驱风剂,还有抗菌作用。茴香醚可能是抗菌的有效成分,小茴香酮为樟脑异构体,故有与樟脑相似的某些局部刺激作用。民间更用于其治疗肝病、胃病、风湿痛^[1,2]。赵淑平等^[3]对小茴香精油进行了研究,报道了 19 种组分。我们采用 HP-5890GC-MS 联用仪,选用 HP-5 色谱柱,取得较好结果,共分离出 40 种化合物,鉴定了 29 种化合物,占挥发油峰面积的 83.45%。

1. 样品处理

将小茴香研磨后水蒸汽蒸馏,己烷萃取,无水硫酸钠干燥,旋转蒸发除去溶剂,慢慢用氮气吹进一步

脱己烷,得淡黄色挥发油,有浓郁的香气。

2 仪器及条件

HP-5890 气相色谱仪和 HP-5971 质量选择器联用。色谱条件:HP-5 柱,柱长 30 m,内径 0.25 mm,载气 He,分流比 50:1,柱前压 410 kPa,进样口温度 250℃,接口温度 280℃,进样量 0.2 μL 。柱温

50℃	$\xrightarrow{2^\circ\text{C}/\text{min}}$	70℃	$\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$	150℃
(10 min)		(5 min)		(5 min)
	$\xrightarrow{2^\circ\text{C}/\text{min}}$	200℃	质谱条件:离子源温度 160℃,电离方式 EI,电子能量 70 eV,前级压力 0.86 Pa,扫描质量范围 30~350。	
	(30 min)	(30 min)		

3 结果和讨论

(下转第 46 页)