

- 1 陈玉武,等.中草药,1997,28(1):5
- 2 Takashi Yoshida,et al. Chem Pharm Bull,1987,35(2): 814
- 3 Haddock E A,et al. J Chem Soc Perkin Trans I,1982, 2535
- 4 Takuo Okuda,et al. J Chem Soc Perkin Trans I,1982, 9
- 5 Takashi Yoshida,et al. Chem Pharm Bull,1992,40(1): 53
- 6 Takashi Yoshida,et al. Phytochemistry,1985,24(9): 2075
- 7 郭佳生,等.药学报,1987,22(1):25
- 8 Reiko Saijo,et al. Chem Pharm Bull,1989,37(10):2624
- 9 Nawwar MAM,et al. Phytochemistry,1984,23(12): 2966

(1995-11-17 收稿)

## Studies on the Anti-cancer Active Constituents of Matsumura Leafflower

### (*Phyllanthus matsumarae*) I. Isolation and Identification of Polyphenolic Compounds

Chen Yuwu and Ren Lijuan

Six polyphenolic compounds were isolated from *Phyllanthus matsumarae* Hayata. On the basis of physico-chemical properties and spectroscopic analysis, their structures were indentified as geraniin (V), corilagin (VI), brevifolincarboxylic acid (VII), ellagic acid (VIII), gallic acid (IX) and protocatechuic acid (X). All of them were isolated form this plant for the first time. Corilagin showed anti-cancer activity in *vitro* and *vivo*.

## GC-MS 和 GC-FTIR 联用分析砂仁挥发油的成分

清华大学分析中心(北京 100084) 刘密新\* 汪 伟

**摘 要** 本文依靠 GC-MS 和 GC-FTIR 联用分析砂仁挥发油的化学组成,取得了满意的结果。2 种方法得到的色谱图无论从出峰顺序以及强度都非常一致。共分离出 38 种物质,确定了 34 种化合物,占挥发油峰面积的 99% 以上,其中氧化芳樟醇等 13 种物质均为首次报道<sup>[1,2]</sup>。对于某些类型化合物红外光谱定性比质谱较更为可靠,因此利用 GC-FTIR 辅助 GC-MS,可提高分析挥发油的准确性。

**关键词** 砂仁 挥发油 GC-MS GC-FTIR

砂仁为姜科植物阳春砂 *Amomum villosum* Lour., 海南砂 *A. longigulare* T. L. Wu. 或绿壳砂 *A. lour* var. *xanthioides* T. L. Wu. et Senjen 的干燥成熟果实<sup>[3]</sup>。阳春砂主产于广东、广西等地。砂仁是一种芳香化湿药,行气调中、和胃、醒脾,主治腹痛痞胀、胃呆食滞、噎膈呕吐、寒泻冷痢<sup>[4]</sup>。关于砂仁挥发油成分的研究国内有过报道。由于挥发油成分复杂,单独靠 GC-MS 分析有一定困难,本文采用 GC-MS 和 GC-FTIR 联用的方法,通过仔细调节色谱和红外的条件,提高了 GC-FTIR 分析的灵敏度,分离效果好,并弥补了

GC-MS 定性中的不足,鉴定了 34 种化合物,其中氧化芳樟醇等 13 种物质均为首次报道。

### 1 样品处理

将砂仁研磨后水蒸汽蒸馏,己烷萃取,无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥,旋转蒸发除去溶剂,慢慢用氮气进一步吹扫,得到淡黄色挥发油,有浓郁的香气,并且有大量结晶析出。

### 2 实验仪器及条件

HP-5890 型气相色谱仪和 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  $41.37 \times 10^4 \text{Pa}$ ,进样口温度  $250^\circ\text{C}$ ,接口

\* Address: Lui Mixin, Analysis Centre, Qinghua University, Beijing

温度 280℃,进样量:0.2 μL,柱温:50℃保持 5 min,以 5℃/min 升至 70℃,再以 2℃/min 升至 200℃保持 10 min。

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 7999.344 MPa,扫描质量范围 30~350。

Perkin-Elmer 200 GC-FTIR 联用仪。色谱条件:色谱柱 SE-54,柱长 50 m,内径 0.32 mm,进样口温度 280℃,载气 N<sub>2</sub>,柱前压  $6.89 \times 10^4$  Pa,程序升温条件同上。红外光谱条件:光管温度 230℃,分辨率 8 cm<sup>-1</sup>,扫描范围 700~4000 cm<sup>-1</sup>。

### 3 结果和讨论

用 GC-MS 和 GC-FTIR 对砂仁挥发油进行分离鉴定,通过分析各组份的质谱图和计算机检索出的可能结构,并与质谱标准谱<sup>[5]</sup>和气相红外标准谱<sup>[6]</sup>对照,确定了 34 种化合物,其相对百分含量如下:庚烷 0.96%,甲苯 0.31%, $\alpha$ -蒎烯 0.10%, $\beta$ -蒎烯 0.35%, $\beta$ -蒎烯 0.12%, $\beta$ -香叶烯 0.31%,对伞花素微量,柠檬烯 0.75%,1,8-桉叶素 1.47%,反式氧化芳樟醇 0.12%,葑酮 0.15%,芳樟醇 2.01%,樟脑 62.85%,异龙脑 0.14%,龙脑 14.04%,4-萜品醇 0.25%, $\alpha$ -萜品醇 0.37%,爱草脑 0.15%,香芹醇 0.33%,香芹酮 0.47%,4-甲氧基苯甲醛 0.16%,橙花醇 0.14%,乙酸龙脑酯 9.58%,石竹烯 0.47%,檀香烯 0.14%, $\beta$ -甜没药烯 0.35%, $\delta$ -杜松烯 0.29%,榄香醇 0.29%,橙花叔醇 0.21%,石竹烯氧化物 0.41%,罗汉柏烯微量,牻牛儿苗烯 0.35%,雪松醇 0.33%,檀香醇 0.14%。

在 34 种化合物中,除溶剂庚烷外,有单萜类 19 个,倍半萜类 10 个,萜烯氧化物 2 个即反式氧化芳樟醇、石竹烯氧化物,芳香类化合物 2 个。其中甲苯、反式氧化芳樟醇、葑酮、爱草脑、香芹酮、4-甲氧基苯甲醛、橙花醇、檀香烯、橙花叔醇、石竹烯氧化物、罗汉柏烯、雪松醇等 13 种化合物均为首次报道。

GC-FTIR 和 GC-MS 联用分析的关键是

得到好的重建色谱图,从本文色谱图看(见图 1),GC-FTIR 重建色谱图清楚地分离出 30 个峰,两种方法取得了非常一致的效果。无论从出峰顺序,还是各组份的相对强度都能一一对应。为了使 GC-FTIR 有很好的分离结果,可以调节光管死体积,改变色谱条件,如增加毛细管色谱柱的长度,调节分流比和柱前压,增加进样量以及调节色谱尾吹等<sup>[7]</sup>。

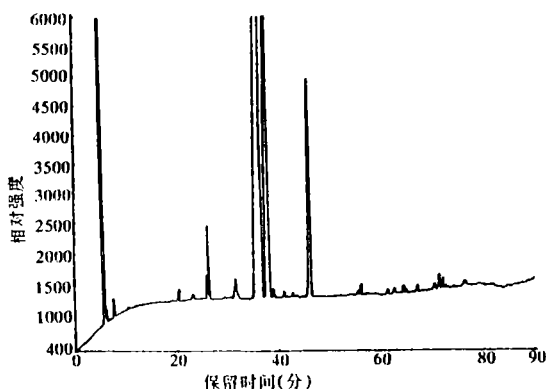


图 1 砂仁挥发油的重建色谱图

在鉴定过程中,以计算机给出的质谱检索结果为主,红外谱图作为辅助手段,两者大多给出了相同的结果,如柠檬烯、1,8-桉叶素、芳樟醇、龙脑、 $\alpha$ -萜品醇、香芹酮、樟脑等。有的组份只靠质谱方法很难定性,如总离子流图中保留时间为 26.44 min 的峰计算机给出了爱草脑、反式茴香脑、乙酸龙脑酯几个匹配度都很高的物质,不易确定,从红外谱图可以鉴定为乙酸龙脑酯,初步显示了红外定性的优越性。今后如果能改进仪器条件,进一步提高分析的灵敏度,特别是完善标准气相红外谱图,增加检索功能,GC-FTIR 联用法单独分析挥发油不失为一种有效的方法。(注:由于吹扫彻底,乙酸龙脑酯以结晶方式析出,溶剂已挥发后,只剩庚烷)。

### 参考文献

- 1 贾敏如,等. 中药通报,1987,12(2):36
- 2 林级田,等. 中草药,1989,20(8):5
- 3 中国药物大全编辑委员会编. 中国药物大全. 中药卷. 北京:人民卫生出版社,1991. 138
- 4 江苏新医学院. 中药大辞典. 上海:上海人民出版社,1977. 712

## 东北铁线莲果的挥发油化学成分研究

吉林省中医中药研究院(长春 130021) 杨美林 仲崇林 朱惠京\* 崔东宾 李淑子

东北铁线莲 *Clematis manshurica* Rupt 是毛茛科铁线莲属多年生蔓生草本植物<sup>[1,3]</sup>, 是常用中药威灵仙的基源植物之一。广泛分布于吉林省大部分地区。用于治疗风寒湿痹, 关节不利, 四肢麻木, 扁桃体炎<sup>[2]</sup>。长期以来多以根入药。由于大量采集其根, 严重地破坏了植物资源, 而且废其地上部分也是浪费。为了扩大威灵仙的药用资源, 我们曾对东北铁线莲的茎叶与根进行了化学和药理的比较研究, 结果表明茎叶和根具有相似的化学成分, 且其茎叶的抗炎、镇痛效果优于根, 但其果的研究尚未见报道。为此我们对东北铁线莲果中化学成分进行了研究。

### 1 提取、分离和鉴定

取长白山区采集的东北铁线莲果 200 g, 用石油醚(60℃~90℃) 3 000 mL 回流提取 2 h, 过滤, 残渣再加石油醚 200 mL, 回流提取 2 h, 过滤, 合并滤液, 回收石油醚残渣, 加少量石油醚热溶, 加甲醇适量, 析出沉淀, 沉淀物干燥供 GC-MS 定性分析用。

### 2 仪器及实验条件

仪器型号: 日本岛津产 GC-9A 气相气谱仪; 毛细管柱: SE-54, 25 m×0.32 mm, 分流进样比 30:1, 进样温度: 260℃, 柱温 70℃ 恒温 1 min, 载气: 氮气, 样品进样量: 1 μL, 界面温度为 250℃。质谱仪为美国 P-E 公司 QMASS 910 AUTO System 四极质谱仪, 分辨率 1000; 电离方式: EI 源; 电子能量: 70 eV; 离子源温度: 250℃; 加速电压 4 kV; 扫描速度 1 s/dec; 扫描范围: 30~500, 强度归一化处理, 岛津 Qp-1000A, 数据处理离子流 Digital 系统。文库版本 NIST 谱库。升温条件 1 min 升温 10℃, 一直升至 250℃。

### 3 结果

东北铁线莲果挥发油经 GC-MS 分离和鉴定的化合物如下(%): 烷类: 3-丙炔基环己烯 0.14, 十一烷 0.16, 十二烷 0.13, 十四烷 2.54, 三甲基十二碳烷 0.54, 十五烷 1.06, 十六烷 1.58, 十七烷 2.63, 十八

烷 3.86, 四甲基十六碳烷 0.87, 十九烷 4.71, 二十烷 3.91, 二十一烷 2.54, 二十二烷 9.57, 二十三烷 3.00, 二十四烷 1.30, 二十五烷 3.17, 三十烷 2.20, 三十九烷 4.69。酸类: 七烷酸 0.11, 八烷酸 0.62, 九烷酸 1.07, 十一烷酸 1.57, 十二烷酸 3.01, 3-羟基十二烯酸 0.23, 十三-二烯酸 5.89, 十四烷酸 0.53, 十五烷酸 2.06, 十六烷酸 8.79, 十八二烯酸 1.84, 十八烷酸 2.11, 二十烷酸 0.63。醇、酯、酮类: 庚烯-3-醇 0.17, 八烷醇 0.11, 十二烯醇 1.12, 十二烷醇 2.88, β-香树脂醇 1.61, 辛酸乙酯 0.01, 十六烷酸甲酯 2.59, 十六酸乙酯 5.50, 酞酸二丁酯 5.89, 壬酸二双甲丙基酯 2.06, 十八酸乙酯 0.99, 丁酸-羟基二丁酯 0.04, 2,2,5,5-四甲基-3-亚甲基环己烯酮 0.11, 辛烯[2]-酮 1.12, 癸烯[2]-酮 1.10, 十四烷酮 1.09, 2,4-二烯癸酮 2.36, 6,10,14-三甲基十五烷酮 2.31。其他类: 1,2,3,4-四氢-1,1,4,4-四甲基-6,7-二乙基葵 8.90, 5-乙基-3-烯-5-氢-咪喃酮 0.002, 3,4,5,6-四氢-6-正戊基-吡喃酮[2] 1.12, 1-甲醚-1,2,4-三羟基-蒽醌 1.94。

药理试验表明, 东北铁线莲茎叶乙醇提取物抗炎镇痛作用显著, 花果的疗效还有待于进一步研究, 以扩大临床上的应用范围。

致谢: 吉林省中医中药研究院严仲凯研究员鉴定原植物及药材, 中科院长春应用化学研究所代测气相色谱和质谱。

### 参考文献

- 1 段维和, 等. 吉林药材图志. 北京: 中医古籍出版社, 1987. 89
- 2 《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, 1990. 614
- 3 中华人民共和国药典. 一部. 北京: 人民卫生出版社, 1990. 222

(1996-03-13 收稿)

\* 延边医学院附属医院