

1 江苏新医学院编. 中药大辞典. 第一版. 上海:上海人民出版社,1977:991

(1998-10-25 修回)

东北洋蓍草挥发油化学成分的研究

天津医科大学质谱室(300070) 侯 卫 韩素丽 王洪梅 张连云

洋蓍草 *Achillea, millefolium* L. 为多年生草本、茎高 35~50 cm,被白柔毛,根出叶有短柄,茎生叶无柄,互生,长圆形至长状线形,花期 6~8 月等特点,主要分布于东北、华北等地,生于河岸砂质或石质地带。挥发油是洋蓍草的重要成分。花蕾或盛开的花中挥发油最多,叶中次之,茎则极少,挥发油中特别重要的成分是萹(azulene)。一般以挥发油和萹的含量作为判断本药质量的标准^[1],但此植物的挥发油中有的并不含有萹,特别是山区野生的植物中。洋蓍草具有清热解暑、止血、抗炎、健胃、降低血压、和血调经,上痛等疗效^[1]。为了进一步探讨东北洋蓍草的品质,对其中花、叶、茎的挥发油进行了 GC-MS-DS 的测定分析,从鉴定出 72 个化合物。

1 材料及样品制备

东北洋蓍草经天津中医学院中药系黄石渠教授鉴定,为上等品,取阴凉处晾干的花、叶、茎 3 部分各自粉碎成粗粉(2 号筛),各取 20.0 g 分别放置挥发油提取器中提取^[2],得到深黄色不透明液体,花的收率为 1.85%,茎、叶分别为 0.092%、0.043%。

2 仪器及实验条件

2.1 气谱条件:GC 岛津 GC-7AG 气相色谱仪。用 DV-17 弹性毛细管柱 25 m×0.25 mm(英国产)。进样量 1 μL。载气:N₂(99.99%)(日本产)。柱前压,78.45 kPa。分流比:40:1。进样口温度:250℃。程序升温条件:50℃(8 min)→2°/min→230°(16 min)。

2.2 质谱条件:英国产 VG 公司 ZAB-HS,GC-MS-DS 质谱仪(EI 源)。电离室的温度设置为 200℃,电离电压:70 eV。加速电压为 6 kV。分辨率 1 000。扫描范围,30~500 amu。载气 He(99.999%)(日本产)。扫描速度,1 S/dec。DS 为美国产计算机。

3 结果与讨论

3.1 所得样品不经过处理,直接进样,先在气谱中探索条件,后再经气-质谱计算机联用仪分析,确定各对应组分质谱数据和扫描峰号,经过(DS-NBS)计

算机及谱库计算数据处理结果与内谱库对应检索并打印相应结果,从 206 个峰中鉴定出 72 个化合物。对具相应的总离子流图用峰面积归一化法计算相对百分含量,各主要化合物的相对百分含量如下:甲醇 0.02,甲酸 0.03,乙醇 0.04,乙酸 0.02,丙酮 0.05,甲醛 0.03,丙-2 醇 0.01,戊醇 0.02,戊烷 0.03,戊醛 0.01,1-己醇 0.03,己醛 0.02,2-α-呋喃乙醇 0.05,2-甲基己醇 0.03,1-庚醇 0.07,庚醛 0.06,戊酸 0.02,甲基环己烷 0.05,1,5-己烯-3 炔-0.01,甲苯 0.03,2-甲基丁醛 0.02,2,2-二甲基戊醇 0.01,2-氯化戊烷 0.01,1,3-二甲苯,1,2-二甲苯,乙醛 0.01,四甲基庚醇 0.04,壬烷 0.03,苯乙烷 0.02,苯丙烷-2 0.04,1,2,3,4-四丁醇 0.08,5-甲基,己-2 醇 0.03,1-辛烯-3-醇 0.01,3-己烯-醇-1 0.01,3-甲基-丁基-羟胺 0.01,糠醛 0.09,萹 26.9,*l*-α 蒎烯 4.15,*d*-α 蒎烯 4.08,β 蒎烯 3.01,*l*-柠檬烯 4.52,*l*-龙脑 3.10,龙脑乙醇酯 2.03,*l*-樟脑 5.05,1,8 桉叶素 5.01,丁香油酚 9.21,侧柏酮 2.05,石竹烯 3.20,水杨酸 8.08,缬草酸 2.78,异缬草酸 2.56,β 榄香烯 1.91,α 榄香烯 1.87,芹菜苷元-7-*D*-葡萄糖苷 0.59,本犀草素-7-*D*-葡萄糖苷 0.62,薯蓣素 0.76,菝葜醇 0.86,肉豆蔻酸 0.94,棕榈酸 0.99,廿六酸 0.89,亚油酸 1.76,油酸 1.86,廿六醇 0.93,卅烷 0.92,谷甾醇 1.14,豆甾醇 1.55,十三碳三烯-1,3,5-三炔-7,9,11 0.54,3-(2-酸-硫茂基)丙炔醛 0.68,顺-5-(2-硫茂基)-戊烯-2-炔-4-酸-1-甲酯 0.44,反-1-(2-氧茂基)-4-(2-硫茂基)丁烯-1-炔-3 0.24,千叶蓍内酯 2.56,乙酰母菊素 1.01。

3.2 从东北洋蓍草挥发油中鉴定出 72 个化合物成分,主要为萹(26.97%),丁香油酚(6.27%),水杨酸(5.50%),*l*-樟脑(3.44%),1,8-桉叶素(3.4%),*l*-α 蒎烯(2.83%),*l*-柠檬烯(2.80%),*d*-α 蒎烯(2.78%),β 蒎烯(2.05%),石竹烯(2.18%),缬草

(下转第 187 页)

1 h, 滤过, 滤液蒸干, 残渣加无水乙醇 1 mL 溶解, 即得。阴性对照液: 按处方量自制缺当归药材的成药 18 g, 与样品平行操作, 同法制备。当归药材对照液: 取当归药材 1 g, 粉碎, 加乙醚 10 mL, 振摇提取 1 h, 滤过, 滤液蒸干, 残渣加无水乙醇 1 mL 溶解, 即得。

吸取样品液、阴性对照液、当归药材对照液各 1 μ L, 分别点于同一硅胶 G-CMC 薄层板上, 以正己烷-醋酸乙酯(9:1)为展开剂, 展开, 展距 12 cm, 取出, 晾干, 置紫外光灯(365 nm)下检视。结果显示: 在样品色谱中, 与对照药材色谱相应的位置上, 有一相同的亮蓝绿色荧光斑点, 而阴性对照色谱则无。见图 2A。

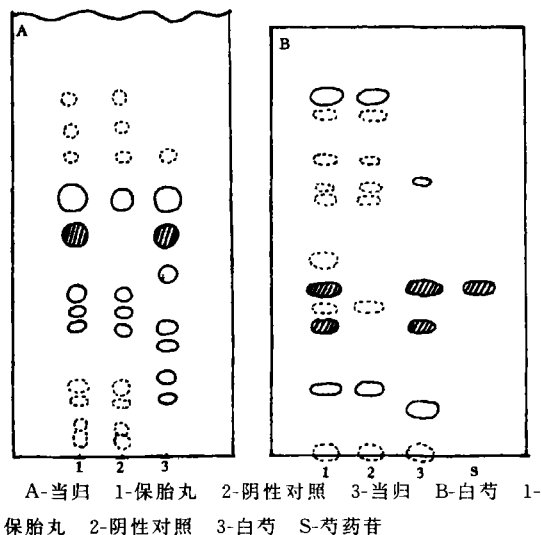


图 2 薄层色谱图

2.2 白芍: 样品液: 取保胎丸 18 g, 剪碎, 加硅藻土 12 g, 研匀, 加乙醇 80 mL, 超声 20 min, 滤过, 滤液蒸干, 残渣加 20 mL 水溶解, 用水饱和的正丁醇提取 3 次, 每次 20 mL, 合并正丁醇提取液, 用水洗涤 3 次, 每次 15 mL, 弃去水液, 正丁醇液蒸干, 残渣加乙醇 1 mL 溶解, 即得。阴性对照液: 按处方量自制不含白芍药材的成药 18 g, 与样品平行操作, 同法制备。白芍药材对照液: 取白芍对照药材 1 g, 粉碎, 加乙醇 10 mL, 其余与样品平行操作, 同法制备。芍药苷对照液: 取芍药苷标准品 2 mg, 加乙醇 1 mL 溶解, 即得。

吸取样品液、阴性对照液、白芍药材对照液、芍药苷对照液各 2 μ L, 分别点于同一硅胶 G-CMC 薄层板上, 以氯仿-醋酸乙酯-甲醇-甲酸(40:5:10:0.2)为展开剂, 展开, 展距 8.5 cm, 取出, 晾干, 喷以 5% 香草醛硫酸溶液, 热风吹至斑点显色清晰。结果显示: 在样品色谱中, 与白芍药材色谱及芍药苷色谱相应的位置上, 有一相同的蓝紫色斑点, 而阴性对照色谱则无。见图 2B。

致谢: 天津药物研究院陈永献、马素珍老师给予帮助。

参考文献

- 1 徐国钧, 等. 中药材粉末鉴定. 北京: 人民卫生出版社, 1986
- 2 中华人民共和国药典. 一部. 广州: 广东科技出版社, 1995: 571, 366

(1998-08-13 收稿)

(上接第 174 页)

酸(1.89%), 异缬草酸(1.74%), 千叶蓍内酯(1.74%), 龙脑乙酸酯(1.38%), 为占总量的比例数字。这些含量高的或较高的占挥发油总量的 59.91%, 在所鉴定的成分中, 脂肪族化合物有 34 种, 占总数的 47.22%, 其中脂肪酸 6 种, 占脂肪族化合物总数的 8.33%, 芳香族化合物占 6 种, 占总数的 8.33%, 萜类化合物 16 种, 占总数的 22.22%, 其它类型化合物占 10 种, 占总数的 13.88%。

3.3 分析结果表明, 在已鉴定出的成分中, 以脂肪族化合物为主, 萜类化合物虽少但占挥发油总量的 59.91%。这与文献^[1]认为萜类化合物可作为洋蓍草

中挥发油化学成分主要特征相一致(一般植物中挥发油成分主要以脂肪族化合物的含量为主)。与其它种类不同的是萜, 萜类等化合物在洋蓍草中挥发油含量高达 59.91% 而在其它种类的化合物中却未检测到。萜类等^[1]化合物具有止血、消肿、抗炎、健胃、清热解毒、降低血压、止痛调经、发汗、强壮、收敛等疗效, 而萜的含量高低是鉴别洋蓍草品质优良的重因素。

参考文献

- 1 江苏新医学院编. 中药大辞典. 下册. 上海: 上海人民出版社, 1975: 1722, 723
- 2 肖崇厚编. 中药提取鉴定原理. 上海: 上海科技出版社, 1975: 82

(1998-09-18 收稿)