

[8] 周德庆. 微生物学实验手册[M]. 上海: 上海科学出版社,

1986.

中药复方中后下组份化学成分的研究 (I) 木香挥发油*

曾志¹, 曾和平¹, 杨定乔¹, 赖闻玲¹, 赖小平²

(1. 华南师范大学 化学系, 广东 广州 510631; 2. 广州中医药大学, 广东 广州 510405)

摘要: 目的 对中草药木香挥发油进行了研究。方法 应用水蒸气蒸馏法提取了 2 个不同样品木香的挥发油, 应用 GC-MS 方法对木香挥发油的化学成分进行了鉴定。结果 2 个不同样品的含油量分别为: 0.82% (样品 I) 和 0.76% (样品 II)。从挥发油中鉴定出 28 个化合物。结论 2 个样品木香挥发油的化学成分基本相同。4-(1,5-二甲基-1,4-己二烯基)-1-甲基环己烯(没药烯)是主要成分, 分别占挥发油的 33.4% (样品 I) 和 35.7% (样品 II); 含量占第二位的是去氢木香内酯, 分别占挥发油的 9.9% (样品 I) 和 6.5% (样品 II)。除了去氢木香内酯外, 还检测出 3 个内酯类化合物, 它们是: 环广木香内酯, 分别占挥发油的 0.7% (样品 I) 和 0.3% (样品 II); 广木香内酯, 分别占挥发油的 0.3% (样品 I) 和 0.5% (样品 II); 风毛菊内酯, 分别占挥发油的微量 (<0.05% 样品 I) 和 0.4% (样品 II)。除此之外, 还检测出 1 个含咪唑环的生物碱类化合物: 1,2-二苯基-1H-咪唑-1-乙醇, 分别占挥发油的 2.7% (样品 I) 和 1.5% (样品 II)。

关键词: 木香; 挥发油; 化学成分

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2001)08-0683-03

Studies on chemical constituents of drugs to be added later during decoction of compound medicine (I) volatile oils from root of *Saussurea lappa*

ZENG Zhi¹, ZENG He-ping¹, YANG Ding-qiao¹, LAI Wen-ling¹, LAI Xiao-ping²

(1. Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou Guangdong 510631, China; 2. Guangzhou University of TCM, Guangzhou Guangdong 510405, China)

Key words *Saussurea lappa* Clarke; volatile oils; chemical constituents

木香属菊科植物 *Saussurea lappa* Clarke (Compositae), 多年生高大草本。它始载于《神农本草经》列为上品。《名医别录》又名密香。

木香为常用中药, 商品为植物木香的根^[1,2]。具有解痉、降压和抗菌作用; 并具有芳香健胃、行气止痛之功效。中医常用于: 行气止痛、温中和胃、治腹胀痛、呕吐、腹泻等症^[2,3]。据《本草汇言》记载: “广木香, 《本草》治气之总药, 和胃气、通心气、降肺气、疏肝气、快脾气、暖胃气、消积气、温寒气、顺逆气、达表气、通里气。管统一身上下内外诸气, 独推其功。”又据《本草经百种录》记载: “木香以气胜, 故其皆在乎气。”古代所谓木香之气, 就是现在我们所称的挥发性成分。

根据这些中医理论, 中药木香的主要有效成分是其挥发性物质。因此, 我们对木香样品的挥发油含量分别为: 0.82% (样品 I) 和 0.76% (样品 II)。应用 GC-MS 方法对木香挥发油的化学成分进行了研究, 2 个样品木香挥发油的化学成分相同。它们的主要成分为 4-(1,5-二甲基-1,4-二甲基-1,4-己二烯基)-1-甲基环己烯(没药烯)和去氢木香内酯。

1 实验部分

1.1 材料与仪器: 药材木香于 2000 年 4 月分别购自广州市药材公司(样品 I)和广州市白云山大药房(样品 II), 经鉴定为菊科植物木香 *S. lappa* Clark. 的干燥根。乙醚和二氯甲烷为分析纯试剂。阿贝折射仪, WZZ-1 型自动指示旋光仪, HP 6890 型气相

收稿日期: 2000-10-25

基金项目: 广东省重点科技攻关项目; 广东省国际科技合作项目(99H00013Z); 1999 年度教育部资助年轻教师基金项目资助

作者简介: 曾志(1962-), 男, 湖南岳阳人, 博士, 教授。先后于 1982 年、1988 年和 1993 年分别获学士、硕士和博士学位。现任华南师范大学化学系教授、有机化学研究室主任; 兼任正驰制药有限公司独立董事。主要从事中草药现代化和指纹图谱质控技术、天然产物化学、药物化学以及精细化工等领域的研究以及化工和制药行业的生产、经营管理。先后参与了国家“八五”攻关项目: 南沙群岛及其邻近海区海洋生物活性物质研究; 国家自然科学基金重点项目: 我国边远地区和海洋独特天然产物的研究; 国家教委博士点基金项目: 国家和广东省自然科学基金项目; 国家和广东省自然科学基金青年项目等多项具有重大影响的基金项目的研究。在国内外核心期刊上发表论文三十多篇, 部分论文已被 SCI 收录。E-mail: zhizeng@senu.edu.cn

* 部分内容已在 2000 中国药学会学术年会(2000 年 9 月, 浙江宁波)作药物分析大会报告。

色谱仪,英国 Micromass 公司 Platform II GC-MS 联用仪。

1.2 挥发油的提取:将药材样品粉碎,精确称取 0.5 kg 以磨口挥发油提取装置,用水蒸气蒸馏方法提取挥发油,蒸馏 6 h 将馏出液用乙醚萃取,用无水硫酸钠干燥,过滤 滤液温热蒸去乙醚,得淡黄色挥发油。样品I 得挥发油 4.1 g,样品II 得挥发油 3.8 g

1.3 GC-MS分析:以 GC-MS-DS联用技术对木香挥发油进行成分鉴定。毛细管色谱用 HP 6890型色谱仪和 DB1柱 (30 mm× 0.25 mm× 0.25μ m)。程序升温:60℃保持 5 min;60℃~ 240℃,2℃ /min;240℃~ 290℃,23℃ /min 进样温度 280℃,分流比 20:1,载气:He,1 mL/min

GC-MS系统:英国 Micromass 公司 Platform II GC-MS,电离方式:EI,电离能:70 eV,离子源温度:180℃,离子流:200 μ A 质谱数据库: NIST Mass Data Base (1994) 样品处理:取 10 mg 挥发油样品溶于 10 mL二氯甲烷中,取 1 μ L进样

2 结果与讨论

2.1 挥发油含量及成分:以磨口挥发油提取装置,用水蒸气蒸馏方法提取挥发油 据文献^[2]报道,药材木香挥发油的含量为 0.3%~ 3.0%。我们实验中提取的不同木香样品的挥发油分别为:0.82% (样品I)和 0.76% (样品II) 折光率 n_D^{25} 1.4952(样品I)和 1.4786(样品II),旋光度 $[\alpha]_D^{25}$ + 0.177° (c 0.05, CH₂Cl₂,样品I)和+ 0.160° (样品II)。

从 50年代开始,印度、瑞士、日本和我国的药物学和化学工作者对木香的化学成分和药理作用进行了研究,从中分离出了萜类、生物碱、甾类等化学物质,其中以萜类化合物最为丰富^[3~5]。我们应用 GC-MS技术对木香挥发油的化学成分进行了研究,鉴定出 28个化合物;应用峰面积归一化法测定了它们的相对含量,其结果见表 1 从表 1 可以看出,4-(1,5-二甲基-1,4-己二烯基)-1-甲基环己烯(没药烯)是主要成分,分别占挥发油的 33.4% (样品I)和 35.7% (样品II);含量占第二位的是去氢木香内酯,分别占挥发油的 9.9% (样品I)和 6.5% (样品II) 除了去氢木香内酯外,还检测出 3个内酯类化合物,它们是:环广木香内酯,分别占挥发油的 0.7% (样品I)和 0.3% (样品II);广木香内酯,分别占挥发油的 0.3% (样品I)和 0.5% (样品II);风毛菊内酯,分别占挥发油的微量 (< 0.05%样品I)和 0.4% (样品II)。除此之外,还检测出 1个含咪唑环

的生物碱类化合物:1,2-二苯基-1H咪唑-1-乙醇,分别占挥发油的 2.7% (样品I)和 1.5% (样品II)。

表 1 木香挥发油的化学成分和相对含量 (%)

化学成分	相对含量	
	样品I	样品II
β-榄香烯	6.0	5.2
异丁香烯	0.2	2.8
丁香烯	6.4	6.1
α-紫罗兰酮	2.0	3.3
香柠檬烯	0.6	0.9
莰烯	0.7	0.8
6,10-二甲基-5,9-十一碳烯-2-酮	1.3	2.2
β-芹子烯	0.8	1.2
绿叶烯	3.8	3.4
姜黄烯	2.4	2.8
β-紫罗兰酮	0.9	1.6
α-芹子烯	2.0	4.2
1-十五碳烯	0.9	1.6
6,10-二甲基-9-亚甲基-5-十一碳烯-2-酮	1.3	2.5
榄香醇	0.7	1.0
1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢-1,4,9,9-四甲基-1H-3a,7-甲醉奥	3.8	2.5
愈创醇	1.3	0.7
9,12,15-十八碳三烯醛	8.1	5.7
没药烯	33.4	35.7
7,11-二甲基-3-亚甲基-1,6,10-十二碳三烯	0.7	0.5
1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-1-甲基-4-亚甲基-7-(1-甲基乙烯基)奥醇	1.6	1.5
1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-1,4-二甲基-7-(1-甲基乙烯基)奥	5.5	3.5
檀香醇		
环广木香内酯(环木香烯内酯)	0.7	0.3
1,2-二苯基-1H-咪唑-1-乙醇	2.7	1.5
广木香内酯(木香烯内酯)	0.3	0.5
去氢木香内酯	9.9	6.5
风毛菊内酯	微量	0.4

2.2 药理作用:据文献^[2,3]报道,从云木香根油中分离出来的某些内酯及去内酯油有解除平滑肌痉挛,扩张支气管和降低血压的作用,其中以去内酯油及二氢去氢木香内酯的作用最强;对组织胺及乙酰胆碱引起的豚鼠支气管痉挛有不同的保护作用,可用于治疗支气管哮喘等。降压作用最强的是去内酯油及 12-甲氧基二氢木香内酯,其机制主要是由于外周血管扩张及心脏抑制所致 上述各种成分均无止咳作用,但有轻微利尿作用。木香内酯对由 KCl所引起的主动脉收缩具有抑制作用;去氢木香内酯也具有类似的作用,但效果不及木香内酯显著。木香内酯还具有利胆和抗溃疡作用。木香内酯和去氢木香内酯可控制蛔总科的一科寄生圆虫 *Anisakis*在人体消化道内的大量生长。

2.3 木香挥发油的药用价值:从木香挥发油的化学成分可以看出,上述起药理作用的中药木香中的物

质,基本上包括在木香挥发油中。根据“木香以气胜,故其皆在乎气”的中医记载和它具有芳香健胃,行气止痛之功效,木香挥发油可以替代中药木香用于:行气止痛、温中和胃;治腹胀痛、呕吐、腹泻等症。用木香挥发油替代中药木香,可以避免药材木香在贮存、运输和使用过程中有效成分的挥发损失;可以应用现代分析测试技术控制产品品质;还可以减少服用量或制成注射液供选择使用。特别是一些以木香为原料的传统中成药如保济丸等,用木香挥发油替代药材木香,可以应用现代分析测试技术有效控制成品品质、减少服用量,使该类传统中成药现代化和走向世界。

致谢:万鸿,陈荣恩,杨游胜和陈熤等同志参加了大量的实验工作,特此致谢。

参考文献:

- [1] 朱兆仪,冯毓秀,刘国声. 国产木香类中药 [J]. 中草药, 1980, 11(11): 507-509.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上册. 上海: 上海科技出版社, 1979.
- [3] 杨辉,谢金伦,孙汉董. 云木香化学成分及药理作用研究概况 [J]. 天然产物研究与开发, 1998, 10(2): 90-96.
- [4] 杨辉,谢金伦,孙汉董. 云木香化学成分的研究 [J]. 云南植物研究, 1997, 19(1): 85-91.
- [5] Talwar K K, Singh I P, Kalsi P S. A sesquiterpenoid with plant growth regulatory activity from *Sarssurea lappa* [J]. Phytochemistry, 1992, 31(1): 336-338.

黄山药化学成分的研究 (II)

董梅²,陈泉²,吴立军²,王本祥¹

(1. 长春中医学院 新药研究中心,吉林 长春 130021; 2 沈阳药科大学 天然药物研究室,辽宁 沈阳 110015)

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2001)08-0685-02

黄山药 *Dioscorea panthaica* Prain et Burkill 为我国特有的薯蓣科薯蓣属植物,主要分布于云南、贵州、四川、湖南等地区,根茎含薯蓣皂苷元 1.7%~2.3%,生药能祛风除湿,清热解暑^[1]。为了进一步探讨黄山药根茎的化学成分,我们对其根茎的化学成分进行了研究,从中分离鉴定了4个化合物:薯蓣皂苷元 (diosgenin, I),延令草次苷 (trillin, II), 26-O-β-D-葡萄糖吡喃糖基 (25R) 呋喃-5, 20(22)-二烯-β, 26-二羟基-3-O-[α-L-鼠李吡喃糖基 (1-2)]-β-D-葡萄糖吡喃糖苷 (III),原薯蓣皂苷 (protodioscin, IV)。其中,化合物I, II, IV为已知化合物,化合物III为首次从本属植物中得到。

1 仪器和材料

熔点仪用 Yanaco MP-S3显微熔点测定仪(温度未校正);核磁共振用 Bruker ARX-300型光谱仪, C₆D₆N 为溶剂;HPLC用 Shimadzu LC-8A 高效液相色谱仪;HPLC柱用 Phenomenex C₁₈(2) 250 mm×10 mm;检测器用 Shimadzu SPD-6AV UV-VIS检测器, 208 nm;薄层层析用硅胶 H(10~40

μ),柱层析用硅胶(200~300目),均为青岛海洋化工厂生产;所用试剂均为分析纯;药材购自四川省;薯蓣皂苷元 (diosgenin)购自 Sigma公司。

2 提取和分离

将黄山药的根茎 10 kg 用 95% 乙醇加热回流提取 2 次,提取液浓缩后,加水 10 L 溶解,除去不溶物,水溶液浓缩得棕色浸膏。取其中 50 g 进行硅胶柱层析,氯仿-甲醇梯度洗脱 (100:1~1:1),重结晶之后得到单体化合物I (22 mg),II (16 mg),将极性较大的部分再经 HPLC 分离, 65% 甲醇洗脱,得化合物III (17 mg),IV (26 mg)。

3 鉴定

化合物I: 无色针晶(石油醚-乙酸乙酯), mp 206℃~208℃, Libermann-Burchard 反应阳性;经薄层显示,与薯蓣皂苷元标准品 R_f值一致。¹H, ¹³C NMR 数据与 diosgenin 文献报道值一致^[2]。

化合物II: 无色针晶(氯仿-甲醇), mp 239℃~242℃, Libermann-Burchard 反应及 Molish 反应阳性;酸水解,化合物II (5 mg)加入 2 mol/L 盐酸

收稿日期: 2000-07-04

作者简介: 董梅 (1974-),女, 1996年 7月毕业于山东医科大学药理学系,获理学学士学位,现为沈阳药科大学 98级天然药化专业博士生,主要从事天然药物的肠内菌及动物的体内代谢,天然产物的化学成分及其生物活性等方面的研究。

* 联系人: Tel (0431) 5650624