

表 1 广佛手挥发油的 GC-MS分析结果

编号	化合物名称	含量 (%)
1	3-崖柏烯	0.61
2	2-降蒎烯	1.65
3	蒎烯	2.19
4	4-二甲基-3-四氢化苯乙酮	0.10
5	β-月桂烯	2.47
6	邻异丙基苯甲烷	19.77
7	柠檬烯	55.24
8	顺-罗勒烯	0.42
9	反-罗勒烯	0.07
10	松油烯	8.65
11	(+)-2-萜烯	0.35
12	3,4-二甲基-苯乙烯	0.07
13	沉香醇	0.32
14	薄荷-1,8-二烯-3醇	0.38
15	9-甲基-双环-3,3,1-2-烯-9醇	0.38
16	环己烯-4-甲醛	0.30
17	1-(1,4-二甲基-3-环己烯-1基)-乙酮	0.10
18	α-柠檬醛	0.05
19	4-甲基-1-(1-甲乙基)-3-环己烯-1醇	0.59
20	对-甲基异丙基苯-8醇	0.14
21	丙酸里那(醇)酯	0.90
22	顺香叶醇	
23	β-柠檬醛	1.18
24	反-香叶醇	1.07
25	九碳酸	0.28

与中药佛手亲缘关系很近的中药广陈皮、以及多种柑橘皮的挥发油中均未检测到邻异丙基甲烷化合物,可作为药材品种归属的依据。柠檬烯具有显著的镇咳、祛痰和抗菌作用^[9]。本品该化合物在挥发油中的含量高达 55.25%,故可认为柠檬烯为佛手化痰止咳的功效的有效成分之一。

本实验结果为广佛手药材品种质量研究提供了一定的科学依据。

参考文献:

[1] 中国药典 [S]. 2000年版.一部.
[2] 松野隆男.柑桔类成分的研究(第五报)[J].药学杂志,1959,79(4): 540-541.
[3] 何海音,凌罗庆.佛手柑化学成分的研究[J].药学学报,1985,20(6): 433-435.
[4] 何海音,凌罗庆,周敏华.从中药佛手中分离鉴定两个柠檬油素二聚体[J].有机化学,1987(3): 193-196.
[5] 王俊华,符红.广佛手挥发油化学成分 GC-MS分析[J].中药材,1999,22(10): 516-517.
[6] 金晓玲,徐丽珊.佛手挥发性成分的 GC-MS分析[J].中草药,2001,32(4): 304-305.
[7] 刘文姿,王玟馨,黄爱东,等.广陈皮化学成分的比较研究I:挥发油的成分研究[J].中药材,1991,14(3): 33-36.
[8] 陈丽,蔡琪.芦柑果皮挥发油化学成分的研究[J].福建中医,1997,28(6): 40-41.
[9] 国家医药管理局中草药情报中心站.植物药有效成分手册[M].北京:人民卫生出版社,1986.

小鱼仙草精油化学成分的 GC-MS分析

林文群¹,陈忠^{2*}

(1.福建师范大学生物工程学院,福建 福州 350007; 2.厦门大学化学系,福建 厦门 361005)

小鱼仙草 *Mosla dianthera* Maxim. 又称小本土荆芥(福建福州)、四方草(福建福安)、痲子草(江西)、山苏麻(贵州遵义)、土荆芥(广西)等,为唇型科石芥属植物。系一年生草本,产于江苏、浙江、江西、福建、台湾、湖南、湖北、广东、广西、云南、贵州、四川及陕西等省,生于山坡路旁或水边。该植物印度和巴基斯坦等国也有分布。民间用全草入药,治感冒发热、中暑头痛、恶心、无汗、热疹、皮炎湿疹、痢疾、肺积水、肾炎水肿、多发性疖肿、外伤出血、痔瘕下血、扁桃体炎等症^[1]。植物全草含精油,有特异青草香气。本文对旱生和水生的小鱼仙草全草精油的化学成分进行报道,为其植物资源在医药、香料工业的开发和利用提供科学依据。

1 材料及方法

- 1.1 植物材料: 1999年8月中旬分别采自福建省福清市灵石农场干旱山坡(A)和福建省福州市农业大学附近林下水沟旁(B)。经林来官教授鉴定为小鱼仙草 *Mosla dianthera* Maxim.。将全草阴干粉碎,按《中华人民共和国药典》(1990年版)中方法分别提取精油,收率 0.648%和 0.470%,微黄色,折光率: n_D^{24} 1.5072和 n_D^{24} 1.5045。
- 1.2 仪器: 中国科学仪器厂生产 QP-1000A, GC/MS/DS联用仪。计算机谱库: EPA/NIH/MSDC(美国国家标准局 NBBLIBRARY谱库)。
- 1.3 方法: 精油经无水硫酸钠干燥后进行 GC-MS分析。通过 EPA/NIH/MSDC系统磁盘中的计算机

* 收稿日期: 2002-04-19
基金项目: 福建省科委基金资助项目(K20096);福建省自然科学基金项目;国家中医药管理局项目(2000-J-P-40)
作者简介: 林文群,男(1971-),讲师,植物学硕士,厦门大学在职博士研究生,从事植物分类学、植物资源学、植物化学等方面研究工作,已发表论文 10篇。 Tel (0591) 3473755

库对色质所分析出的各组分(峰)的质谱数据进行检索,然后对照有关的文献资料^[2~6]进行鉴定。气相色谱条件:用 SE-54 石英毛细管柱(0.30 mm×30 m),进样口温度 250℃,柱温采用程序升温:60℃(10℃/min)升温至 160℃,5℃/min 升温至 220℃,保持 7 min。用 He 作载气,分流比 15:1。质谱条件:用 70 eV 的 EI 源,离子源温度 250℃,电子倍增电压 2 300 eV,分离器温度 250℃,m/z 扫描范围 40~350 amu。

2 结果

产于福建省福清市灵石农场(A产地)的小鱼仙草精油组分的定性和定量分析结果见表 1。

福建省福州市农业大学附近林下水沟旁(B产

地)的小鱼仙草精油,其主要成分为:β-丁香烯(31.22%)、洋芹子油脑(21.88%)、草烯(7.53%)、4-甲基-二苯基乙炔(7.16%)、1,3-二甲基-8-异丙基三环[4,4,0,0^{2,7}]-3-癸烯(5.11%)、3,4-(二甲氧基苯基)-2-丙烯酸甲酯(3.44%)、β-香橙烯(3.24%)、榄香脂素(3.07%)、檀香烯(2.33%)、长叶烷(1.55%)、甜没药烯(1.47%)、香芹酮(1.47%)、百里香酚(1.43%)、δ-葑澄茄烯(1.31%)、十九烷醇(0.82%)、α-金合欢烯(0.74%)、香荆芥酚(0.49%)、β-金合欢烯(0.29%)、金合欢醇(0.24%)、7-辛烯-4-醇(0.21%)、α-香橙烯(0.06%)等 21 种成分,占总精油的 97.10%。

表 1 小鱼仙草精油的化学成分鉴定表

峰号	化合物	相对含量 (%)	峰号	化合物	相对含量 (%)
1	2-己烯醛	0.14	21	1,3-二甲基-8-异丙基-三环[4,4,0,0 ^{2,7}]-3-癸烯	0.34
2	苯甲醛	0.12	22	丁香酚甲醚	1.43
3	7-辛烯-4-醇	1.28	23	β-丁香烯	5.75
4	6-甲基-5-庚烯-2-酮	0.30	24	β-金合欢烯	1.33
5	间聚伞花烃	0.60	25	 草烯	3.61
6	1,8-桉叶油素	1.68	26	檀香烯	4.12
7	待定	0.30	27	α-芹子烯	0.41
8	芳樟醇	5.40	28	α-金合欢烯	0.48
9	异胡薄荷酮	0.27	29	α-香橙烯	0.38
10	侧柏酮	0.14	30	β-香橙烯	0.77
11	香桉醇	2.87	31	δ-葑澄茄烯	0.50
12	龙脑	0.23	32	金合欢醇	0.72
13	萜丙烯-4-醇	0.56	33	2-十五炔-1-醇	0.77
14	1-丙烯基-4-甲氧基苯	3.25	34	榄香脂素	2.28
15	对叔丁基苯甲醇	0.20	35	2,3,3-三甲基-1,5-二异丙烯基环己烷	1.65
16	香芹酮	0.28	36	3,3,7,7-tetramethyl-5-(2-methyl-1-propenyl)-cyclo[4,4,0,0 ^{2,4}]heptane	0.68
17	香荆芥酚	14.85	37	八氢化-7-亚甲基  -5-酮	0.15
18	百里香酚	37.15	38	4-甲氧基二苯基乙炔	1.57
19	2-ethyl-4,5-dimethyl-phenol	0.15	39	香橙醇	0.65
20	2,4-dimethyl-4-(4-methoxy)phenyl-1-butene	0.58	40	5-(2-丙烯基)-4,7-二甲氧基-1,3-苯并二恶茂	0.57

3 讨论

3.1 由表 1 的分析结果可知(A产地)的小鱼仙草精油的主要成分为:百里香酚(37.15%)、香荆芥酚(14.85%)、β-丁香烯(5.75%)、芳樟醇(5.40%)、檀香烯(4.12%)、草烯(3.16%)、香桉醇(2.87%)等。而 B 产地植物精油的主要成分为:β-丁香烯(31.22%)、洋芹子油脑(21.88%)、草烯(7.53%)、4-甲基-二苯基乙炔(7.16%)、1,3-二甲基-8-异丙基三环[4,4,0,0^{2,7}]-3-癸烯(5.11%)等。小鱼仙草是广布种,遗传特征具有多样性,由于产地不同,植物在逐步适应于不同生境的生长过程,不同的气候、地理环境、土壤条件、生态环境、生育期等多种因素对植物精油成分的生物合成过程造成影

响^[7~9],致使旱生、水生生境下共精油的化学成分存在明显差异。这与文献^[9]报道是相符的。

3.2 据糜留西等^[10]报道:香荆芥酚(carvacrol)、百里香酚(thymol)、1,8-桉叶油素(1,8-cineole)均为抑制细菌流感病毒的主要成分。A 产地的小鱼仙草精油中的抑菌活性成分高达(53.68%),抑菌实验也证明其精油具有良好的抗菌作用。全草精油对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌(菌种由福建医科大学微生物研究所提供)的生长具有良好的抑制作用。B 产地的小鱼仙草精油中含有大量的 β-丁香烯(β-caryophyllene)(含量达 31.22%),是平喘、止咳的有效成分之一,可加以开发利用。此外,小鱼仙草精油中还含有丁香酚甲醚(methyl eugenol)、榄香脂

素 (elemicine) 等麻醉镇痛有效成分, 值得进一步研究开发。

总之, 旱生小鱼仙草精油中活性抑菌成分含量高 (53.68%), 可以作为天然的防腐灭菌剂。其精油有浓烈的香味, 同时也是芳香添加剂。因此, 在食品、医药和化妆品行业; 如生产食品香料、防腐添加剂, 除菌油膏、抑菌中药和化妆品添加剂等方面均具有潜在开发利用的价值。

参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第 66 卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1977.
- [2] 林文群, 张清其. 石芥挥发油的含量及其化学成分的研究 [J]. 福建师范大学学报 (自然科学版), 1998, 14(2): 70-74.
- [3] 朱甘培, 冯 晰, 石晋丽. 紫花香薷挥发油化学成分研究 [J].

北京中医学院学报, 1992, 15(6): 57-59.

- [4] Heller S R, Mioline G W A. EPA/NIH Mass Spectral Data Base, Vol. 1-4. [M]. Washington: U S Government Printing Office, 1978.
- [5] Heller S R, Mioline G W A. EPA/NIH Mass Spectral Data Base, Supplement 1 [M]. Washington: U S Government Printing Office, 1980.
- [6] 黑龙江大学英语辞书研究室编写组. 英汉科技大词库 (二、四卷) [M]. 哈尔滨: 黑龙江人民出版社, 1987.
- [7] 张少艾, 徐炳声. 长江三角洲石芥属植物的精油成分及其与系统发育的关系 [J]. 云南植物研究, 1989, 11(2): 187-192.
- [8] 周荣汉. 药用植物化学分类学 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985.
- [9] 周世良. 石芥属的遗传分化和种间关系分析 [J]. 植物分类学报, 1999, 37(1): 10-19.
- [10] 糜留西, 吕爱华, 张丽红. 海州香薷精油成分研究 [J]. 武汉植物学研究, 1993, 11(1): 94-96.

利用计算机对蓬莪术环氧酮和 莪术环氧烷酮的两种结构表达式合理性的判定

蔡 阳¹, 欧阳荔^{2*}

(1. 北京大学药学院应用药物研究所, 北京 100083; 2. 北京大学公共卫生学院 中心仪器室, 北京 100083)

莪术在亚洲国家特别是在中国和日本具有悠久的药用历史, 它是姜科植物蓬莪术 *Curcuma phaeocaulis* Valetton 广西莪术 *C. kwangsiensis* S. G. Lee et C. F. Liang 温莪术 *C. wenyujin* Y. H. Chen et C. Ling, 和日本屋久岛莪术 *C. aeruginosa* Roxb. (北京大学药学院楼之岑教授鉴定) 的干燥根茎, 具有行气破血, 消积止痛^[1]的功效, 在日本被用于一个具有悠久药用历史胃药的主药。蓬莪术环氧酮^[2]和莪术环氧烷酮^[3]是莪术中的主要生理活性成分^[4]; 由于它们具有富有反应性的环氧烷结构, 被认为是莪术生物合成

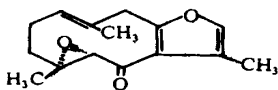
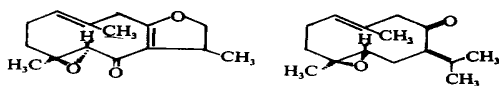


图 1 A 式: 蓬莪术环氧酮的错误结构式

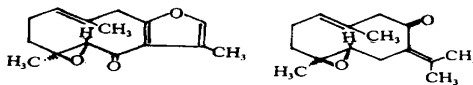
路线中最重要的中间体。蓬莪术环氧酮的结构曾被错误地定为 A 式^[5], 见图 1 并长时间地被广泛引用^[6]; 我们根据莪术的生物合成路线和在这条生物合成路线中几个已知化合物的结构, 推定蓬莪术环氧酮的结构是错误的; 利用各种光谱和重原子定位的 X 线, 修正了它的结构^[2], 和莪术环氧烷酮一样, 它具有反-(4 甲基, 5 氢)-10E 烯-大根香叶烷类的

结构; 蓬莪术环氧酮和莪术环氧烷酮的结构式被传统地分别表示为 B 式和 C 式, 见图 2 在发表上述结果时, 我们根据直接的仔细观测分别将蓬莪术环氧酮和莪术环氧烷酮的结构式表示为 B-1 式和 C-1 式^[2], 见图 3, 并认为 B-1 式和 C-1 式更符合上述 2 个化合物的实际结构。由于 B-1 式和 C-1 式违背了传统的大根香叶烷一反-(4 甲基, 5 氢)-10E 烯-环氧化合物结构式的表达方式, 因而引起了广泛的争议, 并一直没有能够得到广泛的承认和引用。



B 式: 蓬莪术环氧酮 C 式: 莪术环氧烷酮

图 2 传统结构表达式



B-1 式: 蓬莪术环氧酮 C-1 式: 莪术环氧烷酮

图 3 在文献^[2]中的结构表达式

基于上述理由和大根香叶烷中的环氧烷结构在

* 收稿日期: 2001-12-13

基金项目: 归国留学人员启动基金资助项目

作者简介: 蔡 阳, 北京人, 博士, 从事天然药物研究 E-mail: caiyang@bjmu.edu.cn