

2 结果与讨论

2.1 精油气相色谱图共有 55 个峰, 用面积归一化法计算相关峰的相对含量, 定性用 GC-MS 的 MS 图经计算机检索并参考文献来认定。使用的谱库为 NBS (美国国家标准局谱库)。经色谱-质谱联用仪分析, 共鉴定出已知化合物 51 个, 检出率为 92.73%。结果列于表 1。

表 1 深圳薇甘菊茎叶精油的化学成分

Table 1 Chemical constituents of essential oil from stem leaves of *M. micrantha* in Shenzhen

化合物	含量/%	化合物	含量/%
1-(1-甲基乙氧基)-2-丙酮	0.1	α -胡椒烯	1.39
乙酸异丁酯	0.02	β -澄椒烯	12.87
3-己烯-1-醛	0.68	β -石竹烯	9.49
3-己烯-1-醇	0.60	α -香柠檬烯	0.51
α -侧柏烯	0.25	α -愈创木烯	0.39
α -蒎烯	0.74	β -金合欢烯	2.78
香桉烯	0.42	α -石竹烯	7.96
β -蒎烯	1.20	别芳萜烯	0.20
月桂烯	0.71	α -杜松烯	0.30
α -水芹烯	0.79	β -杜松烯+ 异石竹烯	3.75
α -松油烯	0.31	β -香柠檬烯	0.65
对聚伞花素	0.95	β -红没药烯+ 萆澄茄油烯酸	1.95
柠檬烯	4.58	γ -红没药烯	0.15
罗勒烯	2.46	δ -杜松烯	1.86
γ -松油烯	2.26	二甲基-4-异丙基-1,4-双环癸二烯	0.19
异松油烯	12.32	α -金合欢烯	0.39
芳樟醇	0.42	7-乙炔基-4A,5,6,7,8,8A-六氢-1,4A-二	1.10
2-甲基-6-亚甲基-1,7-辛二烯-3-酮	0.25	甲基-2(H)-萘酮	
1,2,3,4,5,8-六氢萘	0.10	橙花叔醇	1.41
松油-4-醇	0.15	α -胡椒烯-8-醇	0.36
$\alpha,\alpha,4$ -三甲基苯甲醇	0.12	石竹烯氧化物	0.20
α -松油醇	0.14	库贝醇	0.59
香叶醇	0.10	δ -杜松醇	2.16
δ -榄香烯	0.77	1,2,3,4-四氢-1,1,2,4,4,7-六甲基萘	9.49
α -澄椒烯	0.93	α -红没药醇	0.58
3,7,11,15-四甲基-2-十六碳烯-1-醇	1.37	1,1A,4,5,6,7,7A,7B-八氢-4A,5-二甲基-3,4-叉丙基-2H-萘-2-酮	0.75

2.2 结果表明, 薇甘菊茎叶精油的主要成分为 β -澄椒烯(β -cubebene) 12.87%、异松油烯(terpinolene) 12.32%、 β -石竹烯(β -caryophyllene) 9.49%、1,2,3,4-四氢-1,1,2,4,4,7-六甲基萘(1,2,3,4-tetrahydro-1,1,2,4,4,7-hexamethylnaphthalene) 9.49%、 α -石竹烯(α -caryophyllene) 7.96%、柠檬烯(limonene) 4.58%、 β -杜松烯+ 异石竹烯(β -cadinene+ isocaryophyllene) 3.75%、 β -金合欢烯(β -farnesene) 2.78%、罗勒烯(ocimene) 2.46%、 γ -松油烯(γ -terpinene) 2.26%、 δ -杜松醇(δ -cadinol) 2.16%、 β -红没药烯+ 萆澄茄油烯醇(β -bisabolene+ cubebol) 1.95%、 δ -杜松烯(δ -bisabolene) 1.86% 等。

References

- [1] Kong G H, Wu Q G, Hu Q M, et al. Invasive plant *Mikania micrantha* H. B. K. appears in China [J]. *J Trop Subtrop Bot* (热带亚热带植物学报), 2000, 8(1): 27.
- [2] Kong G H, Wu Q G, Hu Q M, et al. Future supplementary data on *Mikania micrantha* H. B. K. (Asteraceae) [J]. *J Trop Subtrop Bot* (热带亚热带植物学报), 2000, 8(1): 128-130.
- [3] Feng H L, Cao H L, Liang X D, et al. The distribution and harmful effect of *Mikania micrantha* in Guangdong [J]. *J Trop Subtrop Bot* (热带亚热带植物学报), 2002, 10(3): 263-270.
- [4] Gilles N A C. Thompson. Essential oil and terpenoids of *Mikania micrantha* [J]. *Phytochemistry*, 1981, 20(11): 2587-2588.
- [5] Lentz D L, Clark A M, Hufford C D, et al. Antimicrobial properties of Honduran medicinal plants [J]. *J Ethnopharmacol*, 1988, 63(3): 253-263.
- [6] Facey P C, Pascoe K O, Porter R B, et al. Investigation of plants used in Jamaican folk medicine for antibacterial activity [J]. *J Pharmacol*, 1999, 51(12): 1455-1460.
- [7] Shao H, Peng S L, Wang J D, et al. The potential utilization and exploitation of *Mikania micrantha* [J]. *Ecol Sci* (生态科学), 2001, 20(1,2): 132-135.
- [8] Shao H, Nan P, Peng S L, et al. Study of chemical constituents of essential oil from flowers of *Mikania micrantha* H. B. K. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2001, 24(5): 341-342.

银杏外种皮烃基酚及烃基酚酸类成分研究

李洪庆¹, 何照范^{1*}, 张勇民^{2**}, S N A Y Pierre^{2*}

(1. 贵州大学生化营养研究所, 贵州 贵阳 550025; 2. D é partement de Chimie, Ecole Normale Sup érieure, 法国 巴黎 75231)

银杏外种皮是银杏 *Ginkgo biloba* L. 种子硬壳外面的肉质部分, 俗称白果衣胞, 其中含有大量被称

为银杏酸的化合物。根据该类化合物分子中苯环上是否连接有羧基, 又可以将其分为烃基酚酸和烃基

* 收稿日期: 2003-04-10

基金项目: “中法先进研究计划(PRA) BT00-06 项目的一部分, 由教育部“春晖计划”及“贵州大学硕士研究生科研启动金”资助

作者简介: 李洪庆(1969-), 男, 讲师

* 为中方项目负责人 ** 为法方项目负责人

酚两大类。分子中除在苯环上连接有羟基、羧基外,还连接有一碳原子数在13~19之间的烃基链,烃基链上常常带有0~3个双键。该类化合物具有致过敏、致突变等毒性,是银杏提取物(GBE)中产生不良反应的主要成分^[1,2]。德国于1997年提出药用银杏产品中的银杏酚酸类物质含量必须低于5 mg/kg^[3]。长期以来,银杏外种皮一直被作为废物而丢弃,既浪费了资源,又污染了环境。近年来的研究表明^[4,5],该类化合物具有抗菌消炎、驱虫杀虫等作用,可以作为生物农药加以利用。银杏酸的这些独特的生物活性越来越引起人们的关注。本实验以银杏外种皮为原料,研究其中的银杏酸的分离方法,这对银杏外种皮的开发利用和银杏酸的深入研究以及建立银杏产品质量监控标准都具有重要的意义。

1 仪器与材料

岛津LC-3A 高效液相色谱仪;岛津SPD-1紫外检测器;Hewlett Packard 3390A 色谱记录仪;JM S-700 质谱仪;Bruker DRX 400 核磁共振仪;硅胶为青岛海洋化工厂生产;大孔吸附树脂由天津农药总厂生产;葡聚糖凝胶为Pharmacia 公司产品;银杏外种皮采自贵阳花溪;所用试剂均为分析纯。

2 提取与分离

取新鲜白果外种皮500 g用1 000 mL 甲醇浸提,提取液减压浓缩;浓缩物用石油醚萃取,取醚层减压浓缩得石油醚提取物。取石油醚提取物,经硅胶柱、大孔吸附树脂柱及葡聚糖凝胶柱分离,HPLC检测,分别得到化合物I(80 mg),II(180 mg),III(210 mg)和IV(90 mg)。并制备了化合物I的乙酰基衍生物(V)。

3 结构鉴定

化合物I:白色蜡状物,分子式 $C_{21}H_{34}O_2$,相对分子质量318,与三氯化铁反应呈紫色。 1H -NMR(400 MHz, $CDCl_3$): 6.28(d, 2H, $J = 2.26$ Hz), 6.21(t, 1H, $J = 7.54$ Hz), 5.39(m, 2H), 5.09(s, 2H, $2 \times OH$), 2.51(t, 2H, $J = 7.54$ Hz), 2.05(m, 4H), 1.59(m, 2H), 1.33(m, 16H), 0.92(t, 3H, $J = 7.09$ Hz)。 ^{13}C -NMR(100 MHz, $CDCl_3$): 156.27, 146.26, 129.94, 129.82, 108.13, 100.19, 35.80, 31.75, 31.02, 29.74, 29.69, 29.38, 29.29, 29.22, 28.95, 27.19, 27.17, 22.63, 14.09。MS(CI, NH_3) m/z : 319($M + H^+$, 100%), 366($M + NH_4^+$, 45%)。以上数据与5-(8 Z-十五碳烯)-间苯二酚的文献值相符^[6]。

化合物I属烃基酚类物质,为进一步确证其化学结构,制备了乙酰基衍生物(V)。该化合物的核磁

共振氢谱在 δ 2.29出现2个等价乙酰基单峰($2 \times CH_3$),其核磁共振碳谱在 δ 20.93也出现了2个等价的乙酰基单峰($2 \times CH_3$),证明化合物I分子中存在着2个等价的羟基。

化合物II:白色针晶,分子式 $C_{20}H_{32}O_3$,相对分子质量320,与三氯化铁反应呈紫色。 1H -NMR(400 MHz, $CDCl_3$): 11.09(br, 1H, $COOH$), 7.40(t, 1H, $J = 7.86$ Hz), 6.90(d, 1H, $J = 8.29$ Hz), 6.81(d, 1H, $J = 7.52$ Hz), 3.01(t, 2H, $J = 7.88$ Hz), 1.63(m, 2H), 1.36(m, 20H), 0.91(t, 3H, $J = 6.23$ Hz)。 ^{13}C -NMR(100 MHz, $CDCl_3$): 175.99, 163.55, 147.80, 135.38, 122.76, 115.83, 110.47, 36.46, 32.01, 31.92, 29.81, 29.69, 29.65, 29.63, 29.49, 29.36, 22.69, 14.12。MS(CI, NH_3) m/z : 338($M + NH_4^+$, 100%)。以上波谱数据与6-(十三碳烷基)-水杨酸的文献相符^[7]。

化合物III:白色固体,分子式 $C_{22}H_{34}O_3$,相对分子质量346,与三氯化铁反应呈紫色。 1H -NMR(400 MHz, $CDCl_3$): 11.02(br, 1H, $COOH$), 7.40(t, 1H, $J = 7.98$ Hz), 6.91(d, 1H, $J = 8.12$ Hz), 6.82(d, 1H, $J = 7.25$ Hz), 5.38(m, 2H, $CH = CH$), 3.01(t, 2H, $J = 7.88$ Hz), 2.05(m, 4H), 1.64(m, 2H), 1.32(m, 16H), 0.93(t, 3H, $J = 6.93$ Hz)。 ^{13}C -NMR(100 MHz, $CDCl_3$): 175.94, 163.57, 147.77, 135.39, 129.94, 129.89, 122.75, 115.83, 110.42, 36.46, 31.99, 31.94, 29.80, 29.74, 29.58, 29.53, 29.47, 29.30, 27.17, 26.89, 22.32, 13.99。MS(CI, NH_3) m/z : 364($M + NH_4^+$, 100%)。以上波谱数据与6-(8 Z-十五碳烯)-水杨酸的文献相符^[7]。

化合物IV:白色固体,分子式 $C_{24}H_{36}O_3$,相对分子质量374,与三氯化铁反应呈紫色。 1H -NMR(400 MHz, $CDCl_3$): 10.06(br, 2H, $COOH, OH$), 7.40(t, 1H, $J = 7.94$ Hz), 6.91(d, 1H, $J = 8.28$ Hz), 6.82(d, 1H, $J = 7.51$ Hz), 5.39(m, 2H, $CH = CH$), 3.02(t, 2H, $J = 7.79$ Hz), 2.06(m, 4H), 1.65(m, 2H), 1.31(m, 20H), 0.93(t, 3H, $J = 6.79$ Hz)。 ^{13}C -NMR(100 MHz, $CDCl_3$): 176.29, 163.49, 147.82, 135.37, 129.88, 129.79, 122.76, 122.76, 115.82, 110.52, 36.43, 31.97, 31.94, 29.80, 29.75, 29.66, 29.65, 29.62, 29.54, 29.48, 29.30, 27.18, 26.88, 22.32, 13.98。MS(CI, NH_3) m/z : 392($M + NH_4^+$, 100%)。以上波谱数据与6-(10 Z-十七碳烯)-水杨酸的文献相符^[8]。

化合物V:取30 mg 化合物I,溶解于1 mL 吡

淀,加入 0.5 mL 乙酸酐,室温搅拌 24 h。蒸干溶剂,硅胶柱纯化,环己烷-醋酸乙酯(6:1)洗脱,得 35 mg(得率 92%)无色油状物 V,经波谱分析,确定为化合物 I 的乙酰基衍生物。分子式 $C_{25}H_{36}O_4$, 相对分子质量 402。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 6.84 (d, 2H, $J = 2.12$ Hz), 6.79 (t, 2H, $J = 2.08$ Hz), 5.39 (m, 2H), 2.64 (t, 2H, $J = 7.59$ Hz), 2.29 (s, 6H), 2.06 (m, 4H), 1.65 (m, 2H), 1.35 (m, 16H), 0.93 (t, 3H, $J = 7.09$ Hz)。 ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): 168.88, 150.73, 145.21, 129.80, 129.65, 118.74, 112.49, 35.53, 31.66, 30.74, 29.60, 29.20, 29.07, 29.03, 28.85, 27.08, 27.04, 22.53, 20.93, 13.98。MS (CI, NH_3) m/z : 420 ($M + NH_4^+$, 100%)。

References

- [1] Baron-Ruppert G, Luepke N P. Evidence for toxic effects of alkylphenols from *Ginkgo biloba* in the hen's egg test [J]. *Phytomedicine*, 2001, 8(2): 133-138.
- [2] Koch E, Jaggy H, Chatterjee S S. Evidence for immunotoxic effects of crude *Ginkgo biloba* L. leaf extracts using the popliteal lymph node assay in the mouse [J]. *Int J Immunopharmacol*, 2000, 22(3): 229-236.
- [3] Jaggy H, Koch E. Chemistry and biology of alkylphenols from *Ginkgo biloba* L. [J]. *Pharmazie*, 1997, 52(10): 735-738.
- [4] Yu B Y, Liu X N, Zhu S D, et al. The study for the development and utilization of ginkgo exocarp [J]. *Jiangsu Agr Res* (江苏农业研究), 1999, 20(4): 1-6.
- [5] Ghosal S, Sundaram R, Muruganandam A V, et al. The chemistry and action of 6-alkylsalicylates of Indian *Ginkgo biloba* [J]. *Indian J Chem Sec B*, 1997, 36(3): 257-263.
- [6] Itokawa H, Totsuka N, Nakahara K, et al. Antitumor principles from *Ginkgo biloba* L. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(7): 3016-3020.
- [7] Lytollis W, Scannell R T, An H, et al. 5-Alkylresorcinols from *Hakea trifurcata* that cleave DNA [J]. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 12683-12690.
- [8] Van Beek T A, Wintemans M S. Preparative isolation and dual column high-performance liquid chromatography of ginkgolic acids from *Ginkgo biloba* [J]. *J Chromatogr A*, 2001, 930: 109-117.

枳实挥发油的化学成分分析及其抗菌活性的研究

廖凤霞^{1,2}, 孙冠芸³, 杨致邦⁴, 夏之宁^{1*}

(1. 重庆大学 化学化工学院, 重庆 400044; 2. 太极集团有限公司, 重庆 400010;
3. 重庆中药研究院, 重庆 400065; 4. 重庆医科大学, 重庆 400016)

枳实为芸香科乔木酸橙 *Citrus aurantium* L., 或枸橘(枳)与香橼未成熟果实, 主产于四川、福建、江苏、湖南、浙江、江西等地。其味苦、辛、酸、微寒; 归脾、胃、大肠经。枳实具有破气消积和化痰散痞的功效^[1]。枳实的挥发油有镇静、镇痛、镇咳、祛痰、抗菌及中枢抑制作用^[2]。近年来, 由金黄色葡萄球菌引起的医院内感染越来越多, 临床分离出的这种菌株显示对多种抗生素耐药。金黄色葡萄球菌正成为全球范围内多重耐药的病原菌, 危害极大。枳实挥发油具有抗菌作用, 为从中发现对耐药金葡萄球菌有抑制作用的新的活性成分, 本实验采用水蒸汽蒸馏提取枳实挥发油, 利用 GC-MS 对获得的挥发油的化学成分进行了分析鉴定, 同时研究了枳实挥发油对耐药金葡萄球菌和大肠杆菌的抑制作用。

1 枳实挥发油的提取

枳实购于重庆中药材市场, 经太极集团涪陵制

药厂副主任中药师杨修齐鉴定为枳实。按《中华人民共和国药典》2000 年版(附录 XD)中方法提取挥发油, 得淡黄色油状物。枳实出油率为 0.64%。

2 仪器分析条件

仪器为 GC-17A & GCM S-QP5050A (日本岛津公司)。气相色谱条件: 色谱柱为 DD-17A 50% 的苯-聚硅氧烷 (30 m × 0.5 mm, 0.25 μm) 弹性石英毛细管柱, 柱温 50 (保持 1 min), 以 5 /min 升温至 80, 再以 2 /min 升温至 200, 然后保持至分析完成; 汽化室温度 250; 载气为高纯度氦气; 柱前压 52.43 kPa; 载气流量 1.5 mL/min; 进样量 1 μL; 分流比 50:1。质谱条件: 离子源为电喷雾离子源; 离子源温度为 230; 电子能量 70 eV; 质量范围: 20~400 m/z 。经谱库检索与保留时间相结合鉴定各组峰, 并对色谱峰用面积归一法计算, 求取各组份的百分含量。

* 收稿日期: 2003-06-06

基金项目: 国家自然科学基金(20175038); 教育部高校青年教师奖资助(人教司[2002]123)

* 通讯作者 Tel: (023)65106615 Fax: (023)65106615 E-mail: zhnxia@yahoo.com.cn