

8.40%。实验结果揭示药材产地不同、生态环境变迁对植物体内的积累代谢及化合物形成与转化都会有不同程度的影响。笔者认为具有悠久历史的岷县当归做为道地药材是有物质基础的。

2.3 日本当归与国产当归为同属不同种植物,但临床上当作一药用,和当归不仅挥发油得率与国产当归相差悬殊,油中的主成分藁本内酯明显低于国产当归约1/3。特别提出的是和当归含有较多国产当归所不含的蛇床内酯和新蛇床内酯,可能与日本的土壤和气候有关,也表明用挥发油组份分析的指标可以为当归与日本当归的鉴别提供重要参数。

国产当归与日本当归是两种不同的药材,实验结果表明两者在成分、含量上有较大的差异。中国学者曾对当归与和当归进行药理学研究,两者的水煎剂对大鼠离体子宫平滑肌的作用上存在明显的差异,当归的水煎剂主要表现为抑制作用,和当归则以兴奋作用为主^[7]。也充分证明国产当归与日本当归有区别,不能混用,与本研究结果相吻合。对日本当归及其制剂销售至中国市场,导致中药贸易逆差暂

且不论,就中医临床用药的疗效与安全能否保证本身就值得商榷。

致谢:GC-MS测定及质谱图鉴定工作得到本所仪器分析室潘炯光、徐植灵研究员的帮助。

References

- [1] Hu S L, Cai Z D, Yang L J, et al. *Elected Papers on the Chinese Geo-Herbalism* (中国道地药材论丛) [M]. Beijing: Publishing House of Ancient Medical books, 1997.
- [2] *Ch P* (中国药典) [S]. Vol 1. 1995 ed.
- [3] *The Japanese Pharmacopoeia* (日本药局方) [S]. 11th ed. Tokyo: Hirogawa Bookshop, 1986.
- [4] Wang H Y, Chen R X, Xu H Z, et al. Studies on chemical constituents of *Radix Angelica Sinensis* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1998, 23(3): 167.
- [5] Li J, Ge F H, Wu H Q, et al. Study of supercritical-CO₂ fluid extraction in extracting essential oil of *Angelica sinensis* [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 1996, 19(4): 187.
- [6] Department of Surgery Affiliated Hospital Hubei Medical College. Clinical investigation of Danggui Injection in the treatment of thromboangiitis obliterans [J]. *New J Med Science* (新医学杂志), 1977 (11): 25.
- [7] Li B, Zhao Y L, Yan H N. Influence of *Angelica sinensis* and *A. acutiloba* on isolated smooth muscle of rat uteri [J]. *Pharmacol Clin Chin Mater Med* (中药药理与临床), 1995, 23(3): 167.

桑黄化学成分研究

莫顺燕, 杨永春, 石建功*

(中国医学科学院 中国协和医科大学药物研究所, 北京 100050)

火木层孔菌 *Phellinus igniarius* (DC. ex Fr.) Quel 又名桑黄, 属于木层孔菌属(针层孔属)真菌。该真菌寄生于杨、桦、栎树等树干上, 在我国东北、华北、西北及西南等地区均有分布。作为药用真菌的一种, 桑黄在我国传统医药中主要用于治疗血淋、脐腹涩痛、脱肛泻血不止、妇人劳损及瘰癧溃烂等症^[1]。有关桑黄成分的前期研究表明该真菌中含有黑色素(melanin)^[2]、甾体和萜类成分, 包括麦角甾醇、芳樟醇和三萜酸, 以及脂肪酸类、落叶松萜酸和芳香酸等。本实验对桑黄95%乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部分进行了较系统的化学成分研究, 从中分离得到8个化合物, 并通过1D、2D、NMR、IR和MS方法鉴定了结构, 分别为6-(3, 4-二羟苯基)-3, 5-己二烯-2-酮(I)、4-(3, 4-二羟苯基)-3-丁烯-2-酮(II)、原儿茶醛(III)、丁香酸(IV)、原

儿茶酸(V)、咖啡酸(VI)、异麦角甾酮(VII)和阿魏酸二十八醇酯(VIII)。除化合物VII外, 其余化合物均为首次从针层孔属真菌中发现。

1 仪器与材料

Boetius 显微熔点测定仪(温度未校正); Nicolet impact 400 型傅里叶变换红外光谱仪; Varian mercury 300 MHz、Inova 500 MHz 核磁共振仪, VGZ-AB-2F 质谱仪; Waters 600 高效液相色谱仪(Alltech 公司 Econosphere C₁₈ 制备柱, 250 mm × 22 mm, 10 μm, Waters 2487 型检测器); Sephadex LH-20 凝胶(Pharmacia 公司生产); 柱色谱硅胶(160~200 目)和薄层层色谱硅胶 GF₂₅₄ (60 型)(青岛海洋化工厂生产)。

桑黄 *P. igniarius* 采自辽宁丹东, 由中国医学

收稿日期: 2004-02-26

基金项目: 国家“863”计划资助项目(2001AA234021)

作者简介: 莫顺燕(1975—), 女, 硕士, 中国协和医科大学 2000 级硕士生, 主要研究方向为天然产物化学。

* 通讯作者 Tel: (010)83154789 Fax: (010)63017757 E-mail: shijg@imm.ac.cn

科学院中国协和医科大学药物研究所王淑芳教授鉴定,标本现存于中国医学科学院中国协和医科大学药物研究所植物标本室,标本号为 No. 200136。

2 提取和分离

干燥的桑黄 5 kg,粉碎,95%乙醇回流提取 3 次,每次 3 h;提取液合并、浓缩后得到浸膏。将浸膏用 800 mL 蒸馏水悬浮,再依次用醋酸乙酯和正丁醇萃取,减压回收溶剂后分别得到醋酸乙酯萃取物 95 g、正丁醇萃取物 61 g 及水相浸膏 36 g。醋酸乙酯萃取物(95 g)进行硅胶柱色谱分离,以氯仿-丙酮(20:1→1:1)→氯仿-甲醇(5:1→1:1)→95%乙醇为洗脱剂进行梯度洗脱,以薄层色谱进行检测,合并相似洗脱部分并减压回收溶剂,最终得到 28 个洗脱部分(a1~a28)。经过硅胶柱色谱、Al₂O₃ 柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱、反相柱色谱、重结晶以及 HPLC 纯化等分离手段,分别从 a1~a4 中得到化合物Ⅶ(23 mg)和化合物Ⅷ(54 mg);从 a5 中得到化合物Ⅰ(112 mg)和Ⅳ(30 mg);从 a6 中得到Ⅱ(312 mg)和Ⅲ(301 mg);从 a9 中得到Ⅴ(40 mg)和Ⅵ(65 mg)。

3 结构鉴定

化合物Ⅰ:橘红色柱晶,mp 136~138 °C, EI-MS: m/z 220[M]⁺(55), 202[M-H₂O]⁺(63), 187(40), 177(62), 163(100), 131(37), 89(34)。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 377, 3 126, 1 639, 1 604, 1 579, 1 533, 1 442。¹H-NMR (CD₃COCD₃, 300 MHz) δ : 2.04 (3H, s, 1-CH₃), 5.77 (1H, s, H-3), 15.74 (1H, br s, OH-4), 6.47 (1H, d, J =15.9 Hz, H-5), 7.47 (1H, d, J =15.9 Hz, H-6), 7.14 (1H, d, J =2.0 Hz, H-8), 6.86 (1H, d, J =8.0 Hz, H-11), 7.03 (1H, dd, J =8.0, 2.0 Hz, H-12), 8.41 (1H, br s, OH), 8.10 (1H, br s, OH); ¹³C-NMR (CD₃COCD₃, 75 MHz) δ : 26.5 (C-1), 198.4 (C-2), 101.3 (C-3), 179.8 (C-4), 120.9 (C-5), 141.7 (C-6), 128.6 (C-7), 115.3 (C-8), 146.7 (C-9), 148.9 (C-10), 116.6 (C-11), 122.7 (C-12)。以上波谱数据与文献^[3]报道 hispolon[6-(3,4-二羟基苯基)-4-羟基-3,5-己二烯-2-酮]的相关数据一致,故确定化合物Ⅰ的结构为 6-(3,4-二羟基苯基)-4-羟基-3,5-己二烯-2-酮。

化合物Ⅱ:橘黄色柱晶,mp 177~179 °C, EI-MS: m/z 178[M]⁺(80), 163[M-CH₃]⁺(100), 135(35), 117(24), 89(32)。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 465, 1 618, 1 601, 1 522, 1 444, 1 281, 1 190, 968, 806。¹H-NMR (CD₃COCD₃, 300 MHz) δ : 2.32 (3H, s, H-

1), 6.53 (1H, d, J =16.2 Hz, H-3), 7.50 (1H, d, J =16.2 Hz, H-4), 7.07 (1H, d, J =2.0 Hz, H-6), 6.78 (1H, d, J =8.1 Hz, H-9), 6.98 (1H, dd, J =8.1, 2.1 Hz, H-10); ¹³C-NMR (CD₃COCD₃, 75 MHz) δ : 27.5 (C-1), 202.1 (C-2), 124.1 (C-3), 147.3 (C-4), 128.2 (C-5), 116.0 (C-6), 147.3 (C-7), 150.4 (C-8), 117.1 (C-9), 125.1 (C-10)。化合物Ⅱ的实测波谱数据与文献^[4]报道的数据一致,故确定化合物Ⅱ的结构为 4-(3,4-二羟基苯基)-3-丁烯-2-酮。

化合物Ⅲ:白色针晶,mp 150~152 °C, EI-MS、IR、¹H-NMR 光谱数据与文献^[5]报道的原儿茶醛数据一致,故确定化合物Ⅲ的结构为原儿茶醛。

化合物Ⅳ:无色针晶,mp 188~189 °C, EI-MS、IR、¹H-NMR 光谱数据与文献^[6]报道的丁香酸的波谱数据一致,故确定化合物Ⅳ为丁香酸。

化合物Ⅴ:白色针晶,mp 195~197 °C, EI-MS、IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 光谱数据经与文献^[5,7]报道的 3,4-二羟基苯甲酸(原儿茶酸)比较,二者波谱数据一致,故确定化合物Ⅴ为原儿茶酸(3,4-二羟基苯甲酸)。

化合物Ⅵ:白色针晶,mp 218~220 °C,经与文献^[5,8]报道比较, EI-MS、IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 的光谱数据一致,故确定化合物Ⅵ为咖啡酸。

化合物Ⅶ:白色针晶,mp 69~70 °C, EI-MS、IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 波谱数据与文献^[9,10]报道的异麦角甾酮波谱数据一致,故确定该化合物为异麦角甾酮。

化合物Ⅷ:白色无定形粉末,mp 80 °C, EI-MS、IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 波谱数据与文献^[11]报道阿魏酸二十八醇酯的数据一致。因此,确定化合物Ⅷ为阿魏酸二十八醇酯。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1977.
- [2] Shcherba V V, Senchun V V, Kurhenko V P. Melanin pigments in some basidiomycetes [J]. *Vestsi Nats Akad Navuk Belarusi Ser Biyal Navuk*, 1999 (2): 49-53.
- [3] Nasser A A A, Jansen R, Pilgrim H, et al. Hispolon, A yellow pigment from *Innoatus hispidus* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(3): 927-929.
- [4] Ohmura K, Miyase T, Ueno A. Sesquiterpene glucosides and a phenylbutanoid glycoside from *Hypochoeris radicata* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(7): 1919-1924.
- [5] Wu Z J, Ouyang M A, Yang C R. Polyphenolic constituents of *Salvia sonchifolia* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 1999, 21(3): 393-398.
- [6] Wang X F, Wei R F, Chen J Y, et al. Anticancer constituents of *Maytenus confertiflorus* [J]. *Acta Pharm Sin* (药

- 学报), 1981, 16(1): 59-60.
- [7] Rabe C, Steenkamp J A, Joubert E, *et al.* Phenolic metabolites from Rooibos tea (*Aspalathus linearis*) [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(6): 2089-2091.
- [8] Bolzani D A S, Trevisan L M V, Young C M. Caffeic acid esters and triterpenes of *Alibertia macrophylla* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(6): 2089-2091.
- [9] Kobayashi M, Krishina M M, Ishida K, *et al.* Marine sterols XXII. Occurrence of 3-oxo-4, 6, 8(14)-triunsaturated steroids in the sponge *Dysidea herbacea* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40(1): 72-74.
- [10] He J, Feng X Z. Chemical constituents of *Phellinus yamanoi* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2000, 12(6): 33-35.
- [11] Wei H, Wen D X, Liu X S, *et al.* Chemical constituents of petroleum benzene and ethyl acetate extract of *Dracaena cochinchinensis* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1998, 23(10): 616-618.

韩国药用植物黄耆木果实挥发油成分的 GC-MS 研究

魏圣淑¹, 刘向前^{2*}, 吴世旭¹, 陆昌洙¹, 李建昊¹, 朴相勇¹

(1. 韩国庆熙大学 药理学系, 韩国; 2. 中南大学化学化工学院 制药工程系, 湖南 长沙 410083)

黄耆木 *Lindera obtusiloba* Blume (别名檀香梅), 为樟科钓樟属的落叶灌木或小乔木, 东北亚各国均有分布, 生于山谷溪边、杂木林中或林缘的暖地山区。性味辛、温, 有活血舒筋、散瘀消肿之功效。韩国用小枝入药, 具有解热、祛痰、清肝作用, 民间还用其种子油作灯油、头发油用, 嫩叶可入茶食用, 称为“雀古茶”^[1,2]。该植物在中国的辽宁、山西、陕西、甘肃、山东、江苏、安徽、江西、湖北、四川等省亦广泛分布, 名为三钻风、甘姜、香丽水等, 以树皮入药, 主治跌打损伤、瘀血肿痛; 外用鲜树皮捣烂敷患处^[3]。中国产黄耆木化学成分研究表明: 树干含谷甾醇、豆甾醇及菜油甾醇; 枝叶含以乌药醇为主的芳香油, 约 0.4%~0.6%; 种子含癸酸、月桂酸、亚油酸、天台乌药酸(linderic acid)及白达木酸(tsudzuic acid)等脂肪油^[4]。长期以来由于药用植物资源市场流通比较混杂, 再加上因国家、地区和用药习惯上的不同, 特别是东北亚各国常存在同名异物、异名同物的现象, 造成资源使用上的误用等问题。为此世界卫生组织(WHO)于 2002 年 5 月成立了专门机构 Fourm Harmonization Herbs(简称 WFHH)负责协调亚太地区药用资源的统一标准化。作为这项研究工作的一部分, 本实验通过水蒸气蒸馏-乙醚萃取法首次对韩国产黄耆木果实提取挥发油, 采用毛细管 GC-MS 法分离并分析鉴定了其成分, 并采用气相色谱面积归一化法测定了 33 个成分的体积分, 并按照《大韩药典》方法对其挥发油成分进行了定量, 旨在为 WFHH 的工作提供研究材料, 为黄耆木原植物的综

合开发应用提供一定的科学依据。

1 材料与仪器

1.1 黄耆木的果实: 2002 年 9 月采集于韩国江原道外雪岳山一带, 由韩国庆熙大学药科大学药理学研究室陆昌洙教授鉴定为黄耆木 *L. obtusiloba* Blume 的果实, 标本陈列于该校汉药博物馆。所有试剂均为分析纯。

1.2 仪器条件: 水蒸气蒸馏装置符合《大韩药典》: GC 5890/MSD HP5979, DB-5MS 柱(30 m×0.254 mm, 0.25 μm)(美国 HP 公司)。条件: 柱温 80 ℃(维持 3 min)→220 ℃(维持 5 min), 10 ℃/min。进样口温度 250 ℃, 载气为氦气(1.0 mL/min), 扫描范围 40~40 amu。

2 方法与结果

2.1 挥发油提取: 取黄耆木果实(阴干)100 g, 粉碎, 水蒸气蒸馏 5 h, 得蒸馏液, 乙醚萃取, 浓缩乙醚萃取液得淡黄色油状物, 进行 GC-MS 分析。

2.2 GC 样品处理方法: 样品用 500 μL 醋酸乙酯加热溶解, 作为供试品原液。取供试品原液 20.0 μL, 用 2.0 mL 醋酸乙酯稀释后, 作为分析用溶液。

2.3 实验结果: 从黄耆木果实中分得 33 个挥发油成分, 通过 GC-MS 分析和标准图谱对照、质谱裂解规律确定了结构。采用峰面积归一化法计算出体积分数见表 1。

2.4 挥发油的定量: 取黄耆木果实(阴干)100 g, 粉碎, 按《大韩药典》方法^[5]进行, 体积分数为 0.15%。

3 讨论

收稿日期: 2004-03-25

* 通讯作者 Tel: (0731)8879616 E-mail: lxq0001@hotmail.com