

表 1 马樱丹花挥发性成分
Table 1 Volatile oil of *L. camara*

峰号	化 合 物	体积分 数/%	峰号	化 合 物	体积分 数/%
1	桉油醇	0.63	14	1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-1,4-二甲基-7-(1-甲基乙烯基)萘	0.29
2	反-β松油基丁烯酸	0.45	15	雪松(萜)烯	0.52
3	3,7-二甲基-1,3,7-辛三烯	1.44	16	子丁香烯	14.42
4	1-甲基-4-(甲基乙基)1,4环己二烯	0.36	17	3,7,11-三甲基-2,6,10-十二碳三烯-1-醇	1.21
5	6-乙基四氢-2,2,6-三甲基-2H-吡喃-3-醇	0.28	18	1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢-7-甲基-4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)萘	1.10
6	4-(2-羟基-2,6,6-三甲基环己烯基)丁烯酮	0.80	19	大牻牛儿菊烯-D	14.59
7	4-乙烯基-4-甲基-3-(1-甲基乙烯基)-1-(1-甲基乙基)环己烯	12.94	20	1-乙烯基-1-甲基-2,4-顺-(1-甲基乙烯基)环己烯	0.72
8	α-葑烯	0.42	21	α-新子丁香烯	0.38
9	古巴烯	9.06	22	异香树烯	3.87
10	1a,2,3,5,6,7,7a,7b-八氢-7-甲基-1H-环丙烷基[a]萘	3.84	23	4,11,11-三甲基-8-亚甲基-二环[7.2.0]十一碳-4-烯	0.34
11	1a,2,3,4,4a,5,6,7b-八氢-1,1,4,7-四甲基-1H-环丙烷基[a]萘	0.36	24	1,2,3,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)萘	3.49
12	衣兰油烯	14.50	25	γ-槐香烯	0.44
13	十氢-4,8,8-三甲基-9-亚甲基-1,4-桥亚甲基萘	11.27	26	3-(4,8-二甲基-3,7-壬二烯基)呋喃	2.29

种抗代谢物,以阻止胆甾醇的生物合成。

References:

[1] Pan W D, Mai L T, Li Y J, et al. Studies on chemical constituents of the leaves of *Lantana camara* L. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1993, 28(1): 35-39.

[2] Liu S Q, Jia Z H. Studies on the bioactivity and chemical compounds of the extra volatile oils of *Lantana camara* L. [J]. *Guihaia* (广西植物), 2002, 22(2): 185-188.
[3] Li Z R, Qiu M H, Li H. The chemical constituents of the essential oil in *Elsholtzia bodinieri* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33(12): 1069.

通光藤中脂溶性成分的 GC-MS 分析

邢旺兴^{1,3*}, 张玉荣², 陈 斌³, 宓鹤鸣³, 吴玉田^{3*}

(1. 中国人民解放军第 117 医院 药剂科, 浙江 杭州 310013; 2 上海市公安局刑事科学技术研究所, 上海 200082; 3 第二军医大学药学院, 上海 200433)

通光藤 *Marsdenia tenacissima* (Roxb.) Wight et Arn. 是萝藦科牛奶菜属植物, 主产于云南; 性味苦、微寒, 具有消炎、清热解毒、止咳平喘、散结止痛等功效。传统用于痰咳嗽喘, 主治气管炎、支气管哮喘^[1]。曾收载于《云南省药品标准》和《中华人民共和国药典》; 具有免疫调节、保肝利尿、败毒抗癌等作用; 对胃癌、肝癌等多种肿瘤具有确切的抗肿瘤疗效, 是一种很有前途的抗肿瘤中药^[2,3]。通光藤含有多种甾体酯苷、生物碱、有机酸、多糖、树脂及色素等化学成分^[4,5], 但反映通光藤临床功效与药理作用的有效成分尚有待进一步明确。为寻找通光藤的抗肿瘤活性成分, 笔者以现有制剂消癌平注射液为对照, 采用 MTT 法和稻瘟霉法双重体外抗癌药物筛选模型^[6,7], 进行了活性初步筛选, 发现乙醚部位的细胞毒活性要明显强于石油醚部位^[8]。因此, 为了解不同

化学部位之间的药理活性差异的物质基础, 进行了石油醚部位和乙醚部位的 GC-MS 分析, 结果如下。

1 材料

于 2000 年 6 月自云南昆明市医药药材公司购得通光藤药材, 经宓鹤鸣教授鉴定为萝藦科植物通光散 *M. tenacissima* (Roxb.) Wight et Arn. 的藤、茎。经热提法获得乙醇总浸膏, 以水混悬, 依次用石油醚、乙醚萃取获得通光藤的石油醚部位和乙醚部位, 待测。

2 方法

2.1 仪器: 美国 Finnigan Voyager 气相色谱-质谱联用仪。

2.2 GC-MS 分析条件: HP-5 石英毛细管色谱柱 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm); 柱温: 70 °C (保持 2 min), 300 °C (保持 10 min), 升温速度 15 °C/min;

* 收稿日期: 2004-04-28

基金项目: 全军医学科重点课题基金(01Z064): 中药质量控制现代化研究

* 通讯作者 Tel: (0571) 87348914 Fax: (0571) 87348822 E-mail: xxy9903@hotmail.com

汽化温度 250 ℃; 进样量 1.0 μL; 载气流量: He(1.0 μL/min), 分流比 15:1, 质谱检测器: EI 电离源, 电离电压 70 eV, 源温 200 ℃; NIST 质谱标准库。

3 结果

表 1 通光藤脂溶性成分的 GC-MS 分析

Table 1 GC-MS analysis of fat-soluble constituents of *M. tenacissima*

序号	乙醚部位		石油醚部位	
	化合物	体积分数/%	化合物	体积分数/%
1	环己基二甲氧基甲基硅烷	7.64	环己基二甲氧基甲基硅烷	0.41
2	香草醛	1.96	香草醛	0.43
3	棕榈酸	22.01	棕榈酸	1.2
4	邻苯二甲酸	14.44	邻苯二甲酸	24.54
5	顺-9, 顺-12-十八碳二烯酸	7.51	顺-9, 顺-12-十八碳二烯酸	4.59
6	反-9-十八碳烯酸	8.31	反-9-十八碳烯酸	17.11
7	硬脂酸	6.17	硬脂酸	5.87
8	顺-3-苯基环氧乙烷十一碳烯酸甲基酯	1.88	5, 8, 11-十七碳三烯酸甲基酯	0.35
9	角鲨烯	1.46	棕榈酸甲基酯	2.63
10	胆甾-5-烯-16, 22-二酮, 3 α , 26-二羟基-, 3-乙酸酯, (20 <i>S</i> , 25 <i>R</i>)-	0.17	十六碳三烯酸甲基酯	0.71
11	油菜甾醇	0.16	花生酸	1.03
12	豆甾醇	0.11	正二十二酸	0.71
13	贝壳杉-18-醇, 乙酸酯, 4 α -	0.1	胆-4, 6-二烯-3-醇	0.36
14	β -谷固醇	1.49	β -谷固醇	2.10
15	9, 19-环羊毛甾-24-烯-3-醇, 乙酸酯	0.36	9, 19-环羊毛甾-24-烯-3-醇, 乙酸酯	0.83
16	新丁香三环烯	0.26	豆甾-3, 5-二烯	2.2
17	13, 27-环乌索-11-烯-3-醇, 乙酸酯	0.31	胆甾-6, 22-24-三烯, 4, 4-二甲基-	0.48
18	9, 19-环羊毛甾-25-烯-3-醇, 24-甲基-(3 α , 24 <i>S</i>)-	0.29	—	—
19	乌索-12-烯-3 α -醇, 乙酸酯	0.38	乌索-12-烯-3 α -醇, 乙酸酯	0.63
20	13, 27-环乌索-11-烯-3-醇, 乙酸酯	1.13	—	—
21	α -amyrenyl	4.27	α -amyrenyl	5.07
22	吉曼尼醇	10.93	吉曼尼醇	9.77
23	羽扇豆醇乙酸酯	13.57	羽扇豆醇乙酸酯	11.13

3.2 由 GC-MS 总离子流色谱图可见, 乙醚与石油醚的 GC-MS 总离子流在 28 min 内全部流出, 两者在 13 min 后的指纹十分相似, 反映在化合物上, 从化合物 3~23 这 21 个化合物中就有 10 个为相同成分, 分别为① palmitic acid、② phthalic acid、③ trans-octadecenoic acid、④ stearic acid、⑤ *c*-sitosterol、⑥ 9, 19-cyclolanost-24-en-3-ol, acetate、⑦ urs-12-en-3 α -ol, acetate、⑧ α -amyrenyl、⑨ germanicol 和 ⑩ lup-20(29)-en-3 α -ol, acetate, 主要可归为甾体类成分和有机酸类成分, 其中甾体类成分具有细胞毒性; 但也有不同, 如乙醚部位在 18.64 和 18.70 min 有 2 个峰, 其中经与标准图谱对照, 证明 18.70 min 处的峰为角鲨烯, 是 1 种具有抗氧化、免疫调节和抗肿瘤作用的化合物^[9]; 而石油醚部位在相应时间没有峰, 另外 2 个部位的主要差异表现在 5~13 min 之间, 这可部分说明乙醚部位与石油醚部位之间的药理活性差异, 为进一步研究提供了依据和思路。

3.3 石油醚部位和乙醚部位前 10 峰的相对体积分

3.1 GC-MS 分析的总离子流图通过计算机自动检索与标准图谱对照, 鉴定了石油醚部位中的 21 个化合物和乙醚部位中的 23 个化合物, 其中相同成分 12 个, 见表 1。

数分别为 85.01% 和 96.81%, 包含了大部分信息, 其中有 6 个化合物在 2 个部位中的相对体积分数均较高, 分别为: phthalic acid (4, 24.54%, 14.44%), trans-octadecenoic acid (6, 17.11%, 8.31%), stearic acid (7, 5.87%, 6.17%), α -amyrenyl (21, 5.07%, 4.27%), germanicol (22, 9.77%, 10.93%) 和 lup-20 (29)-en-3 α -ol, acetate (23, 11.13%, 13.57%)。而 silane, cyclohexyldimethoxymethyl-(1, 7.64%), vanillin (2, 1.96%), palmitic acid (3, 22.01%) 及 cis-9, cis-12-octadecadienoic acid (5, 7.51%) 这 4 个化合物乙醚部位的相对体积分数较高, oleic acid (5, 4.59%), palmitic acid, ethyl ester (9, 2.63%), stigmaterol-3, 5-dien (16, 2.2%) 及 *c*-sitosterol (14, 2.1%) 这 4 个化合物石油醚部位的相对含量较高。这为从总体上把握通光藤脂溶性成分提供了依据。

致谢: 北京四环医药科技股份有限公司对本课题的资助。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中藥大辭典) [M]. Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1977.
- [2] Sun J, Shen J H, Zhu M H, et al. Experimental study on therapeutic function of "Carcinoma Eliminating Injection" on cell of human gastric carcinoma [J]. *Acta Univ Tradit Med Shanghai* (上海中醫藥大學學報), 2000, 14(2): 41.
- [3] Sun J, Shen J H, Zhu M H, et al. Clinical study on "Cancer Elimination Injection" by intervention therapy through hepatic artery in metastatic liver cancer [J]. *Shanghai J Tradit Chin Med* (上海中醫藥雜誌), 2000, 34(1): 14.
- [4] Hongkong Science and Technology University and Biotechnology Research Institute. *Traditional Chinese Medicine Research and Development* (中藥研究與開發綜述) [D]. Beijing: Science Press, 2000.
- [5] Chen J J, Zhang Z X, Zhou J. New C₂₁ steroidal glycosides from *Marsdenia tenacissima* [J]. *Acta Bot Yunnan* (雲南植物研究), 1999, 21(3): 369.
- [6] Xu B, Xu J H. *Advancement about Anticancer Drugs and Tumor Chemical Therapy* [M]. Beijing: Science Press, 2001.
- [7] Kobayashi H, Namikoshi M, Yoshimoto T, et al. A screening method for antimetabolic and antifungal substances using conidia of *Pyricularia oryzae*, modification and application to tropical marine fungi [J]. *J Antibiot*, 1996, 49(9): 873.
- [8] Xing W X. Study on the active constituents of *Marsdenia tenacissima* [A]. *Paper for Doctor's of Second Military Medical University* (第二軍醫大學博士論文集) [D]. Shanghai: Second Military Medical University, 2000, 26-72.
- [9] Luo H S, Luo D H. *Immunopharmacology and Clinic of Chinese Materia Medica* (中藥免疫藥理與臨床) [M]. Beijing: Beijing Medical University and Peking Union Medical College United Press, 1999.

无花果叶化学成分的研究 ——无花果叶挥发油的研究

赵萍, 周海梅, 吴云骥*

(河南科技大学, 河南 洛阳 471003)

无花果 *Ficus carica* L. 又名映日果、密果, 为桑科落叶灌木或小乔木^[1]。是人类最早栽培的古老果树树种。无花果树为药食同源果品植物, 原产于亚热带, 现在我国南北各省均有栽培, 主要分布于新疆、江苏、浙江、福建、山东、上海、四川、陕西、甘肃、江西、广东、河南等省, 庭院栽种居多。近几年经过优良品种的研究推广, 已由庭院栽种推向了大面积种植, 逐渐发展成为园林化。无花果的多种营养与药用价值已被人们广泛接受。据《圣经》、《神农本草经》记载: 无花果具有健胃清肠、消肿解毒、治肠痢、便秘、痔疮、喉痛等功效; 叶子也可以治痔疮、肿毒、心痛^[1]; 现代医学研究表明: 无花果的果实与叶子的提取物具有显著的抗癌疗效^[2~5], 无花果叶还可用于防治农业病虫害, 对棉蚜虫的杀虫率可达 80%, 无花果叶的祛避作用及特殊的香气引人关注, 但其香气成分未见报道。本文用 GC-MS 计算机连用技术对无花果叶挥发油的成分进行了检测研究。

1 实验部分

1.1 仪器、材料与试剂

HP 6890/5873N 气相色谱联用仪(安捷伦科技有限公司出口)。2003 年 6 月采集的当年新鲜无花果

叶, 经洛阳市陆生植物研究所王忠东教授鉴定为 *F. carica* L.。醋酸乙酯、无水硫酸钠均为市售分析纯。

1.2 挥发油的提取: 无花果叶 5 kg, 用水蒸气蒸馏法提取。油水经醋酸乙酯萃取, 无水硫酸钠处理后, 过滤得到淡黄色挥发油。

1.3 挥发油成分分析: 在 HP 6890/5973 GC-MS 联用仪上进行。

GC-MS 工作条件: 色谱柱为 HP-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 弹性石英毛细管柱; 柱流量: 0.8 mL/min; 载气: 高纯 He 气; 进样方式: 分流进样; 分流比: 50:1; 进样口温度: 250 °C; 柱温: 初温 50 °C, 以 4 °C/min 的速率升温到 250 °C(14 min), 然后保持至完成分析。GC/MS 接口温度 290 °C, EI 源(70 eV), EM 电压 1 247 V, 质量扫描范围 29~400 amu, 溶剂延迟 3.0 min, 进样量 0.5 μL。

2 结果与讨论

用水蒸气蒸馏法提取无花果叶挥发油, 得率为 0.56%。

用 GC-MS 对无花果叶挥发油化学成分进行分析, 通过 HP, MSD 化学工作站检索 NIST98 标准质谱图库和 WILEY 质谱图库, 并结合有关文献人工

* 收稿日期: 2004-04-02

基金项目: 河南科技大学科研基金 200122

作者简介: 赵萍, 女, 河南科技大学化工与制药学院高级工程师, 从事分析化学、仪器分析和天然产物课程的教学与科研工作。