

- [3] Yu D Q, Yang J S. *Analytical Chemistry Manual* (VII) (分析化学手册第七分册) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [4] Hu Y H, Li Q. Study on the chemical constituents of *Artemisia roxburgiana* Wall [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1994, 19(3): 164-165.
- [5] Wang X L, Li L Q, Li M R. Study on the chemical constituent of *Viscum articulatum* Burm. f (Ⅲ) [J]. *West China J Pharm Sci* (华西药科学志), 1995, 10(1): 1-3.
- [6] Yu D L, Zhang Q, Zhang H Y, et al. Study on the chemical constituents of *Buddleja officinalis* Maxim. [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1997, 9(4): 14-18.
- [7] Wahlberg I, Karlsson K, Enzell C, et al. Non-volatile constituents of *Deer tongue* leaf [J]. *Acta Chem Scand*, 1972, 26: 1383.
- [8] Cong P Z, Li S Y. *Organic Mass Spectrometry of Natural Products* (天然有机质谱学) [M]. Beijing: China Medico-Pharmaceutical Science and Technology Publishing House, 2004.
- [9] Wang J H, Huang W Z, Zhang Z H, et al. Antibechic and expectorant constituents of *Huashupi* (*Betulae cortex*) [J]. *Chin Pharm J* (中国药科学志), 1994, 29(5): 268-270.
- [10] Marina D G, Antonio F, Pietro M, et al. Cycloartane triterpenes from *Juncus effuses* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 35(4): 1017-1022.
- [11] Pascual Teresa J De, Vrones J G, Maros I S, et al. Triterpenes from *Euphorbia broteri* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(6): 1767-1776.

柴胡果实挥发油成分的 GC-MS 分析

刘玉法^{1,2}, 阎玉凝¹, 刘云华², 武莹¹, 魏太明¹

(1. 北京中医药大学中药学院, 北京 100102; 2. 山东师范大学化学化工与材料学院, 山东 济南 250014)

柴胡为常用中药, 始载于《神农本草经》, 列为上品。柴胡具有和解表里、疏肝、升阳的功效, 主要用于感冒发烧、胸胁胀痛、月经不调等症, 其主要化学成分是柴胡皂苷和挥发油等^[1,2]。Fujioka 等^[3]从圆叶柴胡 *Bupleurum rotundifolium* L. 果实中分离出具有抗增殖活性的新的 10 个乌苏烷型三萜皂苷, 还有 16 个新的和 3 个已知的齐墩果烷型三萜皂苷。未见柴胡果实挥发油化学成分的报道, 本研究采用水蒸气蒸馏法提取了柴胡果实的挥发油, 并用 GC-MS 联用技术分析、鉴定出 51 种化合物, 其中(-)-石竹烯氧化物等为首次从该属植物中发现。

1 材料及样品制备

柴胡果实购于河北省安国药材公司, 经北京中医药大学中药学院阎玉凝教授鉴定为柴胡 *B. chinense* DC. 果实。柴胡果实经粉碎, 过 40 目筛, 挥发油提取采用《中华人民共和国药典》附录 XD 方法, 得浅黄棕色油状液体。挥发油经无水硫酸钠干燥, 收率为 0.3%。挥发油乙醚稀释后进样。

2 仪器及实验条件

岛津 GC-9A 气相色谱仪, Finning 4510 色谱质谱联用仪。

气相色谱柱为弱极性石英毛细管柱(长 30 mm, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μ m), 载气为 N_2 , 体积流量 1 mL/min, 分流比 20:1, FID 检测器, 进样

口温度 300 $^{\circ}$ C, 升温速率 60 $^{\circ}$ C/min, 1 min; 10 $^{\circ}$ C/min 至 110 $^{\circ}$ C, 5 $^{\circ}$ C/min 至 170 $^{\circ}$ C, 10 $^{\circ}$ C/min 至 300 $^{\circ}$ C。进样量 0.6 μ L。

质谱联用载气 He, 电离方式为 EI, 电子能量 70 eV, 离子源温度 200 $^{\circ}$ C, 扫描速度 1 s, 扫描范围 33~550 m/z 。

3 结果与讨论

3.1 首次提取了柴胡果实挥发油, 其收率仅为 0.3%。柴胡果实每个分果横切面油管数为 16, 每槽含油管 3, 合生面油管数 4, 由此可以推断, 柴胡果实含油较多, 其化学成分以油脂或树脂为主。

3.2 采用 GC-MS 联用技术, 首次分析、鉴定了柴胡果实挥发油化学成分, 从分出的 76 个峰中鉴定了 51 种化合物, 占峰面积的 88.7%, 结果见表 1。

3.3 柴胡果实挥发油主要含萜类、脂肪族化合物, 与柴胡挥发油^[3]相近。柴胡果实挥发油相对含量较多的为(-)-石竹烯氧化物(13.33%)、 β -杜松烯(6.76%)、(+)- β -木香醇(4.91%)、3,5-二氯苯甲酸甲酯(4.58%)、八氢-7-甲基-3-亚甲基-4-(1-甲基-1H-五环[1,3]三环[1,2]苯(4.63%)、植醇(4.72%)、(-)-石竹烯氧化物、arthole, dihydroedulan、八氢-7-甲基-3-亚甲基-4-(1-甲基)-1H-五环[1,3]三环[1,2]苯、3,5-二氯苯甲酸甲酯、5-环十六烯-1-酮、(E,E)-金合欢乙酮、新植二烯、植醇和异

表1 柴胡果实挥发油的化学成分

Table 1 Chemical constituents in volatile oil from fruits of *B. chinense*

序号	化 合 物	质量分 数/%	序号	化 合 物	质量分 数/%
1	α -蒎烯	0.34		-cis)-萘	
2	甲基-4-异丙基苯	0.12	27	1,2,3,4,4a,7-六氢-1,6-二甲基-4-(1-甲乙 基)-(1-cis)-萘	0.85
3	DL-柠檬素	0.27	28	α -蒎烯衍	0.42
4	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇	2.17	29	β -石竹烯氧化物	3.71
5	α -龙脑烯醛	0.13	30	(-)-石竹烯氧化物	13.33
6	p-薄荷-1(7),2-二烯-8-醇	0.12	31	(E)-4-十六烯-6-炔	0.77
7	p-薄荷-1,5-二烯-8-醇	0.15	32	八氢-1,4,9,9-四甲基-1H-3A,7-甲撑甘菊蓝	2.88
8	4-松油醇	0.16	33	二表- α -柏松烃	2.67
9	β -葑醇	0.67	34	E-7-异丙基-4-甲基-10-亚甲基-4-环癸烯-1-酮	2.86
10	arthole	0.27	35	(+)- α -没药醇	3.29
11	香草醇	0.33	36	α -石竹烯氧化物	1.43
12	dihydroedulan	0.17	37	γ -杜松烯-1-醛	0.75
13	α -胡椒烯	2.90	38	(+)- β -木香醇	4.91
14	α -蒎烯	1.94	39	5-环十六烯-1-酮	0.26
15	八氢-7-甲基-3-亚甲基-4-(1-甲乙基)-1H-五环 [1,3]三环[1,2]苯	4.63	40	8-乙基-3,4,4a,5,6,7,8,8a-八氢-5-亚甲基- 2-萘甲酸	0.26
16	3,5-二氯苯甲酸甲酯	4.58	41	十八烷	0.25
17	反-石竹烯	1.82	42	香橙烯氧化物	1.08
11	吉马烯 D	0.44	43	新植二烯	1.33
18	α -葑草烯	0.40	44	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	1.56
19	δ -杜松烯	0.57	45	(E,E)-金合欢乙酮	0.14
20	α -阿莫福烯	0.35	46	异植醇	0.18
21	γ -杜松烯	0.95	47	十六烷酸	1.85
22	香橙烯	0.99	48	植醇	4.72
23	榧烯醇	0.90	49	十九烷	0.23
24	1,2,2-三甲基-1-(p-甲基基)-环五烷	0.48	50	二十二烷	0.20
25	β -杜松烯	6.76	51	二十三烷	0.28
26	1,2,3,4-四氢-1,6-二甲基-4-(1-甲乙基)-(1S	1.23			

植醇为首次从该属植物中发现。

3.4 Marin 等^[4]发现 *B. frutescens* 挥发油的抗炎活性物为 α -蒎烯和 β -石竹烯, Lorente 等^[5]证实灌丛胡椒 *B. fruticosum* 挥发油的抗炎活性物为 α -蒎烯和 β -蒎烯。在柴胡 *B. chinense* DC. 果实挥发油中 α -蒎烯和石竹烯化合物的质量分数分别为 0.34%, 20.29%。

现今药用柴胡多为种植, 柴胡果实约占柴胡植物全株的 8%~15% (干重), 因而可以收集到大量的柴胡果实, 且含有挥发油、柴胡皂苷等活性成分, 应考虑综合利用。

References:

- [1] Fan Q H, Wang J F, Chen H P. Comparative analysis of active compositions of *Bupleuri Radix* and its processing products [J]. *Chin Tradit Pat Med* (中成药), 1994, 16(2): 20-22.
- [2] Yang Y J, Xiang B R, Liang X, et al. Chemical constituents of essential oil from the roots of *Bupleurum* species [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1993, 24(6): 289-291.
- [3] Fujioka T, Yoshida K, Fujii H, et al. Antiproliferative constituents from Umbelliferae plants VI. New ursane-type saikosaponin analogs from the fruits of *Bupleurum rotundifolium* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(4): 365-372.
- [4] Martin S, Padilla E, Ocete M A, et al. Anti-inflammatory activity of the essential oil of *Bupleurum frutescens* [J]. *Planta Med*, 1993, 59(6): 533-536.
- [5] Lorente I, Ocete M A, Zarzuelo A, et al. Bioactivity of the essential oil of *Bupleurum fruticosum* [J]. *J Nat Prod*, 1989, 52(2): 267-272.

美国 ALPHA 实验室认可
美中国际合作中国企业

葡萄籽提取物

(原花青素 $\geq 95\%$)

专业生产厂家

电话: 0086-22-25293102; 25295475

传真: 0086-22-25293103

网址: <http://www.jf-natural.com>

Tianjin Jianfeng Natural Product R & D Co., Ltd

天津尖峰天然产物公司

天津经济技术开发区第十二大街