

垂梗繁缕挥发性化学成分的 GC-MS 分析

宋京都¹, 王竹红², 马 骥³, 文勇奇², 何 兰^{2*}

(1. 甘肃省药品检验所, 甘肃 兰州 730000; 2. 北京师范大学 化学系, 北京 100875;

3. 第一军医大学 中医系, 广东 广州 510515)

垂梗繁缕 *Stellaria radicans* L. 又名瓣瓣繁缕, 是石竹科繁缕属植物, 多年生草本, 生于海拔 340~500 m 的丘陵灌丛或林缘草地。分布于黑龙江、吉林、辽宁、内蒙古、河北及朝鲜、日本、俄罗斯西伯利亚东部, 蒙古也有分布^[1]。其全草在民间药用, 驱风解毒, 外敷治疔疮。目前, 尚未见到关于垂梗繁缕挥发油及化学成分的报道。本实验应用气相色谱/质谱联用技术对垂梗繁缕挥发性部分进行分析, 共检出 56 个化学成分, 鉴定了其中的 30 个化学成分, 占总量的 82.78%。均为首次报道的挥发油成分。

1 仪器与材料

FINNIGAN, TRACE-MS 2000 系列 GC-MS 仪。垂梗繁缕 *S. radicans* L. 地上部分, 2003 年采自黑龙江省佳木斯鹤岗, 由佳木斯大学王良信教授鉴定。

2 方法与结果

2.1 挥发油的提取: 将垂梗繁缕地上部分的乙醇提取物用甲醇溶液, 加水, 用石油醚萃取, 减压回收溶剂, 得石油醚提取物。

2.2 气相色谱条件: 美国 FINNIGAN 公司的 TRACE MS 气相色谱-质谱联用仪。色谱柱为 DB-5 石英毛细管色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 程序升温 50~280 °C (5 °C/min); 载气为氦气, 流量为 1.0 mL/min; 进样量为 1 μL, 分流比为 60:1。质谱条件: 电离方式 EI 离子源, 电子能量 70 eV, 离子源温度 200 °C, 传输线温度 250 °C, 检测电压 350 V, 扫描质量范围 400~500 *m/z*。

2.3 结果与讨论: 在气相色谱图保留时间 0.00~38.20 min 内共检出 56 个峰, 通过 Xcalibur 工作站 NIST 标准质谱图库进行检索, 并结合有关文献人工谱图进行解析, 认定了其中的 30 个峰, 鉴定出的 30 个化合物均为首次报道的垂梗繁缕挥发油成分。并通过 Xcalibur 工作站数据处理系统, 按峰面积积

一化法计算各化合物在挥发油中的质量分数, 其名称和质量分数见表 1。所鉴定出的 30 个化合物的量占挥发油总量的 82.78%。分析结果表明, 垂梗繁缕挥发油的化学成分, 主要包括酯类及羰基类化合物 (30.29%)、萜类和醇类 (23.61%)、有机酸类化合

表 1 垂梗繁缕挥发性成分及其质量分数

Table 1 Volatile components in *S. radicans* and their percentage of total content

序号	名 称	质量分数/%
1	2,6-二-(1,1-二甲乙基)-4-甲基苯酚	0.11
2	正十二酸	0.07
3	2-(2-甲基基环丙基)富马酸乙酯	0.13
4	α-杜松醇	0.33
5	2'-己基-1,1'-二环己基-2-辛酸乙酯	0.06
6	肉豆蔻酸	0.63
7	2-辛基环丙烷四酸甲酯	0.03
8	7-甲基-2-十四烯-1-醇甲酯	0.06
9	3,7,11,15-四甲基-2-十六烯-1-醇	1.54
10	9-十六烯酸	0.56
11	正三十八醇	3.51
12	正十六酸	14.56
13	十六酸乙酯	0.79
14	9,10-环氧-顺-十八酸	0.55
15	叶绿醇	6.32
16	亚麻酸甲酯	28.54
17	硬脂酸	3.29
18	花生酸	1.71
19	13-异丙基-罗汉松烷-8,11,13-三烯-15-酸	0.81
20	3,8,8-三甲氧基-3-氮杂环己基-2,2-二萜烯-1,1,4,4-四酮	0.92
21	1,2-二棕榈精	0.68
22	正二十六烯	4.97
23	2,2,4-三甲基-3-(3,8,12,16-四甲基十七烷-3,7,11,15-四烯基)环己醇	0.47
24	维生素 E	0.70
25	麦角甾醇	0.80
26	甾甾醇	0.59
27	22,23-二氢甾甾醇	4.03
28	(3β,5α)-甾甾-7-烯-3-醇	4.54
29	24-甲烯基-9,19-环-9β-羊毛甾-3β-醇	0.81
30	羽扇-20(29)-烯-3β-醇乙酸酯	0.67

收稿日期: 2005-01-26

作者简介: 何 兰, 女, 浙江绍兴人, 博士, 博士生导师, 研究方向为天然产物化学。

Tel: (010)58802076 E-mail: helan1961@hotmail.com

* 通讯作者 何 兰

物(21.37%)、脂肪族化合物(4.97%)和芳香族化合物(2.54%)。挥发油中质量分数最高的成分亚麻酸甲酯在体内可水解成亚麻酸,而呈现明显的抗氧化活性,且为人体生长发育所必需;质量分数较高的羽扇醇类和豆甾醇类,其衍生物分别具有抗氧化^[2]、抗炎作用^[3]和抗菌作用^[4];罗汉松烷类化合物具有抗炎作用^[5]等;维生素 E 具有抗氧化、抗辐射作用^[6];肉豆蔻酸、硬脂酸具有抗氧化作用^[7,8];3',8,8'-三甲氧基-3-氮杂环己基-2,2'-二萜烯-1,1',4,4'-四酮属于含萜环的芳香类化合物,具有抗真菌活性^[9]。以上这些成分的活性与垂梗繁缕的“驱风解毒,外敷治疔疮”的药用功效基本相符。

References:

[1] Delectis Florae Reipularis Sinicae Agendae Academiae. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 26. Beijing: Science Press, 1996.
 [2] Miura K, Kikuzadi H, Nakatani N. Antioxidant activity of chemical components from sage (*Salvia officinalis* L.) and Thyme (*Thymus vulgaris* L.) measured by the oil stability

index method [J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50(7): 1845-1851.
 [3] Geetha T, Varalakshmi P. Antiinflammatory activity of lupeol and lupeol linoleate in rats [J]. *J Ethnopharmacol*, 2001, 76(1): 77-80.
 [4] Rahman M M, Gray A I. Antimicrobial constituents from the stem bark of *Fironia limonia* [J]. *Phytochemistry*, 2002, 59(1): 73-77.
 [5] Shen T Y, Jones H. 1, 2, 10a-Tricarboxyperhydrophenanthrene compounds [P]. U. S. 3,869,506 (Cl. 260-514.5; C07c), 04 Mar 1975, Appl. 65,321, 19 Aug 1970, 14pp.
 [6] Zhang S P, Zhang Y, Li X J, et al. Clinic action of antiradiation β -D-glucopyranoside and VE [J]. *Norman Bethune Univ Med Sci* (白求恩医科大学学报), 2000, 26(5): 509-510.
 [7] Alvarez E, Ruiz G V, Sobrino F, et al. Age-related changes in membrane lipid composition, fluidity and respiratory burst in rat peritoneal neutrophils [J]. *Clin Exp Immunol*, 2001, 124(1): 95-102.
 [8] Siddhuraju P, Becker K. Speves/variety differences in biochemical composition and nutritional value of Indian tribal leyumes of the genus *canavalia* [J]. *Nahrung*, 2001, 45(4): 224-233.
 [9] Chen W P, Liu L Z, Yang J Q. Synthesis and antifungal activity of N-(6,6-dimethyl-2-hepten-4-ynyl)-N-methyl- α -substituted-1-(4-substituted) naphthalenemethanamines [J]. *Acta Pharm Sin* (药理学学报), 1989, 24(12): 895-905.

红松叶挥发油成分的 GC-MS 分析

朴相勇¹, 刘向前², 陆昌洙¹, Oh O-Jin³, 崔湖荣¹, 李济铉^{1*}

(1. 韩国庆熙大学 汉药学系, 汉城; 2. 中南大学 制药工程系, 湖南 长沙 410083; 3. 韩国 Catholic 上智大学, 安山)

红松 *Pinus koraiensis* Sieb. et Zucc. 为松科植物, 又名海松、新罗松、果松、红果松、朝鲜五叶松、柏子木等, 为常绿大乔木, 高达 30 m。树皮灰褐色, 鳞片裂开。小枝暗褐色, 密生锈褐色茸毛, 新枝棕黄色, 密被茸毛。叶针形, 5 针一束, 粗硬, 三角形, 长 8~12 cm, 外侧暗绿色, 内侧具 5~7 排白色气孔线, 边缘有细锯齿。生长于湿润的缓山坡, 多与阔叶树成混交林, 广泛分布于北半球^[1]。红松的果实为海松子, 性温味甘, 无毒, 入肺、大肠经。自古以来历代医书记载具有补虚, 治骨节风、头眩, 散水气, 润五脏, 益肺止咳, 补气养血等功效。海松子作为生药载入了韩国药典^[2,3]。海松子含脂肪油约 74%, 红松树脂中主要含 α -派烯(α -pinene)、 β -蒎烯(β -pinene)、 β -水芹烯(β -phellandrene)、长叶松烯(longifolene)等萜类成分, 从红松叶中也分离得到了 *d*- α -派可啉(*d*- α -pinene)、松里汀(pinidine)两个生物碱^[4]。松科植物大都含有丰富的精油成分, 而红松叶的精油成分尚

未见报道。长期以来由于药用植物资源市场流通比较混杂, 同时因国家、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。为了探明分布在中韩两国的红松植物基源和资源分布, 也作为世界卫生组织 WFHH (World Forum Harmonization Herbs) 研究工作的一部分, 笔者于 2004 年 9 月在中国东北部小兴安岭一带进行了红松的资源考察, 采集了有 200~300 年生长期的红松叶, 经外部形态和内部形态的显微鉴别比较, 和分布于韩国中部的红松为同一品种。在此基础上, 作为红松叶酒、红松叶花等功能性食品开发的研究基础, 对红松叶的挥发油成分进行提取分离并进行 GC-MS 分析, 鉴定了 18 个成分, 其中含 7 个单萜和 10 个伴半萜成分。

1 材料与仪器

1.1 红松叶: 2004 年 9 月采集于中国东北小兴安岭一带, 由韩国庆熙大学校药科大学学生药学研究室