

陆昌洙教授鉴定为红松 *P. koraiensis* Sieb. et Zucc. 的叶,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韩国药典;GC 5890/MSD HP5979, DB-5MS(30 m×0.254 mm×0.25 μm)柱(美国 HP 公司)。条件:柱温 70 ℃(维持 1 min)→250 ℃(维持 6 min),10 ℃/min。进样口温度 200 ℃,载气为氦气(1.0 mL/min)。扫描范围 40~450 amu。

2 方法与结果

2.1 挥发油提取:取新鲜红松叶 50 g,切碎,依水蒸气蒸馏法蒸馏 4 h,得蒸馏液,用乙醚萃取,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 1.0 mL 醋酸乙酯加热溶解,作为供试品原液。取供试品原液 200 μL,用 1.0 mL 醋酸乙酯稀释后,作为分析用溶液。

2.3 实验结果:从红松叶中分得 18 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它们的结构。采用峰面积归一化法计算出质量分数,结果见表 1。

3 讨论

3.1 红松叶水蒸气蒸馏方法得到的精油成分,经 GC-MS 分析鉴定了其中的 18 个成分,占挥发油总量的 86%以上,和分布于韩国中部的红松叶挥发油成分一致。而且经内外形态鉴别也一致,确认两者在基源上为同一品种。

3.2 红松叶的挥发油成分主要是可作为调味剂的倍半萜草澄茄烯(β-cubebene),质量分数达 22.41%;含有镇咳、抗炎和祛痰作用的单萜成分 α-和 β-蒎烯(α-pinene, β-pinene)、香叶烯(β-myrcene)、樟烯(camphene)、β-水芹烯(β-phellandrene)以及有胆石溶解作用的柠檬烯(limonene)等成分;含有石竹烯(β-caryophyllen)、α-葎草烯(α-humulene)、α-紫穗槐

表 1 红松叶中挥发油的质量分数

Table 1 Content of essential oil from leaves of *P. koraiensis*

峰号	化合物名称	质量分数/%
1	α-蒎烯	3.779
2	蒎烯	1.543
3	β-蒎烯	0.829
4	月桂烯	1.834
5	柠檬烯	3.664
6	β-水芹烯	1.265
7	石竹烯	6.810
8	(-)-乙酸龙脑酯	8.414
9	反式-丁香烯	0.491
10	α-葎草烯	2.486
11	α-紫穗槐烯	4.230
12	β-草澄茄烯	22.406
13	萜-1,2,4a,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-[1s-(1,α,4α,β)]	1.610
14	大牻牛儿苗烯 B	4.574
15	δ-杜松烯	12.714
16	1,2,3,4,4a,7-六氢-1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-萜	0.677
17	1,2,3,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-(1s-顺式)-萜	4.695
18	T-杜松醇	3.971

烯(α-amorphene)、大牻牛儿苗烯 B(β-germacrene)、δ-杜松烯(δ-cadinene)等香料成分。因此,红松叶可以作为功能性保健茶和芳香疗法制剂开发的原料。

3.3 红松叶的精油成分作为首次报道,为药用植物资源的开发利用和 WFHH 对植物药源评价提供了研究基础。

References:

- [1] Editorial Office of Chinese Trees. *Collection of Chinese Trees* (中国树木志) [M]. Beijing: Chinese Forest Publishing House, 1983.
- [2] The Ministry of Health and Welfare. *Korean Pharmacopoeia* [M]. (Seventh revised). Seoul: Medical Press of Korea, 1998.
- [3] Lee T B. *Illustrated Flora of Korea* [M]. Seoul: Hangmun Publishers, 1976.
- [4] Jiangsu New Medial College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1977.

3 个品种莪术挥发油化学成分的比较

李 勇¹,孙秀燕^{2*},林翠英¹,刘 珂²

(1. 天津中医学院,天津 300193; 2. 烟台大学药学院,山东 烟台 264005)

莪术为姜科植物蓬莪术 *Curcuma phaeocaulis*

Val.、广西莪术 *C. kwangsinensis* S. G. Lee et C.

收稿日期:2005-06-10

作者简介:李 勇(1982-),男,山东莱阳人,天津中医学院 2003 届研究生,从事挥发油化学成分及活性研究。

* 通讯作者 孙秀燕 Tel:(0535)6706023 E-mail:sunxy@ytu.edu.cn

F. Liang 和温郁金 *C. wenyujing* Y. H. Chen et C. Ling 的干燥根茎,后者习称“温莪术”,主产于四川、广西、浙江^[1]。莪术的主要有效部位为挥发油和姜黄素。研究表明莪术油有较好的抗肿瘤、抗炎、抗病毒作用^[2],《中国药典》2005 年版在已有莪术油葡萄糖注射液制剂的基础上又新增了莪术制剂,临床上多用于治疗病毒性肺炎等。研究中发现,莪术的产地不同,挥发油的提取方法不同,其化学组成差异很大^[3],这就给莪术油制剂的质量控制带来了难度。本实验考察了不同提取方法对 3 个品种莪术产油率和化学组成的影响,为制定莪术油制剂更科学、合理的质控方法提供了依据。

1 实验部分

1.1 药材和试剂:药材分别购自莪术主产地:四川、广西、浙江,经沈阳药科大学中药学院包文芳教授鉴定分别为蓬莪术 *C. phaeocaulis* Val.、广西莪术 *C. kwangsiensis* S. G. Lee et C. F. Liang 和温郁金 *C. wenyujin* Y. H. Chen et C. Ling;所用试剂均为分析纯。

1.2 实验仪器:超临界 CO₂ 萃取装置:HA221-50-06 型(南通华安超临界萃取有限公司),1L 萃取釜;气相色谱仪:Agilent 6890N;气相色谱-质谱联用仪:岛津 QP2010 型,GCMS solutions 工作站。

1.3 实验方法:超临界 CO₂ 萃取(SFE):莪术药材粉碎过 2 号筛,取 300 g 投入 1 L 萃取釜中,连续萃取 1.5 h,从分离釜中分离出黄色或棕色油状物,除去水分后称质量,计算得油率。通过正交试验得出最

佳提取条件为:萃取温度 60 ℃,萃取压力 20 MPa。分离温度 40 ℃,分离压力 6 MPa;水蒸气蒸馏(SD):由正交试验得出最佳提取条件:莪术药材粉碎过 2 号筛,取 50 g 置水蒸气蒸馏装置中,加 8 倍量的水,蒸馏 8 h 后,得黄绿色或紫色油,用无水 Na₂SO₄ 干燥,计算得油率。

GC 检测:HP-5(30 m×0.32 mm,0.25 μm)色谱柱,起始柱温 60 ℃,以 10 ℃/min 升温至 160 ℃,再以 5 ℃/min 升温至 240 ℃保持 5 min,流量 1.2 mL/min。

GC-MS 检测:气相色谱条件:色谱柱为 DB-5(30 mm×0.25 mm,0.25 μm)弹性石英毛细管柱,起始柱温 70 ℃,以 10 ℃/min 升温至 250 ℃,保持 20 min;汽化室温度 250 ℃,载气 He,流量 0.9 mL/min。MS 条件:离子源为 EI 源 200 ℃,70 eV,进样量 1 μL。

2 结果与讨论

2.1 GC-MS 法分析不同品种莪术油指纹图谱特征成分:将 3 个品种不同方法提取的莪术油按上述 GC-MS 条件检测,得到总离子流各主要色谱峰的质谱图,选用 NIST127、NIST27 质谱标准谱库,对其进行结构鉴定,结果见表 1。

比较 3 个品种挥发油的色谱图(图 1):如果以保留时间 15 min 为界,将总色谱图分为 A 区和 B 区,发现 15 min 之前的色谱峰是不同产地莪术油的共有峰,它们之间仅存在相对量的差别;而不同品种莪术的特有峰主要出现在 B 区。蓬莪术质量分数最

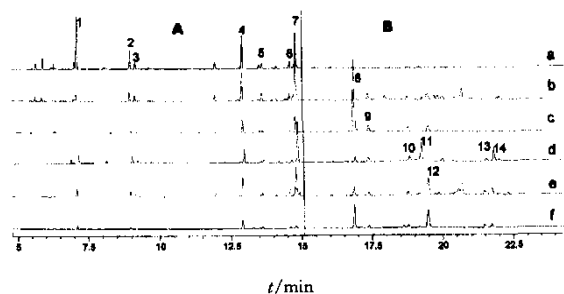
表 1 3 个品种莪术油特征成分 GC-MS 分析结果

Table 1 Chemical constituents of essential oil from *C. Phaeocaulis*, *C. kwangsinensis*, and *C. wenyujin*

序号	特征成分	相对分子质量	质量分数/%					
			蓬莪术		广西莪术		温莪术	
			SFE	SD	SFE	SD	SFE	SD
1	桉叶素*	154	2.08	0.61	2.84	2.08	2.69	21.08
2	樟脑*	152	1.13	0.92	2.30	3.09	2.57	8.07
3	龙脑*	154	0.51	0.70	1.07	10.70	0.95	2.98
4	β-榄香烯*	204	8.05	6.47	8.32	9.81	6.21	16.91
5	石竹烯*	204	1.12	1.12	1.48	2.79	1.60	2.75
6	未定	204	1.48	1.47	3.45	3.0	1.39	3.92
7	莪术烯*	216	2.45	10.00	15.82	17.71	21.10	21.36
8	莪术酮*	230	22.44	49.38	5.52	4.07	3.27	0.29
9	榄香烯酮*	218	3.33	5.61	3.14	4.77	4.06	—
10	吉马酮*	218	3.48	4.32	3.69	2.06	4.15	—
11	莪术二酮*	236	1.44	—	2.18	0.99	15.99	0.31
12	未定	234	24.72	5.11	3.39	4.86	—	—
13	未定	220	4.26	—	4.29	—	2.40	—
14	未定	234	3.68	—	5.08	—	10.11	—

*:经计算机检索鉴定,SI>90 —:为未检出
*: SI>90 detected by computer; —: undetected

大的组分为莪术酮(22.44%, SFE法), 在广西莪术(5.52%, SFE法)和温莪术(3.27%, SFE法)中则所含的量很少; 温莪术中主要成分之一莪术二酮(15.99%, SFE法)在蓬莪术(1.44%, SFE法)和广西莪术(2.18%, SFE法)中的量甚微, 因此可以考虑以莪术酮和莪术二酮的量来区别蓬莪术和温莪术。另外保留时间在20~21 min的一组峰为广西莪术的特征峰。这些都可以作为不同品种莪术生药指纹图谱鉴别的依据。经分析, 3个品种莪术油的色谱图可选14个峰作为莪术油的共有指纹峰, 且它们的质量分数平均达到了80%以上, 基本能代表和反映出3个品种莪术油所含的主要组分。



a~c 为水蒸气蒸馏法 d~f 为超临界 CO₂ 萃取法

a, d-温郁金 b, e-广西莪术 c, f-蓬莪术

a-c-SD d-f-SFE a, d-C. wenyujin

b, e-C. kwangsinensis c, f-C. phaeocaulis

图1 3个品种莪术提取物色主谱图

Fig. 1 Chromatogram of essential oil from *C. phaeocaulis*, *C. kwangsinensis*, and *C. wenyujin*

2.2 不同提取方法的比较: SD法提取莪术油的得油率分别为: 蓬莪术1.80%、广西莪术1.20%、温莪术2.50%; SFE法得油率分别为: 蓬莪术3.04%、广

西莪术1.97%、温莪术9.30%。SFE法比SD法得油率高1.5~3.5倍。结果还表明, 温莪术不论是SFE法还是SD法, 得油率都最高, 且SFE法高于SD法1.7~3.7倍。

由图1可以看出, SFE法较SD法在高沸点组分明显增多, 这主要由于高沸点成分难随水蒸气蒸馏出来, 但在超临界 CO₂ 流体中溶解度较好, 因而可以被萃取出来。这些高沸点组分大多为含氧倍半萜类化合物, 其中吉马酮、莪术二酮等已有较多报道, 具有抗肿瘤等活性^[2]。另外超临界萃取过程温度低, 避免了对热不稳定成分的破坏, 也有利于挥发油的提取。超临界萃取法还具有绿色环保, 无需回收溶剂等优点^[3,4], 所以无论是从增加产油率还是提高药效考虑, 超临界 CO₂ 萃取法都要优于水蒸气蒸馏法。

2.3 莪术品种及产地间的组分差别: 上述实验结果表明, 不同品种莪术有很多共有成分, 但质量分数差别较大; 莪术酮、莪术二酮等成分在不同产地莪术中的量差别显著, 可作为不同产地莪术鉴别的依据, 同时也提示为保证莪术油制剂质量的稳定性需要明确莪术的品种。

References:

- [1] Ch P (中国药典) [S]. Vol 1. 2005.
- [2] Wang Y, Wang M Z. Study on the quality of *Rhizoma Curcumae* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2001, 36(11): 849-853.
- [3] Li A Q, Yao C S, Hu X J, et al. Active composition of volatile oil from *Rhizoma Curcumae* in different original place [J]. *J Instrum Anal* (分析测试学报), 2002, 21(6): 67-69.
- [4] Chen S L, You J, Wang G J. Extraction of essential oil from *Curcuma phaeocaulis* by supercritical fluid extraction [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2000, 31(12): 902-904.

假麦包叶化学成分研究(II)

朱华旭¹, 闵知大²

(1. 南京中医药大学 植物药与新药研究中心, 江苏 南京 210029; 2. 中国药科大学 天然药化教研室, 江苏 南京 210009)

假麦包叶 *Discocleidion rufescens* (Franch.) Pax et Hoffm. 为大戟科假麦包叶属植物, 《中国种子植物科属辞典》载有该属植物, 全世界共3种, 分布于我国和琉球群岛, 我国有 *D. rufescens* (Franch.) Pax et Hoffm. 一种, 产于中部至西南

部^[1]。《中国中药资源志要》载有 *D. rufescens* (Franch.) Pax et Hoffm., 生于路旁及干燥乱石滩中, 分布于陕西、甘肃、河南、湖北、湖南、四川、贵州。根皮入药, 具有清热解毒、泻水消积的功效, 用于水肿、食积、毒疮^[2]。本实验运用天然药物化学的分离

收稿日期: 2005-03-24

作者简介: 朱华旭(1972-), 女, 江苏人, 博士, 助理研究员, 主要从事天然药物化学和新药开发研究。

Tel: (025) 86798399 E-mail: Huaxu 72@Yahoo.com.cn