

折苞斑鸠菊挥发性成分的研究

王 军, 陈 科, 李广玮, 王冬梅, 黄巧娟, 杨得坡

(中山大学药学院, 广东 广州 510080)

折苞斑鸠菊 *Vernonia spirei* Gandog 为菊科斑鸠菊属多年生草本植物, 分布在广西大瑶山、玉林、贵港、博白及云南等地。广西民间常用折苞斑鸠菊煮水内服, 治疗伤口发炎、眼炎、肝炎等疾病。为了开发民间草药, 本实验对折苞斑鸠菊挥发油进行了研究。分析时, 为了消除不含氧的萜类化合物对生物活性较强的含氧成分的干扰, 采用硅胶柱将提取到的挥发油分离成含氧和不含氧两个部位, 分别检测了总挥发油、挥发油不含氧部位及挥发油含氧部位的化学组成, 为折苞斑鸠菊的药用活性提供了较好的理论依据。

1 实验部分

1.1 材料与仪器: 折苞斑鸠菊全草于 2004 年 5 月来自广西贵港, 经中山大学生科院戴水连教授鉴定为折苞斑鸠菊 *V. spirei*。无水硫酸钠为市售分析纯试剂; 柱色谱硅胶, 200~300 目, 青岛海洋化工厂产品; 无水乙醚、正戊烷均为市售分析纯溶剂, 使用前经分馏柱精制纯化。TRACE DSQ GC/MS 气质联用仪(美国 Thermo Finnigan 公司)。

1.2 挥发油提取: 折苞斑鸠菊全草, 拣净杂质, 粉碎, 称取 500 g 置于 5 L 圆底烧瓶中, 加入蒸馏水至药材完全浸没, 进行水蒸气蒸馏, 蒸馏约 2.5 h, 至挥发油体积不再增加, 约得挥发油 1.0 mL, 色泽浅黄, 有原草气味, 提取率为 0.2%。将 0.1 mL 挥发油溶解在 3 mL 无水乙醚中, 经无水硫酸钠脱水, 留作总挥发油化学成分分析样品。

剩余挥发油经硅胶柱(20 cm×1.5 cm)色谱分离, 用正戊烷 200 mL 洗脱, 常压浓缩正戊烷洗脱液得挥发油不含氧部位, 约 0.4 g; 再用无水乙醚 200 mL 洗脱, 常压浓缩无水乙醚洗脱液得挥发油含氧部位, 约 0.6 g。分别将挥发油不含氧部位和挥发油含氧部位溶解在无水乙醚中成适当质量浓度, 待分析。

1.3 折苞斑鸠菊总挥发油、不含氧部位及含氧部位化学成分的 GC-MS 分析: 用 GC/MS 联用仪, 在相同的条件下对前处理得到的 3 个挥发油样品进行分

析。色谱柱为 TC-WAX 毛细管柱(60 m×0.25 mm, 0.25 μm), 升温程序为: 60 °C 保温 4 min, 以 4 °C/min 的升温速度升温至 210 °C, 保持 40 min, 连接口温度 220 °C, 进样量为 0.5 μL, 分流比为 10:1, 载气为 He 气, 流量为 1 mL/min; 质谱条件: 电离方式采用 EI 源, 电离能为 70 eV, 离子源温度 220 °C, 扫描质量范围 29~500 amu, 质谱数据库为 Nist 02 Library。

2 结果与讨论

2.1 实验结果: 采用 GC/MS 联用技术进行了折苞斑鸠菊总挥发油、不含氧部位及含氧部位成分分析, 通过 Nist 02 library 质谱数据库及查阅文献对各成分进行了定性分析, 应用峰面积归一化法确定了各成分的质量分数, 结果见表 1 和 2。

在总挥发油中鉴定出 27 个化合物, 含氧成分占总挥发油的 47.55%, 其中麝香草酚甲醚质量分数为 17.90%, 麝香草酚甲氧基亚甲基醚质量分数为 16.94%; 不含氧成分在总挥发油中占 38.11%, 其中 α-萜烯烯为主要成分, 质量分数为 11.4%。

为了减少生物活性较弱的不含氧的萜类化合物对富有生物活性的含氧化合物的检出的影响, 总挥发油经过硅胶柱色谱分离, 先后采用正戊烷和乙醚洗脱, 分别得到不含氧部位(正戊烷洗脱物)和含氧部位(乙醚洗脱物)。经 GC-MS 分析, 在两个部位中共鉴定了 50 个化合物, 在含氧部位检出酚类和萜醇 27 个, 占含氧部位总质量的 85.52%; 其中麝香草酚甲氧基亚甲基醚为主要成分, 约占含氧部位总质量的 33.19%, 其次是麝香草酚甲醚, 占含氧部位总质量的 13.31%。不在含氧部位检出 22 个不含氧萜烯化合物, 大部分是倍半萜烯, 占不含氧部位总质量的 65.6%, 其中主要成分是石竹烯, 约占不含氧部位总质量的 13.44%。

2.2 讨论: 本研究首次报道了折苞斑鸠菊挥发油的化学组成。在该植物的挥发油中鉴定出的主要成分均为有抗菌活性的麝香草酚的醚类, 及有抗菌活性

收稿日期: 2005-09-17

基金项目: 中山大学教学设备管理处 2003 年度开放实验室基金资助

作者简介: 王 军, 女, 博士, 硕士生导师, 从事天然产物化学研究。 E-mail: zwangjun@21cn.com

的酚类和萜醇,如芳樟醇、麝香草酚、香芹酚、环氧石竹烯等。折苞斑鸠菊在广西民间用作抗菌消炎药物,

分析结果从化学角度为植物的药理作用提供了理论依据。

表 1 折苞斑鸠菊总挥发油化学成分组成

Table 1 Chemical constituents in volatile oil of *V. spirei*

峰号	化合物	质量分数/%	峰号	化合物	质量分数/%
1	α -蛇床烯	9.87		8,9,9a-八氢-1 <i>H</i> -苯并[<i>a</i>]环庚烯	
2	2,6,6,9-四甲基-三环[5,4,0,0(2,8)]-十一碳-9 烯	0.51	16	1-异丙基-4,7-二甲基-1,2,4a,5,8,8a-六氢萘	0.21
3	2,5,5-三甲基-1,3,4,5,6,7-六氢-2 <i>H</i> -2,4a-桥亚乙基萘	0.80	17	姜黄烯	0.49
4	莎草烯	1.27	18	香叶醇异丁酸酯	3.97
5	α -绿叶烯	5.76	19	2-异丙烯基-1-甲基-4-(1-甲基亚乙基)-1-乙烯环己烷	1.27
6	α -香柠檬烯	0.33	20	橙花醇丙酸酯	1.89
7	麝香草酚甲醚	17.90	21	麝香草酚甲氧基亚甲基醚	16.94
8	(<i>Z</i>)- α -金合欢烯	0.17	22	里那醇异戊酸酯	0.30
9	菴草烯	2.62	23	环氧石竹烯	2.17
10	石竹烯	0.33	24	1,5,5,8-四甲基-12-氧杂二环-[9.1.0]十二-3,7-二烯	0.72
11	α -喜玛茄烯	1.88	25	1,2,3a,6-四甲基-4,5,5a,6,7,8-六氢环戊并[C]烯-3(3ah)-酮	3.14
12	α -萜澄茄烯	11.41	26	tau-杜松醇	0.47
13	α -番松烯	0.45	27	麝香草酚	0.35
14	异香橙烯	0.21			
15	3,5,5-三甲基-9-亚甲基-2,4a,5,6,7,	0.23			

表 2 不同极性部位折苞斑鸠菊挥发油成分

Table 2 Chemical constituents in isolated volatile oil of *V. spirei* in different polar part

序号	含氧部位挥发油组成	质量分数/%	序号	不含氧部位挥发油组成	质量分数/%
1	芳樟醇	0.33	1	1-乙基-3-(丙-1-烯基)金刚烷	1.47
2	麝香草酚甲醚	13.31	2	2,5,5-三甲基-1,3,4,5,6,7-六氢(2 <i>H</i> -2,4a)-桥亚乙基萘	10.3
3	1,2-环氧柠檬烯	0.08	3	α -长蒎烯	1.13
4	薰衣草醇	0.19	4	13-罗汉柏烯	2.11
5	2',4',6'-三甲基苯乙酮	0.15	5	(+)-环蒜头烯	0.5
6	α -蒎品醇	0.13	6	1 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,7 <i>R</i> ,11 <i>R</i> -1,3,4,7-甲基三环[5.3.1.0(4,11)]十一碳-2-烯	3.75
7	c-环氧古芸烯-(2)	0.2	7	莎草烯	2.49
8	姜黄烯	0.43	8	α -绿叶烯	11.77
9	香叶醇丁酸酯	5.2	9	α -香柠檬烯	0.32
10	香叶醇	1.18	10	雅樾蓝烯	0.21
11	麝香草酚甲氧基亚甲基醚	33.19	11	石竹烯	13.44
12	芳樟醇异戊酸酯	0.43	12	<i>epi</i> - α -檀香萜	0.12
13	香芹酚	0.32	13	α -愈创烯	0.66
14	布藜醇	6.99	14	(<i>Z</i>)- α -法呢烯	0.11
15	5,5-二甲基-4(3-甲基-丁间二烯基),1-氧螺[2.5]辛烷	0.48	15	α -菴草烯	5.36
16	环氧石竹烯	5.01	16	α -法呢烯	1.01
17	环氧马兜铃烯	0.74	17	c-murolene	0.83
18	环氧白菖油萜	0.48	18	α -萜澄茄油烯	1.04
19	<i>trans</i> -橙花叔醇	0.73	19	α -murolene	1.98
20	1,5,5,8-四甲基-1,2-氧杂二环[9.1.0]十二-3,7-二烯	1.53	20	c-杜松烯	0.53
21	Cubanol	0.61	21	α -姜黄烯	3.26
22	7-异丙基-1,4a-二甲基-4,4a,5,6,7,8-六氢-2(3 <i>H</i>)-萘酮	0.25	22	seychellene	1.16
23	2,3,5,9-四甲基三环[6.3.0.0(1,5)]十一碳-2-烯-4-酮	5.04	23	未知	2.05
24	widdrol	0.29	24	环氧石竹烯	9.78
25	tau-杜松醇	0.79	25	环氧白菖油萜	0.48
26	麝香草酚	3.75	26	1,5,5,8-四甲基-12-氧杂二环[9.1.0]十二碳-3,7-二烯	2.71
27	α -杜松醇	1.8	27	2,3,5,9-四甲基三环[6.3.0.0(1,5)]十一碳-2-烯-4-酮	6.84
28	(-)-斯巴醇	1.89	28	2,3,3-三甲基-2-[(1 <i>E</i>)-3-甲基-1,3-丁间二烯基-6-亚甲基环己酮]	1.79

通常在植物的挥发油中,含有大量的不含氧的萜烯类化合物,这些化合物结构相似但无论对生物活性还是对挥发油香气的贡献都较小,由于相互重叠,会干扰有强生物活性的含氧化合物的鉴定,不利于对植物生物活性组分的全貌的认识。虽然总挥发油中鉴定出的成分与分离后的两个部位中鉴定出的成分基本相同,但挥发油经极性段分离后,在两个部位中鉴定出的成分比总挥发油中鉴定出的成分要多 20 多个。在 3 个样品中,出峰时间在 35 min 左右都检出环氧石竹烯,当出峰时间大于 35 min,不含氧部位中检出的化合物也为含氧化合物。比较 3 个样品中出峰时间在 15~35 min 的成分(表 1 和 2),可看出,在混合挥发油中,只鉴定出 5 个含氧化合物,在含氧部位中鉴定出 14 个含氧化合物,抗菌活性高的组分如芳樟醇(质量分数 0.33%),香芹醇(质量分数 0.32%)等可在含氧部位检出,而在总挥发油中则检不出。相反在同一出峰时间范围,从挥发油不含氧部位中只检出了不含氧的倍半萜烯类化合物,

检出的数目也有所增加。另外,分离以后再分析,一些大量组分的量与总挥发油中的量差别也较大,例如具抗菌和抗真菌活性的防腐剂环氧石竹烯,在总挥发油中只检出 2.17%,但分离以后的两个部位中都检出环氧石竹烯,在含氧部位中检出 5.01%,在不含氧部位中检出 9.78%,质量分数大大提高。结果表明,这种分离方法简单,又可消除萜烯化合物对含氧组分分析的影响,提高一些微量组分和重叠组分的鉴定,可更好地阐述药用植物药理活性的物质基础。

References:

- [1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae, Agendae Academiae Sinicae Edita. *Flora Ripublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Vol 74. Beijing: Science Press, 1985.
- [2] Cong P Z. *Mass Spectroscopy in Natural Organic Chemistry* (质谱学在天然有机化学中的应用) [M]. Beijing: Science Press, 1987.
- [3] Yang D, Michel L, Chaumont J P, et al. Use of caryophyllene oxide as an antifungal agent in an *in vitro* experimental model of onychomycosis [J]. *Mycopathologia*, 1999, 148 (2): 79-82.

瘤果紫玉盘地上部分化学成分研究

赵保华¹, 许琼明¹, 邹忠梅¹, 徐丽珍^{1*}, 杨世林²

(1. 中国医学科学院 中国协和医科大学药用植物研究所, 北京 100094; 2. 中药固体制剂制造技术
国家工程研究中心, 江西 南昌 330006)

瘤果紫玉盘 *Uvaria kweichowensis* P. T. Li 为番荔枝科紫玉盘属植物。主要分布于我国的西南地区, 在民间广泛应用于癌症、贫血和炎症的治疗^[1,2]。文献报道^[3]紫玉盘植物中主要含有多氧取代环己烯、番荔枝内酯、黄酮、生物碱等成分。本文主要报道从瘤果紫玉盘地上部分的氯仿提取物中分离得到 7 个化合物, 经化学方法和波谱学方法分别鉴定为乌苏酸(I)、蒲公英赛醇(II)、佛手苷内酯(III)、延胡索乙素(IV)、大黄素(V)、 β -谷甾醇(VI)、胡萝卜苷(VII)。化合物 I~V 为首次从紫玉盘属植物中分离得到。

1 仪器与试剂

熔点用 Fisher-Johns 型熔点测定仪测定(温度未校正); 核磁共振用 Varian INOVA 600 型仪测定, TMS 为内标; EI-MS 和 FAB-MS 用 Micromass

Zabspec 高分辨率质谱仪。各种色谱用硅胶为青岛海洋化工厂出品。瘤果紫玉盘地上部分于 2002 年 6 月采自贵州黔西南地区, 经中国医学科学院药用植物研究所李国强博士鉴定为 *U. kweichowensis*。

2 提取分离

瘤果紫玉盘地上部分 21 kg; 粉碎, 90% 乙醇回流提取 3 次, 提取液碱压浓缩得乙醇浸膏 2.2 kg。将浸膏分散于适量水中, 分别以石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取多次, 各部分萃取液浓缩, 其中氯仿提取物 51 g。氯仿提取物经反复硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 并结合 Sephadex LH-20 柱色谱, 以氯仿-甲醇(50:50)洗脱, 分离得到化合物 I~VII。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色无定型粉末, mp 283~285 °C;

收稿日期: 2006-01-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30472077); 北京市自然科学基金资助项目(7052049)

* 通讯作者 徐丽珍 Tel: (010)62899705 Fax: (010)62896313