

香鳞毛蕨挥发油成分的研究

张彦龙¹, 匡宏枫², 高传军¹, 刘 威¹

(1. 黑龙江大学生命科学学院, 黑龙江 哈尔滨 150080; 2. 哈药集团医药药材总公司, 黑龙江 哈尔滨 150000)

香鳞毛蕨 *Dryopteris fragrans* (L.) Schott 是鳞毛蕨科鳞毛蕨属植物, 落叶多年生草本。黑龙江、吉林、辽宁、河北、内蒙古等省区均有分布, 野生资源以黑龙江省最为丰富。据民间验方记载, 香鳞毛蕨对牛皮癣、皮疹、痤疮等皮肤病和关节炎均有疗效。黑龙江省北部地区居民视其为“皮肤病的克星”。笔者将采自黑龙江省五大连池的香鳞毛蕨进行了水蒸气蒸馏, 得到棕黄色挥发油, 利用气相色谱-质谱计算机检索联用技术对其挥发油成分进行了分析。

1 仪器及试剂

香鳞毛蕨采自黑龙江省五大连池, 经东北林业大学聂绍荃教授鉴定为香鳞毛蕨 *D. fragrans*。

气相色谱-质谱联用分析法采用 Aglient 6890/5973 型 GC-MS-DS 联用仪。

无水乙醚、无水硫酸钠均为分析纯试剂。

2 方法

2.1 提取: 将自然干燥的香鳞毛蕨粉碎至 60 目, 置园底烧瓶中, 加入蒸馏水, 进行水蒸气蒸馏, 馏出液用等体积乙醚萃取 3 次, 合并萃取液, 用无水硫酸钠干燥过夜。用旋转蒸发器蒸馏回收乙醚, 得棕黄色、有特殊香味的油状物, 即为挥发油, 产率为 0.35%。

2.2 MS/GC 分析: 色谱条件: 选用 SE-54 石英毛细管柱 (30 m×0.25 mm); 柱温 50~280℃, 柱前压

5.52×10⁴ Pa, 程序升温 5℃/min; 气化室温度: 280℃, 进样口温度: 300℃, 分流比: 60; 载气为高纯氮, 体积流量 1 mL/min; 进样量 0.5 μL。

质谱条件: EI 离子源, 离子温度: 230℃, 电子能量: 70 eV, 扫描速度: 1 amu/s, 扫描范围: 12~500 amu, 标准图谱库 NIST (1.5×10⁵ 张)。

应用 GC-MS-DS 数据系统对香鳞毛蕨挥发油成分进行分析, 结果进一步与 DS 处理系统提供的标准图谱库进行核对, 并结合有关文献, 人工图谱解析鉴定, 确定了各挥发油的化学组成。色谱峰经 DS 数据处理系统处理, 按峰面积归一法进行质量分析。

3 结果与讨论

根据香鳞毛蕨挥发油 GC-MS, 总离子流图给出 50 个峰, 经过计算机检索, 与 DS 处理系统提供的标准图谱库核对, 并结合有关文献, 人工图谱解析, 鉴定出 34 个化合物, 占挥发油总量的 76.459%。运用归一法测定了各物质的质量分数。香鳞毛蕨挥发油化学成分检索结果见表 1。

可以看出香鳞毛蕨挥发油中含有 73.5% 酸、醛、酯、酮类、烯烃类、胺类和芳香族化合物, 其中乙二醇缩-3-丁烯醛的量最高, 17.141%; 其次含有脂肪酸类化合物占 16.19%, 主要有丁酸 (12.909%)、己酸 (1.878%)。

表 1 香鳞毛蕨挥发油化学成分

Table 1 Chemical constituents of essential oil in *D. fragrans*

编号	化合物称	质量分数/%	编号	化合物称	质量分数/%	编号	化合物称	质量分数/%
1	乙二醇缩-3-丁烯醛	17.141	13	2-乙基-1-十二烯	0.858	25	3,4-二异丙基联苯	4.0326
2	丁酸	12.909	14	2-烯丙基-4-甲氧基-5-乙氧基苯酚	2.317	26	反式-2,4,5-三甲氧基硅酸	0.500
3	4-羟基-5-甲基-3-己烯-2-酮	0.529	15	3,3,5,5-四甲基-1,2-戊二酮	0.181	27	2,3,4-三甲氧基乙酰苯酮	2.360
4	己酸	1.878	16	9-异丙基苄	0.719	28	绵马醇	5.439
5	1-环戊基环戊烷	0.980	17	正十四烷	0.719	29	邻苯二甲酸丁酯异丁酯	4.438
6	4-甲氧基-3-戊烯-2-酮	2.243	18	1,3,5-三甲氧基苯	0.815	30	<i>N,N'</i> -二仲丁基对苯二氮	1.038
7	4-甲氧基-1,2-苯二酚	0.284	19	2,3,4-三甲氧基-5-甲氧基苯酚	0.442	31	<i>N</i> -(4-硝基苯基)苯胺	0.166
8	2,6-二甲基-3,5-庚二酮	2.872	20	4-甲基-2,6-二叔丁基苯酚	0.342	32	正二十八烷	0.269
9	1-丁基乙内酰胺	4.904	21	2-羟基苯甲酸-6-异丙酯	0.316	33	正二十五烷	0.553
10	辛酸	0.399	22	2-甲基丁二酸二仲丁酯	0.354	34	邻苯二甲酸二正辛酯	0.203
11	正十二烷	0.348	23	二苯胺	4.254			
12	壬酸	0.504	24	磷酸三丁酯	0.421			

收稿日期: 2005-09-09

基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目 (D2005-51); 黑龙江省教育厅科学技术研究项目 (10551243)

作者简介: 张彦龙 (1966-), 男, 黑龙江省双城市人, 副教授, 在读博士, 主要研究方向为天然药物化学。

References:

- [1] Zhang Y L. *Spore Morphology of Chinese Fern* (中国蕨类植物孢子形态) [M]. Beijing: Science Press, 1976.
- [2] Shen Z B, Jin Z X, Zhang D L, et al. Pharmacognostical studies on *Dryopteris fragrans* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33(7): 661-663.
- [3] Liu G F. *Chemical Test and Technology for Chinese Traditional Medicine* (中药化学实验及技术) [M]. Shenyang: Liaoning University Publishing House, 1995.

韭子中核苷类化学成分的研究

胡国华^{1,2}, 卢艳花², 魏东芝²

(1. 华东理工大学 国家重点实验室鲁华研究所, 上海 200237; 2. 上海师范大学生命与环境科学学院, 上海 200234)

韭菜籽(韭子)为我国常见食用蔬菜百合科植物韭菜 *Allium tuberosum* Rottl. 干燥成熟的种子, 秋季果实成熟时采收果序, 晒干, 搓出种子, 除去杂质而得到。韭子植物资源丰富, 我国各地皆产, 以河北、山西、吉林、江苏、山东、安徽、河北等地产量最大。韭子具有温补肝肾, 壮阳固精之功效^[1], 作为壮阳补肾用入药在我国民间已有数千年的历史。文献报道从该韭子的正丁醇提取物中分离鉴定出多个皂苷类化合物^[2~4]。本文报道正丁醇提取物中 6 个核苷类化合物的分离和结构鉴定。分别为胸腺嘧啶核苷(I)、腺嘌呤核苷(II)、2-羟基腺嘌呤核苷(III)、腺嘌呤(IV)、尿嘧啶(V)和胸腺嘧啶(VI), 其中化合物 III~V 为首次从该植物中分得。

1 仪器与材料

熔点用 X-6 型显微熔点测定仪测定。¹H-NMR(300 MHz)和¹³C-NMR(75 MHz)用 Bruker ARX-300 型核磁共振仪测定, TMS 为内标。EI-MS 用质谱用 API-300 质谱仪测定。红外光谱用 Perkin-Elmer 599 型红外光谱仪测定, 柱色谱硅胶为青岛海洋化工厂出品的 100~200 目、200~300 目硅胶和硅胶 H(薄层色谱用)。HSGF254 TLC 板为烟台化工研究所出品。所用试剂为 AR 级。韭子购自上海市顺风堂药材公司。

2 提取与分离

将 10 kg 韭子粉碎, 先用石油醚脱脂 3 次, 再将药渣以 95% 乙醇冷提 3 次, 提取液减压浓缩至无醇味, 依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取。其正丁醇部位经多次硅胶柱色谱分离, Sephadex LH-20 柱色谱及制备性薄层得化合物 I (60 mg)、II (305 mg)、III (20 mg)、IV (18 mg)、V (65 mg)、VI (26 mg)。

3 鉴定

化合物 I: 白色粉末(甲醇), C₁₀H₁₄N₂O₅。¹H-NMR(CD₃OD)δ: 7.71(1H, s), 6.15(1H, t, J=6.9 Hz), 4.26(1H, m), 3.63(1H, m), 3.62(1H, dd, J=3.1, 12.1 Hz), 3.59(1H, dd, J=3.8, 12.3 Hz), 1.73(3H, s); ¹³C-NMR(CD₃OD)δ: 167.8(s), 153.4(s), 139.7(d), 111.0(s), 90.2(d), 86.9(d), 73.6(d), 63.1(t), 42.1(t), 以上¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献报道的胸腺嘧啶核苷光谱数据一致^[3]。

化合物 II: 白色针状结晶(甲醇), C₁₀H₁₃N₅O₄。¹H-NMR(DMSO-d₆)δ: 8.67(1H, s, -NH), 8.41(1H, s, -NH), 8.25(1H, s), 7.31(2H, s, H-2, 8), 5.84(1H, d, J=6.0 Hz, H-1'), 5.35(1H, m, H-3'), 5.09(1H, d, J=4.8 Hz, H-2'), 4.56(1H, dd, J=6.1, 11.2 Hz, H-4'), 3.68(1H, m, H-5'), 3.48(1H, m, H-5')。¹³C-NMR(DMSO-d₆)δ: 155.1(C-6), 150.4(C-2), 146.5(C-4), 141.8(C-8), 120.6(C-5), 89.7(C-1'), 86.8(C-4'), 75.3(C-2'), 70.1(C-3'), 62.5(C-5')。以上¹H-NMR、¹³C-NMR 数据和文献报道一致^[3], 故推定为腺嘌呤核苷。

化合物 III: 白色固体(甲醇), C₁₀H₁₂N₄O₅。TOF-MS m/z: 269[M⁺+1], 291[M+Na]⁺, 307[M+K]⁺, ¹H-NMR(DMSO-d₆)δ: 8.22(1H, s, H-6), 8.36(1H, s, H-8), 6.01(1H, d, J=6 Hz, H-1'), 4.29(1H, m, H-2'), 4.77(1H, dd, J=6.0, 6.6 Hz, H-3'), 4.43(1H, dd, J=6.0, 6.6 Hz, H-4'), 3.89(1H, dd, J=6.0, 12.0 Hz, H-5'), 3.81(1H, dd, J=6.0, 12.0 Hz, H-5')。¹³C-NMR(DMSO-d₆)δ: 161.4(s, C-2), 152.3(s, C-4), 147.7(d, C-5), 142.8(d, C-8), 127.2(s, C-5), 91.8(d, C-1'), 88.6(d, C-4'), 75.5(d, C-3'), 73.4(d, C-2'), 64.6(t, C-5')。以上¹H-NMR、¹³C-NMR 数据和文献报道 2-羟基腺嘌呤核