

- Medicine, 2005.
- [2] Information Center of Chinese Herbal Medicine, State Pharmaceutical Administration of China. *Handbook of Active Components in Phytomedicine* (植物药有效成分手册) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1986.
- [3] Li N, Li Z, Yang S L, et al. Studies on chemical constituents of the total flavonoids from *Comptosorus sibiricus* Rupr. (1) [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2004, 21(2): 105-108.
- [4] Zhao P P, et al. Studies on the union saccharides of glucosides [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1987, 22(1): 70-74.
- [5] Jiau C H, Chiu M C, et al. Flavonoids and benzene aerivatives from the flowers and fruit of *Tetrapanax papyriferus* [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68: 1773-1775.
- [6] Li B, Zhao Y M, Lin Z W, et al. Studies on the chemical constituents of *Multiradiate fleabane* (*Erigeron multiradiatus*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1999, 30(8): 561-563.
- [7] Yu D Q, Yang J S. *The Handbook of Analytical Chemistry* (分析化学第七分册) [M]. Fascicle 7. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.

鱼腥草不同部位挥发油成分的研究

杨文凡, 陈 勇, 程翼宇*

(浙江大学 中药科学与工程学系, 浙江 杭州 310027)

鱼腥草 *Houttuynia cordata* Thunb. 是多年生草本植物, 主要分布于亚洲的东部及东南部。其地上部分为药用部位, 具有清热解毒、消肿排脓、利尿通淋的功效。现代药理实验表明鱼腥草挥发油具有抗菌、抗炎、抗病毒作用^[1~3]。不同学者从多方面研究了鱼腥草挥发油, 已鉴定出了 50 多种化学成分, 其中癸酰乙醛、甲基正壬酮、月桂醛为主要的药效成分。研究表明鱼腥草挥发油的质量与采收季节^[4]、采集居群^[5]、品种^[6]及提取工艺^[7]等因素有关。此外, 还研究报道了根状茎、叶、茎与产油率的关系^[4], 但是没有对其化学成分进行详细分析。考虑到植物的花一般含有较高的挥发油, 可能会对鱼腥草挥发油的质量产生影响。本实验利用水蒸气蒸馏法提取鱼腥草花、茎、叶的挥发油, 用 GC/MS 首次鉴定了鱼腥草各部位挥发油的化学成分, 阐述了各部位与挥发油品质的关系, 特别是花与地上部分挥发油质量的关系。

1 实验部分

1.1 仪器与材料: 鱼腥草药材由正大青春宝药业有限公司提供与鉴定, 并分检为花、茎、叶 3 部分。仪器为 HP 5890/HP5973 GC/MS 联用仪(安捷伦公司)。

1.2 挥发油提取: 将鱼腥草药材(干)各部位切成小段, 用挥发油提取器提取 6 h, 得到浅黄色具有腥臭味的挥发油。

1.3 挥发油成分分析: 用 HP6890/HP5973 GC/MS 气相色谱/质谱联用仪分析挥发油的化学成分。气相色谱条件: 色谱柱为 HP-5MS 弹性石英毛细管

柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μ m); 升温程序为: 80 $^{\circ}$ C 保持 2 min 后, 以 4 $^{\circ}$ C/min 的速率升至 145 $^{\circ}$ C, 再以 3 $^{\circ}$ C/min 速率升到 250 $^{\circ}$ C, 并保持 10 min; 分流比为 30:1; 气化室温度为 250 $^{\circ}$ C; 载气为高纯 He (99.999%); 载气流量为 1.0 mL/min; 进样量为 1 μ L (乙醚 10 倍稀释挥发油)。质谱条件是: 离子源为 EI 源; 离子源温度为 230 $^{\circ}$ C; 四级杆温度为 150 $^{\circ}$ C; 电子能量为 70 eV; 接口温度为 280 $^{\circ}$ C; 溶剂延迟 2.5 min; 质量范围是 50~500 amu (m/z)。

2 结果与讨论

将鱼腥草药材分检, 称质量得到 3% 的花、48% 的叶、49% 的茎。各取适量样品水蒸气蒸馏, 得黄绿色挥发油。挥发油的产率: 茎为 0.06%; 叶为 0.08%; 花为 0.28%。花的挥发油产率最高, 是其他部位的 3~5 倍。其次是叶, 茎的挥发油产率最低。

所得挥发油用 GC-MS 分析化学成分, 检索 Nist 98 标准质谱图库和 WILEY 质谱图库, 并结合文献人工图谱解析鉴定, 以峰面积归一化法计算各成分的相对的量。从花、叶、茎中鉴定出的化学成分分别为 57 种、50 种、52 种。各成分的具体分析结果见表 1。

从表 1 可见花、茎、叶挥发油成分种类相近, 但各成分的量相差较大, 而且脂肪酸是挥发油中最主要的一类成分, 达到 50%~65%。其中含癸酸的量最高, 相对峰面积为 42%~44%; 其次是棕榈酸(3.3%~14.1%)、十二酸(3.9%~7.3%)、亚麻酸(0.8%~4.1%)及亚油酸(0.5%~3.3%)等。植醇

收稿日期: 2005-10-10

作者简介: 杨文凡(1973—), 女, 2001 年毕业于云南大学获理学硕士学位, 目前在浙江大学药学院攻读博士学位, 主要从事中药质量控制方面的研究工作。 Tel: (0571) 88273680 E-mail: ywfhz@sina.com

* 通讯作者 程翼宇 Tel: (0571) 87952509 E-mail: chengYY@zju.edu.cn

表 1 鱼腥草各部位的挥发油成分及相对质量分数
Table 1 Volatile oil in every parts of *H. cordata* and their contents

序号	化合物名称	质量分数/%			序号	化合物名称	质量分数/%		
		花	叶	茎			花	叶	茎
1	α -蒎烯	0.4	—	0.4	36	癸酰乙醛	3.1	3.2	1.0
2	蒎烯	0.1	—	0.1	37	甲基十一酮	2.3	1.3	1.0
3	β -蒎烯	0.4	—	0.4	38	(-)- α -广藿香烯	0.1	0.2	0.1
4	β -月桂烯	0.7	0.1	—	39	橙花叔醇	0.1	0.1	—
5	α -乙酸松油酯	0.1	—	—	40	十二酸	3.9	7.3	4.8
6	β -芳樟醇	0.1	—	—	41	(-)-斯巴醇	—	—	0.7
7	壬醛	0.1	—	—	42	石竹烯氧化物	3.2	3.2	2.1
8	1-壬醇	1.2	1.4	1.0	43	癸酸乙酯	0.1	0.1	0.4
9	4-松油醇	0.4	0.2	0.2	44	1,5,5,8-四甲基-12-氧二环 [9.1.0]-3,7-十二二烯	0.2	0.3	0.2
10	8-松油醇	0.1	—	0.1	45	反-Z-防风根环氧化物	—	0.2	0.1
11	癸醛	0.1	0.6	—	46	4,4-二甲基-四环[6.3.2.0(2,5).0 (1,8)]9-十三醇	0.5	0.8	0.6
12	顺-香芹醇	0.1	—	0.1	47	蓝桉醇	0.1	0.2	—
13	1-壬醇	0.1	—	—	48	表蓝桉醇	0.1	0.2	0.1
14	3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇	0.2	0.1	—	49	氧化石竹烯	0.5	0.9	0.9
15	香叶基乙烯醚	—	—	0.1	50	α -杜松醇	0.1	0.3	0.2
16	1-癸醇	0.1	0.3	0.2	51	氧化石竹烯	0.7	0.9	1.0
17	壬酸	—	0.5	0.5	52	异香橙烯环氧化物	0.1	0.2	0.1
18	冰片乙酸酯	3.7	0.3	1.3	53	十四酸	0.1	0.4	0.5
19	甲基正壬酮	21.6	5.3	4.3	54	3,7,11,15-四甲基-2-十六烯-1-醇	—	0.2	—
20	2-十一醇	0.2	0.3	0.4	55	六氢金合欢基丙酮	0.6	2.7	1.1
21	十一醛	—	0.2	0.1	56	十五酸	—	—	0.3
22	紫苏醇	0.1	—	—	57	十九烷	0.1	—	—
23	α -乙酸环香叶酯	0.1	0.2	0.1	58	异植醇	—	0.2	—
24	乙酸松油酯	0.1	—	0.1	59	棕榈酸	3.3	8.7	14.1
25	1-十一醇	0.7	0.8	0.3	60	癸酸癸酯	0.4	0.7	0.6
26	香叶基乙酸酯	2.6	1.8	0.2	61	1-十七醇	0.4	0.8	0.8
27	十二酮	2.6	0.4	0.4	62	二十七烷	0.3	0.2	0.1
28	月桂醛	—	0.9	—	63	植醇	0.4	7.7	1.6
29	石竹烯	5.1	1.2	0.3	64	亚油酸	0.5	2.7	3.3
30	癸酸	44.0	42.2	42.0	65	亚麻酸	0.8	1.2	4.1
31	31(Z)- α -法尼烯	0.1	—	—	66	十八酸	0.1	0.5	0.5
32	α -石竹烯	0.2	0.2	—	67	癸酸癸酯	—	0.3	0.2
33	长叶烯-(V4)	0.1	0.3	0.3	68	二十八烷	0.1	—	0.1
34	十一酸	0.2	0.1	2.9					
35	α -蛇床烯	—	—	0.2					

在叶中(7.7%)的量较高,而在茎、花中的量极少。该成分由于双键多不稳定,易变质,不易长期保存。

鱼腥草挥发油中的另一类主要成分是长链脂肪族的含氧化合物,如癸酸乙酯、甲基正壬酮及月桂醛,均为鱼腥草挥发油的主要药效成分。这些成分具有抗菌及抗病毒的作用,在各部位中分布不同。癸酰乙醛在花(3.1%)和叶(3.2%)中的量较高,在茎(1.0%)中的较少。月桂醛主要存在于叶(0.9%)中。甲基正壬酮是鱼腥草的主要检测指标,在各部位的挥发油的量都在4%以上,花的量最高,达到了21.6%,是茎(4.2%)、叶(5.3%)的4倍以上。整体而言,茎中有效成分的量较低。

由于各部位成分的量相差较大,它们的混合比例将直接影响鱼腥草挥发油的质量。在本研究的样品中,花在地上部分的质量比仅为3%,但是挥发油

产率高(0.28%),而且其中甲基正壬酮的相对质量分数也最高(21.6%)。综合计算,鱼腥草挥发油中36%的甲基正壬酮来源于花,40%的甲基正壬酮来源于叶,24%的甲基正壬酮来源于茎。因此,必须重视花对鱼腥草挥发油品质的影响。但在以往的研究中,都没有考虑这一点。同时本研究也从侧面为盛花期^[4]采集鱼腥草提供了实验证据。

References:

[1] Probstle A, Bauer R. Aristolactams with anti-inflammatory activity from the aerial parts of *Houttuynia cordata* (Yu Xing Cao) [J]. *Planta Med*, 1992, 58(7): 706-707.
[2] Chang J S, Chen C C, Ng L T, et al. Anti-herpes simplex virus activity of *Bidens pilosa* and *Houttuynia cordata* [J]. *Am J Chin Med*, 2003, 31(3): 355-362.
[3] Hayashi K, Kamiya M, Hayashi T. Virucidal effects of the steam distillate from *Houttuynia cordata* and its components on HSV-1, influenza virus, and HIV [J]. *Planta Med*, 1995, 61(3): 237-241.
[4] Lin B J. Improvement of preparation technology of Yuxing-

- cao Injection [J]. *Chin Tradit Pat Med* (中成药), 1984, (7): 7-8.
- [5] Wu W, Zheng Y L, Ma Y, et al. Analysis on yield and quality of different *Houttuynia cordata* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2003, 28(8): 718-720.
- [6] Liu Xiang, Wang Li, et al. Study on the chemical con-

- stituents of the essential oil from the artificial and wild *Houttuynia cordata* Thunb. [J]. *J Guiyang Med Coll* (贵阳医学院学报), 1997, 22(4): 361-362.
- [7] Hao X Y, Li L, Ding Z H, Yi Y F. Analysis of essential oil from *Houttuynia cordata* in Guizhou [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 1995, 17(3): 350-352.

高良姜与大高良姜精油中活性物质的比较

张倩芝¹, 蔡明招², 卢志毅²

(1. 中山大学 测试中心, 广东 广州 510275; 2. 华南理工大学 化学系, 广东 广州 510641)

姜科植物是分布于热带和亚热带药材中的重要家族, 姜科分为 2 亚科、3 族, 约 49 属、1 500 种, 包括姜黄 *Curcuma longa* L.、小豆蔻 *Elettaria cardamomum* (Roxb.) Maton、生姜 *Zingiber officinale* Rosc.、莪术 *Curcuma zedoaria* (Berg.) Rosc.、大高良姜 *Alpinia galanga* (L.) Willd.、益智 *Alpinia oxyphylla* Miq. 和山柰 *Kaempferia galanga* Linn. 等。姜科植物主产地为亚洲热带, 我国有 19 属, 150 余种, 分布于东南至西南部各省区^[1], 是东南亚各国及我国人民日常生活中常用的植物。

高良姜和大高良姜都是姜科植物中被广泛应用的, 是中药中重要的配伍成分。二者具有不尽相同的功效, 故不能混用。但日常生活中、商品市场上及药用处方的配制中, 常常发生将二者混淆的情况, 这不利于对它们的充分、合理的利用, 甚至可能会延误了对疾病的及时治疗。目前国内外尚无在活性物质的异同上对它们进行区分, 本研究首次对二者在有效成分上的异同进行比较以提供它们药效差异的物质依据。

同时, 本实验采用了温和、清洁的超临界 CO₂ 萃取技术提取高良姜和大高良姜中的精油。超临界 CO₂ 萃取技术是 20 世纪 70 年代发展起来的化工分离技术, 凭着其优越的分离性能, 以及高效、无污染、操作温度低等特点, 已经广泛应用于植物中精油的提取, 在植物精油中有效物的提取效率及保存不被破坏, 是比传统的水蒸气蒸馏法和溶剂提取法都优越的方法^[2~4]。

1 材料来源

本实验所用高良姜产自广东湛江徐闻高良姜栽

培基地, 大高良姜产自广东梅县, 并经华南植物研究所姜科植物研究专家刘念教授鉴定二者均为姜科良姜属植物, 分别被命名为高良姜及大高良姜。两种良姜切成片后晒干, 实验前分别用植物粉碎机粉碎, 过筛。

2 挥发油的提取

采用广州市轻工设计研究院设计的 100 mL 的超临界 CO₂ 萃取装置, 其萃取流程为: 称取一定量的样品置于萃取罐中, 密封, 样品中的精油在萃取罐中被处于超临界状态的 CO₂ (萃取压力 15 MPa, 萃取温度 43 ℃) 提取出来, 萃取时间 1.0 h, 然后随着 CO₂ 进入分离罐, 此时 CO₂ 的压力下降, 温度升高, 挥发油与 CO₂ 分离, 用一已称量的具塞试管在分离罐的出口处接收提取出来的精油, 放置至室温, 待测。

3 挥发油成分分析

超临界 CO₂ 萃取法提取所得的高良姜和大高良姜精油分别经气/质联用 (GC/MS) 分析。

3.1 仪器及实验条件: 仪器: HP6890GC/5973MS 型气相色谱-质谱联用仪 (美国)。GC 条件: 选用 HP-1 (30 m×0.25 mm) 弹性石英毛细管柱, 柱温 50 ℃, 恒温 2 min, 程序升温 10 ℃/min 至 250 ℃, 保持 5 min, 载气 He, 柱前压 50 kPa, 分流比 50:1, 进样量 0.3 μL。MS 条件: EI 离子源, 电子能量 70 eV, 扫描范围 29~400 V, 四极杆温度 150 ℃, 离子源温度 230 ℃, 倍增器电压 2 200 V, GC-MS 接口温度 280 ℃, 标准质谱图库 Wiley 275.1。

3.2 GC-MS 分析结果: 超临界 CO₂ 萃取所得高良姜和大高良姜挥发油经 GC-MS 联用分析, 并进行归一化定量, 结果如表 1 所示。

收稿日期: 2005-11-18

作者简介: 张倩芝 (1976—), 女, 广东人, 工程师, 硕士, 从事光谱及色谱研究与分析测试工作。

Tel: (020) 84110788-601 E-mail: zhqzhi@yahoo.com.cn