

表 1 超临界 CO₂ 萃取法提取高良姜和大高良姜精油成分的分析结果

Table 1 Components of essential oil from *A. officinarum* and *A. galanga* through supercritical CO₂ extraction

化合物名称	相对质量分数/%		化合物名称	相对质量分数/%		化合物名称	相对质量分数/%	
	高良姜	大高良姜		高良姜	大高良姜		高良姜	大高良姜
1,8-桉叶素	2.99	0.08	β-榄香烯	0.14	0.06	(一)-石竹烯氧化物	0.22	0.03
d-樟脑	0.36	—	反式-α-佛手柑油烯	1.47	0.34	姜醇	0.44	0.08
苯丙醛	0.90	—	β-法呢烯	0.29	0.13	6[Z],9[E]-十七二烯	0.28	0.18
佳味醇	—	0.06	α-律草烯	0.22	—	1'-乙酰氧基佳味醇醋酸酯	—	95.29
萜品醇-4	0.39	—	阿-姜黄烯	0.44	0.02	8-十七烯	—	0.16
α-萜品醇	2.48	0.02	β-芹子烯	0.63	0.02	十七烷	—	0.02
β-葑基乙酸酯	0.14	—	顺式-α-甜没药烯	0.84	0.05	Z-α-反式-佛手柑油醇	—	0.06
苜基丙酮	1.92	0.02	大牻牛儿烯	—	0.04	1,7-二苯基-4,6-二庚烯-3-酮	0.66	—
4-烯丙基醋酸苯酯	—	0.36	γ-杜松油烯	3.14	—	1-乙酰氧基丁香油酚醋酸酯	—	0.35
甲基丁子香酚	—	0.05	β-倍半水芹烯	0.76	0.25	1,7-二苯基-4-庚烯-3-酮	50.51	—
乙酸牛儿酯	—	0.05	β-甜没药烯	—	0.44	1,7-二苯基-5-羟基-3-庚酮	21.08	—
α-依兰烯	0.03	—	反式-γ-甜没药烯	—	0.08			
别香橙烯	1.36	0.03	十五烷	0.57	0.72			

3.3 结果与讨论:超临界 CO₂ 萃取所得精油(表 1)分析结果可知,高良姜精油中的主要成分是 1,7-二苯基-4-庚烯-3-酮和 1,7-二苯基-5-羟基-3-庚酮,在精油中占 50.51%和 21.08%,高良姜精油中二苯基庚烷类物质的质量分数共有 72.25%。二苯基庚烷类物质对前列腺素的合成有抑制作用,可阻断主要的致炎介质的生物合成,具有抗氧化、活血、抗炎、镇痛等功效,是高良姜中的重要活性成分^[5,6]。

超临界 CO₂ 萃取所得大高良姜精油中的主要成分是 1'-乙酰氧基佳味醇醋酸酯,占精油中质量分数的 95.29%,是具有抗菌、抗癌、抗肿瘤、抗溃疡及抗黄嘌呤氧化酶等活性的成分,是大高良姜的主要活性物质,也是大高良姜呈特殊辣味的主要组分^[7,8]。

可见高良姜与大高良姜各自的主要活性物质分别是不同的成分,这也决定了它们在药效上的不同。此外,从表 1 也可看出两种姜的精油中同时具有一些相同的活性组分,如:1,8 桉叶素、α-萜品醇、苜基丙酮、别香橙烯、反式-α-佛手柑油烯、β-法呢烯、阿-姜黄烯、β-芹子烯、顺式-α-甜没药烯十五烷、β-倍半

水芹烯、(一)-石竹烯氧化物、姜醇、6[Z],9[E]-十七二烯和 1,8-桉叶素具有杀菌、驱虫等功效,这是它们共有的药效如性温、味辛、散寒、止痛功效及可治疗消化不良等消化道疾病等的佐证。

References:

[1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae, Agendae Academiae Sinicae Edita. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Beijing: Science Press, 1987.
[2] Xu S D, Shi S H. Extracting natural spice and essential oil with supercritical carbon dioxide [J]. *Chin J Food Addit* (中国食品添加剂), 1994, 4: 22-23.
[3] Liu X M, Li P Y, Zhou D Z, et al. Study on extraction and separation of natural spice with supercritical carbon dioxide [J]. *Guangxi Sci* (广西科学), 1997, 4(3): 230-232.
[4] Zhou D M, Zang Z Q. Pilot study on extracting ginger oil with supercritical carbon dioxide [J]. *J Fuzhou Univ: Nat Sci* (福州大学学报:自然科学版), 1994, 22(3): 100-103.
[5] Jitoe A, To Shiya M I. Antioxidant activity of tropical ginger extracts and analysis of the contained curcuminoids [J]. *J Agric Chem*, 1992, 40: 1337-1340.
[6] Shen J, Zhang H Y, Xu B, et al. The antioxidative constituents of rhizomes of *Alpinia officinarum* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1997, 10(2): 33-36.
[7] Satyavati G V. *Medicinal Plants of India* [J]. New Delhi: Indian Council of Medical Research, 1976.
[8] Nadkarni K M. *The Indian Materia Medica* [M]. Bombay: Popular Prakashn, 1976.

旱生卷柏化学成分研究(Ⅲ)

刘海青¹,林瑞超²,冯 芳³

(1. 青海省药品检验所,青海 西宁 810000; 2. 中国药品生物制品检定所,北京 100050;
3. 中国药科大学,江苏 南京 210009)

卷柏科植物旱生卷柏 *Selaginella stauntoniana* Spring 为多年生草本,分布于华北、西北等地,民间

药用全草,具有活血散瘀、凉血止血的功效^[1]。本实验从旱生卷柏醇提取物低极性部位中首次分离得到5种成分,经理化、TLC和光谱分析确定结构为:豆甾-4-烯-3,6-二酮(I)、 β -谷甾醇(II)、5 α ,8 β -环二氧麦角甾-6,22-二烯-3 β 醇(III)、大黄酸(IV)、芦荟大黄素(V),其中化合物I、III、IV、V为卷柏科乃至蕨类植物中首次分离得到。

1 材料与仪器

旱生卷柏由中国药品生物制品检定所张继副主任药师等采于河北省雾灵山大沟村,并鉴定学名;薄层色谱硅胶G和柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂生产),乙醇、石油醚(60~90℃)、氯仿等均为分析纯,对照品 β -谷甾醇、大黄酸和芦荟大黄素(中国药品生物制品检定所提供);X-4显微熔点测定仪(未校正),日本岛津UV-2100型紫外分光光度计,Perkin-Elmer 983G红外光谱仪,KYKY-ZSP-50型、ZAB-HS型质谱仪,Bruker AM-500型核磁共振仪。

2 提取与分离

旱生卷柏全草6.6 kg,用95%乙醇加热回流提取3次,每次2 h,减压浓缩得稠浸膏,热水溶散,滤过,水不溶物用石油醚回流提取,石油醚部分(70 g)反复硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱,得化合物I(8 mg)、II(1 g)、III(9 mg);水溶物用氯仿萃取,氯仿部位(20 g)反复硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱,得化合物II(60 mg)、IV(9 mg)、V(10 mg)。

3 鉴定

化合物I:白色晶体(CHCl_3 -MeOH);mp 155~158℃;TLC展开为单点(不同展开系统),与浓硫酸反应呈铁红色;分子式 $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_2$;IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}):2 958,2 870,1 687($\text{C}=\text{O}$,仅出现一个羰基峰,提示两个羰基峰化学环境极为相近,考虑烯键的存在并与之有共轭关系,可推断两个羰基位于 $\text{C}=\text{C}$ 两侧,化学环境相近,故羰基峰重叠为一个),1 603($\text{C}=\text{C}$,共轭),1 468,1 415,1 381,1 329,1 269,1 221,1 127,864;EI-MS (m/z):426 [M^+],412,398,384,356,327,285,243,152,137; ^1H -NMR (CDCl_3) δ :6.17(1H,s,H-4,超共轭关系); ^{13}C -NMR (CDCl_3) δ :34.456(C-1),29.971(C-2),199.825(C-3, $\text{C}=\text{O}$),125.704(C-4, $\text{C}=\text{C}$),161.361(C-5, $\text{C}=\text{C}$),202.678(C-6, $\text{C}=\text{O}$),46.213(C-7),34.067(C-8),56.786(C-9),40.097(C-10),20.092(C-11),42.779(C-12),147.082(C-13),51.217(C-14),

24.234(C-15),29.353(C-16),56.084(C-17),12.142(C-18),17.765(C-19),34.236(C-20),18.962(C-21),36.295(C-22),23.303(C-23),39.362(C-24),28.277(C-25),20.778(C-26),19.260(C-27),26.240(C-28),12.226(C-29)。综合分析以上数据并结合文献,鉴定为豆甾-4-烯-3,6-二酮^[2]。

化合物II:白色片状晶体(MeOH);TLC与标准品 β -谷甾醇Rf值一致;以上数据与 β -谷甾醇文献报道一致^[3]。

化合物III:白色晶体(MeOH); $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_5$;mp 172~176℃;与浓硫酸反应呈墨绿色;IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}):3 431(OH),1 651($\text{C}=\text{O}$),1 379;EI-MS (m/z):428(M^+),410($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$),396($\text{M}^+ - \text{O}_2$,特征峰),363,337,251,152; ^1H -NMR (CDCl_3) δ :3.96(1H,br.,H-3),6.25(1H,d,H-6),6.37(1H,d,H-7),5.19(3H,dd,H-22'),5.15(1H,dd,H-23); ^{13}C -NMR (CDCl_3) δ :34.652(C-1),27.963(C-2),63.575(C-3),51.053(C-4),74.277(C-5),125.540(C-6),130.196(C-7),77.006(C-8),50.746(C-9),31.803(C-10),15.549(C-11),34.224(C-12),46.558(C-13),50.424(C-14),25.007(C-15),23.575(C-16),61.341(C-17),2.485(C-18),127.079(C-22),129.995(C-23),45.943(C-24),29.582(C-25),14.572(C-26),18.304(C-27),13.101(C-28);综合分析以上数据并结合文献,鉴定为5 α ,8 β -环二氧麦角甾-6,22-二烯-3 β 醇^[4]。

化合物IV:桔黄色晶体; $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$;mp 360℃以上;TLC与标准品大黄酸Rf值一致;IR、EI-MS数据与为大黄酮文献报道一致^[5]。

化合物V:桔黄色晶体; $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$;mp 223~224℃;TLC与标准品芦荟大黄素Rf值一致;IR、EI-MS数据与为芦荟大黄素文献报道一致^[5]。

References:

- [1] Wu Z Y. *Compendium of New China (Xinhua) Herbal* (新华本草纲要) [M]. Vol. III. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1990.
- [2] Chen R Y, Yu D Q. Studies on the chemical constituents of *Conioselinum vaginatum* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1993, 24(10): 512-513.
- [3] Hu Y H, Li Y. Studies on the chemical constituents of *Artemisia roxburgiana* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1994, 19(3): 164-.
- [4] Wang S F, Yang G H, Li G Y. Studies on the chemical constituents of *Pyropolyporus fomentarius* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1990, 21(9): 102.
- [5] Ji Z, Liang X T. Studies on the chemical constituents of *Rheum wittrochii* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1985, 20(10): 778-781.