

表倍儿茶素(合并计算)是构成各组分延伸单元的主要组成成分。从以上结果可看出,沙棘籽原花色素的组成和结构显著不同于葡萄籽原花青素,具有高度异质的特点,且主要为原飞燕草素。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1977.
- [2] Fan J, Ding X, Xu D. Proanthocyanidins from sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides*) seed [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2006, 37(4): 514-517.
- [3] Hammerstone J F, Lazarus S A, Mitchell A E, et al. Identification of procyanidins in cocoa and chocolate using high performance liquid chromatography/mass spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 1999, 47(2): 490-496.
- [4] Liwei G, Kelm M, Hammerstone J F, et al. Fractionation of polymeric procyanidins from lowbush blueberry and quantification of procyanidins in selected foods with an optimized normal-phase HPLC-MS fluorescent detection method [J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50(17): 4852-4860.
- [5] Ying Y, Mingjin C. Characterization of grape procyanidins using high-performance liquid chromatography/mass spectrometry and matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 2000, 48(9): 3990-3996.
- [6] Monagas M, Gómez-Cordovés C, Bartolomé B, et al. Monomeric, oligomeric, and polymeric flavan-3-ol composition of wines and grapes from *Vitis vinifera* L. cv. Graciano, Tempranillo, and Cabernet Sauvignon [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51: 6475-6481.
- [7] Fulcrand H, Remy S, Souquet J M, et al. Study of wine tannin oligomers by on-line liquid chromatography electrospray ionization mass spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 1999, 47: 1023-1026.
- [8] Prior R L, Lazarus S A, Cao G, et al. Identification of procyanidins and anthocyanins in blueberries and cranberries (*Vaccinium* spp.) using high-performance liquid chromatography/mass spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 2001, 49(3): 1270-1276.
- [9] Friedrich W, Elberhardt A, Galens R. Investigation of proanthocyanidins by HPLC with electrospray ionization mass spectrometry [J]. *Eur Food Res Technol*, 2000, 211: 56-64.

野生与人工栽培麻黄不同部位成分的比较研究

吴海, 易伦朝, 高敬铭, 刘向前, 梁逸曾*

(中南大学化学化工学院, 湖南长沙 410083)

摘要:目的 比较野生与人工栽培的麻黄不同部位成分的差别。方法 以 50% 甲醇为溶剂, 用加热回流法分别提取野生与人工栽培麻黄的茎与根部, 再以 HPLC 测定各个提取液中的麻黄碱的量。采用水蒸气蒸馏法提取麻黄挥发油, 用 GC-MS 测定野生与栽培的麻黄挥发油中的成分。结果 HPLC 测定野生麻黄的茎与根的提取液中分别含麻黄碱 0.55% 和 0.000 57%, 人工栽培麻黄的茎与根的提取液中分别含麻黄碱 0.26% 和 0.001 7%。用 GC-MS 确定了麻黄挥发油中的 45 种物质, 其中野生和栽培品共有成分 13 种。结论 野生麻黄茎中含麻黄碱的量约是人工栽培的 2 倍, 而在两种麻黄的根中麻黄碱的量都非常低。在麻黄挥发油中未发现麻黄碱。

关键词:麻黄; 野生/栽培; HPLC; GC-MS

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2007)09-1298-04

Comparison on constituents from different parts between wild growing and cultivated planting of *Ephedra sinica*

WU Hai, YI Lun-zhao, GAO Jing-ming, LIU Xiang-qian, LIANG Yi-zeng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Objective To compare the difference in constituents from different parts of wild and cultivated *Ephedra sinica*. **Methods** Using the solvent of 50% methyl alcohol to extract from the stems and roots of wild and cultivated *E. sinica* under heating reflux, respectively and then determine the content of ephedrine in each extractions by HPLC. The volatile oil was extracted by stream-distillation and analyzed by GC-MS method. **Results** The content of the ephedrine in extraction of stems and roots of wild *E. sinica* was 0.55% and 0.000 57% while the content of the cultivated was 0.26% and 0.001 7%. Forty-five compounds in the volatile oil were identified by GC-MS method, among them 13 compounds existed in both wild and cultivated *E. sinica*. **Conclusion** The content of the ephedrine is about two times of the cul-

tivated in wild *E. sinica*'s stems, while it is very low in the roots of two kinds of herbs. And ephedrine is not found in the volatile oil.

Key words: *Ephedra sinica* Stapf; wild/cultivated; HPLC; GC-MS

麻黄为麻黄科植物草麻黄 *Ephedra sinica* Stapf、中麻黄 *E. intermedia* Schrenk et C. A. Mey. 或木贼麻黄 *E. equisetina* Bunge 的干燥草质茎,是中医临床常用的药物之一,有发汗散寒、宣肺平喘、利水消肿的作用^[1],也是防风固沙的好植物。麻黄所含的主要有效成分是小分子生物碱类化合物,具有挥发性^[2]。由于市场需求的原因,导致野生麻黄的滥采滥挖严重,资源急需保护,国家已经严格控制,因此麻黄的人工栽培也在不断发展。麻黄根是麻黄科植物草麻黄或中麻黄的干燥根及根茎,能止汗并有明显的降压作用^[1]。麻黄根所含主要有效成分是麻黄素与麻黄根碱^[1]。麻黄及麻黄根均列入《中国药典》2005年版一部。本实验参考文献研究内容^[2,3],以盐酸麻黄碱为对照品,采用 HPLC 法对野生与人工栽培的麻黄草茎与根的提取物成分进行定量测定,采用 GC-MS 法^[4,5]测定了野生与栽培麻黄的挥发油的成分,比较了野生与人工栽培的差别,并比较了茎与根中麻黄碱的量,为科学用药提供依据。

1 仪器与试剂

日本岛津高效液相色谱:岛津 LC-10ATvp 泵,SPD-10Avp 紫外检测器;大连依利特 ODS 柱(250 mm×4.6 mm,5 μm);GC-2010A 型气相色谱仪,GCMS-QP2010 型气相色谱质谱联用仪(日本岛津公司);分析天平(上海精密仪器厂);挥发油提取器。

麻黄(野生和人工栽培均于 2005 年 8 月采于内蒙古赤峰地区,经中南大学制药工程系刘向前鉴定为草麻黄 *E. sinica* Stapf;盐酸麻黄碱(中国药品生物制品检定所);甲醇(色谱纯,上海陆都化学试剂厂);乙腈;0.1%磷酸;环己烷。

2 方法与结果

2.1 HPLC 法测定麻黄碱

2.1.1 原料处理:将采集的麻黄清除根部黏附的泥土,置于 50℃ 的烘箱中干燥 4 h。分别取野生和人工栽培的麻黄的茎与根部进行粉碎后过 80 目筛,备用。

2.1.2 对照品溶液的制备:精密称取盐酸麻黄碱 1.04 mg,置 10 mL 量瓶中,加水溶解并定容至刻度,摇匀,即得对照品溶液(盐酸麻黄碱 0.104 mg/mL)。

2.1.3 供试品溶液的制备:精确称取过筛后的野生茎粉末 0.5 g,加入 50%甲醇 20 mL,加热回流 0.5

h,趁热滤过,滤渣再加 50%甲醇 20 mL,回流提取 2 次,滤过。合并 3 次滤液,加热挥去溶剂,然后再用适量 50%甲醇溶解,滤过,收集于 10 mL 量瓶中并定容。对野生麻黄草的根及人工栽培的麻黄的茎与根采用同样的方法提取。

2.1.4 HPLC 条件:色谱柱为大连依利特 ODS 柱(250 mm×4.6 mm,5 μm);流动相:乙腈-0.1%磷酸(9:87);体积流量 1.0 mL/min;检测波长为 207 nm;柱温为室温。

2.1.5 麻黄碱测定:以上述的色谱条件分别测定 0.104 mg/mL 的对照品溶液与供试品溶液,通过对对照品进行测定,确定麻黄碱的保留时间在 17 min 左右,见图 1,进而确定其他谱图见图 2、3。根据对照品与 4 种提取液的图谱的积分面积,换算得人工栽培麻黄的茎部与根部麻黄碱的质量分数为 0.26%、0.001 7%,野生麻黄分别为 0.55%、0.000 57%。

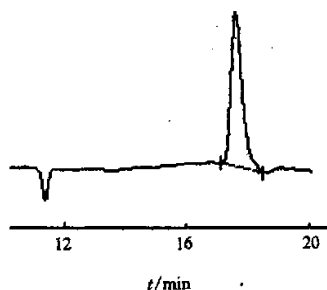
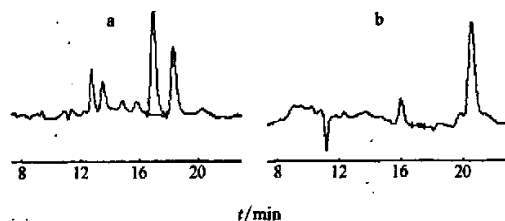


图 1 麻黄碱对照品的 HPLC 分析

Fig. 1 HPLC Analysis of ephedrine reference substances



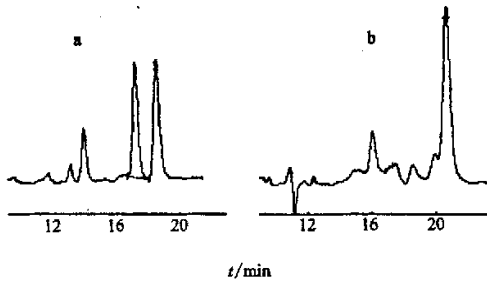
a-栽培茎的提取物 b-栽培根的提取物
a-extracts from stems of cultivated *E. sinica*
b-extracts from roots of cultivated *E. sinica*

图 2 人工栽培麻黄草不同部位提取物的 HPLC 分析

Fig. 2 HPLC Analysis of extracts from different parts of cultivated *E. sinica*

2.2 GC-MS 分析麻黄挥发油

2.2.1 供试品溶液的制备:称取野生与栽培麻黄干燥茎各 250 g,加水 500 mL 加热蒸馏,并保持微沸 5



a-野生茎的提取物 b-野生根的提取物

a-extracts from stems of wild *E. sinica*b-extracts from roots of wild *E. sinica*

图3 野生麻黄不同部位提取物的HPLC分析

Fig. 3 HPLC Analysis of extracts from different parts of wild *E. sinica*

h, 放置片刻, 以少量环己烷冲洗测定器壁使挥发油收集完全。弃去水层, 收集环己烷层于样品瓶中。保存于冰箱中备用。

2.2.2 GC-MS 条件: 气相色谱条件: OV-1 弹性石英毛细管柱 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm); 进样口温度 250 °C; 载气为 He; 体积流量 1.0 mL/min; 分流比 20:1; 程序升温起始温度为 50 °C, 然后以 6 °C/min 的速度升温至 230 °C (保持 10 min); 进样量 1 μL。

质谱条件: 电离方式 EI 源; 电子能量 70 eV; 离子源温度 200 °C; 扫描范围 (*m/z*) 40~400 amu。

2.2.3 结果: 采用 GC-MS 联用技术, 对野生和栽培麻黄茎部的挥发性成分进行分析, 分别分离出 43 个和 51 个物质。将所得各成分的质谱图, 直接用该机的数据系统进行检索 (谱库 NIST107), 并用标准图谱比较, 确定其成分, 分别确定了 29 个成分和 30 个成分。用岛津公司 GC-MS 工作站中的峰面积归一化法, 测定各成分的相对质量分数。定性、定量结果见表 1。

3 讨论

3.1 野生与人工栽培麻黄的根、茎的成分比较: 人工栽培麻黄草的茎中含麻黄碱的量只有野生麻黄的 50%。首先这跟栽培的过程有关: 栽培麻黄一般采用水浇地, 人工追肥, 定期浇水, 麻黄扎根不深, 与自然状态大不相同, 所以虽然栽培的麻黄长得茂盛, 长得高, 但环境的变化还是导致了麻黄碱的量的下降。这就要求科技人员不断改进, 不仅要把麻黄种活, 而且要提高品质。再者, 人工栽培的麻黄是一年生的, 而由于草场保护, 野生的大多是多年生的, 所以栽培的相对野生的量就低了一些。麻黄的最佳采收时节是每年的 10、11 月份, 笔者的采集时间为 8 月中旬, 这也使实验中供试品的麻黄碱的量普遍偏低, 同时由

于提取方法的不同, 本次实验中供试品麻黄碱的量均低于《中国药典》2005 年版要求。

表1 野生和栽培麻黄草挥发性成分定性、定量结果

Table 1 Qualitative and quantitative results of volatile components in wild and cultivated *E. sinica*

化合物名称	相对质量分数/%	
	野生	栽培
5,5-二甲基环戊二烯	1.54	—
氯异戊烯	—	0.62
二甲烯丙基醇	—	4.17
己醛	0.67	1.63
苯甲醛	—	0.47
茄酮	—	0.31
3-甲基-3-环己烯-1-酮	1.88	—
β-月桂烯	—	0.58
β-水芹烯	1.38	2.23
4-萜烯	2.08	3.74
麝香花素	1.52	0.69
3-异丙烯基-5,5-二甲基-环戊烯	3.14	6.24
Z-罗勒烯	—	0.31
γ-蒎品烯	0.58	1.13
2-羟基-α,α,4-三甲基-3-环己烯-1-甲醇	2.43	—
四甲基吡嗪	2.11	6.89
异丙烯基甲苯	5.51	1.43
异松油烯	1.02	—
芳樟醇	1.65	2.73
3,4-二甲基环己醇	—	0.37
1,3,5-三亚甲基-环庚烷	0.69	0.27
5,5-二甲基-2-丙基-1,3-环戊二烯	1.15	—
1-蒎品醇	—	0.48
4-乙烯基茴香醚	—	3.20
3-异丙叉-5-甲基-4-己烯-2-酮	2.71	—
β-蒎品醇	—	0.50
2-(2-甲基-4-甲基-3-环己烯)-2-丙醇	1.83	—
L-4-蒎品醇	3.28	1.83
α-蒎品醇	27.62	35.22
4-(1-异丙基)-1,3-环己二烯-1-甲醇	—	0.65
1-香芹酮	3.32	—
蒎烷酮	1.60	—
异胡薄荷酮	0.88	—
对丙基茴香醚	0.93	—
4-(1-异丙基)-1-环己烯-1-甲醚	—	1.00
3-(1-异丙基)-环辛烯	—	2.10
马鞭草烯酮	2.95	—
(E,E)-2,4-癸二烯醛	—	0.57
优萜烯酮	0.77	—
S-(+)-5-(1-羟基-1-异丙基)-2-甲基-2-环己烯基-1-酮	1.60	—
香叶基丙酮	—	0.36
β-紫罗(兰)酮	0.60	0.63
γ-蛇麻烯	0.79	—
杜松烯	—	0.32
香橼醇	1.03	—
3,7,11,15-四甲基-2-十六烯-1-醇	—	0.46

根部提取液的测定结果显示野生和栽培麻黄的根部所含麻黄碱均极少, 只有各自茎部的 1/965 和 1/153。这与根、茎的不同功用有关。《中国药典》2005

年版已经将麻黄与麻黄根分别收入。麻黄的主要功用是发汗散寒、宣肺平喘、利水消肿,其中麻黄碱起到升压作用^[1],而根的功用是治疗体虚自汗,其中麻黄根碱具有明显的降压作用^[1],所以根中麻黄碱自然愈少愈好,这也为科学用药提供了依据。

3.2 野生和栽培麻黄茎部挥发油中成分的异同:通过GC-MS,确定了麻黄茎部两种挥发油中的45种物质,约占总挥发油的80%。在已确定的成分中,野生和栽培麻黄茎部挥发油中,相同成分有:己醛、 β -水芹烯、4-萜烯、聚伞花素、3-异丙烯基-5,5-二甲基-环戊烯、 γ -萜品烯、四甲基吡嗪、异丙烯基甲苯、芳樟醇、1,3,5-三甲甲基-环庚烷、L-4-萜品醇、 α -萜品醇、 β -紫罗(兰)酮。其中两者挥发油的主要成分均为 α -萜品醇,野生和栽培中相对质量分数分别达到27.62%和35.22%,远远超过其他成分。栽培品中四甲基吡嗪、3-异丙烯基-5,5-二甲基-环戊烯两者的相对质量分数也较大,超过6%,约为野生品的2倍。从表1中可见野生和栽培品的主要成分大致相似,但仍存在许多不同,这跟两者的生长环境以及两者接触的肥料很有关系。

3.3 麻黄茎部挥发油中未发现麻黄碱相关物质:在GC-MS的结果中,未发现麻黄碱相关物质。可能原因有:提取时采用的是《中国药典》2005年版一部附

录中挥发油测定法中的甲法,此法适用于相对密度小于1.0的挥发油的提取^[4],可能对麻黄碱提取效果不好;麻黄碱的沸点为225℃,沸点相对较高,一般GC-MS检测时需要将其衍生化^[5],本实验没有衍生,可能对其检测效果也不佳。

致谢:参与麻黄采集的暑假社会实践队其他队员:张杰、葛丽、王伟伟、高海燕、周世林、曹沁园。

References:

- [1] Zheng H C, Cai S Q. *Pharmaceutical Botany and Pharmacognosy* (药用植物学与生药学) [M]. Beijing, People's Medical Publishing House, 2003.
- [2] Shen H, Di L Q, Huang Y Z. Effect of different extraction methods on ephedrine extraction yield [J]. *J Nanjing Univ Tradit Chin Med* (南京中医药大学学报), 2004, 20(3): 170-172.
- [3] Ding M Y, Ma Y H. Determination of ephedrine alkaloids in extract powder of *Ephedra sinica* by high performance liquid chromatography [J]. *Anal Lab* (分析实验室), 2004, 23(7): 1-3.
- [4] Ji L, Xu Z L, Pan G G, et al. GC-MS Analysis of constituents of essential oils from stems of *Ephedra sinica* Stapf, *E. intermedia* Schrenk et C. A. Mey. and *E. equisetina* Bge. [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1997, 22(8): 489-492.
- [5] He F, Luo J B, Chen F L, et al. Human pharmacokinetics of ephedrine and pseudoephedrine in Mahuang Tang by GC-MS [J]. *Tradit Chin Drug Res Clin Pharm* (中药新药与临床药理), 2004, 15(5): 1-3.
- [6] Ch P (中国药典) [S]. Vol 1. 2005.

红树林植物海榄雌化学成分研究

冯妍^{1,2}, 李晓明¹, 王斌贵^{1*}

(1. 中国科学院海洋研究所 实验海洋生物学重点实验室, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:目的 研究红树林植物海榄雌 *Avicennia marina* 枝、叶的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱、HPLC 等方法分离纯化,通过现代波谱技术鉴定其结构。结果 从海榄雌枝、叶的提取物中分离获得10个化合物,鉴定结构分别为 acteoside (I)、isoacteoside (II)、syringaresinol (III)、5,7-二羟基-3',4',5'-三甲氧基黄酮 (IV)、3-吡啶甲酸 (V)、白桦酸 (VI)、白桦醇 (VII)、羽扇豆醇 (VIII)、白骨壤甙 (IX) 和山奈酚 (X)。结论 化合物 I~VI 为首次从该植物中分离得到。

关键词:红树林;海榄雌;化学成分

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2007)09-1301-03

Chemical constituents in aerial parts of mangrove plant *Avicennia marina*

FENG Yan^{1,2}, LI Xiao-ming¹, WANG Bin-gui¹

(1. Key Laboratory of Experimental Marine Biology, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences,

收稿日期:2006-12-21

基金项目:国家自然科学基金(30530080);山东省科技发展计划项目(2006GG2005023)

作者简介:冯妍(1980-),女,黑龙江齐齐哈尔市人,在读硕士研究生,研究方向为海洋天然产物化学。

Tel: (0532) 82898890 E-mail: fengyan@ms.qdio.ac.cn

* 通讯作者 王斌贵 Tel: (0532) 82898553 E-mail: wangbg@ms.qdio.ac.cn