

化合物XIII和XIV: 白色片晶, mp 135 °C, TOF-MS (m/z): 426 (M^+)。Liebmann-Burchard 反应为阳性, Molish 反应为阴性。碳谱分析显示碳数大于30, 表明可能为混合物。根据文献数据^[15, 16], 鉴定化合物XIII和XIV为 α -香树脂醇和 β -香树脂醇。

化合物XV: 白色粉末, mp 290~292 °C, Liebmann-Burchard 反应为阳性, Molish 反应为阳性。¹H-NMR 和¹³C-NMR 数据与文献报道^[16]一致, 鉴定化合物XV为 β -香树脂醇-3-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物XVI: 无色片晶, mp 282~284 °C, ESI-MS (m/z): 470 (M^+)。¹H-NMR (CDCl₃-d₆, 400 MHz, TMS) δ 0.80, 0.82, 0.86, 0.93, 0.94, 0.99, 1.00, 1.17 为8个CH₃ 质子, 1.25, 1.27, 1.28, 1.29, 1.31, 1.39, 1.42, 1.52, 1.73, 1.87 为10个CH₂ 质子, δ 2.03 (3H, s) 为乙酰基上的甲基H, δ 4.88 为3 α -H。¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz, TMS) δ 16.3 (C-1), 32.8 (C-2), 74.6 (C-3), 48.1 (C-4), 36.1 (C-5), 41.7 (C-6), 17.7 (C-7), 53.2 (C-8), 37.9 (C-9), 61.0 (C-10), 35.6 (C-11), 30.7 (C-12), 38.3 (C-13), 39.2 (C-14), 32.2 (C-15), 36.1 (C-16), 29.6 (C-17), 42.8 (C-18), 35.4 (C-19), 28.4 (C-20), 32.3 (C-21), 39.3 (C-22), 11.3 (C-23), 16.4 (C-24), 18.3 (C-25), 18.6 (C-26), 20.1 (C-27), 31.7 (C-28), 35.0 (C-29), 32.1 (C-30), 170.9 (乙酰基上羰基信号), 21.4 (乙酰基上甲基信号)。根据文献数据^[17], 推断化合物XVI为乙酰表木栓醇。

化合物XVII: 白色针晶, 相对分子质量414, 难溶于甲醇, 易溶于氯仿、热乙醇。Liebmann-Burchard 反应为阳性, Molish 反应为阴性。ESI-MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 数据与文献报道^[18]一致, 确定化合物XVII为 β -谷甾醇。

References

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 77卷. 第1分册. 北京: 科学出版社, 1999.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上册. 上海: 上海科学技术出版社, 1997.
- [3] 张菊平, 张兴志, 肖涛. 紫背天葵的营养保健作用 [J]. 蔬菜, 2003, (2): 41-42.
- [4] 张林和, 居春燕, 于文涛, 等. 紫背天葵中营养成分及总黄酮分析 [J]. 氨基酸和生物资源, 2004, 26(3): 3-5.
- [5] Tsai T C, Chen C W, Yeh P Y. Stability study of anthocyanins: anthocyanins from *G. bicolor*, grape and hibiscus [J]. *Acta Fast Sea*, 1992, 33: 1085-1099.
- [6] 吕晴, 秦军, 陈桐. 紫背天葵茎叶挥发油化学成分的研究 [J]. 贵州工业大学学报: 自然科学版, 2004, 33(2): 23-25.
- [7] Asahi Research Center. *Handbook of Proton-NMR Spectrum and Data* [M]. Vol 2. New York: Academic Press Inc., 1985.
- [8] 谢明勇, 余迎利, 王远兴, 等. 青钱柳黄酮化合物结构及含量 [J]. 南昌大学学报: 理科版, 2003, 27(1): 49-52.
- [9] 于德泉, 杨俊山. 分析化学手册 [M]. 第7分册. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [10] 姚新生. 天然药物化学 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1999.
- [11] Ayhan U, Kathleen M, Keer T J. New 6-hydroxyflavonoids and their methyl ethers and glycosides from *Neurolana oaxacana* [J]. *Phytochemistry*, 1980, 19(8): 1761-1766.
- [12] Oshima Y, Kawakami Y. Antihepatotoxic principles of *Salvia plebeia* Herbs [J]. *Syoyakagaku Zasshi*, 1984, 38(2): 201-202.
- [13] 唐于平, 王颖, 楼凤昌, 等. 银杏叶的黄酮醇苷类成分 [J]. 药学报, 2000, 35(5): 363-366.
- [14] 张培生, 徐绥绪. 山楂叶化学成分研究 [J]. 药学报, 2001, 36(10): 754-757.
- [15] Tamai M, Naoharu N, Someya M, et al. New hepatoprotective triterpenes from *Canarium album* [J]. *Planta Med*, 1989, 55(1): 44-47.
- [16] Shashi B, Mahata, Kundce P. ¹³C-NMR spectra of pentacyclic triterpenoids: a compilation and some salient features [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(6): 1517-1518.
- [17] 袁久志, 孙启时. 麻栎叶的化学成分研究 [J]. 沈阳药科大学学报, 1999, 16(1): 60-62.
- [18] 顾新宇, 张涵庆, 王年鹤. 疏叶当归根的化学成分 [J]. 植物资源与环境, 1999, 8(1): 1-5.

黑水缬草挥发油的提取方法及其化学成分研究

都晓伟, 孙晖, 吴军凯*

(黑龙江中医药大学药学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

黑水缬草 *Valeriana amurensis* Smir. ex Kom. 为败酱科缬草属植物, 产于我国东北部^[1], 在黑龙江

省大兴安岭地区分布广泛, 资源丰富。经本实验室研究发现, 黑水缬草挥发油具有较强的镇静安神作用,

* 收稿日期: 2007-08-18

基金项目: 黑龙江省杰出青年科学基金资助项目(JC200612)

作者简介: 都晓伟(1962-), 女, 博士, 教授, 黑龙江中医药大学药学院药理学教研室主任, 主要从事植物药的研究和开发。

Tel: (0451) 82196324 E-mail: duxiaowei@hljuan.net

并且其挥发油的量在同属植物中相对较高, 具有较好的开发前景, 为了明确黑水缬草改善睡眠作用的药效物质基础, 进一步开发黑水缬草的药用价值, 本实验考察了黑水缬草挥发油的提取方法, 并对其成分进行了GC-MS分析, 共分出62个峰, 鉴定出40个成分, 占总峰面积的91.89%。

1 仪器与试药

水蒸气蒸馏法提取挥发油采用《中国药典》2005年版挥发油测定装置; 隔水蒸馏法采用自制的隔水蒸馏装置; CO₂超临界萃取法采用GM 32-1型超临界二氧化碳萃取实验装置(黑龙江明嘉北药萃取技术开发有限公司)。挥发油的成分测定采用GC-MS QP5050A 日本岛津气质联用色谱仪, DB-17 石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)。黑水缬草采自黑龙江省大兴安岭地区呼玛县, 经鉴定为 *V. amurensis* Sm. ir. ex Kom. 的干燥根及根茎。

2 方法与结果

2.1 挥发油提取方法考察: 水蒸气蒸馏法: 取药材, 粉碎过二号筛, 称取一定质量, 按《中国药典》2005年版方法提取挥发油, 重复3次。

隔水蒸馏法: 取药材, 粉碎过二号筛, 称取一定质量, 采用自制隔水蒸馏装置提取挥发油, 重复3次。

CO₂超临界萃取法: 取药材, 粉碎过二号筛, 称取一定质量, 采用超临界二氧化碳萃取, 经预试验确定超临界萃取条件为: 温度45℃, 压力25 MPa, CO₂流量10 L/h, 常温常压分离, 得到萃取物, 再按水蒸气蒸馏法分离出挥发油, 重复3次。

以上3种方法提取所得的挥发油均为淡黄色, 具特异香气, 但挥发油提取率经SA S软件系统检验具有极显著性差异($P < 0.01$)。其中, 水蒸气蒸馏法的挥发油提取率显著高于隔水蒸馏法和CO₂超临界萃取法, 而水蒸气蒸馏法与CO₂超临界萃取法无显著性差异。3种提取方法所得的镇静安神成分柠檬烯、芳樟醇、异戊酸龙脑酯和缬草酮的质量分数均具有极显著性差异($P < 0.001$), 水蒸气蒸馏法和隔水蒸馏法提取的挥发油中4种成分的质量分数显著高于CO₂超临界萃取法, 在CO₂超临界萃取法提取的挥发油中未检出柠檬烯和芳樟醇(最小峰面积设为1 000 000)。而水蒸气蒸馏法与隔水蒸馏法挥发油中的该4种成分质量分数无显著性差异。结果见表1。表中最小峰面积设定为1 000 000。

2.2 挥发油GC-MS分析: 将挥发油用乙醚稀释20倍后进样, 进样量1 μL。

GC-MS条件为: 程序升温初始温度60℃(保持2

表1 3种提取方法的挥发油得率以及柠檬烯、芳樟醇、异戊酸龙脑酯和缬草酮相对质量分数的比较

Table 1 Percentages of volatile oil, limonene, linalool, bornyl isovalerate, and valeranone by three different extracting methods

提取方法	总挥发油 得率/%	质量分数/%			
		柠檬烯	芳樟醇	异戊酸 龙脑酯	缬草酮
水蒸气蒸馏	1.70 ^a	0.28 ^a	0.38 ^a	0.73 ^a	1.12 ^a
隔水蒸馏	1.30 ^b	0.26 ^a	0.36 ^a	0.71 ^a	1.09 ^a
CO ₂ 超临界萃取	1.25 ^b	0 ^b	0 ^b	0.36 ^b	0.67 ^b
差异性	** <i>P</i>	*** <i>P</i>	*** <i>P</i>	*** <i>P</i>	*** <i>P</i>
LSD	±0.07	±0.04	±0.03	±0.05	±0.10

* $P < 0.05$, ** $P < 0.01$, *** $P < 0.001$

LSD (least significant difference) 表示最小显著性差异。

表中处于同列的数值, 标有相同的字母(a或b)者无显著性差异, 标有不同的字母者具有显著性差异, 且数值按标注的字母顺序递减, 也就是说, 标有字母b的数值显著性低于标有字母a的数值。

* $P < 0.05$, ** $P < 0.01$, *** $P < 0.001$

LSD is the least significant difference between the values in the same column.

Values that are labeled by same letter (a or b) in one column means no significant difference, while are labeled by different letter in same column have significant difference, namely the values labeled by b are significantly lower than the values labeled by a (min), 以3℃/min的速率升至80℃(保持1 min), 接着以2℃/min的速率升至220℃(保持15 min); 载气He; 体积流量: 20 mL/min; 柱前压: 100 kPa; 气化室温度: 220℃; 分流比10:1; 电离源为EI; 电子能量70 eV; 接口温度250℃; 质量扫描范围 m/z 50~500; 加速电压1.0 kV; 扫描速度0.5 s/dec。

根据GC-MS所得质谱信息, 经NIST数据库检索, 并对照有关文献^[2~6]确定成分, 鉴定结果列于表2。

3 讨论

3.1 黑水缬草3种提取方法所得挥发油的GC-MS检测结果表明, 水蒸气蒸馏法与隔水蒸馏法所得挥发油的化学成分无显著性差别, 共检测出62个峰, 确定了其中的40个成分, 占总峰面积的91.89%。其中质量分数最高的成分是反石竹烯, 占总峰面积的28.04%, 其次是1,2-二乙烯基-4-(1-甲基-乙基)-环己烷(19.83%)、乙酸龙脑酯(12.08%)、茨烯(3.05%)和律草烯(2.35%)。首次发现了黑水缬草挥发油中含有柠檬烯^[7]、芳樟醇^[8]、异戊酸龙脑酯和缬草酮^[9]4种具有镇静作用的化学成分, 可作为黑水缬草药材或其挥发油的质量控制指标。

CO₂超临界萃取法与水蒸气蒸馏法相比, 挥发油成分的差别主要体现在总离子流图的前20

表2 黑水缬草挥发油GC-MS分析鉴定结果

Table 2 GC-MS Results of volatile oil in *V. amurensis*

峰号	化合物名称	质量分数/%	峰号	化合物名称	质量分数/%	峰号	化合物名称	质量分数/%
1	α -蒎烯	0.79	15	异戊酸龙脑酯	0.74	29	邻苯二甲酸二乙酯	0.56
2	蒎烯	3.05	16	α -红没药烯	0.42	30	β -丁子香烯	1.52
3	β -蒎烯	0.61	17	β -紫罗兰酮	0.22	31	反石竹烯	28.04
4	柠檬烯	0.27	18	乙酸桃金娘烯酯	0.50	32	1,2-二烯基-4-(1-甲基-乙基)-环己烷	19.83
5	芳樟醇	0.37	19	牻牛儿醇丁酸酯	0.31	33	溴白檀醇	1.15
6	龙脑	0.35	20	别香橙烯	0.32	34	环氧香橙烯	1.06
7	乙酸龙脑酯	12.08	21	匙叶桉油烯醇	1.74	35	α -律草烯	0.47
8	石竹烯	1.47	22	脱氢香橙烯	1.69	36	二十酸	0.31
9	β -古芸烯	0.36	23	柏木烷	0.63	37	疣孢漆斑菌醇(verrucarol)	1.58
10	α -石竹烯	0.68	24	环氧 α -红没药烯	0.25	38	邻苯二甲酸二丁酯	0.34
11	α -古芸烯	0.43	25	环氧异石竹烯	0.88	39	β -绿叶烯	0.35
12	1,8-环十五碳二炔	1.35	26	γ -衣兰油醇	0.32	40	7-十六炔-1-醇	0.28
13	环氧异香橙烯	1.82	27	α -金合欢烯	1.28			
14	律草烯	2.35	28	缬草酮	1.12			

min, 即挥发油中的 α -蒎烯、蒎烯、 β -蒎烯、柠檬烯、芳樟醇和龙脑这部分成分。在水蒸气蒸馏法中, 这部分成分占总峰面积的5.44%, 而在CO₂超临界萃取法中, 这部分成分含量极少, 在总离子流图中几乎观察不到。

3.2 水蒸气蒸馏法、隔水蒸馏法及CO₂超临界萃取法3种提取方法比较, 水蒸气蒸馏法的得油率显著高于其他2种方法($P < 0.01$), 并且所得镇静成分的量最高, 而隔水蒸馏法与CO₂超临界萃取法所得挥发油量无显著性差异, 水蒸气蒸馏法与隔水蒸馏法挥发油中的镇静成分的量无显著性差异。故确定水蒸气蒸馏法为黑水缬草挥发油的最佳提取方法。

参考文献

[1] 康庭棣. 大兴安岭药用资源 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨出版社,

2001.

- [2] 薛存宽, 蒋 鹏, 沈 凯, 等. 缬草挥发油成分分析及含量影响因素探讨 [J]. 中草药, 2003, 34(9): 779-781.
- [3] 陈虎彪, 徐学明, 赵玉英. 毛节缬草挥发油化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 1998, 23(7): 418-419.
- [4] 谷 力. 湘鄂渝黔边陲缬草精油成分的GC/MS测试 [J]. 吉首大学学报: 自然科学版, 2002, 23(2): 38-42.
- [5] 谷臣华, 张永康, 谷 力, 等. 野生和人工栽培窄裂缬草香精油的GC/MS分析对比研究 [J]. 吉首大学学报: 自然科学版, 1998, 19(3): 53-56.
- [6] 王立群, 熊义涛, 陶福华, 等. 宽叶缬草挥发油成分分析 [J]. 中药材, 1999, 22(6): 298-299.
- [7] 王梅兰, 林建交, 陈雅容. 柠檬烯对小白鼠中枢神经系统的影响 [J]. 海峡药学, 2005, 17(4): 30-32.
- [8] 江纪武, 肖庆祥. 植物药有效成分手册 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1986.
- [9] Rucker G, Tautges J, Sieck A, et al. Isolation and pharmacodynamic activity of the sesquiterpene valeranone from *Nardostachys jatamansi* DC [J]. *Arzneim Forsch*, 1978, 28(1): 7-13.

过山蕨的化学成分研究(II)

李 宁¹, 吴永军², 李 锐¹, 张 鹏¹, 王金辉^{1*}

(1. 沈阳药科大学, 辽宁 沈阳 110016; 2. 辽宁恒仁药业股份有限公司, 辽宁 桓仁县 117201)

过山蕨, 又名马蹬草、还阳草、过桥草, 为铁角蕨科植物过山蕨 *Camp tolorus sibiricus* Rupr. 的地上全草, 主产于我国东北山区等地, 历代本草未见有关其药用记载。1974年, 曾于民间发现过山蕨全草泡茶饮用对血栓闭塞性脉管炎具有疗效, 以香油敷于恶疮、脉管炎等破溃处有促进伤口愈合之功效^[1]。现

代药理研究表明过山蕨水醇提取液对兔耳血管、蟾蜍后肢血管以及家兔在体后肢血管有扩张作用, 其作用比对照药毛冬青注射液作用强^[2], 其扩张血管作用有效成分为总黄酮和有机酸。在20世纪七八十年代对过山蕨化学成分和药理活性的研究有少量报道^[1~4]。为了用现代科学技术手段阐明其药效物质

* 收稿日期: 2007-05-18

作者简介: 李 宁(1979-), 女, 河北保定人, 沈阳药科大学中药学院讲师。 Tel: (024) 23986475
E-mail: proflixian@163.com, ning6767@sina.com