

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	1,2-二乙烯基-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	γ-绿叶烯	0.35
12	1,8-环十五碳二炔	1.35	26	τ-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] 康庭棟. 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, Tauges 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 铨¹, 张 鹏¹, 王金辉^{1*}

(1. 沈阳药科大学, 辽宁 沈阳 110016; 2. 辽宁桓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 *Camptosorus 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

基础,笔者对过山蕨进行了系统的化学成分研究,从其乙醇提取物中分离得到了10个化合物,根据理化常数和光谱分析,分别鉴定为里白烯(diplovene, I)、白桦酸(betulinic acid, II)、3,5-二羟基苯甲酸(3,5-dihydroxybenzoic acid, III)、壬二酸(nonanedioic acid, IV)、咖啡酸(caffeic acid, V)、香豆酸(coumaric acid, VI)、原儿茶酸(proto-catechuic acid, VII)、丁二酸(succinic acid, VIII)、香豆酸-4-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(trans-*p*-coumaric acid-4-O- β -D-glucopyranoside, IX)、咖啡酸-4-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(caffeic acid-4-O- β -D-glucopyranoside, X)。除化合物V外,其余9个化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

核磁共振光谱用 Bruker ARX-300 型核磁共振仪测定(TMS 内标);熔点用 Yanaco MP-S3 显微熔点测定仪测定;TLC 用硅胶 GF₂₅₄ (10~40 μ m),柱色谱硅胶(200~300 目)均系青岛海洋化工厂生产;试剂规格均为分析纯。

过山蕨全草采自辽宁省北宁市,由沈阳药科大学中药学教研室孙启时教授鉴定。

2 提取与分离

过山蕨干燥全草4.2 kg,以70%乙醇加热回流提取3次,减压回收溶剂,冷藏过夜,滤除叶绿素后母液分别以石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取。对石油醚萃取层(230 g)进行反复硅胶柱色谱,以石油醚-丙酮梯度洗脱得到化合物 I (280 mg)、II (12 mg)。对醋酸乙酯萃取层进行成分分离,经反复硅胶柱色谱,分别用不同比例的氯仿-甲醇、醋酸乙酯-甲醇梯度洗脱,经重结晶处理得到化合物 III (8 mg)、IV (16 mg)、V (12 mg)、VI (11 mg)、VII (15 mg)、VIII (22 mg)、IX (57 mg)、X (7 mg)。

3 鉴定

化合物 I: 白色针晶(石油醚), mp 201~203 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) 中给出7个甲基信号 δ : 0.72 (3H, s, 28-CH₃), 0.79 (3H, s, 24-CH₃), 0.81 (3H, s, 25-CH₃), 0.84 (3H, s, 23-CH₃), 0.94 (3H, s, 26-CH₃), 0.96 (3H, s, 27-CH₃), 1.75 (3H, s, 30-CH₃) 和末端双键质子信号 δ : 4.78 (2H, br. s, 29-CH₂)。¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) 谱中给出30个碳信号,其中7个甲基碳信号 δ : 15.8 (C-25), 16.1 (C-28), 16.7 (C-26), 16.8 (C-27), 21.6 (C-24), 25.0 (C-30), 33.4 (C-23) 和一对末端双键信号 δ : 110.1 (C-29), 148.7 (C-

22)。将其NMR 数据与文献对照^[5], 鉴定化合物 I 为里白烯。

化合物 II: 白色针晶(石油醚-醋酸乙酯), mp > 300 °C。Liebermann-Burchard 反应阳性。¹H-NMR 和¹³C-NMR 与相关文献对照^[6], 鉴定化合物 II 为白桦酸。

化合物 III: 白色片晶(甲醇), mp 176~178 °C, 三氯化铁-铁氰化钾反应阳性, 示有酚羟基存在, 溴钾酚绿反应阳性, 示有游离羧基存在, 示为一芳香酸类化合物。将其核磁数据与相关文献对照^[7], 鉴定化合物 III 为 3,5-二羟基苯甲酸。

化合物 IV: 白色针晶(氯仿-甲醇), mp 106~107 °C。溴钾酚绿反应呈阳性, 示有羧基存在。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) 中给出2个羧基质子信号 δ 11.86 (2H, br. s, -COOH), 多个饱和质子信号 δ 2.18 (4H, t, H-2, 8), 1.51 (4H, m, H-3, 7), 1.28 (6H, s, H-4, 5, 6)。¹³C-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) 中仅给出4组碳信号, 其中 δ 174.4 为羧基上的碳信号, DEPT (135°) 谱中, 高场区均为倒峰, 提示 δ 24.4, 28.4, 33.7 为3组亚甲基信号。将该化合物的 EI-MS 图谱在标准图谱库中进行检索, 与壬二酸完全一致, 故鉴定化合物 IV 为壬二酸。

化合物 V: 浅黄色针晶(甲醇), mp 225.0~226.0 °C, 三氯化铁-铁氰化钾反应阳性, 示有酚羟基存在, 溴钾酚绿反应阳性, 示有游离羧基存在, 示为一芳香酸类化合物。将其氢谱数据与相关文献对照^[8], 鉴定化合物 V 为咖啡酸。

化合物 VI: 白色针晶(甲醇), mp 206.0~208.0 °C, 三氯化铁-铁氰化钾反应阳性, 示有酚羟基存在, 溴钾酚绿反应阳性, 示有游离羧基存在, 示为一芳香酸类化合物。¹H-NMR 数据与相关文献对照^[9], 鉴定化合物 VI 为香豆酸。

化合物 VII: 白色针晶(甲醇), mp 200.0~202.0 °C, 三氯化铁-铁氰化钾反应阳性, 示有酚羟基存在, 溴钾酚绿反应阳性, 示有游离羧基存在, 示为一芳香酸类化合物。将其氢谱数据与相关文献对照^[9], 鉴定化合物 VII 为原儿茶酸。

化合物 VIII: 白色针晶(甲醇), mp 167.0~169.0 °C, 溴钾酚绿反应阳性, 示有游离羧基存在。EI-MS 谱与丁二酸标准图谱数据基本一致, 故鉴定化合物 VIII 为丁二酸。

化合物 IX: 白色针晶(甲醇), mp 191.0~192.0 °C, 三氯化铁-铁氰化钾反应阳性, 示有酚羟基存在, 溴钾酚绿反应阳性, 示有游离羧基存在,

Molish 反应阳性, 示为一芳香酸苷类化合物。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) 中给出一个羧基质子信号 δ 12.25 (1H, s), 4 个芳香质子信号 δ 7.63 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2, 6), 7.05 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3, 5), 一对反式烯氢质子信号 δ 7.55 (1H, d, J = 16.0 Hz, H- β), 6.40 (1H, d, J = 16.0 Hz, H- α), 一个糖端基质子信号 δ 4.94 (1H, d, J = 6.9 Hz, H-1)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) 中共给出 15 个碳信号 δ : 128.0 (C-1), 129.8 (C-2, 6), 116.5 (C-3, 5), 159.0 (C-4), 143.6 (C-7), 117.2 (C-8), 167.8 (C-9), 100.1 (C-1), 73.3 (C-2), 77.2 (C-3), 69.8 (C-4), 76.6 (C-5), 60.7 (C-6)。将其氢谱和碳谱数据与相关文献对照^[10], 鉴定化合物 IX 为香豆酸-4- O - β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 X: 白色针晶 (甲醇), mp 136.0~137.0 °C, 三氯化铁-铁氰化钾反应阳性, 示有酚羟基存在, 溴钾酚绿反应阳性, 示有游离羧基存在, Molish 反应阳性, 示为一芳香酸苷类化合物。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) 中给出一个羧基质子信号 δ 12.40 (1H, s), 3 个芳香质子信号 δ 7.12 (1H, d, J = 2.1 Hz), 7.10 (1H, d, J = 8.3 Hz), 7.06 (1H, dd, J = 8.3, 2.1 Hz), 一对反式烯氢质子信号 δ : 7.50 (1H, d, J = 16.0 Hz, H- β), 6.35 (1H, d, J = 16.0 Hz, H- α), 一个糖端基质子信号 δ : 4.96 (1H, d, J = 7.5 Hz)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) 中共给出 15 个碳信号 δ : 129.2 (C-1), 114.5 (C-2), 147.4

(C-3), 147.7 (C-4), 116.8 (C-5), 120.5 (C-6), 144.3 (C-7), 117.1 (C-8), 168.2 (C-9), 102.2 (C-1), 73.5 (C-2), 77.4 (C-3), 69.7 (C-4), 76.9 (C-5), 61.1 (C-6)。将其氢谱和碳谱数据与相关文献对照^[10], 鉴定化合物 X 为咖啡酸-4- O - β -D-吡喃葡萄糖苷。

参考文献:

- [1] 张宝凤, 王世久, 潘文军, 等. 过山蕨治疗心血管疾病的研究 [J]. 沈阳药学院学报, 1979, 11(29): 29-35.
- [2] 沈阳药学院药学四十一期队. 过山蕨的扩张血管作用和毒性 [J]. 沈阳药学院学报, 1977, 7(34): 34-37.
- [3] 徐绥绪, 周荣汉, 董淑华, 等. 过山蕨化学成分的研究 (II) [J]. 中草药, 1989, 20(8): 4.
- [4] 徐绥绪, 周荣汉, 董淑华, 等. 过山蕨中黄酮类新成分的研究 [J]. 沈阳药学院学报, 1989, 6(1): 66.
- [5] Kenji S, Hiroyuki A. Fern constituents: Two new triterpenoid hydrocarbons hop-16-ene and isohop-22 (29)-ene, isolated from *Davallia mariesii* [J]. *Chem Pharm Bull.* 1990, 38(2): 347-349.
- [6] Ikuta A, Itokawa H. Triterpenoids of *Paonia japonica* callus tissue [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(9): 2813-2815.
- [7] Scott, K N. Carbon-13 nuclear magnetic resonance of biologically important aromatic acid and deivatives [J]. *J Am Chem Soc*, 1972, 92(24): 8564-8568.
- [8] 王楠, 王金辉, 程杰, 等. 有柄石韦的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2003, 20(6): 425-427.
- [9] 高光耀, 陈四保, 王立为, 等. 狭序唐松草化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 1999, 24(3): 160-161.
- [10] Cui C B, Tezuka Y, Kikuchi T, et al. Constituents of Fern, *Davallia mariesii* MOORE. I. Isolation and structures of davallialactone and a new flavanone glucuronide [J]. *Chem Pharm Bull*, 1990, 38(12): 3218-3225.

“2007 年环渤海医药发展前沿论坛暨代谢组学与中药研究调研汇报会”在津召开

2007 年 12 月 21~22 日, 在渤海之滨天津市召开了“2007 年环渤海医药发展前沿论坛暨代谢组学与中药研究调研汇报会”。这次学术会议是由中国工程院医药卫生学部、天津市科委、天津市科协、天津市卫生局、天津市药监局和天津市开发区管委会共同主办, 天津市药学会、天津市院士活动中心、天士力集团承办, 北京市药学会、河北省药学会、辽宁省药学会、山东省药学会、大连市药学会和青岛市药学会以及天津市药理学协会协办。刘昌孝院士、张伯礼院士、杨胜利院士、郝希山院士和 12 位来自全国各地知名专家就目前医药发展的前沿问题及中药代谢组学的最新研究进展分别做了大会学术报告, 81 篇研究报告和综述性论文在大会上交流, 论文集由香港医药出版社正式出版, 来自环渤海地区的 7 个省市 180 余名代表参加了会议。

环渤海地区是我国新一轮经济发展的重要经济区, 该地区面临着共同的发展机遇, 特别是医药科技产业, 区域产业优势和特点将逐渐形成, 区域内共享合作平台将逐步构建。本区域的发展还将促进异域联合, 对全国乃至海内外均将产生巨大的辐射作用。在这一新形势下召开的本次会议必将对环渤海地区的医药科技产业的发展产生重要的指导和推动作用。

(张铁军)