

6.5 Hz, H-1), 2.05 (2H, m, H-2), 4.23 (1H, m, H-3), 5.23 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, 3-OH), 3.76 (1H, m, H-4), 3.56 (1H, m, Ha-5), 3.56 (1H, m, Hb-5), 5.02 (1H, t, $J = 5.0$ Hz, 5-OH)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): 162.4 (C-4), 151.4 (C-2), 141.2 (C-6), 102.1 (C-5), 87.8 (C-1), 84.6 (C-4), 70.8 (C-3), 61.6 (C-5), 40.3 (C-2), 13.1 (C-7), 30.7 (C-8)。波谱数据与文献报道^[8]的 2-脱氧胸腺嘧啶核苷的波谱数据相比,多了 3-甲基,确定化合物 8 为 3-甲基-2-脱氧胸腺嘧啶核苷。

化合物 9: 白色固体 (甲醇)。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD): 7.26 ~ 7.37 (5H, m, H-2 ~ 6), 3.75 (1H, m, H-2), 3.30 (1H, m, Ha-3), 2.99 (1H, m, Hb-3)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD): 173.1 (C-1), 137.7 (C-1), 130.5 (C-3, 5), 129.8 (C-2, 6), 128.6 (C-4), 57.4 (C-2), 38.9 (C-3)。以上数据与文献报道^[9]的氨基苯丙酰胺一致,确定化合物 9 为氨基苯丙酰胺。

化合物 10: 白色针晶 (氯仿-甲醇), 与 2% 香草醛-硫酸溶液反应呈桔色。mp 187 ~ 188, 。

$^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据及理化性质与文献报道^[10]的 2-脱氧胸腺嘧啶核苷一致,确定化合物 10 为 2-脱氧胸腺嘧啶核苷。

参考文献:

- [1] 黄宗国. 中国海洋生物种类与分布 [M]. 北京: 海洋出版社, 1994.
- [2] 姜凤吾, 张玉顺. 中国海洋药物辞典 [M]. 北京: 海洋出版社, 1994.
- [3] 郭万成, 刘丽娟, 张翠仙, 等. 海星中的皂苷和多羟基甾体化合物 [J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(1): 108-113.
- [4] 邹嵘嵘, 易杨华, 姚新生, 等. 海地瓜化学成分研究 [J]. 中国天然药物, 2004, 2(7): 348-350.
- [5] 宋妍, 陈广通, 孙博航, 等. 留兰香水溶性部分化学成分分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(9): 705-707.
- [6] 徐秀丽, 宋福行, 范晓, 等. 列精海鞘化学成分研究 [J]. 时珍国医国药, 2008, 19(11): 2632-2633.
- [7] 麻兵继, 阮元, 刘吉开. 人工蛹虫草中核苷类化学成分的研究 [J]. 中药材, 2007, 30(8): 957-958.
- [8] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册 [M]. 第二版. 第七分册. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [9] Avijit B, Rita R. Aurantiamides: a new class of modified dipeptides from *Piper aurantiacum* [J]. *Phytochemistry*, 1981, 20(9): 2217-2220.
- [10] 苏国琛, 张德, 漆淑华. 黑角珊瑚的化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(11): 1607-1609.

沉香挥发油化学成分分析

郝兰芳, 李慧芬, 周 焯*

(天津医科大学药学院, 天津 300070)

沉香以其心材含黑色树脂, 质重而能沉于水, 且有香气而得名^[1]。药材分为两类, 《中国药典》记载的来源为瑞香科植物白木香 *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg 含有树脂的木材^[2], 产于广西、广东、海南等地^[3]; 而进口沉香同科同属沉香树 *A. alagallocha* Roxb. 含有树脂的心材^[4], 则来源于越南、柬埔寨、印尼、马来西亚、泰国等地。沉香始载于梁代陶弘景《名医别录》, 列为上品。《唐本草》载: “沉香、青桂、鸡骨、马蹄、煎香, 同是一树。出竺(印度之古称)诸国。本似榉柳, 树皮青色。叶似橘叶, 经冬不凋。夏生花, 白而圆, 秋结实似槟榔, 大如桑椹, 紫而味辛”。沈怀远《南越志》: “交趾密香树, 彼人取之, 先断其积年老木根, 其外皮干俱朽烂, 木心与枝节不坏, 坚黑沉水者, 即沉香也。半浮半沉与水

面平者, 为鸡骨香。细紧实未烂者, 为青桂香。其干为栈香。其根为黄熟香。其根节轻而大者, 为马蹄香。六物同出一树, 有精粗之异尔, 并采无时”。宋朝苏颂《图经本草》补充了当时药用沉香的产地, 谓: “沉香、青桂等香, 出海南诸国及交、广、崖州”。其后, 《证类本草》载有“崖州沉香”和“广州沉香”之图^[3,4]。沉香味辛、苦, 性微温, 具有行气止痛、温中止呕、纳气平喘之功。用于胸腹胀闷疼痛, 胃寒呕吐呃逆, 肾虚气逆喘急。

沉香含挥发油的量较高, 具有浓郁的香气, 是沉香发挥药效的主要成分, 其含挥发油的量直接与药材的质量相关。为寻找控制和评价药材质量的方法, 本实验采用 GC-MS 联用方法对沉香挥发油成分进行研究, 分离并鉴定出 40 个化合物, 占挥发油

* 收稿日期: 2009-07-21

作者简介: 郝兰芳 (1968—), 女, 天津人, 实验师, 主要从事实验教学工作。 Tel: 15922288293 E-mail: haolanfang @tjmu.edu.cn

总量的 88.43%。

1 仪器与材料

1.1 仪器: HP-6890 GC/5973 MS 气质联用系统(美国安捷伦公司), NIST2005 数据系统。

1.2 材料: 沉香药材由广东君元药业有限公司提供, 经天津医科大学药学院生药教研室周焯副教授鉴定为瑞香科植物白木香 *A. sinens* (Lour.) Gilg 含有树脂的木材, 所用试剂均为分析纯。

2 方法与结果

2.1 挥发油的提取: 精确称取沉香药材 50 g, 粉碎后置烧瓶中, 加水 400 mL 振摇混合, 冷浸 20~30 min, 连接挥发油提取器, 自上端加水至刻度, 并溢入烧瓶为止, 再在其上部加入乙醚约 2 mL (60~90 °C), 加热至沸, 并保持微沸 3~4 h, 收集挥发油层, 挥去乙醚后即得挥发油样品 0.46 g, 得率为 0.93%。

2.2 色谱条件: 以 DB-35MS (30.0 m × 250 μm, 0.3 μm) 石英毛细管柱为分析柱, 高纯氦气为载气; 气体流量 1.0 mL/min; 进样方式为分流进样, 分流比为 5:1; 电子轰击能量为 70 eV, 扫描质量范围 m/z 40~400; 程序升温: 80 °C 保持 1 min, 以 4 °C/min 升至 120 °C, 保持 5 min, 以 3 °C/min 升至

170 °C, 保持 2 min, 再以 10 °C/min 升至 280 °C, 保持 5 min。

2.3 结果: 对总离子流图中各峰经质谱扫描后得到质谱图, 再经 GC-MS Solution 色谱工作站和 NIST 质谱数据库系统检索, 人工图谱解析, 按各色谱峰的质谱裂片图结合保留时间与相关质谱文献资料确定沉香挥发油中的化学成分, 用峰面积归一化法确定各物质质量分数, 主要化学成分分析结果见表 1。

3 结论

GC-MS 联用技术已越来越趋于成熟, 它结合了气相色谱的高柱效、高分离性能与质谱的定性功能, 同时随着计算机技术的飞速发展, 质谱谱库检索功能亦越来越强大与精确, 对可挥发性未知成分与微量成分的结构确定有其独到之处。除上述应用外, 还应用于氨基酸及农药残留量等的分析。

由于沉香在临床的作用突出, 关于沉香的化学成分研究也越来越多。关于沉香的成分, 前人已经有报道, 杨峻山^[5]自国产沉香挥发油中分离得到香螺旋醇、白木香酸、白木香醛等 13 个倍半萜以及苜基丙酮、对甲氧苜基丙酮、茴香酸等 3 个香族成分; 杨友宝等^[6]又首次从沉香挥发油中分离得到桉叶油醇、石竹烯氧化物和异桉叶烯化物等成分。

表 1 沉香挥发油化学成分分析

Table 1 Analysis on chemical constituents in volatile oil of *Lignum Aquilariae Resinatum*

编号	化合物名称	质量分数/ %	编号	化合物名称	质量分数/ %	编号	化合物名称	质量分数/ %
1	2-丁酮	0.83	15	反式-2-十一碳烯酸	0.22	29	十五碳烷酸	1.38
2	庚酸	0.04	16	环-异亚麻烯	0.15	30	十六烷碳酸甲酯	0.39
3	-蒎烯	0.003	17	(-)-蓝桉醇	0.09	31	异叶绿醇	1.25
4	辛酸	0.33	18	-石竹烯	0.124	32	5-庚基二氢-2(3H)-咪喃酮	0.65
5	桉油醇	1.801	19	十四碳醛	0.54	33	沉香螺旋醇	3.14
6	反式-2-癸烯醛	0.057	20	3,7,11-三甲基-十二碳烷醇	0.35	34	十八碳烷酸	1.24
7	顺式-, 4-三甲基-环己烷甲酯	0.175	21	大根香叶烯 D	0.154	35	4,8,12,16-四甲基十七碳烷酸内酯	2.31
8	2-十一碳烯醛	0.11	22	环十二碳烷	0.52	36	顺式- <i>Z</i> -没药烯氧化物	1.21
9	癸酸	0.37	23	石竹烯氧化物	0.165	37	10,10-二甲基-2,6-二亚甲基双环[7.2.0]十一醛-5-醇	1.50
10	2,6,6,9-四甲基-三环[5.4.0, 2,8]十一-9-烯	0.214	24	2-十五碳酮	0.314	38	二十七碳烷	0.09
11	6,10-二甲基-2-十一酮	0.08	25	4,8-二甲基壬醇	0.301	39	三十五碳烷	0.07
12	3-苜基-2-丁酮	0.732	26	十四碳酸甲酯	0.33	40	二(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯	0.15
13	2,6,10,14-四甲基-十七碳烷	0.06	27	2,2,5,5-四乙基-双环[6.3.0]十一-1[8]-en-3-酮	0.75			
14	9-酮基壬酸	0.51	28	6,10,14-三甲基-2-十五碳酮	1.12			

本实验采用 GC-MS 联用分析的方法, 从沉香挥发油中分离得到 40 个化合物, 但是对于这些化合物的药理作用研究甚少, 故需要以后进一步研究。

参考文献:

[1] 谢宗万. 中药材品种论述 [M]. 中册. 上海: 上海科学技术出版社, 1984.
[2] 中国药典 [S]. 一部. 2005.

[3] 广东中药志编辑委员会. 广东中药志 [M]. 第一卷. 广州: 广东科技出版社, 1994.
[4] 肖培根. 新编中药志 [M]. 第二卷. 北京: 化学工业出版社, 2002.
[5] 杨峻山. 沉香化学成分的研究概况 [J]. 天然产物研究与开发, 1998, 10(1): 99-103.
[6] 杨友宝, 宁德山. 中药沉香挥发油成分分析 [J]. 湖南中医杂志, 2004, 20(5): 48-49.