

短柄南蛇藤叶超微粉与普通粉挥发油 化学组成的对比研究*

高玉琼^{1,2}, 丁丽娜¹, 赵德刚¹, 刘建华², 宋宝安¹

(1. 贵州大学生命科学院, 贵州 贵阳 550025;

2. 贵州省生物技术研究开发基地, 贵州 贵阳 550002)

摘要: 采用有机溶剂-水蒸汽蒸馏提取短柄南蛇藤叶挥发性成分, 用 GC/MS 进行分离测定, 从短柄南蛇藤叶超微粉和普通粉中分别分离鉴定出 55 种和 50 种化学成分, 分别占挥发油总量的 87.43% 和 92.24%。短柄南蛇藤叶 2 种粉末挥发油成分中, 含有 45 种相同成分, 其中相对含量最高的分别为油酸(普通粉 31.59%), 13-十八碳烯(超微粉 17.88%)。文章首次对短柄南蛇藤超微粉与普通粉挥发性成分进行定性定量的对比研究, 为其研究应用提供了科学数据。

关键词: 短柄南蛇藤叶超微粉; 短柄南蛇藤叶普通粉; 挥发油; GC/MS

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0529-6579(2009)02-0063-04

Determination of Chemical Compositions of the Volatile Oil from Micro-milling and Ordinary Pulverization of the Leaves of *Celastrus rosthornianus* Loes

GAO Yuqiong^{1,2}, DING Lina¹, ZHAO Degang¹, LIU Jianhua², SONG Baoan¹

(1. College of Life Science, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Guizhou Institute of Biotechnology Research and Development, Guiyang 550002, China)

Abstract: The chemical compositions of the volatile oil of the plants obtained by organic-team distillation with hexane were analyzed by GC-MS analysis. The results confirmed that 55 and 50 chemical components were identified from micro-milling of the leaves of *Celastrus rosthornianus* Loes and ordinary pulverization of the leaves of *Celastrus rosthornianus* Loes, respectively. The amounts of the identified components were accounted for more than 87.43% and 92.24% of all the volatile oil, respectively. There were similar 45 components in the two oils. The contents of 13-octadecenal (micro-milling of the leaves of *Celastrus rosthornianus* Loes 17.88%) and oleic acid (ordinary pulverization of the leaves of *Celastrus rosthornianus* Loes 31.59%) were highest. The compositions of volatile oils of the leaves of *Celastrus rosthornianus* Loes were firstly reported, which were obtained by organic-team distillation with hexane.

Key words: micro-milling of the leaves of *Celastrus rosthornianus* Loes; ordinary pulverization of the leaves of *Celastrus rosthornianus* Loes; volatile oil; GC-MS

短柄南蛇藤 *Celastrus rosthornianus* Loes 为卫矛科南蛇藤属植物, 生于山坡、路旁草丛和灌丛中, 分布于陕西、浙江、福建、湖北、广东、广西、四

川、贵州、云南。其根、茎、叶、果实等均可入药。短柄南蛇藤叶味辛、苦, 性平、小毒。功效为祛风除湿; 活血止血; 解毒消肿。主治风湿痹痛;

* 收稿日期: 2008-09-18

基金项目: 贵州省专项资金项目资助(黔省专合字[2006]81号)

作者简介: 高玉琼(1958年生), 女, 研究员; 通讯作者: 丁丽娜; E-mail: lifewaterdln0681@yahoo.com.cn

跌打损伤; 脘腹痛; 牙痛; 疝气痛; 月经不调; 经闭; 血崩; 肌衄; 疮肿; 带状疱疹; 湿疹^[1]。文献资料^[2-9]表明: 对短柄南蛇藤的研究主要集中在根皮及藤茎的化学成分和抗肿瘤、杀虫活性方面, 对短柄南蛇藤叶及其挥发性成分的研究较少, 本文首次利用简便的有机溶剂-水蒸汽蒸馏法提取短柄南蛇藤叶的挥发性成分, 并将其超微粉与普通粉进行定性定量的对比研究。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

美国惠普公司 (Hewlett Packard) HP-6890/HP5973 GC-MS 气质联用仪; 挥发油提取器; SY-FM-8 II 型超微粉碎机 (济南松岳机器有限责任公司)。正己烷 (重蒸馏)、无水硫酸钠均为国产分析纯试剂。

1.2 药材

短柄南蛇藤叶普通粉 (80 目)、短柄南蛇藤叶超微粉 (300 目) (均为同一批次短柄南蛇藤药材, 2007 年 9 月采自贵州镇远并经过贵阳中医学院鉴定)。

1.3 挥发油的提取

取短柄南蛇藤超微粉和普通粉各 20 g, 于磨口烧瓶中, 加 2 000 mL 的水及适量的正己烷, 采用《中国药典》挥发油提取装置^[10], 加热, 进行挥发油提取, 收集上层油状物, 用无水硫酸钠干燥作为供试品。

1.4 挥发油成分的鉴定

取短柄南蛇藤叶提取物 1 μ L, 进样, 用 GC/MS 仪器进行分离测定。

GC 条件: HP-5MS5% Phenyl Methyl Siloxane (30 m \times 250 μ m \times 0.25 μ m) 弹性石英毛细管柱; 柱温 50 $^{\circ}$ C; 保持 2 min; 以 4 $^{\circ}$ C/min 升温至 280 $^{\circ}$ C; 保持 2 min; 汽化室温度 250 $^{\circ}$ C; 载气 He, 柱前压 7.62 Psi, 流速 1.0 mL/min, 进样量 1 μ L, 分流比 40:1。MS 条件: EI 离子源; 70 eV; 溶剂延迟 4 min; 扫描质量范围 10 ~ 500 amu, 离子源温度 230 $^{\circ}$ C。

2 结果和讨论

按上述实验条件, 对短柄南蛇藤叶超微粉、普通粉挥发油进行了 GC/MS 分析, 得到其总离子流色谱图分别见图 1、2, 各化学成分的峰面积相对含量见表 1。

通过 HPMSD 化学工作站检索 Nist98 标准质谱图库和 WILEY275 质谱图库, 同时结合有关质谱图

文献解析, 利用峰面积归一化法进行计算求出短柄南蛇藤叶各化学成分的峰面积相对含量。分别鉴定了短柄南蛇藤叶超微粉和普通粉挥发油中的 55 种和 50 种化学成分, 占挥发油总量的 87.43% 和 92.24%, 其中相对含量最高的分别为 13-十八碳烯 (超微粉 17.88%) 和油酸 (普通粉 31.59%)。短柄南蛇藤叶超微粉与普通粉中共有 45 种相同成分, 多为萜类化合物 (单萜、倍半萜) 和链状芳香族化合物 (烷烃、醇、酯及羧酸) 等, 其中相对含量最高的分别为 13-十八碳烯 (超微粉 17.88%) 和油酸 (普通粉 31.59%)。此外相对含量较多的分别为香叶基丙酮 (超微粉 6.27%、普通粉 2.30%), 异丁基邻苯二甲酸酯 (超微粉 4.77%、普通粉 3.26%), 棕榈酸 (超微粉未检出、普通粉 4.41%)。其中, 萜品烯-4-醇对粘虫具有一定触杀作用^[11]; 反-2-己烯醛 (青叶醛) (超微粉 6.18%、普通粉 3.36%) 是植物叶片呈现强烈青草气味的主要物质, 超微粉的含量高于普通粉, 两种短柄南蛇藤叶挥发油成分存在着一定差异, 超微粉中某些组分相对含量和结构发生了变化, 鉴定的组分增加了 5 种, 其主要原因可能是短柄南蛇藤叶经超微粉碎后破坏叶细胞壁, 有利于有效成分的提取。

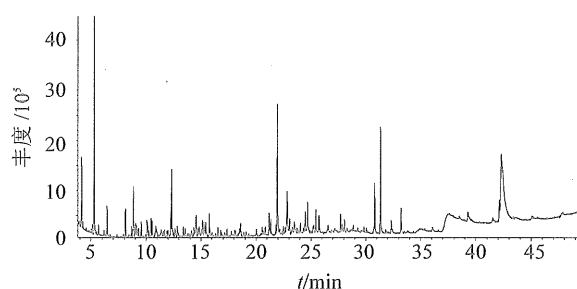


图 1 短柄南蛇藤叶超微粉挥发性成分总离子流图
Fig. 1 GC/MS total ion chromatogram of essential oil from micro-milling of the leaves of *Celastrus rosthornianus* Loes

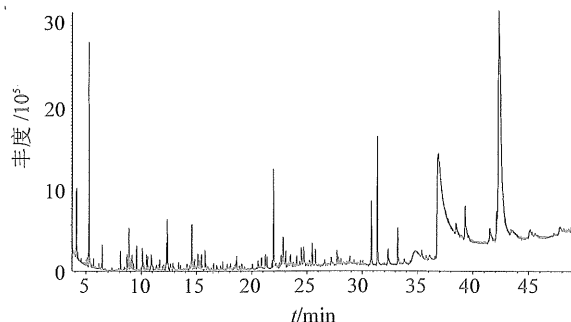


图 2 短柄南蛇藤叶普通粉挥发性成分总离子流图
Fig. 2 GC/MS total ion chromatogram of essential oil from ordinary pulverization of the leaves of *Celastrus rosthornianus* Loes

以上检测分析结果可以看出,短柄南蛇藤叶的挥发性成分是很丰富的,需从不同角度和不同方法对其进行研究。本研究虽确定了其中部分挥发性成分的化学结构,但还有部分成分未鉴定出。同一批短柄南蛇藤叶超微粉与普通粉挥发油化学成分和含

量也不尽相同,这些差异可能与粉碎程度或粉碎方法有关,因此可以考虑粉碎程度和粉碎方法对短柄南蛇藤叶挥发油提取的影响,这些问题都有待于进一步深入研究。

表1 短柄南蛇藤叶超微粉与普通粉检出化学成分及峰面积相对含量

Table 1 Chemical components and their relative intensities of the essential oil from the essential oil from the *Celastrus rosthornianus* Loes

序号	化合物名称	相对含量/%		序号	化合物名称	相对含量/%	
		叶超微粉	叶普通粉			叶超微粉	叶普通粉
1	正己醛	2.59	1.40	31	2,3-二甲基十氢化萘	0.55	0.44
2	反-2-己烯醛	6.18	3.36	32	番红花醛	0.48	
3	2-庚烯醇	0.21		33	β -环柠檬醛	0.27	0.43
4	庚烯醛	0.84	0.39	34	1,5-二甲基十氢化萘	0.28	
5	苯甲醛	0.98	0.40	35	β -环高柠檬醛	0.27	0.10
6	1-辛烯-3-醇	0.36	0.26	36	2-十一烷酮	0.27	
7	6-甲基-5-庚烯-2-酮	1.62		37	α -古巴烯	0.35	0.12
8	2-正戊基呋喃	0.37	0.18	38	十四烷	0.29	0.15
9	樟脑萜	0.50	0.25	39	刺伯烯	0.48	0.25
10	(E,E)-2,4-庚二烯醛	0.32	0.28	40	β -石竹烯	1.02	0.31
11	辛醛	0.29	0.10	41	α -紫罗兰酮	0.80	0.27
12	1-乙基-环己烯	0.58	0.47	42	香叶基丙酮	6.27	2.30
13	e-苧烯	0.48	0.42	43	2,6-二叔丁基-4-甲基-2,5-环己二烯-1-酮		0.27
14	1,8-桉树酚	0.40	0.18	44	β -紫罗兰酮	1.88	0.64
15	2,2,6-三甲基环己酮	0.27	0.12	45	十五烷	0.63	0.28
16	β -佛尔酮	0.67	0.30	46	4-甲基-2,6-二叔丁基苯酚	0.54	0.26
17	苯乙醛	0.65	0.31	47	十二烷基溴	1.11	0.51
18	丁酸异戊酯	0.39		48	橙花叔醇	1.37	0.40
19	己酸烯丙酯		0.22	49	十六烷	1.03	0.48
20	3,5-辛二烯-2-酮	0.23		50	α -洋杉醇	0.99	0.44
21	4-乙基间苯二酚	0.39		51	十七烷	0.75	0.27
22	芳樟醇	0.87	0.50	52	十四烷醛	0.49	
23	壬醛	2.60	1.00	53	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	2.04	1.57
24	异佛尔酮	0.42	0.14	54	异丁基邻苯二甲酸酯	4.77	3.26
25	5-十一烯-4-酮	0.32	0.15	55	法呢醇	0.68	0.53
26	樟脑	0.42	0.13	56	邻苯二甲酸丁酯	1.02	1.01
27	1,6-二甲基十氢化萘		0.14	57	棕榈酸		4.41
28	萜品烯-4-醇	1.09	1.12	58	油酸	15.37	31.59
29	萘	0.43	0.20	59	13-十八碳烯	17.88	29.75
30	2,6-二甲基十氢化萘	0.34	0.20	合计		87.43	92.24

参考文献:

- [1] 中华本草编委会. 中华本草(第十三卷)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 175.
- [2] TU Yongqiang. A new sesquiterpenes from *Celastrus rosthornianus*[J]. Chinese Chem Lett, 1991(2): 935.
- [3] TU Yongqiang, CHEN Y Z. Sesquiterpene polyol esters from *Celastrus rosthornianus*[J]. Phytochemistry, 1991, 30: 4169.

(下转第70页)

- 2003062392, 2003.
- [4] KEMNITZER W, KASIBHATLA S, JIANG S. Discovery of 4-aryl-4H-chromenes as a new series of apoptosis inducers using a cell- and caspase-based high-throughput screening assay. 2. Structure-activity relationships of the 7- and 5-, 6-, 8-positions [J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2005, 15: 4745 - 4751.
- [5] KEMNITZER W, DREWE J, JIANG S. Discovery of 4-Aryl-4H-chromenes as a new series of apoptosis inducers using a cell- and caspase-based high-throughput screening assay. structure-activity relationships of the 4-aryl group [J]. *J Med Chem*, 2004, 47: 6299 - 6310.
- [6] FUJII N, YAMASHITA Y, MIZUKAMI T, et al. Correlation between the formation of cleavable complex with topoisomerase I and growth-inhibitory activity for saintopin-type antibiotics [J]. *Molecular Pharmacology*, 1997, 51 (2): 269 - 276.
- [7] MARTIN P, RODIER S, MONDON M, et al. Synthesis and cytotoxic activity of tetracenomycin d and of saintopin analogues [J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2001, 10(2): 253 - 260.
- [8] LAUGHLIN M, THORNE T L. Methods for treating vascular disruption disorders [P]. WO 2008124828, 2008.
- [9] LAUGHLIN M. Preparation of *N*-(4-methoxyphenyl)-*N*-methyl-*N*-(2-methylquinazolin-4-yl)amine hydrochloride for treatment of melanoma [P]. WO 2008124823, 2008.
- [10] BECK H P, KOHN T, RUBENSTEIN S, et al. Discovery of potent LPA2 (EDG4) antagonists as potential anticancer agents [J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2008, 18(3): 1037 - 1041.
- [11] TANG S G, GU X F, WEI P. Ethyl 2-amino-4-phenyl-4H-benzo[h]chromene-3-carboxylate [J]. *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, 2006, E62(1): 136 - 137.
- [12] MARTIN N, MARTINEZ-GRAU A, SEOANE C, et al. The synthesis of 2-amino-4-aryl-3-ethoxycarbonyl-4H-naphtho[1,2-b]pyrans revisited [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1995, 32(4): 1225 - 1228.
- [13] PLASKON A S, RYABUKHIN S V, VOLOCHNYUK D M, et al. A new one-step route for the synthesis of fused pyrido[1,2-a]pyrimidin-4-ones [J]. *Synthesis*, 2008 (7): 1069 - 1077.

(上接第 65 页)

- [4] TU Yongqiang. Structure of two new sesquiterpenoid insect antifeedants from *Celastrus rosthornianus* [J]. *J Chem Soc Perkin Trans*, 1991 (2): 425.
- [5] TU Yongqiang, LI Z Z, CHEN Y Z. A sesquiterpene from *Celastrus rosthornianus* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31: 1415.
- [6] TU Yongqiang. A sesquiterpene polyol ester from *Celastrus rosthornianus* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31: 2155.
- [7] TU Yongqiang, TAN Zhen, WU Tongxing, et al. Two new sesquiterpenoids from *Celastrus rosthornianus* [J]. *J Nat Prod*, 1992, 55 (1): 126 - 128.
- [8] WANG K W. A new fatty acid ester of triterpenoid from *Celastrus rosthornianus* with anti-tumor activities [J]. *Nat Prod Res*, 2007, 21 (7): 669 - 674.
- [9] WANG K W, SUN C R, WU X D, et al. Novel bioactive dammarane caffeoyl esters from *Celastrus rosthornianus* [J]. *Planta Med*, 2006, 72 (4): 370 - 372.
- [10] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 (1 部) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 151.
- [11] 马志卿, 张兴. 松油烯-4-醇对粘虫幼虫的生物活性 [J]. *昆虫学报*, 2004, 7 (3): 329 - 333.
- MA Zhiqing, ZHANG Xing. Insecticidal activity of terpinen-4-ol against larvae of the oriental armyworm, *Mythimna separata* (Walker) (Lepidoptera: Noctuidae) [J]. *Acta Entomologica Sinica*, 2004, 7 (3): 329 - 333.