

金耳环精油镇痛成分的研究

王桂青 成桂仁

(广西植物研究所, 桂林)

摘要 从金耳环 (*Asarum gracilipes* C. S. Yang.) 全草中提取精油, 并经柱层析分为 A_1 , A_2 , A_3 , A_4 四部分, 与辽细辛 (*A. heteropoides*) 精油对照, 经药理实验证明, 金耳环和辽细辛都有较好的中枢抑制作用。金耳环精油的 A_2 , A_3 部分镇痛作用较好。经 GC/MS/DC 联用仪分析检索, 在金耳环精油中鉴定出 28 个已知化学成分, A_2 部分主要成分为: 2, 3-二甲基-5-甲氧基苯酚, 黄樟醚和细辛醚。 A_3 部分主要成分为龙脑, 甲基丁香酚, 橙花叔醇, 2, 3, 4, 5-四甲氧基苯丙烯, 茴香酸丙酯, 邻苯二甲酸二丁酯。

关键词 细辛属; 金耳环; 精油

马兜铃科细辛属植物金耳环 (*Asarum gracilipes* C. S. Yang) 为一新种^[1], 又名一块瓦, 小型头。民间用于祛风寒, 镇痛, 治咳喘及外用治牙痛等^[2]。辽细辛, 华细辛药源短缺, 广东广西医药单位多以金耳环代替辽细辛入药。为了扩大药源, 合理用药, 有关细辛属植物精油的化学成分在国内、外都做了大量的研究工作^[3, 4, 5, 6, 7]。但金耳环的化学和药理尚未见报道。我们提取了金耳环精油和辽细辛 (*Asarum heteropoides*) 精油, 并将金耳环精油用柱层析分离出 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 四个部分, 请桂林医专药理学室对比作了药理实验。研究表明金耳环精油与辽细辛精油在剂量相同时, 其镇痛作用相近似。金耳环精油和 A_2 、 A_3 部分都有较好的镇痛、催眠、解痉和局部麻醉作用。镇痛强弱顺序为 $A_3 > A_2 > A_1 > A_4$ 。 A_4 部分对动物有致惊厥作用, 而辽细辛则无此作用。药理实验的详细内容将另文报道。

金耳环精油, A_2 和 A_3 部分, 采用 GC/MS 仪分析所得各组分(峰)的质谱数据, 输入使用 INCOS 数据系统的计算机, 并通过 NIH/EPA/MSDC 系统磁盘计算机谱库(美国国家标准局谱库 NBB LIBRARY) 进行检索, 以及查阅有关质谱资料^[8]。在金耳环精油中共鉴定出 28 个已知化学成分, 并应用归一法, 通过其总离子流图, 计算其百分含量, 分析结果列如表 1。

A_2 部分主要成分为: 2, 3-二甲基-5-甲氧基苯酚, 黄樟醚和细辛醚。含量以细辛醚为主, 约占 62%。

A_3 部分主要成分为: 龙脑, 甲基丁香酚, 橙花叔醇, 2, 3, 4, 5-四甲氧基苯丙烯, 茴香酸丙酯和邻苯二甲酸二丁酯。

表1 金耳环精油各化合物的鉴定方法和含量

峰号	化 合 物 名 称	保留时间	含量(%)	鉴定方法
1	α -蒎烯 (α -Pinene)	4.41	2.27	GC-MS
2	β -葑烯 (β -Fenchene)	5.02	1.02	GC-MS
3	β -侧柏烯 (β -Thujene)	5.34	0.04	GC-MS
4	β -蒎烯 (β -Pinene)	5.44	1.17	GC-MS
5	香叶烯 (Myrcene)	5.57	0.06	GC-MS
6	α -侧柏烯 (α -Thujene)	6.36	0.02	GC-MS
7	蒎烯 (Bornylene)	7.12	0.11	GC-MS
8	2-氧杂双环(2,2,2)辛烷1,3,3,-三甲基(2-oxabicyclo (2,2,2) octane, 1,3,3, -trimethyl)	7.18	0.11	GC-MS
9	罗勒烯 (Ocimene)	7.50	0.08	GC-MS
10	未鉴定 Unidentified	10.55	0.03	GC-MS
11	龙脑 (Borneol)	13.22	2.15	GC-MS
12	萜品烯醇-4 (Terpinen-4-ol)	13.46	0.07	GC-MS
13	未鉴定 Unidentified	14.28	0.02	GC-MS
14	未鉴定 Unidentified	19.08	2.82	GC-MS
15	龙脑乙酸酯 (Bornyl acetate)	19.57	0.36	GC-MS
16	黄樟醚 (Safrole)	20.46	6.77	GC-MS
17	未鉴定 Unidentified	25.19	0.03	GC-MS
18	甲基丁香酚 (Methyl eugenol)	27.42	0.37	GC-MS
19	反式丁香烯 (Trans-caryophyllene)	28.16	2.04	GC-MS
20	土青木香烯 (Aristolene)	29.00	1.43	GC-MS
21	未鉴定 Unidentified	29.23	8.08	GC-MS
22	β -金合欢烯 (β -farnesene)	32.15	45.47	GC-MS
23	细辛醚 (Asaricin)	34.49	22.06	GC-MS
24	毕澄茄烯 (Cadinene)	35.20	0.07	GC-MS
25	橙花叔醇 (Nerolidol)	37.47	1.12	GC-MS
26	3-(4,8-二甲基-3,7壬二烯基)-(E)呋喃 (* Furan, 3-(4,8-dimethyl-3,7-nonadienyl)-(E)	38.09	0.14	GC-MS
27	未鉴定 Unidentified	38.30	0.11	GC-MS
28	未鉴定 Unidentified	40.40	0.03	GC-MS
29	未鉴定 Unidentified	41.25	0.04	GC-MS
30	未鉴定 Unidentified	42.38	0.13	GC-MS
31	金合欢醇 (Farnesol (Z))	45.28	0.13	GC-MS
32	金合欢醇 (Farnesol (E))	46.47	0.09	GC-MS
33	菲 (Phenanthrene)	49.02	0.03	GC-MS
34	牻牛儿醇 (Geraniol)	52.07	0.16	GC-MS
35	乙酸橙花酯 (Neryl acetate)	53.25	0.08	GC-MS
36	未鉴定 Unidentified	56.40	0.50	GC-MS
37	小茴香酸 (Fenchylic acid)	57.00	0.63	GC-MS
38	β -香茅醇 (β -citronellol)	67.11	0.14	GC-MS

实 验 部 分

一、原料来源及精油提取 金耳环样品于1982年9月收购自广西兴安县华江公社桐上大队, 辽细辛样品购自辽宁省岫岩县药材公司。取金耳环全草风干, 按常法进行水蒸气蒸馏, 所得精油呈黄色, 有辛辣味, 得率1.05%。同法所得辽细辛精油呈淡黄色, 得率2.83%。两种精油的理化常数列表2。

表2

名 称		金耳环精油	辽细辛精油
理 化 常 数	比重 d_{4}^{20}	0.9737	1.0286
	折光 n_D^{20}	1.5075	1.5186
	酸 值	0.12	0.017
	酯 值	5.66	30.53

二、金耳环和辽细辛精油的柱层分离 柱层析和薄层析均采用青岛硅胶, 柱层析用120—160目; 薄层层析用200目, 薄层层析用1% CMC为粘合剂自制硬板, 或用硅胶做松板。展开剂: (1) 石油醚, (2) 石油醚: 醋酸乙酯(9:1), (3) 石油醚: 苯: 丙酮/4:1:0.1(薄层层析用)。荧光或碘蒸气显色。

取金耳环精油5克, 用无水硫酸钠干燥后, 装于180克硅胶柱上(干法装柱), 依次用展开剂(1)和(2)洗脱, 每瓶收集100毫升。展开剂(1)洗脱的1—2瓶经浓缩后称 A_1 (2克), 为无色油状液体; 展开剂(2)洗脱的3—4瓶经浓缩后称 A_2 (1.1克), 为淡黄色油状液; 5—9瓶洗脱液经浓缩后称 A_3 (1.3克), 为黄色油状液, 有浓郁的细辛香味、10—22瓶洗脱液经浓缩后称 A_4 (0.4克), 为深黄色油状液。

辽细辛精油按上述同法分离和收集得 A'_1 , A'_2 , A'_3 , A'_4 , 四部分。

三、GC/MS/DC联用条件 仪器: Finnigan 4515型四极质谱仪。毛细管柱30M, 固定相SE-54, 柱温70—200/2℃, 气化温度: 金耳环精油220℃, A_2 , A_3 部分230℃, 进样量0.2 μ l, 电离方式EI, 电离电压70ev。分流比: 金耳环精油1:22, A_2 , A_3 1:10。

讨 论

1. 分析结果证明: 金耳环含精油量较低(1.05%), 辽细辛含精油量较高(2.83%)。二者精油的理化常数有一定差异, 因此, 化学成分及其百分含量也有较大差别。辽细辛中甲基丁香酚含量较高^[8], 金耳环含 β -金合欢烯和细辛醚较高。

2. 药理实验证明: 金耳环精油与辽细辛精油都有较好的中枢抑制作用。金耳环精油的镇痛作用稍弱于辽细辛, 另外还有催眠、解痉和局部麻醉作用。金耳环精油镇痛作用较好的部分为 A_3 和 A_2 部分。

3. 金耳环精油所含黄樟醚较辽细辛为高, 这与广西地处亚热带气候有关。日本长沢元夫曾提出, 细辛中黄樟醚含量南方较北方为高^[9]。药理研究表明, A_4 部分有致惊厥作用, 故若以金耳环代替辽细辛入药, 应注意掌握剂量。

4. A_2 、 A_3 中有四种成分在精油的GC/MS/DC分析中未出现, 这是由于这些成分在精油中的相对含量过低和沸点较高所致。

致谢 本文气相色谱—质谱联用分析由轻工部上海香料研究所分析室代做, 气相色谱由本所陈桂初同志代做, 金耳环样品由黄定中同志代为采购, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 梁畴芬, 1975: 广西马兜铃志. 植物分类学报13(2):10—28.
- [2] 全国中草药汇编编写组编, 1975: 全国中草药汇编(上册). 532.
- [3] 徐植灵等, 1984: 中国细辛属植物挥发油的气相色谱——质谱分析. 中药通报(a)9(1): 27—29, (b)9(4): 31—33, (c)1986 11(1): 46—49.
- [4] 田珍等, 1981: 国产细辛属植物中挥发油的成分鉴定. 北京医学院学报(a)13(3)179—181, (b)13(4)282—284.
- [5] 田珍等, 1981: 国产细辛属植物中挥发油的成分鉴定. 药物分析杂志1(6)327—329.
- [6] 杨春树等; 1985: 中国细辛属植物挥发油的气相色谱——质谱分析. 中国药学会中药和天然药物(重庆)学术会议论文集, 第二册.
- [7] 斋木得久等, 1967: ガスクロマトグラフによる天然精油の検討. 药学杂志87(12) (a)1524—1528, (b)1529—1534.
- [8] 长沢元夫等, 1961: 生药の赤外部吸收スペクトルによる分析. 药学杂志81(1)p. 129.
- [9] Heller. S.R., 1978: EPA/NIH/MASS Spectral Base, (a) vols. 1—2 (U.S. Government Print office). (b) supplement I.

STUDIES ON THE CONSTITUENTS OF THE
ESSENTIAL OILS OF ASARUM GRACILIPES

Wang Gui-qing and Cheng Gui-ren
(Guangxi Institute of Botany)

Abstract The essential oil of *A. gracilipes* C.S. Yang was separated into 4 fractions A_1 , A_2 , A_3 and A_4 by column chromatography. Fractions A_2 and A_3 were proved to be analytic effective. By means of capillary GC/MS/DC combination, 28 known chemical constituents of the total oil were identified, fraction A_2 mainly contains 2,3-dimethyl-5-methoxy-phenol, asaricin, and safrole, and fraction A_3 mainly contains borneol, methyleugenol, nerolidol, 2, 3, 4, 5 tetramethoxypropenyl-benzene, 4-methoxy-benzoic acid propylester, and 1, 2-benzenedicarboxyl acid dibutyl ester.

Key words *Asarum gracilipes*; Essential oil