

白筋叶挥发油的化学成分

纳 智

(中国科学院西双版纳热带植物园, 云南勐腊 666303)

摘要: 用 GC-MS 联用技术首次研究了云南西双版纳白筋叶挥发油的化学成分, 并应用色谱峰面积归一化法计算各成分的相对含量。一共分离出 108 个峰, 确认了其中的 81 种成分, 所鉴定的组分占挥发油总量的 96.50%, 主要是萜烯类及其含氧衍生物等。

关键词: 白筋; 挥发油; 化学成分; 气相色谱-质谱联用

中图分类号: Q946 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2005)03-0261-03

The chemical constituents of volatile oil from the leaves of *Acanthopanax trifoliatus*

NA Zhi

(Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Mengla 666303, China)

Abstract: Chemical constituents of the volatile oil from the leaves of *Acanthopanax trifoliatus* in Xishuangbanna, Yunnan Province were analyzed by GC-MS for the first time, and their relative contents were determined by area normalization. 108 peaks were separated, of which 81 compounds were identified, accounting for 96.50% of the volatile oil. Terpene and their oxo-derivatives were the major chemical constituents in the volatile oil.

Key words: *Acanthopanax trifoliatus*; volatile oil; chemical constituents; GC-MS

白筋 (*Acanthopanax trifoliatus* (L.) Merr.), 又称鹅掌筋、三加皮、三叶五加等, 是五加科五加属灌木, 广布于我国中部和南部 (中国科学院中国植物志编辑委员会, 1978)。

本种植物的嫩叶是云南西双版纳地区各民族喜爱的野生蔬菜之一, 当地群众称之为“刺五加”。本种植物也有很好的药用功能, 其根、叶或全株入药, 性苦、涩、凉, 有清热解毒、祛风除湿、散瘀止痛之功效 (全国中草药汇编编写组, 1976)。白筋叶的化学成分主要是羽扇豆烷型三萜化合物 (Ty 等, 1984, 1985; Lischewsky 等, 1985; Yook 等, 1998; Kiem 等, 2003a, b), 有关其挥发油成分的研究尚未见报道。本文利用气相色谱-质谱联用技术 (GC-MS) 分析了白筋叶挥发油的化学成分, 为进一步开发利用白筋植物资源提供科学依据。

1 仪器与样品

气相色谱-质谱联用仪: 美国 Finnigan Trace DSQ GC-MS 联用仪 (美国 Thermo Electron 公司)。

样品: 白筋叶 2003 年 8 月采自中国科学院西双版纳热带植物园内, 由本园标本馆赵崇奖鉴定。

2 挥发油的提取

阴干的白筋叶 400 g 用挥发油提取器提取 8 h, 收集提取器中油层和水层, 水层用氯化钠饱和后用重蒸乙醚萃取 5 次, 合并乙醚萃取液, 经无水硫酸钠干燥 24 h 后回收乙醚, 得到有特殊气味的淡黄色油状物, 即为白筋叶的挥发油, 得油率为 0.45% (W/W)。

收稿日期: 2004-03-31 修订日期: 2004-07-20

作者简介: 纳智 (1973-), 男, 回族, 云南昆明人, 博士, 副研究员, 主要从事天然产物化学研究工作。E-mail: nazhi@xtbg.org.cn

3 挥发油的气相色谱—质谱分析

气相色谱条件:色谱柱为 DB-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)毛细管柱(美国 J & W 公司);柱温采用程序升温,在 40 °C 开始,保持 2 min,以 3 °C/min 升至 180 °C,然后以 5 °C/min 升至 270 °C,保持 10 min。汽化室温度 250 °C,载气为高纯氮气,载气流速 1.0 mL/min,进样量 0.5 μL(乙醚稀释液),分流比 30:1。

质谱条件:离子源 EI 源,电离能量 70 eV,离子源温度为 200 °C,接口温度 250 °C,电子倍增管电压

1 016 V,扫描范围 35~500 amu,溶剂延迟 2 min。

4 结果

按上述实验条件,对白藜叶挥发油进行 GC-MS 分析,从中分离出 108 个组分。用峰面积归一化法计算出各成分在挥发油中的相对含量。成分分析是根据 GC-MS 所得质谱信息经计算机检索 NIST 02 标准质谱图库并结合人工解析及查对有关资料(丛浦珠,1987),确认了其中的 81 个成分。已鉴定出的各成分的名称、相对含量见表 1。

表 1 白藜叶挥发油的化学成分

Table 1 Chemical constituents of volatile oil from the leaves of *Acanthopanax trifoliatum*

t_R (min)	化合物名称 Compound	分子式 Molecular formular	相对含量 Relative content(%)	t_R (min)	化合物名称 Compound	分子式 Molecular formular	相对含量 Relative content(%)
2.01	2-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	0.02	32.81	Valencene	C ₁₅ H ₂₄	0.13
2.07	Acetic acid ethyl ester	C ₄ H ₈ O ₂	0.37	32.97	Aristolene	C ₁₅ H ₂₄	0.07
2.39	2-Ethoxy-butane	C ₆ H ₁₄ O	0.41	33.53	α-Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	0.32
2.73	Formic acid 1-methylpropyl ester	C ₅ H ₁₀ O ₂	0.05	34.29	τ-Selinene	C ₁₅ H ₂₄	0.16
2.79	2-Pentanone	C ₅ H ₁₀ O	0.02	34.41	τ-Murolene	C ₁₅ H ₂₄	0.17
2.99	2-Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	0.01	34.59	β-Cubebene	C ₁₅ H ₂₄	0.20
3.11	3-Hydroxy-2-butanone	C ₄ H ₈ O ₂	0.12	34.92	β-Selinene	C ₁₅ H ₂₄	0.71
6.98	(Z)-3-Hexen-1-ol	C ₆ H ₁₂ O	0.40	35.41	τ-Gurjunene	C ₁₅ H ₂₄	6.20
7.45	1-Hexanol	C ₆ H ₁₄ O	0.01	35.72	α-Guaiene	C ₁₅ H ₂₄	0.87
9.61	α-Thujene	C ₁₀ H ₁₆	0.13	35.92	τ-Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	0.21
10.54	α-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	21.54	36.13	Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	0.34
10.86	Camphene	C ₁₀ H ₁₆	0.63	37.63	Eudesma-4(14),11-diene	C ₁₅ H ₂₄	0.13
11.93	β-Phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	9.03	37.77	τ-Eudesmol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.02
12.83	β-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	5.77	37.98	(±)-trans-Nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.92
13.00	β-Myrcene	C ₁₀ H ₁₆	2.21	38.37	Spathulenol	C ₁₅ H ₂₄ O	0.29
13.47	α-Phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	0.31	38.70	Globulol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.27
13.98	α-Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	2.12	39.03	Ledol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.12
14.25	p-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	0.09	39.12	Guaiol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.04
14.74	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	7.63	39.52	β-Eudesmol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.06
14.96	trans-β-Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	1.58	39.84	Cubenol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.06
15.37	cis-β-Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	0.75	39.91	Selina-6-en-4-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.07
15.95	τ-Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	3.08	40.13	β-Guaiene	C ₁₅ H ₂₄	0.07
16.41	cis-β-Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.52	40.26	Eudesm-7(11)-en-4-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.12
17.12	Terpinolene	C ₁₀ H ₁₆	1.81	40.36	(-)-Spathulenol	C ₁₅ H ₂₄ O	0.16
17.84	Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	0.50	40.90	tau-Cadinol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.57
18.29	1,3,8-p-Menthatriene	C ₁₀ H ₁₄	0.03	41.42	α-Cadinol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.62
18.92	trans-1-Methyl-4-(1-methylethyl)-2-cyclohexen-1-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.46	41.48	Humulane-1,6-dien-3-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.32
19.09	(E,Z)-2,6-Dimethyl-2,4,6-octatriene	C ₁₀ H ₁₆	0.09	41.80	trans-Longipinocarveol	C ₁₅ H ₂₄ O	0.04
19.74	cis-1-Methyl-4-(1-methylethyl)-2-cyclohexen-1-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.21	42.81	cis-Farnesol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.08
19.93	cis-Verbenol	C ₁₀ H ₁₆ O	0.02	43.68	trans-Farnesol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.34
21.82	(-)-Terpinen-4-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	6.41	45.52	Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	0.03
22.32	α-Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.66	52.61	Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0.66
22.88	trans-Piperitol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.15	54.10	Kaurene	C ₂₀ H ₃₂	0.05
24.79	Nerol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.04	56.00	Phytol	C ₂₀ H ₄₀ O	0.71
26.72	2-Undecanone	C ₁₁ H ₂₂ O	0.07	56.63	(Z,Z)-9,12-Octadecadienoic acid	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	0.30
28.36	Elixene	C ₁₅ H ₂₄	0.54	56.76	(Z)-9-Octadecenoic acid	C ₁₆ H ₃₄ O ₂	0.21
28.62	δ-Elementene	C ₁₅ H ₂₄	3.10	57.52	(E,E,E)-3,7,11,16-Tetramethyl-hexadeca-2,6,10,14-tetraen-1-ol	C ₂₀ H ₃₄ O	0.03
30.53	β-Elementene	C ₁₅ H ₂₄	0.48	58.46	N-Phenyl-2-naphthalenamine	C ₁₆ H ₁₃ N	0.14
31.13	δ-Guaiene	C ₁₅ H ₂₄	8.26	63.48	Pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	0.03
32.10	Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	0.86	69.77	Nonacosane	C ₂₉ H ₆₀	0.10
32.50	τ-Elementene	C ₁₅ H ₂₄	0.07				

5 讨论

从表 1 可见,白筋叶挥发油成分复杂,已鉴定出的 81 种化合物的含量占挥发油总量的 96.50%,主要包括大量的萜烯及萜醇类化合物以及少量的长链脂肪族和芳香族化合物。其中单萜有 25 个,占总挥发油总量的 65.77%,倍半萜有 36 个,占挥发油总量的 26.99%。萜类化合物是存在于自然界的具有多种生物活性的一类化合物,是某些中草药的有效成分,如在白筋叶挥发油中的主要单萜类化合物 α -蒎烯(α -pinene, 占挥发油相对百分含量的 21.54%)、 β -水芹烯(β -phellandrene, 9.03%)、D-柠檬烯(D-limonene, 7.63%)和 β -蒎烯(β -pinene, 5.77%)分别有明显的镇咳、祛痰、抗真菌、抗炎和祛痛等作用(江纪武等,1986)。通过对白筋叶挥发油化学成分的分析及其相对含量的测定,为开发和综合利用白筋资源提供了科学依据。

中国科学院西双版纳热带植物园动植物关系组提供 GC-MS 测试,特此致谢。

参考文献:

- 中国科学院中国植物志编辑委员会. 1978. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 54: 112-113.
- 丛浦珠. 1987. 质谱学在天然有机化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 595-650.
- 《全国中草药汇编》编写组. 1976. 全国中草药汇编,上册[M]. 北京: 人民卫生出版社, 29-30.
- 江纪武, 肖庆祥. 1986. 植物药有效成分手册[M]. 北京: 人民卫生出版社, 668-833.
- Kiem PV, Cai XF, Minh CV, et al. 2003a. Lupane-triterpene carboxylic acids from the leaves of *Acanthopanax trifoliatus* [J]. *Chem Pharm Bull*, 51(12): 1432-1435.
- Kiem PV, Minh CV, Cai XF, et al. 2003b. A new 24-nor-lupane-glycoside of *Acanthopanax trifoliatus* [J]. *Arch Pharm Res*, 26(9): 706-708.
- Lischewsky M, Ty PD, Kutschabsky L, et al. 1985. Two 24-nor-triterpenoid carboxylic acids from *Acanthopanax trifoliatus*[J]. *Phytochemistry*, 24(10): 2355-2357.
- Ty PD, Lischewsky M, Phiet HV, et al. 1984. Two triterpenoid carboxylic acids from *Acanthopanax trifoliatus* [J]. *Phytochemistry*, 23(12): 2889-2891.
- Ty PD, Lischewsky M, Phiet HV, et al. 1985. 3 α , 11 α -Dihydroxy-23-oxo-lup-20(29)-en-28-oic acid from *Acanthopanax trifoliatus*[J]. *Phytochemistry*, 24(4): 867-869.
- Yook CS, Kim IH, Hahn DR, et al. 1998. Lupane-triterpene glycoside from leaves of two *Acanthopanax*[J]. *Phytochemistry*, 49(3): 839-843.

(上接第 288 页 Continue from page 288)

含有杂质。超临界萃取艾叶挥发油的收率较微波萃取稍低,约为水蒸汽蒸馏的 2.3 倍,外观品质与水蒸汽蒸馏的相仿,品质较优(其三种工艺提取的挥发油成分分析另发表)。

(4)超临界萃取技术和微波辅助萃取技术提取艾叶挥发油尚未见报道,本实验结果表明采用上述两种方法提取艾叶挥发油是可行的,微波辅助萃取艾叶挥发油仅为初探,应进一步研究,提高品质。

参考文献:

- 江苏新医学院. 2002. 中药大辞典(上册)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 559-562.
- Yao Faye(姚发业), Qiou Qin(邱琴), Liu Tingli(刘廷礼),

- et al. 2001. Chemical components of essential oils from folium *Artemisiae argyi*(艾叶挥发油的化学成分)[J]. *J Instrumental Analysis*(分析测试学报), 20(3):42-45.
- Pan JG(潘炯光), Xu ZL(徐植灵), Ji L(吉力), 1992. Chemical constituents of volatile oils from folium *Artemisiae argyi*(艾叶挥发油的化学研究)[J]. *China J Chinese Materia Medica* 中国中药杂志, 17(12):741-744.
- Yin GM(尹庚明), Sun N(孙宁), Zhu JZ(朱锦瞻), et al. 1999. Extraction of volatile components of folium *Artemisiae argri* and analysis by gas chromatography/mass spectrometry (艾叶挥发性成分的提取及其化学成分的气相色谱/质谱分析)[J]. *Chin J Anal Chem*(分析化学), 27(1):55-58.
- Zhou F(周峰), Qin LP(秦路平), Liang JF(连佳芳). 2000. Chemical constituents, bio-activity and plant resource from *Artemisia argri*(艾叶的化学成分、生物活性和植物资源)[J]. *J Pharm Practice*(药学实践杂志), 18(2): 96-98.