

拳卷地钱挥发油成分分析

曹 慧¹, 蒋新宇², 肖建波^{2*}

(1. 南通大学化学化工学院, 江苏南通 226000; 2. 中南大学化学化工学院, 湖南长沙 410083)

摘 要: 采用水蒸气蒸馏法从拳卷地钱中提取挥发油成分, 并用气相色谱—质谱法(GC-MS)联机分析, 共分离出 25 个峰, 鉴定了其中 10 种物质, 占挥发油总组分的 40.0%。在所分离的化合物中, 碳氢化合物 5 种, 烃类含氧衍生物 5 种。主要成分为 norpinane 和 hedycaryol, 另外 8 种含量均在 1% 以上。在气相色谱分析中, 选择了合适的色谱条件, 采用非极性的 HP5 柱, 对地钱挥发油中的弱极性和非极性成分有较好的分离效果。

关键词: 气相色谱—质谱; 挥发油; 地钱

中图分类号: Q946 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2005)06-0596-02

Determination of chemical components of volatile oil from *Marchantia convoluta* by GC-MS

CAO Hui¹, JIANG Xin-yu², XIAO Jian-bo^{2*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong 226000, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Volatile oil was extracted from *Marchantia convoluta* by steam distillation. 25 peaks were separated and 10 compounds including 5 hydrocarbons and 5 oxygenated compounds were identified by Gas Chromatography-Mass spectrometry. The main components were norpinane and hedycaryol. The other 8 compounds with contents all over 1%. It is good to separate non-polar and apolar component in volatile oil from *M. convolute* on the GC column of moderate polarity.

Key words: Gas Chromatography-Mass spectrometry; volatile oil; *Marchantia convoluta*

地钱又名地衣, 广泛分布于各地, 多生于阴暗潮湿的地方(胡人亮, 1987)。地钱的药用始载于《名医别录》, 《本草纲目》中谓之“石衣”, 味淡, 性凉, 归肝经(夏正农, 1999)。清热利湿, 解毒敛疮。经过资源调查, 根据产地调查、标本采集和生药鉴定, 查明广西境内 3 种地钱属植物, 分别是地钱(*Marchantia polymorpha*)、拳卷地钱(*M. convoluta*)以及粗裂地钱(*M. paleacea*), 其中以拳卷地钱为主(朱华, 2002)。经化学成分系统预试验发现拳卷地钱中含有挥发油, 而挥发油是中药中的一类常见重要有效成分, 多具有止咳、平喘、祛痰、消炎、祛风、健胃、解热、解痉、杀虫、抗癌肿、利尿、降压和强心等作用(肖崇厚, 1997)。本文采用水蒸气蒸馏法从拳卷地钱中提

取挥发油(收油率约为 0.07%), 以毛细管气相色谱技术进行了分析, 共分离出 25 个峰, 用气相色谱—质谱法从中鉴定了 10 个成分, 占挥发油总组分的 40.0%。

1 实验部分

1.1 材料、仪器与试剂

1.1.1 材料 拳卷地钱于 2002 年 9 月采自广西自治区靖西湖润乡山沟, 原植物由广西中医学院中药鉴定教研室周子静教授鉴定为 *M. convoluta* Gao et Chang 的叶状体, 样品(编号 No.: 20020922)保存于广西中医学院中药标本室。

1.1.2 仪器与试剂 挥发油提取器(油比水轻型); 气

收稿日期: 2004-11-13 修订日期: 2005-02-16

基金项目: 广西科技攻关项目(0235022-1B)[Supported by the Key Project of Science and Technology of Guangxi(0235022-1B)].

作者简介: 曹慧(1978-), 女, 江苏盐城人, 硕士, 研究方向: 天然产物的分离分析, E-mail: <newfourtharmy@163.com>.

质联用仪:GC-17A/QP5000 型气质联用仪(日本 Shimadzu 公司);紫外分析仪:ZF-1 型三用紫外分析仪(上海顾村电光仪器厂);所用试剂:均为分析纯。

1.2 挥发油的提取

将拳卷地钱洗净,除去杂草、泥沙,阴干后稍粉碎;称取 700 g 药材置圆底烧瓶中加水淹过药面浸泡过夜;量取正己烷 2 mL 置于挥发油提取器中作为接收溶剂,再水蒸气蒸馏 3 h;分取正己烷层经无水硫酸钠干燥后计算所得挥发油约为 0.5 mL,收油率分别约为 0.07%。挥发油为黄色油状物,具有特殊浓郁香味。

1.3 气相色谱—质谱—计算机联用分析

日本 Shimadzu 公司 GC-17A/QP5000 型气质联用仪,色谱柱非极性毛细管柱 HP5 柱 60 m × 0.25 mm,载气(Ar)103.6 kPa,流速 37.3 mL/min,气化温度 250 °C,柱温 100~250 °C,程序升温 5 °C/min,质谱电离室温度 270 °C。按上述实验条件对拳卷地钱挥发油进行分析,得总离子流图(图 1)。对总离子流图中的各峰经质谱扫描后质谱图,经过质谱计算机数据系统检索对各色谱峰加以确认,取与标准谱图匹配度大于 95%的组分,确定 10 个化学成分(表 1)。

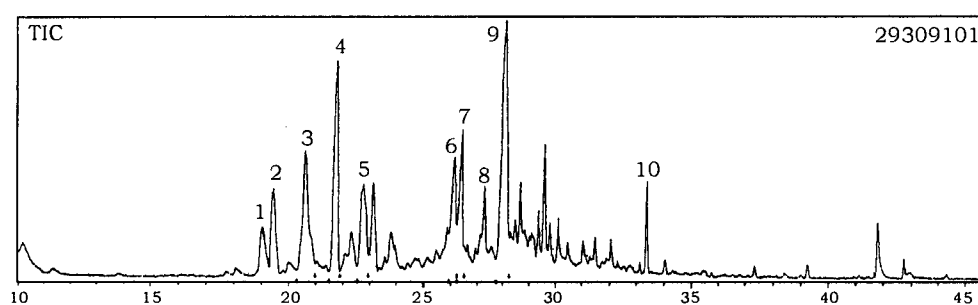


图 1 拳卷地钱挥发油总离子图

Fig. 1 Total ion chromatogram of volatile oil from *M. convoluta*

表 1 拳卷地钱挥发油化学成分分析结果

Table 1 Result of chemical components of volatile oil from *M. convoluta*

| 序号 No. | 化合物名称 Compounds | 分子式 Molecular formula | 分子量 Molecular mass | 相对含量 Relative content(%) | 匹配度 Matching degree |
|-----------|--|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------------|------------------------|
| 1 | 诃杷烯(copaene) | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 2.54% | 99 |
| 2 | β-榄香烯(β-elemene) | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 4.29% | 95 |
| 3 | 反-石竹烯(trans-caryophyllene) | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 7.60% | 98 |
| 4 | 6,6-dimethyl-3-methylene-norpinane | C ₁₀ H ₁₆ | 136 | 19.81% | 99 |
| 5 | (+)-香橙烯[(+)-aromadendrene] | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 3.89% | 99 |
| 6 | (-)-匙叶桉油烯醇[(-)-spathulenol] | C ₁₅ H ₂₄ O | 220 | 3.01% | 96 |
| 7 | 3,7,11-trimethyl-1,6,10-dodecatrien-3-ol | C ₁₅ H ₂₆ O | 222 | 3.46% | 99 |
| 8 | 喇叭茶醇(ledol) | C ₁₅ H ₂₆ O | 222 | 2.13% | 95 |
| 9 | Hedycaryol | C ₁₅ H ₂₆ O | 222 | 24.36% | 98 |
| 10 | Aromadendrenepoxide | C ₁₅ H ₂₄ O | 220 | 4.16% | 98 |

3 结论

拳卷地钱的挥发油成分以萜类中的倍半萜及其含氧衍生物为主:β-榄香烯、反-石竹烯、香橙烯、匙叶桉油烯醇、喇叭茶醇和 hedycaryol 等。拳卷地钱挥发油中的倍半萜化合物 β-榄香烯对 ECA、ARS 二种腹水型移植性动物肿瘤具有明显的抗肿瘤作用,对 YAS 和 S180 腹水型亦有疗效;反-石竹烯具有一定平喘作用,为艾叶挥发油治疗老年慢性支气

管炎的有效成分。通过对拳卷地钱挥发油成分的分析评价,为开发利用地钱资源提供科学依据。

参考文献:

- 朱 华. 2002. 广西地钱属药用植物资源调查和形态构造研究[A]. 见:中国中医药学会. 第 7 届全国中药标本馆专业学术讨论会(第三届全国《中药鉴定学》研讨会)论文集[C]. 成都:成都中医药大学,161-165.
- 肖崇厚. 1997. 中药化学[M]. 上海:上海科学技术出版社, 285,447,495.
- 胡人亮. 1987. 苔藓植物学[M]. 北京:高等教育出版社.
- 夏征农. 1999. 辞海[M]. 上海:上海辞书出版社.