

贵州产山蜡梅不同部位挥发油化学成分分析^{*1}

王明丽^{1,2}, 王道平², 杨小生^{1,2}, 郝小江²

(1. 贵阳医学院, 贵州 贵阳 550001; 2. 中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

摘要:比较贵州产山蜡梅不同部位(器官)挥发油化学成分的异同. 采用水蒸气蒸馏法提取山蜡梅根、茎、叶、果皮的挥发油, 并用 GC-MS 联用仪鉴定各化合物, 峰面积归一化法测定各成分含量. 结果从山蜡梅根、叶、茎和果皮中共分离鉴定了 76 个化合物, 其中共有化合物 8 个, 分别占各器官挥发油总量的 43.08%, 7.87%, 57.55%, 66.72%. 根中挥发油以桉树脑、4-萜品烯、芳樟丙酸为主; 叶中挥发油以榄香脑和 β -桉叶油醇为主; 茎中挥发油以龙脑、 α -杜松醇、桉树脑为主; 而果皮中挥发油则以石竹烯氧化物和萹草烯氧化物为主. 贵州产山蜡梅果皮和茎的挥发油成分组成基本一致, 但与根、叶中挥发油组成存在差异. 本研究为山蜡梅挥发油的开发利用提供了重要的依据.

关键词:山蜡梅; 挥发性化学成分; 挥发油; 根; 茎; 叶; 果皮

中图分类号: O 629.6; Q 949.95 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7971(2010)05-0577-06

山蜡梅(*Chimonanthus nitens* Oliv.) 又名铁筷子, 为民间常用中药材之一, 具有解热镇痛, 止咳化痰, 抗菌抗病毒, 增强免疫功能等作用^[1-3]. 目前对山蜡梅的挥发性化学成分研究报道较多^[2], 但主要集中在山蜡梅叶的挥发性成分研究, 其它器官中挥发性化学成分研究报道较少. 山蜡梅在贵州民间常用于治疗哮喘, 劳伤咳嗽, 胃痛腹痛, 风湿痹痛, 跌打损伤等疾病, 为贵州少数民族用药^[4]. 贵州生产的复方仙灵风湿酒、筋骨伤喷雾剂、通络骨质宁、马兰感寒胶囊等民族药品种中均有山蜡梅入药, 但没有相关山蜡梅药材的质量控制指标^[4]. 民族药生产的原药材通常以本地产的药材收集为优先. 本文较详细、深入地探讨了贵州产山蜡梅不同部位挥发油组分进行测定和比较, 旨在进一步探讨山蜡梅的挥发性化学成分, 为进一步开发山蜡梅的活性成分及其民族药品种的质量控制提供可供选择的方法依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料 HP6890/HP5975C GC/MS 联用

仪(美国安捷伦公司). 山蜡梅, 采于贵州省贵阳市郊, 经贵阳中医学院陈德媛教授鉴定为蜡梅科植物(*Chimonanthus nitens* Oliv.).

1.2 挥发油提取 取山蜡梅根 85 g, 叶子鲜品 50 g, 茎 50 g, 果皮 70 g, 剪碎, 分别用水蒸气蒸馏法提取, 经乙醚萃取, 无水硫酸钠干燥后得黄色油状物, 具浓烈芳香气息, 收油率分别为 1.53%, 0.14%, 0.58%, 0.07%.

1.3 气相色谱-质谱分析 色谱柱为 HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane (30 m \times ϕ 0.25 mm \times 0.25 μ m) 弹性石英毛细管柱, 柱温 45 $^{\circ}$ C (保持 2 min), 以 5 $^{\circ}$ C \cdot min⁻¹ 升温至 300 $^{\circ}$ C, 保持 2 min; 汽化室温度 250 $^{\circ}$ C; 载气为高纯 He(99.999%); 柱前压 52.55 kPa, 载气流量 1.0 mL \cdot min⁻¹; 进样量 1 μ L; 分流比 20:1.

离子源为 EI 源; 离子源温度 230 $^{\circ}$ C; 四极杆温度 150 $^{\circ}$ C; 电子能量 70 eV; 发射电流 34.6 μ A; 倍增器电压 982 V; 接口温度 280 $^{\circ}$ C; 质量范围 20~450.

1.4 定性定量分析 通过 HPMSD 化学工作站,

* 收稿日期: 2009-12-22

基金项目: 贵州省科技厅项目资助(黔科合字省合 2008-7004); 贵州省高层次人才特助专项资助(2002).

作者简介: 王明丽(1984-), 女, 贵州人, 硕士生, 主要从事天然产物方面的研究.

通讯作者: 杨小生(1963-), 男, 贵州人, 研究员, 博士, 主要从事药物化学方面的研究, E-mail: gzcnp@yahoo.com.cn.

结合 NIST005 标准质谱图库和 WILEY275 质谱图库,并结合有关文献[5~7]对化合物进行人工图谱解析,按峰面积归一化法进行计算求得各化学成分在挥发油中的相对含量。

2 结果

贵州产山蜡梅根、叶、茎、果皮中挥发油的气相色谱-质谱分析总离子流图见图1,化学成分分析见表1。

3 讨论

(1) 各部位挥发油主要成分比较 从山蜡梅根、叶、茎、果皮的挥发油中共鉴定了76种化合物。其中,从根的挥发油中鉴定了36种,占其色谱峰总面积的92.61%,含量较高的有桉树脑(25.29%),4-萜品烯(13.07%),芳樟丙烯(10.50%),樟脑(7.27%),油酸(6.98%),龙脑(4.17%),桉烯(4.10%)。

从叶的挥发油中鉴定了36种化合物,占其色谱峰总面积的72.70%,含量较高的有榄香脑(23.42%), α -桉叶油醇(7.19%), β -桉叶油醇(8.70%), γ -桉叶油醇(7.02%),石竹烯氧化物(4.31%), α -杜松醇(4.03%)。

从茎的挥发油中鉴定了42种化合物,占其色

谱峰总面积的93.26%,含量较高的有龙脑(31.24%),桉树脑(12.87%), α -杜松醇(13.27%),石竹烯氧化物(10.21%), γ -古芸烯(3.32%),内乙酸冰片酯(3.12%)。

从果皮的挥发油中鉴定了35种化合物,占其色谱峰总面积的86.22%,含量较高的有石竹烯氧化物(55.28%),萹草烯氧化物(10.88%), δ -杜松烯(4.34%),胡萝卜醇(3.23%),桉树脑(2.10%),芳樟醇(1.87%)。

(2) 目前对山蜡梅挥发性成分的研究主要以叶为主,其它器官的挥发油成分尚未见报道,本文首次对山蜡梅不同部位(器官)中的挥发油成分进行比较。从表1中可以看出,根、叶、茎、果皮挥发油中共有的化合物有8种,分别是桉树脑、龙脑、 α -古巴烯、 α -紫穗槐烯、 δ -杜松烯、石竹烯氧化物、胡萝卜醇和油酸,共有化合物分别占各器官挥发油总量的43.08%,7.87%,57.55%,66.72%,由此可看出,茎和果皮的挥发油化学成分组成基本一致,但各成分含量上存在差异,而与根,叶中挥发油的组成存在差异,尤以叶的差别最大。从总离子流图也可以看出,茎和果皮的总离子流图基本可以重叠。如果把茎、叶、果皮看作地上部分,根看作地下部分,可以发现6种化学成分只存在于山蜡梅的地下部分,而有42种成分只存在于地上部分。

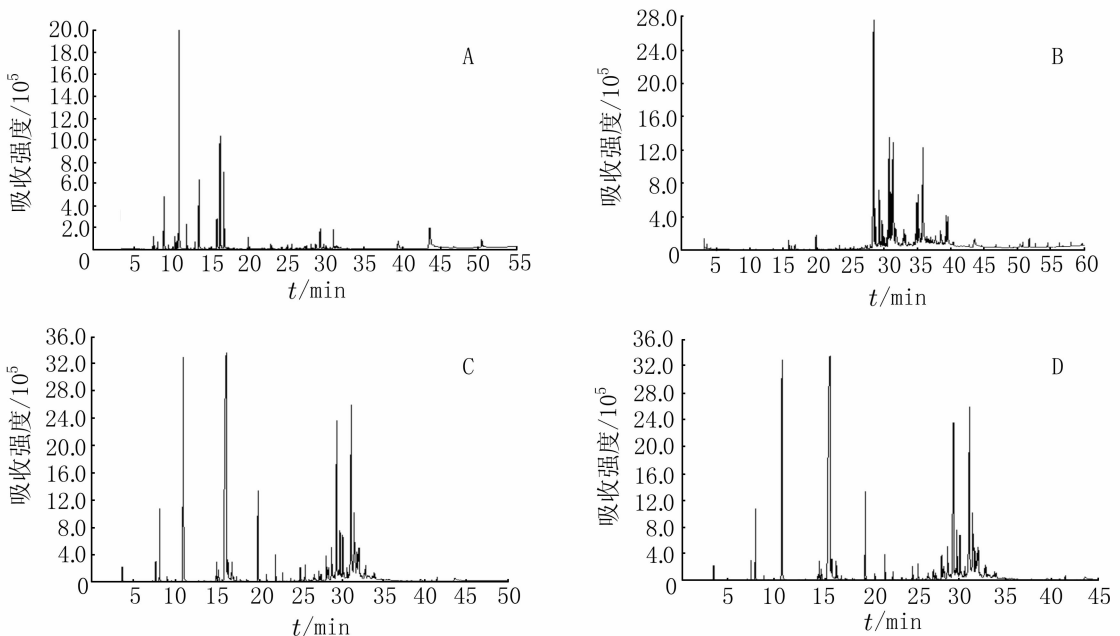


图1 山蜡梅根(A)、叶(B)、茎(C)、果皮(D)的总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion chromatogram of the essential oil from root(A), leaf(B), stem(C) and pericarp(D) of *Chimonanthus nitens* Oliv

表1 山蜡梅根、叶、茎、果皮挥发油化学成分分析

Tab. 1 Essential oil chemical constituents from root, leaf, stem and pericarp of *Chimonanthus nitens* Oliv.

编号	t_R/min	化合物名称	分子式	相对分子质量	$w_{\text{相对}}/\%$			
					根	叶	茎	果皮
1	3.52	甲苯	C_7H_8	92	—	0.12	0.33	0.65
2	4.56	丁烷	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	102	—	—	—	0.71
3	7.33	α -崖柏烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	0.22	—	—	—
4	7.56	α -蒎烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	0.96	—	0.53	—
5	8.02	蒎烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	0.58	—	2.02	0.07
6	8.85	桉烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	4.10	—	—	—
7	8.93	β -蒎烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	0.62	—	0.14	—
8	9.45	β -月桂烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	0.40	—	0.04	—
9	10.36	α -松油烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	1.19	0.16	—	—
10	10.64	邻异丙基苯甲烷	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	134	0.95	—	—	—
11	10.87	桉树脑	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154	25.29	0.02	12.87	2.10
12	11.84	γ -松油烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	2.31	—	—	—
13	12.36	芳樟醇氧化物	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	170	—	—	—	0.26
14	13.42	芳樟醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154	—	0.08	0.80	1.87
15	14.73	水芹醛	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	152	—	—	0.22	—
16	14.92	L-樟脑	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	152	7.72	—	0.72	0.05
17	15.03	反式马鞭草烯醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	152	—	—	—	0.31
18	15.04	马鞭草烯酮	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	152	—	—	0.21	—
19	15.15	苾尼醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	152	—	—	0.63	—
20	15.83	龙脑	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154	4.17	0.48	31.24	1.16
21	16.17	4-萜品醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154	—	0.31	—	0.03
22	16.26	4-萜品烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154	13.07	—	1.01	—
23	16.72	1- α -萜品醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154	—	—	0.57	—
24	16.76	芳樟丙酸	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$	210	10.50	—	—	—
25	16.81	桃金娘醛	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	150	—	—	0.08	0.06
26	16.90	桃金娘烯醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	152	—	—	0.08	0.05
27	17.28	反式香芹烯醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	152	—	—	0.09	0.07
28	17.28	薄荷醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154	0.20	—	—	—
29	17.28	berbenone	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	150	—	—	0.15	0.11
30	17.99	β -香茅醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	156	0.16	—	0.08	—
31	18.48	香芹酮	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	150	—	—	0.09	0.03
32	18.88	香叶醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154	0.09	—	—	0.03

(续下表)

(续表 1)

编号	t_R/min	化合物名称	分子式	相对分子 质量	$w_{\text{相对}}/\%$			
					根	叶	茎	果皮
33	19.88	内乙酸冰片酯	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$	196	1.19	—	3.12	—
34	22.87	α -古巴烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	0.53	0.08	0.27	0.24
35	23.09	牻牛儿醇乙酸酯	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$	196	0.23	—	—	—
36	23.40	β -榄香烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	—	0.16	—	—
37	24.26	β -石竹烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	0.27	0.07	—	—
38	24.98	西车烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	0.50	0.09	0.49	—
39	25.39	α -葎草烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	—	—	—	0.11
40	25.55	β -绿叶烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	0.63	0.11	0.64	—
41	26.02	α -紫穗槐烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	0.43	0.04	0.07	0.07
42	26.19	大根香叶烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	0.18	—	—	—
43	26.65	香橙烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	—	—	0.33	0.51
44	26.78	α -依兰油烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	0.11	0.02	0.19	—
45	27.30	γ -依兰油烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	—	—	0.18	—
46	27.48	δ -杜松烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	2.48	0.17	0.31	4.34
47	28.11	α -去二氢菖蒲烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}$	200	0.53	1.15	—	—
48	28.28	α -长叶松烷	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	—	—	0.33	—
49	28.43	榄香脑	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$	222	—	23.42	—	—
50	29.08	橙花叔醇	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$	222	—	2.28	—	1.19
51	29.22	匙叶桉油烯醇	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$	220	—	1.60	—	—
52	29.61	绿花白千层醇	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$	222	—	0.37	0.38	—
53	29.75	石竹烯氧化物	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$	220	2.72	4.31	10.21	55.28
54	29.76	胡萝卜醇	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$	222	0.48	1.41	2.21	3.23
55	30.09	葎草烯氧化物	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$	220	—	—	2.05	10.88
56	30.51	长叶醛	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$	220	—	1.24	—	—
57	30.79	γ -桉叶油醇	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$	222	—	7.02	—	—
58	31.14	α -杜松醇	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$	222	—	4.03	13.27	—
59	31.35	β -桉叶油醇	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$	222	—	8.30	—	—
60	31.44	α -桉叶油醇	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$	222	—	7.19	—	—
61	31.45	广藿香醇	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$	222	—	—	2.36	—
62	31.98	γ -古芸烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	0.51	—	3.32	0.95
63	32.97	异匙叶桉油烯醇	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$	220	—	1.60	—	—
64	33.04	β -芹子烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	—	0.04	—	0.10
65	33.19	乙酸金合欢酯	$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_2$	264	—	1.28	—	—

(续下表)

(续表1)

编号	t_R/min	化合物名称	分子式	相对分子质量	$w_{\text{相对}}/\%$			
					根	叶	茎	果皮
66	33.97	朱栾倍半烯	$C_{14}H_{18}O$	204	0.18	—	0.21	—
67	33.99	α -莎草酮	$C_{15}H_{22}O$	218	—	—	—	0.16
68	34.43	氧化宁烯	$C_{10}H_{16}O$	152	—	—	—	0.53
69	39.29	丁基邻苯二甲酸	$C_{16}H_{22}O_4$	278	—	—	—	0.48
70	39.29	苯二甲酸	$C_{16}H_{22}O_4$	278	—	1.43	—	—
71	39.47	十六酸	$C_{16}H_{32}O_2$	256	2.13	3.03	—	—
72	39.47	软脂酸	$C_{16}H_{32}O_2$	256	—	—	—	0.18
73	42.81	叶绿醇	$C_{20}H_{40}O$	296	—	0.31	—	—
74	43.59	油酸	$C_{17}H_{34}O_2$	282	6.98	1.36	0.37	0.30
75	48.84	二十烷	$C_{20}H_{42}$	282	—	0.10	—	—
76	51.80	邻苯二甲酸二辛脂	$C_{24}H_{38}O_4$	390	—	0.47	—	0.11

表2 不同产地山蜡梅叶挥发油主要化学成分比较

Tab.2 Essential oil chemical constituents from *Chimonanthus nitens* Oliv distributed in different place

产地	主要成分及相对含量($w/\%$)
贵州贵阳	榄香脑(23.42%); β -桉叶油醇(8.70%)
浙江元庆	桉叶醇(50.53%);(<i>E</i>)-3-(4,8-二甲基-3,7-壬烯基)呋喃(16.32%)
江西上饶	脱氢香橙烯(7.97%);是(-)-匙叶桉油烯醇(7.25%)
江西婺源	桉树脑(16.60%); α -水芹烯(7.28%)

(3) 不同地方产山蜡梅叶挥发油成分比较:从地域上来看,贵州产山蜡梅叶挥发油成分有别于其它地方产山蜡梅,从表2中可看出(与文献对照),浙江元庆产山蜡梅含量最高的化合物为桉叶醇(50.53%)^[5],江西上饶产山蜡梅以烯炔类(42.43%)为主,含量最高的为脱氢香橙烯(7.97%)^[7],江西婺源产山蜡梅则以桉树脑(16.60%)为主^[6],而贵州产山蜡梅则以榄香脑(23.42%)为主。

(4) 山蜡梅植物在我国分布广泛,具有较大的开发潜力.当前对蜡梅属植物化学成分和药理作用

的研究大多是单一的,尚没有进行系统、深入的研究,这就限制了蜡梅属植物的利用.因此,深入系统研究蜡梅属植物中的各类活性物质成分及功效,为深入开发蜡梅资源提供理论依据是极其有必要的.另外,民族药品种生产中采用的主要为山蜡梅的根,地上部分是否同样入药?有待进一步探讨。

参考文献:

- [1] 熊义权,肖纯,龙秀娟.蜡梅属植物叶、花化学成分及药理性质研究进展[J].中国野生植物资源,2008,27(1):8-10.
- [2] 胡文杰,杨书斌.山蜡梅化学成分及其药用研究进展[J].江西林业科技,2008,6:60-61.
- [3] CHEBIB M,DUKE R K. Convulsant actions of calycanthine[J]. Toxic Appli Pharma,2003,190:58-64.
- [4] 贵州省食品药品监督管理局.贵州省中药材、民族药材质量标准[S].贵阳:贵州科技出版社,2003.
- [5] 詹忠根,徐程.山蜡梅叶挥发油化学成分分析[J].药物分析杂志,2006,26(8):1168-1170.
- [6] 曹岚,刘志勇,刘德文.山蜡梅叶挥发油的气相色谱-质谱联用研究[J].时珍国医国药,2008,19(1):41-42.
- [7] 徐年军,白海波,严小军.山蜡梅中挥发油成分分析[J].分析测试学报,2006,25(1):90-93.

Chemical constituents of the essential oil from different parts of *Chimonanthus nitens* Oliv. distributed in Guizhou

WANG Ming-li^{1,2}, WANG Dao-ping², YANG Xiao-sheng^{1,2}, HAO Xiao-jiang²

(1. Guiyang Medical University, Guiyang 550001, China;

2. The Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province and Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: To analyze the chemical constituents of the essential oil from different parts (organs) of *Chimonanthus nitens* Oliv. distributed in Guizhou province. Essential oil was obtained by steam distillation from the root, stem, leaves and pericarp of *Chimonanthus nitens*. The chemical constituents were identified by GC-MS method, and the relative content of each constituent determined by area normalization. Seventy-six components were identified and 8 compounds were coexisted in the root, stem, leaves and pericarp, which took up 43.08%, 7.87%, 57.55% and 66.72% ratio of the essential oil of each organ, respectively. 1,8-Cineole, erpinene-4-ol and linyl propionate were found to be the major constituent in the root essential oil, while elemol and β -eudesmol in the leaves essential oil, borneol, 1,8-Cineole and α -cadinol in stem essential oil and caryophyllene oxide and humulene epoxide in the pericarp essential oil. The results showed that stem and pericarp contained almost same essential chemical constituents but were different from those of root and leaf.

Key words: *Chimonanthus nitens*; volatile chemical constituents; essential oil; root; stem; leaves; pericarp

* * * * *

(上接第 576 页)

Synthesis and Anti-HIV Activity of 6-((1H-indol-3-yl)methyl)-5-ethyl-pyrimidin-4(3H)-one Analogues

LI Da-xiong¹, LONG Jing², LIN Hai-jiao¹, LI Cong¹, ZHEN Yong-tang², HE Yan-ping¹

(1. Key Laboratory of Medicinal Chemistry for Natural Resources, Ministry of Education, School of Chemistry and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China;

2. Key Laboratory of Medicinal Chemistry for Natural Resource, Ministry of Education, School of Chemical Science and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract: Based on the research of structure-activity relationship (SAR) of dihydro-alkoxy-benzyl-oxopyrimidine (DABO) analogue as non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors (NNRTIs), two novel 6-((1H-indol-3-yl)methyl)-5-ethyl-pyrimidin-4(3H)-one analogues were designed, synthesized and evaluated in vitro anti-HIV activity in C8166 cell. The results provided new idea for further rational design of new S-DABO derivatives as NNRTIs

Key words: HIV; non-nucleoside reverse transcriptase inhibitor; dihydro-alkoxy-benzyl-oxopyrimidine derivatives; anti-HIV activity