

海金沙全草挥发油气相色谱-质谱研究

倪士峰¹, 潘远江², 吴平¹, 陈玉成³, 傅承新^{1*}, 许华² (1. 浙江大学生命科学院植物科学研究所, 浙江 杭州 310029; 2. 浙江大学理学院化学系有机研究所, 浙江 杭州 310027; 3. 香港理工大学应用生物及化学科技学系, 香港 九龙)

摘要:目的 研究海金沙挥发油的化学成分。方法 用海金沙全草经过水蒸气蒸馏所得的挥发油, 运用 GC-MS 技术, 结合计算机检索对具体化学成分进行了分析和鉴定。用峰面积归一法计算了各个组分的相对含量。结果 分离鉴定了其中 52 个化合物, 占挥发油总量的 81.70%。结论 海金沙挥发油的化学成分主要为: 不饱和烃类(30.43%)、有机酸类(14.926%)、酮类(12.818%)、非萜源醇类(8.296%)。其中含量在 3% 以上的组分有: 3-甲基-1-戊醇(4.097%)、2-(甲基乙酰基)-3-萜烯(4.25%)、环辛酮(7.616%)、(E)-己烯酸(12.767%)、十一炔(28.61%)。

关键词:海金沙; 海金沙科; 挥发油; 气相色谱-质谱

中图分类号: R927 文献标识码: A 文章编号: 1001-2494(2004)02-0099-02

Analysis of volatile oil from *Lygodium japonicum* by GC-MS

NI Shi-feng¹, PAN Yuan-jiang², WU Ping¹, CHEN Yu-cheng², FU Cheng-xin^{1*}, XU Hua² (1. Institute of Plant Sciences, College of life sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China; 2. Department of Chemistry, College of Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 3. Department of Applied Biology and Chemical Technology, Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To study the chemical constituents of the essential oil from whole herb of *Lygodium japonicum*. **METHODS** The essential oil was obtained by steam distillation. Chemical components were separated and identified by GC-MS. The relative content of each component was determined by area normalization. **RESULTS** Fifty-two volatile compounds were isolated and identified for the first time, representing 81.702% of the total oil. **CONCLUSION** The main constituents of this oil were unsaturated hydrocarbon (30.43%), organic acids (14.926%), ketone (12.818%) and nonterpeneols (8.296%). The main compounds with contents over 3% (V/V) were as follows: 3-methyl-1-pentanol 4.097%, 2-(methylacetyl)-3-carene 4.25%, cyclooctenone 7.616%, (E)-2-hexenoic acid 12.767% and 1-undecyne 28.611%.

KEY WORDS: *Lygodium japonicum* (Thunb.) Sw.; Lygodiaceae; essential oil; GC-MS

海金沙 [*Lygodium japonicum* (Thunb.) Sw.] 为海金沙科 (Lygodiaceae) 海金沙属 (*Lygodium* Sw.) 一年生草质藤本植物。分布在长江以南, 北达秦岭南坡, 日本, 朝鲜, 越南, 澳大利亚也有。全草或者干燥成熟孢子入药, 味甘淡, 性寒, 有清热解毒、利湿利胆消肿的功效, 为治疗尿路感染、尿路结石、湿热肿满、泌尿系感染等症的常用中药; 植株具缠绕习性, 是垂直绿化的好材料^[1-3]。海金沙不仅能抑制革兰阳性菌 (如金葡萄菌) 的生长, 而且还能抑制多种革兰阴性菌 (如绿脓杆菌、痢疾杆菌) 的生长^[4]。

从海金沙草中提得咖啡酸及对香豆酸, 具有缓和、持久的利胆作用^[5]。该植物全草的挥发油成分, 笔者未见相关报道。本实验采用 GC-MS 详细报道了地上部分的挥发性化学成分, 旨在为其更深入开发利用提供科学的依据。

1 仪器及分析条件

色谱条件: Varian 3300 气相色谱仪, HP-innowax 型石英毛细管柱 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm), 载气为氮气, 柱流量 1 mL·min⁻¹, 汽化室温度: 250℃, 升温程序为从 40℃ 开始, 保温 3 min; 以 3.5℃·min⁻¹ 升到 240℃, 保温 6 min, FID 检测器。

质谱条件: Saturn 2000 质谱仪 (Varian 美国公司), EI 电离源, 电离电压 70 eV, 离子源温度 230℃, 扫描范围: 40 ~ 500 AMU, 进样量 1.0 μL, 分流比 10:1。

2 样品及挥发油的提取

2.1 实验材料

实验材料海金沙 [*Lygodium japonicum* (Thunb.) Sw.] 于 2001 年 11 月采于浙江天目山自然保护区; 由浙江大学生命科学院郑朝宗教授鉴定, 凭证标本现存放浙江大学植物标本馆 (HZU, 标本号: NSF011128)。

2.2 挥发油成分的提取

实验材料新鲜海金沙全草洗净、切碎后立即用去离子水浸泡, 并采用改进的水蒸气蒸馏装置, 小心控温蒸馏 5 h, 收集馏出液, 用乙醚萃取挥发油, 42℃ 减压回收乙醚, 无水硫酸钠干燥, 得到具有辛辣气味的淡黄色油液, 充氮保护并储存于 -20℃ 冰箱, 及时测定。蒸馏后的材料残渣在烘箱内 105℃ 烘干 20 min, 根据挥发油产量和药材干重, 计算药材出油率为 0.034%。

3 结果与讨论

作者简介: 倪士峰, 男, 博士后 Tel: (025)83592085 Fax: (025)83593201 E-mail: nsfstone@sohu.com * 通讯作者: 傅承新, 男, 教授, 博士生导师 Tel: (0571)86971133 Fax: (0571)86432273

中国药学杂志 2004 年 2 月第 39 卷第 2 期

Chin Pharm J, 2004 February, Vol. 39 No. 2 · 99 ·

按照上述实验条件进样,得到海金沙挥发油的总离子流图。采用色谱-质谱-计算机联用仪对该挥发油进行分离及定性分析。测试中利用 NIST98 系统谱库自动检索被分析组分的质谱,并分别与八峰索引、EPA/NIH 以及有关文献[6~11]

表 1 海金沙挥发油成分鉴定结果

Tab 1 Components identified in essential oil from *Lygodium japonicum* (Thunb.) Sw.

化合物	保留时间 /min	分子式	百分含量 /%	化合物	保留时间 /min	分子式	百分含量 /%
(Z)-3-己烯-1-醇	8.47	C ₆ H ₁₂ O	1.734	2-硝基-1-癸烯-4-炔	24.62	C ₁₀ H ₁₅ NO ₂	0.136
(E)-2-己烯-1-醇	8.75	C ₆ H ₁₂ O	0.799	1,1-二甲基-癸基-硫醇	25.57	C ₁₂ H ₂₆ S	0.187
3-甲基-1-戊醇	8.87	C ₆ H ₁₄ O	4.097	10-(甲基乙酰基)-3-萜烯	26.51	C ₁₃ H ₂₀ O	2.074
(Z)-2-丁烯基-1-醇	11.61	C ₄ H ₈ O	0.102	(1R)-6,6-二甲基-二环[3,1,1]庚基-2-烯-2-乙醇	26.87	C ₁₁ H ₁₈ O	0.170
2,4-庚二烯-1-醇	12.36	C ₇ H ₁₀ O	0.187	反式-Z-α-环氧化没药烯	27.27	C ₁₅ H ₂₄ O	0.527
戊酸	13.80	C ₅ H ₁₀ O	0.153	2-(甲基乙酰基)-3-萜烯	27.48	C ₁₃ H ₂₀ O	4.250
己酸	14.05	C ₆ H ₁₂ O ₂	0.051	5,9-十四碳二炔	27.61	C ₁₄ H ₂₂	0.340
氧化芳樟醇	14.73	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.442	4-萜烯	27.83	C ₁₀ H ₁₆	0.255
十一炔	15.52	C ₁₁ H ₂₀	28.611	氧杂环十四烷-4,11-二炔	28.05	C ₁₃ H ₁₈ O	0.442
己基-环氧乙烷	15.71	C ₈ H ₁₆ O	0.221	(Z)-3,4-二甲基-3-己烯基-2-酮	28.52	C ₈ H ₁₄ O	0.221
二环[2,2,0]己烷-1-醇	15.90	C ₇ H ₁₀ O	0.391	香叶基内酯	28.86	C ₁₃ H ₂₂ O	1.071
苯乙醛	16.08	C ₈ H ₈ O	0.255	10,12-十八碳二炔酸	29.60	C ₁₈ H ₂₈ O ₂	1.649
(E)-己烯酸	17.90	C ₆ H ₁₀ O ₂	12.767	β-紫罗兰酮	30.11	C ₁₃ H ₂₀ O	2.805
2-异-2-壬烯醛	18.26	C ₉ H ₁₆ O	0.901	β-氧化紫罗兰酮	30.24	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	0.748
5-环亚丙基-1-戊醇	18.42	C ₈ H ₁₄ O	0.391	4,8-二甲基-1,7-壬二烯-4-醇	30.96	C ₁₁ H ₂₀ O	0.187
辛炔	19.59	C ₈ H ₁₄	0.102	(E)-3-十一碳烯-1-炔	31.27	C ₁₁ H ₁₈	0.289
5-(亚甲基环丙基)-戊醇	19.67	C ₉ H ₁₄ O	0.459	3,6-十八碳二炔酸甲酯	31.53	C ₁₉ H ₃₀ O ₂	0.068
2-甲基-3-戊烯基-1-醇	20.28	C ₆ H ₁₂ O	0.034	2-甲基萘基甲酰胺	31.71	C ₈ H ₆ NO ₂	0.408
1,5-庚二烯基-3-炔	20.64	C ₇ H ₈	0.714	(1,3-二甲基-2-亚甲基-环戊烷基)-甲醇	31.99	C ₉ H ₁₆ O	0.238
2-己炔酸	21.01	C ₆ H ₈ O ₂	0.306	月桂烯醇	32.81	C ₁₀ H ₁₈ O	1.224
黄瓜醛	21.38	C ₆ H ₁₀ O	0.442	二氧化柠檬油精	36.89	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	0.765
(E)-2-癸烯醛	21.49	C ₁₀ H ₁₈ O	0.170	2-癸基-1-醇	39.62	C ₁₀ H ₂₀ O	0.204
2-(2,5-氧杂己二炔基)四氢-2H-吡喃	21.86	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	0.221	环辛酮	40.76	C ₁₆ H ₂₄ O ₂	7.616
5-甲基-2-己醇	22.17	C ₇ H ₁₆ O	0.340	5-甲基-2-己酮	46.14	C ₇ H ₁₄ O	0.357
2-甲氧基-4-乙炔基苯酚	23.49	C ₉ H ₁₀ O ₂	0.391	2,4,6,8-四甲基-1-十五烯	49.14	C ₁₅ H ₃₀	0.119
2,4-癸二烯醛	23.81	C ₁₀ H ₁₆ O	0.969	氧杂乙炔基-异辛烷	54.88	C ₁₀ H ₂₀ O	0.102

本研究鉴定了海金沙挥发性成分中 52 个化合物,占所获得挥发油总量的 81.70%。其中含量在 3% 以上的组分有: 3-甲基-1-戊醇(4.097%), 2-(甲基乙酰基)-3-萜烯(4.25%), 环辛酮(7.616%), (E)-己烯酸(12.767%), 十一炔(28.611%)。它们可作为该药材的指纹参考组分,并可用于生药鉴定和品质控制。

在海金沙中,植物挥发油中常见的单萜、倍半萜均未检出,而单萜氧化物和倍半萜氧化物含量都很低,仅仅分别占 1.836% 和 0.527%; 有机酸类(14.926%), 多为不饱和有机酸; 非萜醇类(8.296%); 不饱和烃类(30.43%); 酮类(12.818%); 醛类(3.574%), 另外,还含有少量的杂环化合物、酯类等等。另外,有约 18.30% 的组分,由于目前实验条件所限,无法准确定性,有待于今后工作中进一步确认。

海金沙挥发油中的多量不饱和度较高的化合物[如: 2-(甲基乙酰基)-3-萜烯、(E)-己烯酸和十一炔等]的存在,与清除自由基、激活细胞膜表面受体是不是有关,与海金沙的清热利湿功效是不是有着必然联系,还值得深入研究。

与已经报道的植物挥发油常见组分相比,在海金沙挥发油中发现了许多的结构奇特的化合物(如: 氧杂乙炔基-异辛烷、10,12-十八碳二炔酸、2,4-癸二烯醛、5-环亚丙基-1-戊醇和二环[2,2,0]己烷-1-醛等),这些成分能否作为海金沙原植物药材挥发性物质的指纹性成分,有待于进一步研究。^[12]

对照,匹配度都在 90 以上,有较高的可信度。在扣除了溶剂峰之后,化合物的定量使用 Hewlett-Packard 软件按峰面积归一化法计算各较大峰峰面积的相对百分含量。具体分析结果见表 1。

参考文献

- [1] 楼英. 海金沙治疗带状疱疹 5 例分析[J]. 浙江临床医学, 2002, 4(4): 265.
- [2] 江苏新医学院. 中药大词典(上册)[M]. 上海, 上海人民出版社, 1978: 1259.
- [3] 张朝芳, 章绍尧. 浙江植物志[M]. 第一卷. 杭州: 浙江科技出版社, 1993: 39~41.
- [4] 周仁超, 李淑彬. 蕨类植物抗菌作用的初步研究[J]. 湖南中医药学报, 1999, 5(1): 13.
- [5] 王春根, 刘训红. 海金沙根和草的鉴定研究[J]. 中药材, 1989, 12(1): 22.
- [6] Heller SR, Mioline GW. An EPA/NIH Mass Spectral Data Base[M]. Vol. 1-3. Washington: US Government Printing Office, 1978.
- [7] Heller SR, Mioline GW. An EPA/NIH Mass Spectral. Data Base Supplement I [M]. Washington: US Government Printing Office, 1980.
- [8] Heller SR, Mioline GW. An EPA/NIH Mass Spectral. Data Base [M]. Vol. 1-40. Washington US Government Printing Office, 1976.
- [9] McLafferty FW, Stauffer DB. The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data. Vol. 1-3 [M]. New York: John Wiley & Sons Inc., 1989.
- [10] Stenhagen E, Abrahamsson S, McLafferty FW. Registry of Mass Spectral Data. Vol. 1-3 [M]. New York: John Wiley & Sons Inc., 1974.
- [11] 徐任生. 天然产物化学[M]. 北京: 科学出版社, 1997: 8~10.
- [12] 薛应照, 王世英, 王明星. 中药指纹图谱与中药材质量控制[J]. 中国兽药杂志, 2002, 36(4): 20.

(收稿日期: 2002-10-15)