

藏药香柏挥发油的化学成分

涂永勤^{1*}, 彭 腾², 杨荣平¹, 朱华李¹(重庆市中药研究院, 重庆 400065; ²成都中医药大学, 成都 610075)

摘 要 目的: 研究香柏挥发油的化学成分, 为香柏的开发利用提供理论依据。方法: 采用水蒸气蒸馏法提取香柏挥发油, 用 GC 毛细管柱进行分析, 归一化法测其相对含量, 并用气相色谱-质谱法对化学成分进行鉴定。结果: 共初步鉴定出 79 个化合物, 鉴定出的化合物含量占总挥发油的 93.78%。结论: 香柏挥发油主要成分为 α -杜松醇 (相对含量为 16.70%); α -小茴香烯 (14.98%); 3, 7, 11-甲基-2, 6, 10-十二碳三烯-1-醇 (6.49%); 1-甲基-4-[1-甲基乙基]-1, 4-环己二烯 (4.74%); 贝壳杉-5, 16-二烯-18[或 19]-醇 (3.62%); $\alpha, \alpha, 4a, 8$ -四甲基-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 7-八氢-2-甲基醇萜 (3.04%); [$+$]-4-萜烯 (2.81%); D-柠檬烯 (2.71%); β -月桂烯 (2.59%); 雪松醇 (2.40%); α -蒎烯 (2.36%); 1, 1, 4a-三甲基-7-异丙基-1, 2, 3, 4, 4a, 9, 10, 10a-八氢菲 (2.32%)。

关键词 香柏; 挥发油; 气相色谱-质谱

中图分类号 R284.1 **文献标识码** A **文章编号** 1000-5048(2009)06-0506-04

Chemical components of essential oils from the herb of *Sabina pingii* var. *wilsonii*TU Yong-qin¹, PENG Teng², YANG Rong-ping¹, ZHU Hua-li¹¹Chongqing Academy of Chinese Materia Medica, Chongqing 400065; ²Chengdu University of TCM, Chengdu 610075, China

Abstract Aim: To provide the foundation for reasonable utilization by analyzing the essential oils of *Sabina pingii* var. *wilsonii*. Methods: The essential oils were extracted using steam distillation and separated with GC capillary column. The components were quantitatively determined with normalization method, and were preliminarily identified by GC-MS. Results: 79 Components were identified, which took up 93.78% of the essential oils. Conclusion: The main components of essential oils were α -terpineol (16.70%); α -fenchene (14.98%); 2, 6, 10-dodecatrien-1-ol, 3, 7, 11-trimethyl- (6.49%); 1, 4-cyclohexadiene, 1-methyl-4-[1-methylethyl]- (4.74%); kaur-5, 16-dien-18[or 19]-ol (3.62%); naphthalenemethanol, 1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 7-octahydro- $\alpha, \alpha, 4a, 8$ -tetramethyl-, [2R-cis]- (3.04%); [$+$]-4-carene (2.81%); D-limonene (2.71%); β -myrcene (2.59%); cedrol (2.40%); α -pinene (2.36%); 7-isopropyl-1, 1, 4a-trimethyl-1, 2, 3, 4, 4a, 9, 10, 10a-octahydrophenanthrene (2.32%).

Key words *Sabina pingii* var. *wilsonii*; essential oils; GC-MS

香柏 *Sabina pingii* (Cheng ex Ferr & Cheng et W. T. wang var. *wilsonii* Cheng et L. K. Fu. 系柏科圆柏属多年生木本植物。产湖北西北部、陕西南部、甘肃南部、四川、云南、西藏等省区海拔 2 600 ~ 4 900 米高山地带。在四川西部、西藏南部海拔 3 000 ~ 4 900 米地带常形成茂密的高山单纯灌丛, 或与高山栎类、小叶杜鹃等混生^[1]。该种分布广

泛, 且资源十分丰富。香柏的藏药名为“徐巴”, 药用部位为带叶小枝。据《晶珠本草》记载: 徐巴解热, 利肺、肝和胆热, 治关节炎^[2-3]。在四川藏区香柏是一种熏香植物, 具有奇特的香味, 含有大量挥发性成分。目前, 该植物的化学成分及挥发性化学成分国内外均未见报道。本文对香柏的挥发油成分进行了研究, 为该植物药用提供科学资料。

仪器及材料

日本岛津 GC-17A 气相色谱仪, GCMS-QP5050A 质谱仪, 色谱柱为 DB-1 石英毛细管柱 (0.25 mm ×30 m, 0.25 μm)。本实验所用香柏药材系 2008 年 8 月采自四川甘孜藏族自治州康定县榆林乡老榆林村雅家梗, 经重庆市中药研究院生药研究室刘翔同志鉴定为 *S. pingii* var. *wilsonii*。带叶小枝^[2-3]。

方法及条件

2.1 挥发油的提取

取自然干燥的香柏枝叶 100 g 粉碎后进行水蒸气蒸馏, 收集挥发油约 1.2 mL, 先用乙醚溶解过滤, 挥去乙醚后得到黄色、有特异气味的黄色油状液体, 再将挥发油溶于环己烷中备用。

2.2 气相色谱条件

岛津 GC-17A, 50 ~ 250 程序升温, 升温速度 5 /min, 汽化室温度 270 , 进样量 0.5 μL, 载气为氦气, 分流比 30 1, 柱前压 50 kPa。

2.3 质谱条件

离子源, 电子能量 70 eV, 离子源温度 230 , 扫描范围 20 ~ 600 amu, 扫描速度 0.5 s/dec。

结果与讨论

3.1 结 果

用挥发油环己烷溶液进样, 得到挥发油气相色谱图共有 107 个峰, 用面积归一化法计算出各成分相对含量, 相应的质谱图经计算机检索并结合文献调研^[4], 共初步鉴定出 79 个化合物, 鉴定出的化合物含量占总挥发油的 93.78%, 分析鉴定结果见表 1。

Table 1 Chemical constituent in essential oil of *Sabina pingii* var. *wilsonii*.

Peak No.	t _R /min	Compounds	Molecular weight	Relative content/%
1	5.343	3-Thujene	136	1.01
2	5.534	α-Pinene	136	2.36
3	6.574	α-Fenchene	136	14.98
4	6.628	β-Pinene	136	0.13
5	6.995	β-Myrcene	136	2.59
6	7.332	Terpinolene	136	0.21
7	7.377	α-Phellandrene	136	0.21
8	7.631	Cyclopropane, 1,1-dimethyl-2-[3-methyl-1,3-butadienyl]-	136	0.13
9	7.804	[+]-4-Carene	136	2.81
10	7.883	Benzene, 1-methyl-4-[1-methylethyl]-	134	1.19
11	8.211	D-Limonene	136	2.71
12	8.544	Butanoic acid, 3-methyl-, butyl ester	158	0.09
13	9.226	1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-[1-methylethyl]-	136	4.74
14	9.368	Ethyl cyclohexanecarboxylate	184	0.09
15	10.025	Benzene, 1-methyl-4-[1-methylethenyl]-	132	0.10
16	10.285	[+]-2-Carene	136	1.42
17	10.385	Bicyclo[3.1.0]hexan-2-ol, 2-methyl-5-[1-methylethyl]-, [1α, 2β, 5α]-	154	0.24
18	10.534	1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-	154	0.78
19	10.793	Butanoic acid, 3-methyl, 3-methylbutyl ester	172	0.24
20	10.925	Thujanone	152	0.32
21	11.138	Butanoic acid, 3-methyl, 3-methyl-3-butenyl ester	170	0.12
22	11.327	2-Cyclohexen-1-ol, 1-methyl-4-[1-methylethyl]-, trans-	154	0.85
23	11.989	2-Cyclohexen-1-ol, 1-methyl-4-[1-methylethyl]-, cis-	154	0.85
24	12.188	Cyclohexanone, 5-methyl-2-[1-methylethyl]-, cis-	154	0.07
25	12.336	6-Nonynoic acid, methyl ester	168	0.55
26	12.971	4[10]-Thujen-3-ol, acetate	194	0.19
27	13.405	3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-[1-methylethyl]-	154	0.13
28	13.768	α-Terpineol	154	16.70
29	14.055	1,5-Menthadien-7-ol	152	0.81
30	14.222	2-Pentylcyclopentanone	154	0.21
31	14.349	Trans-Piperitol	154	0.25
32	14.696	4[8]-p-Menthen-3-one	152	0.08

Peak No.	t_R /min	Compounds	Continued	
			Molecular weight	Relative content/%
33	15. 612	6-Octenoic acid, 3, 7-dimethyl-, methyl ester	184	0. 08
34	15. 741	2-Carene-10-al	150	0. 45
35	16. 238	2-Pinen-10-ol	152	0. 23
36	17. 208	Bomyl acetate	196	0. 62
37	17. 523	[-] Myrtenyl acetate	194	0. 11
38	17. 741	Cyclohexanol, 5-methyl-2-[1-methylethyl]-, acetate	198	0. 22
39	18. 417	3, 7-Dimethyl-6-ene-octenoic acid, ethyl ester	198	0. 17
41	19. 718	[E]-5-Isopropyl-6, 7-epoxy-8-hydroxy-8-methylnon-2-one	228	0. 36
42	20. 307	[-]- β -Elemene	204	0. 10
43	21. 018	1 <i>H</i> -Cyclop[e]azulene, decahydro-1, 1, 7-trimethyl-4-methylene-, [1 α]-	204	0. 08
44	21. 566	Cedrene	204	0. 21
45	23. 147	Thujopsene	204	0. 12
46	23. 264	Isodene	204	0. 14
47	23. 518	Naphthalene, 1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 8a-octahydro-7-methyl-4-methylene-1-[1-methylethyl]-, [1 α , 4 α , 8 α]-	204	0. 08
48	24. 096	α -Caryophyllene	204	0. 41
49	24. 359	1 <i>H</i> -Cyclopenta[1, 3] cyclopro[a] benzene, octahydro-7-methyl-3-methylene-4-[1-methylethyl]-, [3 α S-[3 α , 3 β , 4 β , 7 α , 7 α S]]-	204	1. 09
50	24. 818	1-Dodecanol	186	0. 84
51	25. 444	Naphthalene, 1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 8a-octahydro-7-methyl-4-methylene-1-[1-methylethyl]-, [1 α , 4 α , 8 α]-	204	0. 12
52	25. 576	Gemacrene D	204	0. 10
53	25. 737	Ledol	222	0. 14
54	26. 543	[-]- γ -Cadinol	222	1. 08
55	26. 719	α -Longipinene	204	0. 24
56	26. 861	Naphthalene, 1, 2, 4a, 5, 6, 8a-hexahydro-4, 7-dimethyl-1-[1-methylethyl]-, [1 α , 4 α , 8 α]-	204	1. 30
57	27. 214	[+]- γ -Cadinene	204	0. 24
58	27. 375	4, 4-Dimethyl-3-[3-methylbut-3-enylidene]-2-methylenebicyclo[4. 1. 0]heptane	204	0. 16
59	27. 700	Elemol	222	0. 97
60	28. 181	1, 6, 10-Dodecatrien-3-ol, 3, 7, 11-trimethyl-	222	1. 11
61	28. 317	1-Hydroxy-1, 7-dimethyl-4-isopropyl-2, 7-cyclodecadiene	222	0. 07
62	28. 631	Cedrol	222	2. 40
63	28. 856	3, 7-Cyclodecadiene-1-methanol, α , α , 4, 8-tetramethyl-, [S]-	222	0. 29
64	29. 022	8 β <i>H</i> -Cedran-8-ol	222	0. 07
65	29. 149	Cubebol	222	0. 21
66	29. 410	Naphthalenemethanol, 1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 7-octahydro- α , α , 4a, 8-tetramethyl-, [2 <i>R</i> -cis]-	222	3. 04
67	29. 866	[-]- γ -Cadinol	222	0. 47
68	30. 467	2-Naphthalenemethanol, decahydro- α , α , 4a-trimethyl-8-methylene-, [2 <i>R</i> -[2 α , 4 α , 8 α]]-	222	1. 28
69	30. 695	α -Cadinol	222	0. 17
70	31. 030	1-Tetradecanol	214	0. 15
71	31. 388	2, 6, 10-Dodecatrien-1-ol, 3, 7, 11-trimethyl-	222	6. 49
72	31. 991	Cyclohexanemethanol, 4-ethenyl- α , α , 4-trimethyl-3-[1-methylethenyl]-, [1 <i>R</i> -[1 α , 3 α , 4 β]]-	222	0. 27
73	32. 609	Cyclotridecanolide	212	1. 15
74	32. 995	7-Isopropyl-1, 1, 4a-trimethyl-1, 2, 3, 4, 4a, 9, 10, 10a-octahydrophenanthrene	270	2. 32
75	33. 077	Kaur-16-ene, [8 β , 13 β]-	272	1. 32
76	33. 194	Pentacyclo[9. 1. 0. 0[2, 4]. 0[5, 7]. 0[8, 10] dodecane, 3, 3, 6, 6, 9, 9, 12, 12-octamethyl-, anti, anti, anti-	272	0. 87
77	33. 433	Kaura-5, 16-dien-18[or 19]-ol	286	3. 62
78	34. 619	4, 4, 10, 13-tetramethyl-2, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17-tetradecahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[a]phenanthrene	286	0. 79
79	38. 345	Podocarp-7-en-3 β -ol, 13 β -methyl-13-vinyl-		0. 87

3.2 结果与讨论

分析结果表明:香柏挥发油主要成分为 α 松油醇 (相对含量为 16.70%); α -小茴香烯 (14.98%); 3,7,11-甲基-2,6,10-十二碳三烯-1-醇 (6.49%); 1-甲基-4-[1-甲基乙基]-1,4-环己二烯 (4.74%); 贝壳杉-5,16-二烯-18 [19]-醇 (3.62%); 1,2,3,4,4a,5,6,7-八氢- $\alpha,\alpha,4a,8$ -四甲基-2-甲醇萜 (3.04%); [+]-4-萜烯 (2.81%); D-柠檬烯 (2.71%); β -月桂烯 (2.59%); 雪松醇 (2.40%); α -蒎烯 (2.36%); 1,1,4a-三甲基-7-异丙基-1,2,3,4,4a,9,10,10a-八氢菲 (2.32%) 等。该植物挥发油成分中,单萜类化合物有含量最大,占总挥发油的 56.56%,其次是倍半萜 (22.45%),二萜 (9.79%),酯类 (3.63%),醇 (0.99%),酮 (0.36%)。香柏具有解热、利肝、胆和肺功能与所含大量的单萜、倍半萜烯醇类化合物有关。如 α -

松油醇^{[5]103}、小茴香烯^{[5]456}、D-柠檬烯^{[5]750}、 β -月桂烯^{[5]668}等主成分具有祛痰、镇咳和平喘作用^[5]。通过对香柏挥发油化学成分的分析,证明香柏挥发油具有较好的开发价值,为开发利用该植物提供科学依据。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志:第七卷 [M]. 北京:科学出版社,1984:356-357.
- [2] 中国科学院西北高原生物研究所. 藏药志 [M]. 西宁:青海人民出版社,1990:383.
- [3] 罗尚达 (Luo SD). 中华藏本草 [M]. 北京:民族出版社,1997:33-34.
- [4] 丛蒲珠 (Cong PZ). 质谱学在天然有机化学中的应用 [M]. 北京:科学出版社,1987.
- [5] 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物药有效成分手册 [M]. 北京:人民卫生出版社,1986.

· 新趋势 ·

2011年中国有望成全球第三大药品市场

“到 2011 年,中国药品销售总额将达到 460 亿美元,有望成为全球第三大药品市场”。在 2009 年中国药学会暨第九届中国药师周上,全国人大常委会副委员长、中国药学会理事长、中国工程院院士桑国卫指出。

针对金融危机下的中国医药产业与药物创新,桑国卫指出:尽管受国际金融危机影响,中国医药工业增幅有所放缓,但从整体看依然保持平衡增长的态势。2008 年,中国医药工业总产值的增幅为 25.7%,2009 年 1~8 月,医药工业同比增长 17.39%。伴随着人均药品消费水平稳步增长,中国药品终端市场需求活跃,目前中国医院药品市场年销售药品规模接近 3 000 亿元。

近几年来,中国医院市场药品销售年均增幅达 24.84%,药品零售市场销售年均增长 20% 以上。伴随新医改政策的实施,基层用药需求还将逐步增加,农村和社区药品市场也正呈现快速发展势头,年均增长有望达到 30% 以上。

桑国卫表示,最近国务院出台的《促进生物产业加快发展的若干政策》提出,将生物产业培育成为中国高技术领域的支柱产业,“重大新药创制”科技重大专项也于今年 5 月正式启动实施。这对于中国生物医药产业的发展,将起到很大的推动作用。

“预计到 2010 年,中国医药七大家行业工业总产值约 12 580 亿元,同比增长 23%”。桑国卫说,按照这样的发展速度,到 2011 年中国可望成为全球第三大药品市场,仅次于美国和日本。

(摘自 丁香园网)