

胀果甘草叶挥发性化学成分的分析研究

马君义^{*},姚健(西北师范大学生命科学学院,兰州 730070)

摘要:目的 分析胀果甘草叶的挥发性化学成分。方法 采用水蒸气蒸馏法提取,运用毛细管气相色谱-质谱联用法分析测定,用计算机检索NIST02质谱数据库确定其挥发性化学成分,用面积归一化法进行定量分析。结果 经毛细管色谱分离出56个峰,并且确认了其中的46种化合物,所鉴定化合物的含量占精油总量的82.1%。**结论** 胀果甘草叶的挥发性化学成分主要为十九烷(9.75%)、二十九烷(7.98%)以及子丁香烯(7.36%)、(1,2,5)-2,6,6三甲基二环[3.1.1]庚烷(5.83%)、2,6,11三甲基十二烷(5.31%)、1氯十八烷(4.81%)、十八烷(4.70%)、(E)乙酸-3,7二甲基-2,6辛二烯-1酯(4.64%)、二十烷(3.44%)、1-二十烯(3.43%)、(-)-E蒎烷(3.07%)、甲壬酮(2.48%)等,上述十二种化合物的含量占总量的62.80%。

关键词:胀果甘草;挥发油;化学成分;气相色谱-质谱联用

中图分类号:R284.2 文献标识码:A 文章编号:1007-7693(2007)01-0001-04

Studies on Chemical Composition of Volatile Oil from the Leaves of *Glycyrrhiza Inflata*

MA Jun-yi, ZHANG Ji^{*}, YAO Jian (College of Life Science, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To analyse the chemical composition of volatile oil from the leaves of *Glycyrrhiza Inflata*. **METHODS** The volatile oil was extracted by distillation, the constituents were isolated and identified by capillary GC-MS technique and compared with the NIST02 standard MS database by computer. The relative content of each component was calculated by area normalization method. **RESULTS** 56 peaks were isolated, and 46 of them were identified which accounted for 82.1% of the volatile oil. **CONCLUSION** The major chemical constituents of volatile oil were nonadecane (9.75%), nonacosane (7.98%), caryophyllene (7.36%), (1,2,5)-2,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]heptane (5.83%), 2,6,11-trimethyl-dodecane (5.31%), 1-chloro-octadecane (4.81%), octadecane (4.70%), (E)-acetate, 3,7-dimethyl-2,6-octadien-1-ol (4.64%), eicosane (3.44%), 1-docosene (3.43%), (-)-E-pinane (3.07%), 2-undecanone (2.48%) respectively. The above 12 compounds accounted for 62.80% of the total quantity.

KEY WORDS: *Glycyrrhiza Inflata*; volatile oil; chemical composition; GC-MS

胀果甘草(*Glycyrrhiza Inflata* Batal)为多年生草本植物,主要分布于内蒙古、新疆、甘肃等地,我国野生胀果甘草的分布面积达14.67万hm²(约222万亩),人工栽培面积也在迅速扩大。胀果甘草是我国药典记载的三种药用甘草之一,其主要成分为甘草酸、甘草次酸、甘草甜素等三萜皂苷类化合物和甘草素、异甘草素等黄酮类化合物,具有镇咳祛痰、清热解毒、补脾和胃、调和诸药等功效,能够抗炎、抗病毒、抗变态反应、保肝、抑制爱滋病病毒,提高机体抗肿瘤的能力,中医处方离不开甘草,有“十方九草”之说。美国食品与药物管理局将甘草甜素列入“公认的安全部物质”中最甜的甜味剂,我国卫生部将甘草列入“既为药品又可作为食品”的第一批公布名单中,被广泛用于食品、饮料、化工、烟草、印染、酿造、国防等工业中^[1-4]。有关胀果甘草化学成分的提取、分离、含量测定多有研究,但有关其叶的挥发性化学

成分,尚未见有研究报道。本研究利用GC-MS联用仪首次对人工栽培的胀果甘草叶的精油进行全面、系统的分析,对我国胀果甘草的药用提供实验依据。

1 材料与方法

1.1 材料及挥发油提取

Glycyrrhiza Inflata Batal经西北师范大学植物研究所王镜泉教授鉴定并引种栽培的6年生胀果甘草,其腊叶标本和生药标本均存放于西北师范大学植物研究所标本室。取阴干的胀果甘草叶50g,按中国药典2000年版用水蒸气蒸馏法在循环蒸馏器中进行蒸馏提取挥发油,蒸馏时间为5h,所得油状液体用乙醚萃取后为淡黄色,得率为0.14%。

1.2 仪器与测定条件

气相色谱-质谱-计算机联用仪(HP6890/5973型,美国

基金项目:甘肃省自然科学基金资助项目(ZS001-A25-011-Z)

作者简介:马君义(1967-),男,讲师,硕士,主要研究方向为资源植物化学。Email:sky506@nwnu.edu.cn

*通讯作者:张继 Tel:13321287662 Email:zjltt66@21cn.com

Hewlett-Packard公司)。气相色谱条件:石英毛细管柱 HP-5MS, 30 m × 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm。升温程序:从 60 °C 开始,以 25 °C/min 升到 210 °C, 再以 10 °C/min 升到 280 °C, 载气为 He, 柱流量 1.2 mL/min, 进样口温度: 280 °C。质谱条件: EI 源; 电离电压: 70 eV; 离子源温度: 230 °C, 扫描范围: 33 ~ 550 amu, 进样量: 0.4 μL, 分流比: 20:1。

1.3 实验方法

水蒸气蒸馏法提取挥发油; GC-MS 联用测定各成分量。

2 结果与讨论

表 1 胀果甘草叶挥发油成分气-质联用分析结果

Tab 1 Analytical results of the essential chemical constituents from the leaves of *G. inflate* Batal analyzed by GC-MS

峰号	化合物名称	化学式	分子量	保留时间 /min	相对含量 /%
1	3,7-二甲基-1,6辛二烯-3醇 (1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	11.37	1.68
2	4甲基-1-(1甲基己基)-3-环己烯-1醇 (3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	12.68	1.24
3	(+)-蒈品醇 [(+)-Terpineol]	C ₁₀ H ₁₈ O	154	13.03	1.01
4	2氨基苯甲酸-3,7-二甲基-1,6辛二烯-3酯 (1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-, 2-amino benzoate)	C ₁₇ H ₂₃ O ₂ N	273	13.49	2.58
5	甲壬酮 (2-Undecanone)	C ₁₁ H ₂₂ O	170	14.04	2.48
6	(Z)乙酸-3,7-二甲基-2,6辛二烯-1酯 (2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, acetate, (Z)-)	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	14.97	0.55
7	(E)乙酸-3,7-二甲基-2,6辛二烯-1酯 (2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, acetate, (E)-)	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	15.22	4.64
8	待定 (Undetermination)			15.48	0.15
9	子丁香烯 (Caryophyllene)	C ₁₅ H ₂₄	204	16.15	7.36
10	子丁香烯 (-Caryophyllene)	C ₁₅ H ₂₄	204	16.59	0.37
11	6,10-二甲基-2十一酮 (2-Undecanone, 6,10-dimethyl-)	C ₁₃ H ₂₆ O	198	16.71	0.21
12	大根香叶烯 D (Germacrene D)	C ₁₅ H ₂₄	204	16.90	0.24
13	待定 (Undetermination)			17.09	0.27
14	(1S-顺式)-1,2,3,4四氢-1,6二甲基-4-(1甲基乙基)萘 [Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-, (1s-cis)]	C ₁₅ H ₂₁	201	17.35	0.90
15	1,2-二氢-2,5,8三甲基萘 (Naphthalene, 1,2-dihydro-2,5,8-trimethyl-)	C ₁₅ H ₁₆	196	17.63	0.10
16	十六烷 (Hexadecane)	C ₁₆ H ₃₄	266	17.92	0.56
17	1-Z-5, E-7十二-3烯 (1,Z-5, E-7-Dodecatriene)	C ₁₂ H ₂₀	164	18.14	0.32
18	子丁香氧化物 (Caryophyllene Oxide)	C ₁₅ H ₂₄ O	220	18.23	2.82
19	2,2,5三甲基-3,4己二酮 3,4-Hexanedione, 2,2,5-trimethyl-	C ₉ H ₁₆ O ₂	156	18.40	0.16
20	待定 (Undetermination)			18.53	0.62
21(22)	十七烷 (Hepadecane)	C ₁₇ H ₃₆	240	19.07 (19.15)	2.36 (0.22)
23	毕澄茄醇 (-Cadinol)	C ₁₅ H ₂₆ O	222	19.41	0.31
24	10甲基-十九烷 (10-Methylnonadecane)	C ₂₀ H ₄₂	282	19.55	0.18
25	2,6,10三甲基十二烷 (Dodecane, 2,6,10-trimethyl-)	C ₁₅ H ₃₂	212	19.77	0.08
26	待定 (Undetermination)			20.10	0.20
27	十八烷 (Octadecane)	C ₁₈ H ₃₈	254	20.16	4.70
28	2,6,10,14四甲基十六烷 (Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-)	C ₂₀ H ₄₂	282	20.28	1.58

2.1 胀果甘草叶挥发油的 GC-MS 分析结果

在上述实验条件下对胀果甘草叶挥发油进行测试, 得到的总离子流色谱图, 共分离出 56 个峰, 经气相色谱处理机用面积归一化法从其总离子流图中计算了各组分的百分含量。各组分提取质谱图, 经 MSD Productivity ChemStation 软件用 NIST02 质谱数据库系统检索、人工谱图解析, 并按各峰的质谱裂片图与文献资料、标准图谱核对^[5-10], 从基峰、相对丰度等几个方面进行直观比较, 综合各项分析鉴定确定了胀果甘草叶精油的绝大部分化学成分, 其分析鉴定结果见表 1。

峰号	化合物名称	化学式	分子量	保留时间 /min	相对含量 /%
29	1氯 十四烷 (Tetradecane, 1-chloro)	C ₁₄ H ₂₉ Cl	232	20. 54	0. 07
30	(1 , 2 , 5)-2, 6, 6三甲基-二环 [3, 1, 1]庚烷 Bicyclo[3. 1. 1]heptane, 2, 6, 6-trimethyl-, (1 , 2 , 5)-	C ₁₀ H ₁₈	138	20. 61	5. 83
31	1十八烯 (1-Octadecene)	C ₁₈ H ₃₆	252	20. 69	1. 74
32	二十烷 (Eicosane)	C ₂₀ H ₄₂	282	20. 77	3. 44
33	待定 (Undetermination)			20. 83	2. 61
34(35)	二十九烷 (Nonacosane)	C ₂₉ H ₆₀	408	20. 86 (20. 91)	2. 88 (5. 10)
36	(-)-E蒎烷 ((-)-E-Pinane)	C ₁₀ H ₁₈	138	21. 06	3. 07
37(38, 39)	十九烷 (Nonadecane)	C ₁₉ H ₄₀	268	21. 13 (21. 20) (21. 61)	1. 67 (6. 24) (1. 84)
40	1十七烯 (1-Hep tadecene)	C ₁₇ H ₃₄	238	21. 66	1. 17
41	1十九烯 (1-Nonadecene)	C ₁₉ H ₃₈	266	21. 71	1. 54
42	1氯 十八烷 (Octadecane, 1-chloro-)	C ₁₈ H ₃₇ Cl	288	21. 83	4. 81
43	待定 (Undetermination)			21. 92	1. 54
44	1二十七醇 (1-Hep tosanol)	C ₂₇ H ₅₆ O	396	21. 97	1. 78
45	1二十二烯 (1-Docosene)	C ₂₂ H ₄₄	308	22. 04	3. 43
46	2, 6, 11三甲基 十二烷 (Dodecane, 2, 6, 11-trimethyl-)	C ₁₅ H ₃₂	212	22. 19	5. 31
47(48)	二十一烷 (Heneicosane)	C ₂₁ H ₄₄	296	22. 59 (23. 25)	0. 18 (2. 59)
49	叶绿醇 (Phytol)	C ₂₀ H ₃₉ O	295	23. 88	1. 15
50	待定 (Undetermination)			23. 92	1. 08
51	Z-2十八烯-1醇 (Z-2-Octadecen-1-ol)	C ₁₈ H ₃₆ O	268	23. 98	1. 15
52	2甲基-Z, Z-3, 13十八碳二烯醇 (2-Methyl-Z, Z-3, 13-octadecadienol)	C ₁₉ H ₃₆ O	280	24. 05	1. 22
53	待定 (Undetermination)			24. 46	0. 12
54	二十三烷 (Tricosane)	C ₂₃ H ₄₈	324	25. 91	0. 13
55	待定 (Undetermination)			28. 61	0. 22
56	待定 (Undetermination)			28. 64	0. 25

2.2 讨论

由表 1 可见, 胀果甘草叶的挥发性化学成分主要为烷、烯、酯、醇类化合物, 其中含量最多的是十九烷, 占 9. 75%, 其次是二十九烷, 占 7. 98%; 以及子丁香烯 (7. 36%); (1 , 2 , 5)-2, 6, 6三甲基-二环 [3, 1, 1]庚烷 (5. 83%); 2, 6, 11三甲基十二烷 (5. 31%); 1氯 十八烷 (4. 81%); 十八烷 (4. 70%); (E)乙酸-3, 7-二甲基-2, 6辛二烯-1酯 (4. 64%); 二十烷 (3. 44%); 1二十二烯 (3. 43%); (-)-E蒎烷 (3. 07%); 甲壬酮 (2. 48%)等, 上述 12 种化合物的含量占总量的 62. 80%。经文献^[11-13]查证: 甲壬酮呈柑橘类油脂和芸香似香气, 是我国 GB2760-1996 规定的允许使用的食用香料。子丁香烯具有一定的平喘作用, 为治疗慢性支气管炎的有效成分之一。

在 56 种挥发性化学成分中, 烷烃有 21 种, 烯烃有 8 种, 醇类有 8 种, 酯类有 3 种, 酮类有 3 种, 芳香烃有 2 种, 可见, 脂肪烃是胀果甘草叶挥发油的重要组成部分, 含量在 1% 以上的组分有 30 种, 占精油总量的 93. 95%。

综上, 胀果甘草中除了含有三萜皂苷类、黄酮类化合物、生物碱类化合物外^[1, 34, 9-10], 还含有一定量的挥发性成分。因此, 研究合理的工艺流程, 使胀果甘草的全成分得到深度开发, 进一步开展胀果甘草资源的综合利用, 更好的为医药、畜牧业、食品工业、日用化工等领域服务。

参考文献

- XIAO P G. Modern Chinese Materia Medica (新编中药志) [M]. Vol 1. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 259-279.
- ZHENG H Z, DONG Z H, YU J. Modern Study of Traditional Chinese Medicine (中药现代研究与应用) [M]. Vol 2. Beijing: Xueyuan Press, 1997: 1256.
- ZHANG J, YAO J, D NGL, et al. Advancement of research on the utilization of Glycyrrhiza [J]. Grassland and Turf (草原与草坪), 2000, 2: 12-14.
- ZHANG S Z, YAO J, YANG Y L, et al. Natural resources of spiraea in Gansu [J]. J Gansu Sci (甘肃科学学报), 1993, 5 (4): 10-13.
- CONG P Z, SU K M. Handbook of Analytical Chemistry (分析化学手册) [M]. Vol 19. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 101-375.
- MASADA Y. Analysis of Essential Oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry [M]. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1976.
- JENNING W, SHIBOMOTO T. Qualitative Analysis of Falavor and Farnesol Volatiles by Glass Capillary Gas Chromatography [M]. New York: Academic Press, 1980.
- ADAMS R P. Identification of Essential Oils by Ion Trap Mass Spectroscopy [M]. New York: Academic Press, 1989.

- [9] ZHANG J, MA J Y, YANG Y L, Studies on the chemical constituents of essential oil from the roots of *Glycyrrhiza pallidiflora* [J]. *Chin Pharm J(中国药学杂志)*, 2002, 37 (12) : 902-904.
- [10] ZHANG J, MA J Y, WANG Y F, et al Analysis of leaf volatile chemical components of *Glycyrrhiza pallidiflora* [J]. *Acta Prataculturae Sinica(草业学报)*, 2004, 13 (3) : 103-105.
- [11] Chemical Industry Press *Encyclopedia of Chinese Chemical Products(中国化工产品大全)* [M]. Vol1. 2nd ed Beijing Chemical Industry Press, 1998: 526.
- [12] WANG J. *Dictionary of Chemical Technology (化工辞典)* [M]. 4th ed Beijing Chemical Industry Press, 2000: 231.
- [13] Information Center of Chinese Herbal Medicine, State Administration of Traditional Chinese Medicine of People's Republic of China *Handbook of Active Constituents in Phytotherapy(植物药有效成分手册)* [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1986.

收稿日期: 2005-04-14

藏药脑血康对动物实验性脑缺血的保护作用

周小梅¹, 杨全余¹, 陈秋红² (1. 青海省藏医药研究所, 青海 西宁 810007; 2 青海高原医学科学研究所中心实验室, 青海 西宁 810012)

摘要:目的 观察脑血康对实验性脑缺血的保护作用。方法 使用小鼠断头模型以及结扎双侧颈总动脉模型, 观察断头后张口喘气时间和存活时间; 利用结扎大鼠双侧颈总动脉形成急性实验性脑缺血模型, 观察脑血康对其脑指数, 脑含水量以及毛细血管通透性的影响。结果 脑血康对断头小鼠张口动作持续时间有一定的延长作用, 但无统计学差异, 能显著延长小鼠双侧颈总动脉结扎后的存活时间, 并能明显降低缺血模型大鼠脑指数, 脑含水量及毛细血管通透性。结论 脑血康对实验性脑缺血具有明显的保护作用。

关键词:藏药; 脑血康; 脑缺血

中图分类号: R282.71.5

文献标识码: A

文章编号: 1007-7693(2007)01-0004-03

Protective Effect of the Tibetan Medicine SZNA Capsule on Experimental Cerebral Ischemia

ZHOU Xiao-mei¹, YANG Quan-yu¹, CHEN Qiu-hong² (1. Qinghai Tibetan Medicine Institute, Xining 810007, China; 2. Qinghai Plateau Scientific Institute of Medicine, Xining 810012, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To investigate the protective effect of SZNA capsule on experimental cerebral ischemia. **METHODS** Observing the gasping time and survival time of the mice after decapitation or ligation of the bilateral common carotid artery; Observing the effects of SZNA on the cerebral index, water content of encephalon and the capillary permeability in brain on acute experimental cerebral ischemia induced by the ligation of the bilateral common carotid artery of rats. **RESULTS** SZNA can prolong the gasping time of the mice after decapitation, but there was no statistic difference; it can significantly prolong the survival time of mice after ligation of the bilateral common carotid artery and decrease the cerebral index, water content and capillary permeability in the brain of rats. **CONCLUSION** SZNA was effective in protecting experimental cerebral ischemia.

KEY WORDS: Tibetan medicine; Sazengnia; Experimental cerebral ischemia

脑血康是由珍珠、天竺黄、西红花、丁香、肉豆蔻等 29味药材组成的藏药复方制剂, 原方名为“萨增尼阿”(Sazengnia, 我们将其简称为 SZNA), 收载于公元八世纪医圣宇妥·元丹贡布的《四部医典》^[1], 至今已有 1300 余年的应用史, 该方具有开窍醒神, 清热通络的功效, 用于痰瘀阻络所致的中风, 语言蹇涩, 半身不遂, 口眼歪斜等。青海省藏医院临床应用证明, 其治疗脑血管疾病疗效显著, 为验证其临床疗效, 笔者从镇静、抗惊厥、血流变的改善、对脑缺血的保护、体外抗血栓,

学习记忆的改善等多方面进行了药效学观察, 并阐述其对脑缺血的保护作用^[2-4]。

1 实验材料

1.1 药品与试剂

脑血康, 本所工艺实验室提供(用 75% 的乙醇提取, 可控指标是桂皮醛。本实验经预实验采用 0.25g/kg 和 0.50g/kg 两个剂量组); 复方丹参片, 广州白云山制药股份有限公司生产, 批号 0303196; 红景天胶囊, 青海三普药业有限公司,

基金项目: 国家科技部创新药物和中药现代化课题(2003AA223260)

作者简介: 周小梅(1975-), 女, 汉族, 助理研究员, 执业药师, 目前从事藏药药理及毒理学研究, 电话: (0971) 8201006。