

浙产连钱草挥发油化学成分的分析

周子晔, 林观样, 林迦勒, 王陈翔(温州医学院附属第一医院, 浙江 温州 325000)

摘要: 目的 研究浙产连钱草挥发油的化学成分。方法 水蒸气蒸馏法提取挥发油, 应用气相色谱-质谱联用法(GC-MS)进行定性分析, 按峰面积归一化法, 求出挥发油中化学成分的百分含量。结果 挥发油鉴定出 33 个化合物, 主要成分为石竹烯及其氧化物(25.14%)、早熟素 I 和 II(12.58%)、喇叭烯(10.6%)、异松蒎酮(10.5%)、 β -萜澄茄油烯(6.34%), 且油中含有一定量的反式斯巴醇(4.53%)、 γ -榄香烯(4.68%)、 β -榄香烯(1.45%)和 *D*-柠檬烯(0.39%)。结论 浙产连钱草挥发油含有丰富的药用活性成分。

关键词: 连钱草; 挥发油; 气相色谱-质谱联用法; 化学成分

中图分类号: R917.101

文献标志码: B

文章编号: 1007-7693(2011)08-0737-03

Analysis of Chemical Constituents in Volatile Oils from *Glechome Longituba* (Nakai) Kupr. in Zhejiang Province

ZHOU Ziye, LIN Guanyang, LIN Jiale, WANG Chenxiang(*The First Affiliated Hospital of Wenzhou Medical College, Wenzhou 325000, China*)

ABSTRACT: OBJECTIVE To study the chemical constituents of volatile oils from *Glechome longituba* (Nakai) Kupr. in Zhejiang province. **METHODS** The volatile oils were extracted by steam-stilling and were identified by GC-MS. Calculated the percentage composition of the volatile oils according to peak area normalization method. **RESULTS** Thirty-three compounds were identified. The major constituents of volatile oils were caryophyllene and caryophyllene oxide(25.14%), prococene I and II(12.58%), viridiflorene(10.6%), isopinocampone(10.5%), β -cubebene(6.34%), and (-)-spathulenol(4.53%), γ -elemene(4.68%), β -elemene(1.45%) and *D*-limonene(0.39%) could also be found in volatile oils. **CONCLUSION** The volatile oils of *Glechome longituba* (Nakai) Kugr. grown in Zhejiang province contained abundant active medicinal ingredients.

KEY WORDS: *Glechome longituba* (Nakai) Kupr.; volatile oil; GC-MS; chemical constituent

连钱草 *Glechome longituba* (Nakai) Kupr. 系唇形科多年生草本植物, 俗名为金钱草, 活血丹、透骨消, 主产于浙江省与江苏省一带。以植物地上部分入药, 味辛、微苦, 性微寒, 入肝、肾、膀胱经, 用于利湿通淋、清热解毒、散瘀消肿, 适用于热淋、石淋、湿热黄疸、疮痈肿痛等症。近年来多篇文献均对连钱草三萜酸类及黄酮类成分进行分析与研究^[1-3], 而对于其挥发油成分却

鲜有报导。本试验采用气相色谱-质谱联用法(GC-MS)分析连钱草挥发油成分, 以更全面地分析连钱草的化学成分。

1 仪器和材料

1.1 仪器

旋转蒸发仪(上海申胜生物技术公司); Agilent 6890N 型气相与 Agilent 5975B 型质谱仪(美国 Agilent 公司)。

作者简介: 周子晔, 男, 主管药师 Tel: 13676721793 E-mail: redd88@163.com

1.2 材料与试剂

样品采自温州金坑大峡谷，经温州医学院林观样老师鉴定为唇形科连钱草 *Glechome longituba* (Nakai) Kupr.，标本保存在温州医学院附属第一医院中药房标本室。石油醚、乙酸乙酯、无水硫酸钠，均购于上海市马陆制药厂，分析纯。

2 方法与结果

2.1 挥发油的提取

将切碎后的连钱草茎叶鲜品 200 g 置于 1 000 mL 的圆底烧瓶中，用挥发油提取器提取 5 h，油水经石油醚萃取回收石油醚，无水硫酸钠处理后过滤，提取得到挥发油。

2.2 GC-MS 分析

挥发油用乙酸乙酯稀释，进行 GC-MS 分析，色谱柱为 HP-5MS(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)，升温程序为：柱起始温度 50 ℃，保持 5 min，以 5 ℃·min⁻¹ 升温到 260 ℃，保持 5 min。载气为高纯 He，载气流速为 1.0 mL·min⁻¹，进样口温度为 250 ℃，进样量 1 μL，分流比 20:1。质谱条件：离子源 EI 源，电子能量 70 eV，离子源温度为 230 ℃，四极杆温度为 150 ℃，扫描范围 40~550 Da，溶剂延迟为 5.0 min。

2.3 定性分析结果

取连钱草茎叶挥发油的乙酸乙酯稀释液 1 μL，应用 GC-MS 分析鉴定，共检出 33 个峰及对应质谱峰，通过 HPMSD 化学工作站检索 Nist 5.0 标准质谱图库，并结合有关文献与数据库检索，鉴定出了 33 个化合物。总离子流图见图 1。

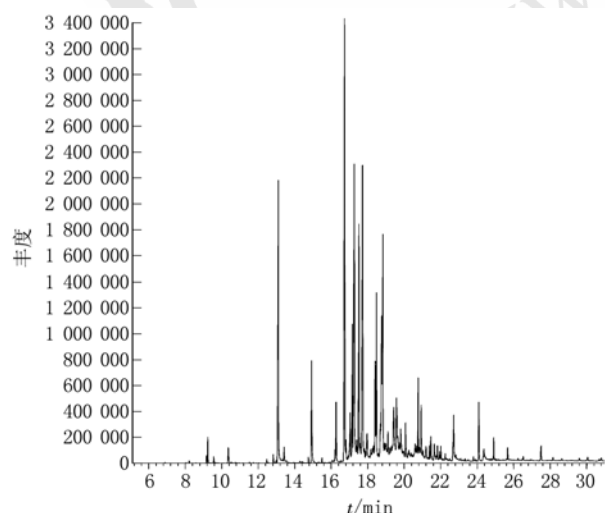


图 1 连钱草茎叶挥发油的总离子流图

Fig 1 Total ion current chromatogram of volatile oils from *Glechome longituba* (Nakai) Kupr.

2.4 峰相对含量分析

通过 HPMSD 化学工作站数据处理系统，按峰面积归一化法进行，求出化学成分在挥发油中的百分含量见表 1。

表 1 连钱草茎叶挥发油的化学成分

Tab 1 The chemical constituents of volatile oils from *Glechome longituba* (Nakai) Kupr.

峰号	化合物	分子量	分子式	相对峰面积/%
1	α -蒎烯	136.1	C ₁₀ H ₁₆	0.58
2	D-柠檬烯	136.1	C ₁₀ H ₁₆	0.39
3	异松蒎酮	152.1	C ₁₀ H ₁₆ O	10.50
4	异松油烯	136.1	C ₁₀ H ₁₆	2.83
5	β -榄香烯	204.2	C ₁₅ H ₂₄	1.45
6	β -石竹烯	204.2	C ₁₅ H ₂₄	14.66
7	双环大香叶烯	204.2	C ₁₅ H ₂₄	0.57
8	β -法尼烯	204.2	C ₁₅ H ₂₄	1.58
9	α -石竹烯	204.2	C ₁₅ H ₂₄	3.46
10	早熟素 I	190.1	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	11.25
11	别香橙烯	204.2	C ₁₅ H ₂₄	0.50
12	β -蒎烯茄油烯	204.2	C ₁₅ H ₂₄	6.34
13	喇叭烯	204.2	C ₁₅ H ₂₄	10.60
14	δ -杜松烯	204.2	C ₁₅ H ₂₄	0.81
15	橙花叔醇	222.2	C ₁₅ H ₂₆ O	2.37
16	γ -榄香烯	204.2	C ₁₅ H ₂₄	4.68
17	大香叶烯 D-4-醇	222.2	C ₁₅ H ₂₆ O ₄	0.97
18	反式斯巴醇	220.2	C ₁₅ H ₂₄ O	4.53
19	石竹素	220.2	C ₁₅ H ₂₄ O	7.02
20	龙脑烯醛	152.1	C ₁₀ H ₁₆ O	0.62
21	瓦伦烯	204.2	C ₁₅ H ₂₄	2.20
22	胜红蓟素(早熟素 II)	220.1	C ₁₃ H ₁₆ O ₃	1.33
23	α -蒎烯醇	222.2	C ₁₅ H ₂₆ O	0.46
24	4-甲基-6-叔丁基香豆素	216.3	C ₁₄ H ₁₆ O ₂	0.48
25	十六基环氧乙烷	268.3	C ₁₈ H ₃₆ O	1.00
26	檀紫三烯	136.1	C ₁₀ H ₁₆	2.04
27	顺式澳白檀醇	220.2	C ₁₅ H ₂₄ O	1.53
28	六氢金合欢丙酮	268.3	C ₁₈ H ₃₆ O	0.54
29	顺式香叶基丙酮	194.2	C ₁₃ H ₂₂ O	0.50
30	n-棕榈酸	256.2	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	1.90
31	叶绿醇	296.3	C ₂₀ H ₄₀ O	1.35
32	八氢-4-甲基-4, 2, 8-亚乙基-二氢-1-苯并吡喃	178.1	C ₁₂ H ₁₈ O	0.58
33	10-甲基十九烷	282.3	C ₂₀ H ₄₂	0.40

3 讨论

3.1 挥发油成分的药效作用

从连钱草茎叶挥发油中,鉴定出 33 种化合物,主要为萜类化合物,占总挥发油成分的 76.89%,由倍半萜和单萜组成,其中倍半萜化合物达到 59.93%,以石竹烯及其氧化物(石竹素)的含量最高(25.14%)。石竹烯具有一定的平喘作用,可用于治疗老年慢性支气管炎^[4],石竹素可治疗皮肤霉菌病,尤其适用于短期治疗甲霉菌病^[5],同时还具有祛风除湿、清热解毒、利尿消肿的功效^[6]。国外研究报导,反式斯巴醇具有很强的抗肿瘤活性^[7],同时还具有抗血小板和抗炎活性^[8]。 γ -榄香烯与 β -榄香烯均为抗癌活性物质。 β -榄香烯是国家二类非细胞毒性的抗肿瘤新药,具有抗癌谱广泛、疗效确切、毒副作用轻微等特点。临床上广泛用于治疗恶性浆膜腔积液、肺癌、消化道肿瘤、脑瘤以及其它浅表性肿瘤^[9]。单萜类成分 α -蒎烯对白色念珠菌具有明显的抑菌和杀菌作用^[10]。 D -柠檬烯不但具有抗炎、利胆溶石等作用^[11],并且在预防和治疗乳腺癌、肺癌、皮肤癌、肝癌等方面均取得了较好的疗效^[12]。

3.2 挥发油成分的其他作用

除了萜类化合物成分外,连钱草挥发油还含有酮、醇、酸与烷等成分。如早熟素 I、II 和法尼烯可用于农业杀虫剂和驱虫剂,而叶绿醇则是合成维生素 K 及维生素 E 的原料等。

分析石竹烯等萜类挥发油提取物的药理作用可以发现与连钱草的利湿通淋、清热解毒的功效是一致的。此外,浙产连钱草挥发油提取物中还含有反式斯巴醇、 β -榄香烯、 γ -榄香烯、 D -柠檬烯等 4 种抗肿瘤化合物成分,可作为其提取的原料药材进行开发。临床上使用连钱草挥发油提取物治疗肿瘤的报导并不多见,鉴于其中含有丰富的抗癌成分,作者认为其抗肿瘤的临床应用值得进一步探索。

REFERENCES

- [1] WANG Q, DUAN J, QIAN D W, et al. Analysis and evaluation of triterpenic acid and anthoxanthin contents in cat's-foot grown in different areas [J]. J Nanjing Univ Tradit Chin Med(南京中医药大学学报), 2006, 22(1): 44-46.
- [2] YANG X L, WU Y F. HPLC analysis of triterpenic acid in Herba Glechomae from various habitats [J]. Her Med(医药导报), 2009, 28(4): 429-432.
- [3] ZHU D Q, LUO Q J, CUI L, et al. The determination of total flavonoid content of *Glechome longituba* (Nakai) Kupr [J]. Pharm Care Res(药学服务与研究), 2003, 3(1): 62-63.
- [4] The Information Center of Chinese Traditional and Herbal Drugs, National Medical Bureau. The Handbook of Effective Components from Plant(植物药有效成分手册) [M]. Beijing, People's Health Press, 1986: 181-182.
- [5] YANG X D, XIAO S M, XU Y S, et al. Analysis of volatile oil from *Vaccinium bracteatum* Thunb. leaves by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Bio Chem Eng(生物质化工程), 2008, 42(2): 23-26.
- [6] TAN Z W, YU A N. Chemical constituents of the volatiles of *Zingiberioga Rosc Stem* [J]. Fine Chem(精细化工), 2008, 25(3): 234-237.
- [7] TAKAI S, JIN D, KIRIMURA K, et al. Effects of a lipoxxygenase inhibitor, Panaxynol, on vascular contraction induced by angiotensin II [J]. Jpn J Pharmacol, 1999, 80(1): 89-92.
- [8] FUJIMOTO Y, SAKUMA S, KOMATSU S, et al. Inhibition of 15-hydroxyprostaglandin dehydrogenase activity in rabbit gastric mucosa by panaxynol isolated from oriental medicines [J]. J Pharm Pharmacol, 1998, 50(9): 1075-1078.
- [9] LI G C. Basic and clinical studies of β -elemene [J]. J Changchun Univ Tradit Chin Med(长春中医药大学学报), 2009, 25(2): 185-186.
- [10] XIA Z D, MAO X Z, LUO Y H, et al. Study on antifungal mechanism of α -pinene [J]. Bull Hunan Med Univ(湖南医科大学学报), 1999, 24(6): 507-509.
- [11] RAPHAEL T J, KUTTAN G. Effect of naturally occurring monoterpenes carvone, limonene and perillic acid in the inhibition of experimental lung metastasis induced by B 16F-10 melanoma cells [J]. J Exp Clin Cancer Res, 2003, 22(3): 419-424.
- [12] VIGUSHIN D M, POON G K, BODDY A, et al. Phase I and pharmacokinetic study of D -limonene in patients with advanced cancer. Cancer research campaign phase I/II clinical trials committee [J]. Cancer Chemother Pharmacol, 1998, 42(2): 111-117.