

宽叶金粟兰挥发油的化学成分及抗氧化活性

许海棠^{1,2*}, 陈其锋¹, 龙寒³, 禩金彩³

(1. 广西民族大学化学化工学院, 南宁 530006; 2. 广西林产化学与工程重点实验室, 南宁 530006;
3. 广西民族大学海洋与生物技术学院, 南宁 530006)

[摘要] 目的:分析宽叶金粟兰挥发油的主要化学成分及其抗氧化活性。方法:采用水蒸气蒸馏法获得宽叶金粟兰挥发油,运用气相色谱-质谱联用进行成分分析,同时运用紫外分光光度计测定其对1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)自由基的清除能力以及总还原能力。结果:从宽叶金粟兰的挥发油中鉴定了21个化合物,占总量的82.30%;挥发油具有较好的还原能力,但对DPPH自由基的清除能力较弱。结论:宽叶金粟兰挥发油主要成分为乙酸冰片酯(45.43%)、3-亚甲基-2-降冰片酮(12.36%)、苧烯(8.74%)等,挥发油具有一定的抗氧化活性。

[关键词] 宽叶金粟兰; 挥发油; 化学成分; 气相色谱-质谱联用; 抗氧化活性

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)20-0067-04

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2014200067

Chemical Components of Essential Oils from *Chloranthus henryi* and Their Antioxidant Activity

XU Hai-tang^{1,2*}, CHEN Qi-feng¹, LONG Han³, XUAN Jin-cai³

(1. School of Chemistry and Chemical Engineerir, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China;
2. Guangxi Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China;
3. College of Marine Sciences and Biotechnology, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China)

[Abstract] **Objective:** This article aimed to study the chemical components of essential oils from *Chloranthus henryi* and their antioxidant activity. **Method:** The essential oil was extracted by steam distillation, and its constituents were identified by GC-MS. The antioxidant activity of the essential oil was evaluated on its ability of total reducing and scavenging of 1-diphenyl-2-picrylhydrazy (DPPH) free radical by spectrophotometry. **Result:** Twenty-one compounds, accounting for 82.30% of the essential oil, were identified. The ability of scavenging DPPH free radical of the essential oils was weak, while the total reducing ability was strong. **Conclusion:** The main chemical constituents of the essential oil from *C. henryi* were bornyl acetate (45.43%), 3-methylene-2-norbornanone (12.36%) and camphene (8.74%). And the essential oil showed some antioxidant activity.

[Key words] *Chloranthus henryi*; volatile oil; chemical constituents; GC-MS; antioxidant activity

宽叶金粟兰全草入药,味辛,性温,有毒,具祛风除湿、活血散瘀、解毒的功效。民间广泛用于治疗风湿痹痛,肢体麻木,风寒咳嗽,跌打损伤,疮肿及毒蛇咬伤等^[1]。目前,从宽叶金粟兰中分离出的化学成

分包括挥发油^[2]、萜类、香豆素类、甾体及甾体皂苷类等^[3-5]。药理实验表明金粟兰属植物多具有抗菌、抗肿瘤、抗病毒、抗溃疡、镇痛、抗血小板聚集、收缩子宫等活性^[6-11]。

[收稿日期] 20131110(008)

[基金项目] 广西高校科学技术研究项目(YB2014100)

[通讯作者] *许海棠,硕士,高级实验师,从事药物分析工作,Tel:0771-3260558,E-mail:xhthellen@163.com

本实验以研究宽叶金粟兰的挥发性成分及其生物活性为目的,以期对该植物的化学成分及生物活性有更详尽的了解。采用水蒸气蒸馏法从宽叶金粟兰中提取得到挥发油,并通过气相色谱-质谱联用法(GC-MS)进行化学成分分析。采用 DPPH 法及铁氰化钾还原法研究其抗氧化活性,为更好地开发利用该植物资源提供参考。

1 材料

1.1 仪器 GCMS-Clarus500 型气相色谱-质谱联用仪(美国铂金埃尔默公司),XH-MC-1 型祥鹤实验室微波合成反应器(北京祥鹤科技发展有限公司),SPS401F 型电子天平(奥豪斯国际贸易有限公司)。

1.2 药物与试剂 宽叶金粟兰(购于广西玉林中药材市场)经广西民族大学化学工学院杨立芳老师鉴定为金粟兰科植物宽叶金粟兰(*Chloranthus henryi* Hemsl)的全草,1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)对照品(批号 Q1701, sigma 公司),其余试剂均为分析纯,水为超纯水。

2 方法

2.1 挥发油提取 准确称取 100 g 宽叶金粟兰样品,置于 2 000 mL 圆底烧瓶中,加入 800 mL 蒸馏水,连接挥发油提取器,电热套加热,回流 5 h。待回流提取液冷却后,乙醚 10 mL 萃取提取液 3 次,萃取液置于 50 mL 的圆底烧瓶中,再用无水硫酸钠干燥冷藏过夜。过滤,滤液减压蒸馏浓缩,得淡黄色挥发油。3 次实验出油率平均值为 0.38% (g·g⁻¹)。

2.2 GC-MS 分析 GC 条件:毛细管柱(250 mm × 30 μm, 0.25 μm);升温程序:初始柱温 60 °C,保留 2 min;以 2 °C·min⁻¹ 升至 110 °C,保留 0.5 min;再以 5 °C·min⁻¹ 升至 140 °C,保留 0.5 min;最后以 2 °C·min⁻¹ 升至 210 °C,保留 2 min。载气 He,流速 1.00 mL·min⁻¹,分流比 20:1。MS 条件:EI 离子源,电子能量 70 eV,扫描范围 *m/z* 40 ~ 600,离子源温度 200 °C,接口温度 220 °C,进样量 1 μL。按上述条件对宽叶金粟兰挥发油进行进样分析。

2.3 挥发油对 DPPH 自由基清除作用的测定^[12-13] 用无水乙醇配置质量浓度分别为 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0 g·L⁻¹ 的挥发油样液。在试管中依次加入 0.2 mmol·L⁻¹ 的 DPPH 乙醇溶液 5.0 mL,再加入不同浓度的样品溶液 5.0 mL。振荡器混匀后,室温,避光放置 30 min,于 517 nm 波长处测定吸光度,平行测定 3 次,计算清除率。

$$\text{清除率} = [1 - (A_1 - A_2) / A_0] \times 100\%$$

式中: A_0 为 DPPH·溶液 5.0 mL + 无水乙醇

5.0 mL 的吸光度; A_1 为 DPPH·溶液 5.0 mL + 样品溶液 5.0 mL 的吸光度; A_2 为样品溶液 5.0 mL + 无水乙醇 5.0 mL 的吸光度。

2.4 挥发油总还原力的测定^[14-15] 分别准确吸取 1.0 mL 不同质量浓度的样品溶液,加入 0.2 mol·L⁻¹ pH 6.8 磷酸缓冲液 2.5 mL,再加 1% 的铁氰化钾溶液 2.5 mL,50 °C 水浴 20 min 后急速冷却,加入 10% 的三氯乙酸溶液 2.5 mL,于 4 000 r·min⁻¹ 离心 10 min,取上清液 2.5 mL,加蒸馏水 2.5 mL,0.1% 的三氯化铁溶液 0.5 mL,混合 10 min 后于 700 nm 波长处测定吸光度。平行测定 3 次,取平均值。

3 结果与讨论

3.1 挥发油的成分分析 挥发油经 GC-MS 进样分析,通过计算机检索,人工解析谱图与标准质谱对照的方法^[16],鉴定出 21 个化学成分,利用峰面积归一化法确定各组份在挥发油中的相对含量,占挥发油总峰面积的 82.30%,结果见表 1。

由表 1 可知,采用水蒸气蒸馏法提取得到的宽叶金粟兰挥发油主要成分是乙酸冰片酯、3-亚甲基-2-降冰片酮、苧烯、3-乙酸辛酯、冰片等;其中乙酸冰片酯的含量最高,占挥发油总量的 45.43%。对鉴定出的 21 种成分进行分析归类,发现宽叶金粟兰挥发油中酯类含量最高为 49.03%、烯烃含量次之(12.95%)、酮(12.36%)、醇类(3.96%)、醛(2.06%)、胺(0.98%)、烷烃(0.55%)、醚类(0.23%)、酸类(0.18%)。宽叶金粟兰挥发油具有独特的香味,这与它含有的酯类物质有关;在检出的以上类型的化合物中,烯烃有 8 个、醇类 4 个、酯与醛类各 2 个,醚、胺、酸、酮和烷烃各 1 个。表明挥发油的主要成分为单萜倍半萜及其含氧衍生物,而脂肪酸类成分很少。文中结果与文献^[2] 差异较大,这可能与样品的采集时间、生长地区的差异性和提取方式的不同有关。

3.2 DPPH 自由基清除能力 从图 1 可以看出宽叶金粟兰挥发油对 DPPH 自由基清除能力较弱。清除率随着药液浓度的增大略有增大,但增大的幅度很小。在 0.6 ~ 1.0 g·L⁻¹,清除率最小为 8.62%,最大为 11.24%。

3.3 还原能力 由图 2 可知,吸光度随挥发油浓度增加而增大,说明还原力随着药液浓度的增大而增强,呈一定的量效关系。挥发油浓度较低时,还原力增加的幅度较大,随着挥发油浓度的升高,还原力增幅减小。当挥发油为 1.0 g·L⁻¹ 时,吸光度为 0.800,可以看出宽叶金粟兰挥发油有较好的还原能力。

表1 宽叶金粟兰挥发油的成分分析

No.	化合物	CAS号	分子式	相对含量/%
1	α -蒎烯 α -pinene	80-56-8	C ₁₀ H ₁₆	0.77
2	莰烯 camphene	79-92-5	C ₁₀ H ₁₆	8.74
3	1-辛烯-3-醇 1-octen-3-ol	3391-86-4	C ₈ H ₁₆ O	0.32
4	2-庚胺 2-heptanamine	123-82-0	C ₇ H ₁₇ N	0.98
5	3,3-二甲基己烷 3,3-dimethylhexane	563-16-6	C ₈ H ₁₈	0.55
6	3-乙酸辛酯 3-octanol, acetate	4864-61-3	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	3.6
7	6,6-二甲基-2-亚甲基二环[3.1.1]-3-庚醇 bicyclo[3.1.1]heptan-3-ol, 6,6-dimethyl-2-methylene	5947-36-4	C ₁₀ H ₁₆ O	0.48
8	(3E,5E)-2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯 (3E,5E)-2,6-dimethyl-1,3,5,7-octatetrene	460-01-5	C ₁₀ H ₁₄	2.20
9	里那醇 linalool	78-70-6	C ₁₀ H ₁₈ O	0.42
10	冰片 borneol	507-70-0	C ₁₀ H ₁₈ O	2.74
11	桃金娘烯醛 6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-ene-2-carboxaldehyde	564-94-3	C ₁₀ H ₁₄ O	0.74
12	肉桂醛 cinnamaldehyde	104-55-2	C ₉ H ₁₈ O	1.32
13	乙酸冰片酯 bornyl acetate	76-49-3	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	45.43
14	β -榄香烯 β -elemen	515-13-9	C ₁₅ H ₂₄	0.38
15	肉豆蔻醚 myristicin	607-91-0	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	0.23
16	δ -杜松烯 δ -cadinene	483-76-1	C ₁₅ H ₂₄	0.13
17	环氧石竹烯 4,5-epoxy-4,11,11-trimethyl-8-methylenebicyclo(7.2.0)undecane	1139-30-6	C ₁₅ H ₂₄ O	0.11
18	3-亚甲基-2-降冰片酮 3-methylene-2-norbornanone	597-27-3	C ₈ H ₁₀ O	12.36
19	大根香叶烯 B germacrene B	15423-57-1	C ₁₅ H ₂₄	0.46
20	莪术烯 curzerene	17910-09-7	C ₁₅ H ₂₀ O	0.16
21	棕榈酸 palmitic acid	57-10-3	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0.18

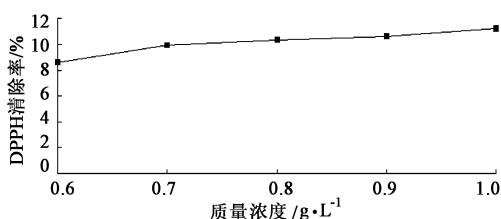


图1 宽叶金粟兰挥发油对 DPPH 自由基的清除作用

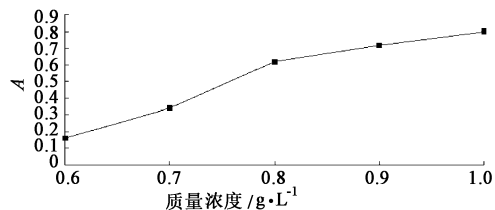


图2 宽叶金粟兰挥发油的还原能力

4 结论

采用水蒸气蒸馏法从宽叶金粟兰中提取挥发油,油提取率为0.38%。用GC-MS对其挥发油的成分进行分析,鉴定出了21个化学成分;其主要成分为乙酸冰片酯(45.43%)、3-亚甲基-2-降冰片酮

(12.36%)、莰烯(8.74%)、3-乙酸辛酯(3.6%)、冰片(2.74%)等;这些成分的药理活性支持宽叶金粟兰所具有的祛风除湿、活血散瘀、解毒的功效。根据总还原力和对DPPH自由基的清除能力试验结果,宽叶金粟兰挥发油具有一定的抗氧化活性,且抗氧化活性与样品量呈一定的量效关系。

宽叶金粟兰资源丰富,通过本研究鉴定了主要成分和含量以及初步的抗氧化活性,为扩大该植物的资源开发和利用提供了实验依据。

[参考文献]

- [1] 《中华本草》编委会. 中华本草. 3册[M]. 上海:上海科学技术出版社,1999:450.
- [2] 匡蕾,罗永明,李创军,等. 宽叶金粟兰挥发油的化学成分研究[J]. 江西中医学院学报,2007,19(5):63.
- [3] 李创军,张东明,罗永明. 宽叶金粟兰化学成分的研究[J]. 药学学报,2005,40(6):525.
- [4] Wu B, He S, Pan Y J. Sesquiterpenoid with new skeleton from *Chloranthus henryi* Hemsl [J]. Tetra Lett, 2007, 48:453.

分散液液微萃取-高效液相色谱法 测定金银花中拟除虫菊酯类农药残留

周卿, 周旭美

(遵义医学院药学院药物分析教研室, 贵州 遵义 563003)

[摘要] 目的:建立分散液液微萃取-高效液相色谱法测定金银花中氟氰戊菊酯、氰戊菊酯、高效氟氯氰菊酯、氯菊酯、联苯菊酯 5 种拟除虫菊酯类农药残留的方法。方法:以乙腈为分散剂,三氯甲烷为萃取剂富集金银花中 5 种菊酯类农药,并优化影响富集效率的因素;采用 HPLC 测定,Agilent ZORBAX XDB-C₁₈ 色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm),流动相乙腈-水梯度洗脱,检测波长 230 nm,流速 1 mL·min⁻¹。结果:氟氰戊菊酯、氰戊菊酯、高效氟氯氰菊酯、氯菊酯、联苯菊酯在 0.05 ~ 5.0 mg·L⁻¹ 线性关系良好($r > 0.999 0$),富集倍数在 18.6 ~ 29.7,高、中、低 3 种浓度平均加样回收率在 72.1% ~ 110.4%。结论:该方法操作简便、准确性好,灵敏度高,可满足菊酯类农药残留分析的要求。

[关键词] 金银花; 菊酯类农药; 分散液液微萃取; 高效液相色谱法

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)20-0070-04

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2014200070

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20140829.1356.001.html>

[网络出版时间] 2014-08-29 13:56

Determination of Pyrethroid Pesticide Residues in *Lonicerae Japonicae* Flos by Disperse Liquid-liquid Microextraction Coupled with HPLC

ZHOU Qing, ZHOU Xu-mei

[收稿日期] 20131223(003)

[基金项目] 贵州省中医药管理局项目(QZYY2012-D406)

[第一作者] 周卿,副教授,硕士,从事药物分析新技术的研究,E-mail: zhouqing_zmc@sina.cn

- [5] Wu B, He S, Wu X D, et al. Bioactive terpenes from the roots of *Chloranthus henryi* Hemsl [J]. *Planta med*, 2006, 72(14): 1334.
- [6] Kawabata J, Fukushi Y, Tahara S, et al. Structures of novel sesquiterpene alcohols from *Chloranthus japonicus* [J]. *Agric Biol Chem*, 1984, 48(3): 713.
- [7] Tahara S, Fukushi Y, Kawabata J, et al. Lindenanolides in the root of *Chloranthus japonicus* [J]. *Agric Biol Chem*, 1981, 45(6): 1511.
- [8] Masaaki U, Yutaka K, Genjiro K, et al. Six sesquiterpenes from *Chloranthus japonicus* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1980, 28(1): 92.
- [9] 李松林, 崔熙, 乔传卓, 等. 五种金粟兰属植物挥发油成分及其抗真菌活性研究[J]. *中药材*, 1992, 15(7): 28.
- [10] 江泽荣. 我国金粟兰药用植物的研究进展[J]. *沈阳药学院学报*, 1988, 5(1): 75.
- [11] 刘启, 韩定献, 苏明武, 等. 宽叶金粟兰收缩子宫成分的研究[J]. *中国医院药学报杂志*, 1994, 14(11): 509.
- [12] 李旭, 刘停. 杜仲叶总黄酮微波辅助提取工艺的优化及其抗氧化活性研究[J]. *食品工业科技*, 2013, 34(4): 243.
- [13] 成兰英, 梁书凤, 张治强. DPPH 法研究麦冬提取物抗氧化活性[J]. *精细化工*, 2012, 29(9): 870.
- [14] 邢懿, 梁波, 汪璐, 等. 黄山杜鹃总黄酮的体外抗氧化活性研究[J]. *华西药学杂志*, 2013, 28(1): 53.
- [15] 周劝娥, 田呈瑞, 关为, 等. 陕西苦菜叶总黄酮的提取及抗氧化活性的测定[J]. *食品工业科技*, 2013, 34(9): 97.
- [16] 丛浦珠, 李笋玉. 天然有机质谱学[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2003: 813.

[责任编辑 顾雪竹]