

连钱草挥发油化学成分的气相色谱-质谱分析

樊钰虎^{*}, 周刚, 张璐, 陈小燕, 李翠萍
(西南大学 植物保护学院, 重庆 400715)

[摘要] 目的: 对连钱草的挥发性化学成分进行分析。方法: 采取水蒸气蒸馏法提取连钱草挥发油, 用 GC/MS 分析连钱草挥发油的化学成分。结果: 通过计算机检索, 共鉴定出 45 个化合物, 其相对含量占挥发油总量的 91.34%。结论: 连钱草挥发油中主要化合物为 6, 10-二甲基-2-异丙烯基螺[4, 5]-6-癸烯-8-酮(16.4%)、松莪酮(15.58%)、(+)-喇叭烯(7.63%)、-葎草烯(7.51%)等。

[关键词] 连钱草; 挥发油; 水蒸气蒸馏; 气相色谱-质谱

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-9903(2010)13-0041-04

Analysis on Chemical Components of Volatile Oils from *Glechoma longituba* by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

FAN Yu-hu^{*}, ZHOU Gang, ZHANG Lu, CHEN Xiao-yan, LI Cui-ping
(College of Plant Protection, Southwest University, Chongqing 400715, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze the chemical constituents of volatile oil from *Glechoma longituba* (Nakai) Kupr. (GLK) grown in Chongqing. **Method:** The volatile oil was isolated from GLK by steam distillation and analyzed by gas chromatography mass spectrometry (GC/MS). **Result:** The relative content of each constituent of the volatile oil was calculated by peak area normalization. Forty five compounds were identified through computer retrieval. The ratio of identification of total compounds was 91.34%. **Conclusion:** The main constituents of volatile oils from *G. longituba* were solavetivone (16.4%), pinocamphone (15.58%), (+)-ledene (7.63%), -humulene(7.51%).

[Key words] *Glechoma longituba* (Nakai) Kupr.; volatile oil; steam distillation; GC/MS

连钱草为唇形科活血丹属植物活血丹 *Glechoma longituba*(Nakai) Kupr., 又名遍地香。连钱草全草可入药, 具有利湿通淋、清热解毒、散瘀消肿的功效, 临床上用于治疗热淋、石淋、湿热黄疸、疮痈肿痛、跌扑损伤等疾病^[1]。在我国连钱草资源十分丰富, 除甘肃、青海、新疆及西藏外, 几乎分布于全国各省, 具有极大的开发价值。连钱草茎叶中含有多种化学成分, 主要含萜类、黄酮类、甾体类、有机酸类和生物碱

类等成分^[2-5], 对连钱草挥发性成分的研究鲜见报道。本文利用气相色谱-质谱联用技术对常规水蒸气蒸馏(SD)法制备的连钱草挥发油化学成分进行分析研究, 以期为连钱草药用资源的开发利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂 连钱草全草于 2010 年 3 月采于重庆缙云山自然保护区, 经本校园林园艺学院植物学教研室杨晓红教授鉴定为唇形科活血丹属植物活血丹 *Glechoma longituba*(Nakai) Kupr.。

Agilent 7890A/5975C 型气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent 公司)、FZ-102 微型植物粉碎机、玻璃挥发油提取器; 无水乙醚、无水 Na₂SO₄ 均为国产 AR 试剂。

1.2 挥发油的提取 将新鲜全草粉碎, 称取 150 g

[收稿日期] 20100427(002)

[基金项目] 重庆市自然科学基金(CSTC, 2008BB1247)

[通讯作者] * 樊钰虎, 讲师, 博士研究生, 主要从事天然产物中有效成分提取、分离及活性研究, E-mail: swufyh@126.com

放入 1 000 mL 圆底烧瓶, 加入 300 mL 去离子水浸泡 2 h 后, 参照《中国药典》一部附录挥发油测定法提取挥发油, 提取时间为 4 h。采用乙醚萃取含挥发油的蒸馏液 3 次, 含挥发油的乙醚萃取液用无水硫酸钠脱水过夜, 自然挥发除去乙醚后得到淡黄色油状液体, 收率 0.6%。

1.3 GC-MS 分析 气相色谱条件 HP-5MS 弹性石英毛细管柱 (0.25 mm × 30 m, 0.25 μm), 程序升温, 初始温度 90 , 保持 0.5 min, 以 5 · min⁻¹ 升温至 130 , 然后以 10 · min⁻¹ 升温到 148 , 然后以 5 · min⁻¹ 升温到 200 , 最后以 20 · min⁻¹ 升温到 300 , 保持 5 min, 进样口温度 250 ; 气化室温度 250 , 柱前压 100 kPa; 进样量 1 μL; 分流比 40 : 1; 载气为高纯 He; 载气流量为 1.0

mL · min⁻¹。

质谱条件离子源为 EI, 电离电压 70 eV, 离子源温度 230 , 接口温度 230 , 质量扫描范围, *m/z* 10 ~ 800, 溶剂延迟 1.6 min。质谱数据库 NIST05a. L。

2 结果与讨论

2.1 实验结果 用气相色谱质谱联用法对连钱草挥发油进行了分析, 对总离子流图中各色谱峰相应的质谱图进行 NIST05a. L 谱库检索, 人工谱图解析, 根据各峰的质谱裂片, 参考有关文献和手册对基峰、质核比和相对丰度等方面进行比较, 分别对各峰加以确认, 并且根据保留时间和其他可靠的质谱标准进行最后鉴定, 结果见表 1。总粒子流图见图 1。

表 1 连钱草挥发油化学成分 GC/MS 分析

No.	保留时间 / min	化合物名称	相对分子质量	分子式	相对质量分数 / %	匹配度 / %
1	2.180	3-己烯-1-醇 3-hexen-1-ol	100	C ₆ H ₁₂ O	1.58	94
2	2.815	(1S)-(-)-蒎烯 1S. alpha.-pinene	136	C ₁₀ H ₁₆	0.11	95
3	3.132	1-辛烯-3-醇 1-octen-3-ol	128	C ₈ H ₁₆ O	2.96	90
4	3.256	月桂烯 myrcene	136	C ₁₀ H ₁₆	2.42	93
5	3.855	香桉烯 sabinene	136	C ₁₀ H ₁₆	1.61	90
6	4.014	顺-罗勒烯 cis-ocimene	136	C ₁₀ H ₁₆	0.24	98
7	4.807	芳樟烯 linalool	154	C ₁₀ H ₁₈ O	0.42	91
8	5.627	反式松香芹醇 trans-pinocarveol	152	C ₁₀ H ₁₆ O	0.27	86
9	6.024	松莪酮 pinocamphone	152	C ₁₀ H ₁₆ O	0.79	96
10	6.112	龙脑 borneol	154	C ₁₀ H ₁₈ O	0.25	97
11	6.297	松莪酮 pinocamphone	152	C ₁₀ H ₁₆ O	15.58	96
12	6.562	-松油醇. alpha.-terpineol	154	C ₁₀ H ₁₈ O	0.92	91
13	6.694	桃金娘烯醇 myrtenol	152	C ₁₀ H ₁₆ O	0.92	93
14	10.722	-波旁烯. beta.-bourbonene	204	C ₁₅ H ₂₄	0.99	97
15	10.775	-波旁烯. alpha.-bourbonene	204	C ₁₅ H ₂₄	0.02	80
16	11.375	石竹烯 caryophyllene	204	C ₁₅ H ₂₄	4.05	99
17	11.542	-葑澄茄烯. beta.-cubebene	204	C ₁₅ H ₂₄	0.17	96
18	11.833	-紫穗槐烯. alpha.-amorphene	204	C ₁₅ H ₂₄	0.11	94
19	11.930	-葑草烯. beta.-humulene	204	C ₁₅ H ₂₄	7.51	89
20	12.018	-葑草烯. alpha.-humulene	204	C ₁₅ H ₂₄	1.52	97
21	12.265	2-异丙基-5-甲基-9-亚甲基-双环[4.4.0]癸-1-烯, 2-isopropyl-5-methyl-9-methylene-	204	C ₁₅ H ₂₄	0.12	93
22	12.424	-紫穗槐烯. gamma.-amorphene	204	C ₁₅ H ₂₄	0.23	95
23	12.538	大根香叶烯 D gemacrene D	204	C ₁₅ H ₂₄	2.44	97

续表 1

No.	保留时间 / min	化合物名称	相对分子质量	分子式	相对质量分数 / %	匹配度 / %
24	12. 715	[1S-(1, 7, 8a)]-1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 8a-八氢-1, 8a-二甲基-7-(1-甲基乙烯基)-萘 naphthalene, 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 8a-octahydro-1, 8a-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-, [1S-(1. alpha., 7. alpha., 8a. alpha.)]-	204	C ₁₅ H ₂₄	4. 05	99
25	12. 759	[1R-(1, 7, 8a)]-1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 8a-八氢-1, 8a-二甲基-7-(1-甲基乙烯基)-萘 naphthalene, 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 8a-octahydro-1, 8a-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-, [1R-(1. alpha., 7. beta., 8a. alpha.)]-	204	C ₁₅ H ₂₄	1. 41	99
26	12. 829	双环大根香叶烯 bicyclogermacrene	204	C ₁₅ H ₂₄	2. 69	93
27	12. 962	(+)-喇叭烯 (+)-ledene	204	C ₁₅ H ₂₄	7. 63	86
28	13. 147	2-异丙基-5-甲基-9-亚甲基-双环[4.4.0]癸-1-烯 bicyclo[4.4.0]dec-1-ene, 2-isopropyl-5-methyl-9-methylene-	204	C ₁₅ H ₂₄	0. 29	95
29	13. 305	-杜松烯 delta.-cadinene	206	C ₁₅ H ₂₆	1. 09	95
30	14. 002	橙花椒醇 nerolidol	222	C ₁₅ H ₂₆ O	0. 48	91
31	14. 337	大根香叶烯 D-4-醇 germacrene D-4-ol	222	C ₁₅ H ₂₆ O	1. 93	87
32	15. 016	3, 4-二甲基-3-环己烯-1-甲醛 3-cyclohexen-1-carboxaldehyde, 3, 4-dimethyl-	222	C ₁₅ H ₂₆ O	0. 25	87
33	15. 597	T-木罗醇. tau.-muurolol	222	C ₁₅ H ₂₆ O	1. 00	95
34	15. 685	T-杜松醇. tau.-cadinol	222	C ₁₅ H ₂₆ O	0. 29	89
35	15. 853	-杜松醇. alpha.-cadinol	222	C ₁₅ H ₂₆ O	1. 64	98
36	16. 091	2-甲基-3-亚甲基-环戊基甲醛 cyclopentanecarboxaldehyde, 2-methyl-3-methylene-	222	C ₁₅ H ₂₆ O	0. 23	93
37	16. 258	缬草酮 valeranone	222	C ₁₅ H ₂₆ O	0. 53	98
38	17. 731	香附酮. alpha.-cyperone	218	C ₁₅ H ₂₂ O	0. 24	93
39	18. 727	6, 10-二甲基-2-异丙烯基螺[4, 5]-6-癸烯-8-酮 solavetivone	218	C ₁₅ H ₂₂ O	16. 40	99
40	18. 797	(+)-香柏酮 nootkatone	218	C ₁₅ H ₂₂ O	0. 29	97
41	25. 744	二十五烷 pentacosane	352	C ₂₅ H ₅₂	0. 11	92
42	26. 652	十八烷 octadecane	254	C ₁₈ H ₃₈	0. 52	96
43	27. 648	二十烷 eicosane	282	C ₂₀ H ₄₂	1. 75	90
44	28. 926	二十四烷 tetracosane	338	C ₂₄ H ₅₀	2. 09	97
45	30. 680	十八烷 octadecane	254	C ₁₈ H ₃₈	1. 20	95

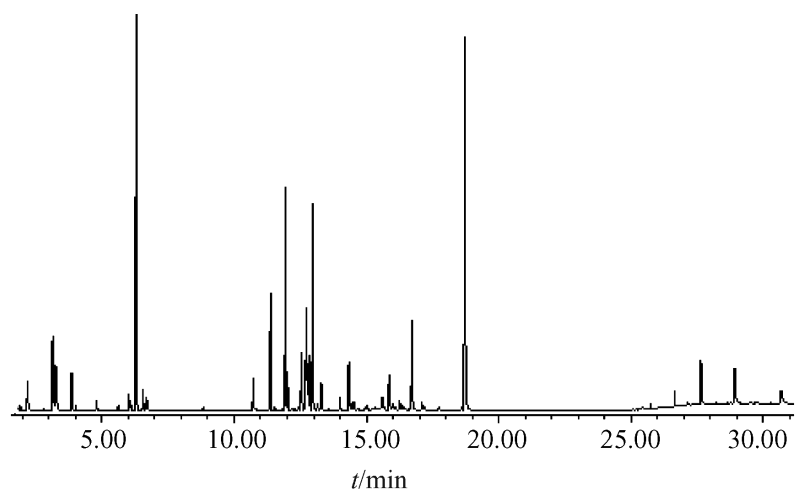


图 1 连钱草挥发油化学成分的总离子流图

2.2 讨论 通过 GC/MS 分析, 连钱草通过水蒸气蒸馏法所得的挥发油共分离得到了 67 个峰, 经过计算机检索和核对质谱库, 共鉴定了其中的 45 个化合物, 通过 HPMSD 化学工作站数据处理系统, 按峰面积归一化法确定了各组分在挥发油中的相对质量分数。

连钱草挥发油中鉴定出 45 个化合物, 其相对质量分数占挥发油总量的 91.34%, 其主要成分为酮类 (相对质量分数 33.66%, 下同)、萜烯类 (33.83%)、醇类 (11.99%)、烷烃类 (5.67%)、萘类

(5.46%) 化合物等。其中相对质量分数较高的组分是 3-己烯-1-醇(1.58%)、1-辛烯-3-醇(2.96%)、月桂烯(2.42%)、香桉烯(1.61%)、松茨酮(15.58%)、石竹烯(4.05%)、-葎草烯(7.51%)、-葎草烯(1.52%)、大根香叶烯 D(2.44%)、[1S-(1, 7, 8a)]-1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 8a-八氢-1, 8a-二甲基-7-(1-甲基乙基)-萘(4.05%)、[1R-(1, 7, 8a)]-1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 8a-八氢-1, 8a-二甲基-7-(1-甲基乙基)-萘(1.41%)、双环大根香叶烯(2.69%)、(+)-喇叭烯(7.63%)、-杜松烯(1.09%)、大根香叶烯 D-4-醇(1.93%)、4-异丙基-1, 6-二甲基-1, 2, 3, 4, 4a, 7, 8, 8a-八氢-1-萘酚(1.00%)、-杜松醇(1.64%)、6, 10-二甲基-2-异丙基螺[4, 5]-6-癸烯-8-酮(16.40%)、二十烷(1.75%)、二十四烷(2.09%)、十八烷(1.72%) 等组分。

连钱草挥发性成分具有多方面的生物活性, 并且是某些中药的主要有效成分。其中, 3-己烯-1-醇是一种具有浓郁清香气的自然香型高级香料^[6]; 1-辛烯-3-醇(蘑菇醇)可作为调味香精、化学合成原料等, 常应用于调配精油、制药等领域^[7]; 月桂烯有祛痰、镇咳作用^[8]; 石竹烯对皮肤炎症及消化系统溃疡有较好的疗效, 还有一定的平喘作用, 是治疗老年慢性支气管炎的有效成分之一^[8]; -葎草烯有平喘、镇咳、祛痰、治疗气管炎的功效^[9]; 杜松烯有祛痰作用^[10]; 大根香叶烯有抑制杆状菌和葡萄状球菌的作用^[11]。连钱草具有利湿通淋、清热解毒、散瘀消肿、抗菌等作用, 所以其挥发性成分应是其药效的来源之一。

本文首次分析研究了连钱草挥发油的化学成

分, 对连钱草的进一步深入研究具有一定的参考价值。其化学成分与药效的关系有待进一步的研究, 以便更好地开发连钱草这一宝贵的植物资源。

[参考文献]

- [1] 中国药典. 一部[S]. 2005: 附录: 57.
- [2] 袁春玲, 郭伟英. 超声循环法提取连钱草总黄酮[J]. 中国中药杂志, 2007, 32(5): 385.
- [3] Zhang Qj, Xs Yang, Hy Zhu, et al. A novel sesquiterpenoid from *Glechoma longituba* [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2006, 17(3): 355.
- [4] 杨念云, 段金廛, 李萍, 等. 连钱草中的黄酮类化学成分[J]. 中国药科大学学报, 2005, 36(3): 210.
- [5] 国家中医药管理局中华本草编委会. 中华本草. 第 19 卷[M]. 上海: 上海科技出版社, 1999: 47.
- [6] 尤田耙, 叶明福. 3-己烯-1-醇及其酯类的合成和香气研究[J]. 中国科学技术大学学报, 1991, 21(3): 7.
- [7] Basf, Use of amphiphilic copolymer containing a fluorinated monmer to impart waterproofness to leather [P]. US, 2001: 6294103.
- [8] 江纪武, 肖庆祥. 植物药有效成分手册[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1986: 258.
- [9] 王昌禄, 高蕾, 刘常金, 等. 不同产地香椿籽风味物质提取及成分分析[J]. 食品与机械, 2007(02): 83.
- [10] 林启寿. 中草药成分化学[M]. 北京: 科学出版社, 1977: 97.
- [11] Nirmal Sa, Mj Chavan, Vd Tambe, et al. Chemical composition and antimicrobial activity of essential oil of *Wedelia trilobata* leaves [J]. *Indian J Nar Prod*, 2005, 21(3): 33.

[责任编辑 顾雪竹]