

狗脊中化学成分及其对 DPPH 清除作用研究

许枬,章琪,曹跃,贾天柱*,钟旭
(辽宁中医药大学,辽宁 大连 116600)

[摘要] 目的:研究狗脊的化学成分,探讨其对二苯代苦味基肼自由基(DPPH)的清除作用。方法:采用硅胶色谱、凝胶色谱、高效液相色谱等技术对狗脊 70% 乙醇提取物进行分离纯化,通过波谱方法鉴定其结构,并对化合物进行清除 DPPH 活性试验。结果:从狗脊 70% 乙醇提取物中分离得到 10 个成分,分别为 1-*O*-咖啡酰- β -*D*-葡萄糖(1),6-*O*-咖啡酰-*D*-葡萄糖(2),3-*O*-咖啡酰-*D*-葡萄糖(3),3-hydroxymethyl-2(5H)-furanone(4), β -miroside(5),cibotiumbaroside A(6),原儿茶酸(7),甘露糖(8),corchoionoside C(9),曲酸(10)。对 DPPH 清除能力试验结果表明,3 个化合物对 DPPH 自由基都有较强的清除能力。结论:化合物 1~5 均为从狗脊中首次分离得到。化合物 1,3,6 均具有较强的抗氧化活性,其中化合物 1 的清除效果与维生素 C(Vit C)相当。

[关键词] 狗脊; 化学成分; 3-*O*-咖啡酰-*D*-葡萄糖; 结构研究

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2012)24-0-05

Chemical Constituents from *Cibotium barometz*
and their Scavenging Activities for DPPH Radical

XU Nan, ZHANG Qi, CAO Yue, JIA Tian-zhu*, ZHONG Xu
(Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, Dalian 116600, China)

[Abstract] **Objective:** Study on the chemical constituents from *Cibotium barometz* and their scavenging activities for 2, 2-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radical. **Method:** The chemical constituent from 70% alcohol extract of *C. barometz* was isolated on chromatograph of silica gel and sephadex LH-20 and HPLC, their structure were elucidated on the basis of spectra data and the compounds were tested for their scavenging activities on DPPH radical. **Result:** Ten compounds were purified and their structure were identified as 1-*O*-caffeyl-*D*-glucopyranose (1), 6-*O*-caffeyl-*D*-glucopyranose (2), 3-*O*-caffeyl-*D*-glucopyranose (3), 3-hydroxymethyl-2(5H)-furanone (4), β -miroside (5), cibotiumbaroside A (6), protocatechuic acid (7), glucose (8), mannose (9), Corchoionoside C (10), kojic acid (11). Three isolated compounds showed strong scavenging activities on DPPH radical. **Conclusion:** Compound 1-5 were isolated for the first time from *C. barometz*. among of them, compound 1, compound 3 and compound 6 showed significant antioxidant activity, and the scavenging activity of compound 1 was similar to that of Vit C.

[Key words] *Cibotium barometz*; chemical constituents; 3-*O*-caffeyl-*D*-glucopyranose; structure elucidation

狗脊具有补肝肾、强筋骨的功效^[1],临床用于治疗老年性腰膝酸软、骨质疏松、关节炎等病^[2]。越来越多的研究显示,狗脊具有明确的抗骨质疏松作用。药效学研究表明,狗脊的 70% 乙醇提取物可以显著抑制卵巢切除骨质疏松症模型大鼠胫骨的骨密度降低,上调脱氧吡啶诺林和碱性磷酸酶水平,抑

[收稿日期] 20120623(004)
[基金项目] 国家自然科学基金项目(30825047)
[第一作者] 许枬,副教授,从事中药有效成分研究,Tel: 0411-87586014, E-mail: xudanbs@163.com
[通讯作者] *贾天柱,教授,从事中药炮制原理研究,Tel: 0411-87586499, E-mail: jiatz@lnutcm.edu.cn

制骨钙的流失^[3]。狗脊炮制品水煎液及其正丁醇提取物也显示出显著的增加骨应力和骨密度等活性^[5-6]。活性追踪显示,狗脊中的酚酸类成分虽然含量较低,总含量约为 0.2%,但具有明确的抗氧化和抗骨质疏松活性,其中 cibotiumnoside B, cibotiglycerol 等成分均对破骨细胞的形成有很好的抑制作用^[4]。文献报道显示,狗脊含有多种化学成分,除大量的糖类成分外^[7],还有酚性成分、脂肪酸、植物甾醇、倍半萜等类成分^[8-15]。狗脊中糖以外的其他类成分含量较低,因此狗脊中已鉴定的成分数目较少^[10](挥发油除外),难以阐明其药效物质基础。为进一步寻找狗脊的活性成分,本研究在前期的研究基础上^[16],对狗脊的 70% 乙醇提取物进行了系统的化学成分分离。本文报道了分离的 10 个成分,其中化合物 **1**~**5** 均为首次从该植物中分离得到。另外,还探讨了 3 个化合物对二苯代苦味基肼自由基 (DPPH) 的清除作用。

1 材料

日本岛津 10A 高效液相色谱仪,Agilent 1100 高效液相色谱-质谱联用色谱仪,1946D 电喷雾四级杆质谱检测器;美国赛默飞公司 T2000-DSQ 气相色谱仪;Bruker AV600 型核磁共振仪 (TMS 为内标),柱色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品,Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品,MCI CH20P 为 Misubishi chemical corporation 产品,所用试剂均为分析纯。狗脊购于湖南怀化,经辽宁中医药大学贾天柱教授鉴定为狗脊 *Cibotium barometz* (L.) J. Sm.。

2 提取与分离

取狗脊饮片 10 kg,粉碎,加 10 倍量体积分数为 70% 的乙醇,回流提取 3 次,每次 1 h,合并提取液,滤过,滤液回收溶剂,得浸膏 615 g。取上述浸膏 600 g,加水溶解,经 MCI CH20P 色谱柱色谱,依次用水,20%,50% 乙醇洗脱,收集 20% 乙醇洗脱液,回收溶剂,得残留物 223 g。取残留物 200 g,经硅胶柱色谱,以氯仿-甲醇(50:1~3:1)梯度洗脱,每 300 mL 收集 1 个流分,回收溶剂,采用薄层色谱分析,合并相同成分的流分,共得到 5 个组分。氯仿-甲醇(50:1)洗脱得组分 Fr1,氯仿-甲醇(20:1)洗脱得组分 Fr2,氯仿-甲醇(10:1)洗脱得组分 Fr3,氯仿-甲醇(5:1)洗脱得组分 Fr4(15 g),氯仿-甲醇(3:1)洗脱得组分 Fr5(2 g)。Fr5 经 MCI CH20P 色谱柱色谱,以 20% 乙醇洗脱,经 TLC 分析,合并相同成分,得 3 个组分 Fr5-1(1.3 g)、Fr5-2(1.3 g)、Fr5-3(1.2 g)。组分 Fr5-1 经 Sephadex LH20 凝胶色谱柱色谱,以甲

醇洗脱,去除杂质后,经 ODS 硅胶柱色谱,再经 HPLC 制备,以 20% 甲醇洗脱,得化合物 **1**(45 mg),**2**(23 mg)。组分 Fr5-2 经 HPLC 制备,以 20% 甲醇洗脱,得化合物 **3**(25 mg),**4**(16 mg)。组分 Fr5-3 经 HPLC 制备,以 20% 甲醇洗脱,得化合物 **5**(15 mg)。Fr4 经 MCI,Sephadex LH20 凝胶、ODS 硅胶柱色谱,再经 HPLC 制备,以 30% 甲醇洗脱,得化合物 **6**(80 mg),**7**(200 mg),**8**(500 mg),**9**(35 mg),**10**(300 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 浅黄色粉末,三氯化铁显蓝色,硫酸-香草醛试液显红色。ESI-MS m/z 341 [M-H]⁻, 323 [M-H-H₂O]⁻, 179 [M-H-162]⁻。¹H-NMR(600 MHz, CD₃OD) δ : 7.65(1H, d, J = 15.8 Hz, H-7), 7.05(1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.96(1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 6.78(1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.30(1H, d, J = 15.8 Hz, H-8), 5.32(1H, t, J = 9.6 Hz, OH), 5.56(1H, d, J = 7.8 Hz, glc H-1)。¹³C-NMR(150 MHz, CD₃OD) δ : 168.8(C-9), 150.9(C-4), 149.4(C-3), 147.9(C-7), 128.7(C-6), 124.3(C-1), 117.6(C-5), 116.4(C-2), 96.9(glc-1), 79.9(glc-3), 79.1(glc-5), 75.1(glc-2), 72.3(glc-4), 63.4(glc-6)。上述数据与文献[17]对照,基本一致,故鉴定该化合物为 1-O-咖啡酰- β -D-葡萄糖。

化合物 **2** 浅黄色粉末,三氯化铁显蓝色。ESI-MS m/z 341 [M-H]⁻, 323 [M-H-H₂O]⁻, 179 [M-H-162]⁻。¹H-NMR(600 MHz, CD₃OD) δ : 7.55(1H, d, J = 15.8 Hz, H-7), 7.04(1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.93(1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 6.78(1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.26(1H, d, J = 15.8 Hz, H-8), 5.12(1H, d, J = 3.5 Hz, α -glucose H-1), 4.52(1H, d, J = 7.8 Hz, β -glucose H-1), 4.49(1H, dd, J = 11.8, 1.8 Hz, β -glucose H-6), 4.44(1H, dd, J = 11.8, 1.8 Hz, β -glucose H-6), 4.32(1H, dd, J = 11.8, 5.5 Hz, α -glucose H-6), 4.29(1H, dd, J = 11.8, 5.5 Hz, α -glucose H-6)。¹³C-NMR(150 MHz, CD₃OD) δ : caffeoyl 169.1(C-9), 169.2(C-9), 149.5(C-3), 147.1(C-4), 147.0(C-4), 146.7(C-7), 127.7(C-6), 123.0(C-1), 116.5(C-5), 115.1(C-5), 114.9(C-2), 114.8(C-2); α -glucose 93.9(C-1), 75.4(C-3), 73.7(C-2), 71.9(C-5), 70.7(C-4), 64.8(C-6); β -glucose 98.2(C-1), 77.9(C-3), 76.2(C-2), 74.7(C-5), 71.7(C-4), 64.9(C-

6)。上述数据与文献[18]对照,基本一致,故该化合物鉴定为 6-*O*-咖啡酰-*D*-葡萄糖。

化合物 3 浅黄色粉末,三氯化铁显蓝色,硫酸-香草醛试液显红色。ESI-MS m/z 341 $[M-H]^-$, 323 $[M-H-H_2O]^-$, 179 $[M-H-162]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.58 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 7.05 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.95 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6), 6.77 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.34 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8), 5.32 (1H, t, $J = 9.6$ Hz, β -glucose H-3), 5.16 (1H, d, $J = 3.8$ Hz, α -glucose H-1), 5.03 (1H, t, $J = 9.6$ Hz, α -glucose H-3), 4.59 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, β -glucose H-1)。 ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : caffeoyl 169.4 (-COOH), 169.1 (-COOH), 149.5 (C-7), 146.9 (C-3), 146.8 (C-3), 146.7 (C-4), 127.9 (C-1), 122.8 (C-6), 116.5 (C-8), 115.7 (C-8), 115.5 (C-2), 115.1 (C-5); α -glucose 94.0 (C-1), 77.0 (C-3), 72.9 (C-2), 72.3 (C-5), 69.9 (C-4), 62.4 (C-6); β -glucose 98.1 (C-1), 79.1 (C-3), 77.9 (C-5), 74.7 (C-2), 70.0 (C-4), 62.6 (C-6)。上述数据与文献[19]对照,基本一致,故鉴定该化合物为 3-*O*-咖啡酰-*D*-葡萄糖。

化合物 4 无色粉末。ESI-MS m/z 309 $[M + Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.72 (1H, t, $J = 1.4$ Hz, H-4), 4.90 (2H, t, $J = 1.4$ Hz, H-5), 4.59 (1H, dq, $J = 14.4, 1.4$ Hz, H-1), 4.40 (1H, dq, $J = 14.4, 1.4$ Hz, H-1), 4.37 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1), 3.88 (1H, dd, $J = 12.5, 2.0$ Hz, H-6), 3.67 (1H, dd, $J = 5.5, 12.5$ Hz, H-6), 3.373.28 (2H, m, H-4 and H-5), 3.22 (1H, dd, $J = 8.0, 9.0$ Hz, H-2)。 ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 175.3 (C-2), 131.5 (C-3), 150.7 (C-4), 72.7 (C-5), 63.7 (C-1), 104.0 (C-1), 75.0 (C-2), 78.0 (C-3), 71.5 (C-4), 78.0 (C-5), 62.7 (C-6)。上述数据与文献对照^[20],基本一致,故鉴定该化合物为 β -Miroside。

化合物 5 无色粉末。ESI-MS m/z 137 $[M + Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.53 (1H, t, $J = 1.4$ Hz, H-4), 4.90 (2H, t, $J = 1.4$ Hz, H-5), 4.29 (2H, m, H-1)。 ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 173.6 (C-2), 133.7 (C-3), 146.2 (C-4), 70.9 (C-5), 56.0 (C-1)。上述数据与文献对照^[21],基本一致,故鉴定该化合物为 3-(hydroxymethyl)-2(5H)-furanone。

化合物 6 无色油状物。ESI-MS m/z 435

$[M + Na]^+$, 411 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.64 (1H, q, $J = 1.8, 1.8, 1.8$ Hz, H-4), 4.83 (2H, q, $J = 1.5, 1.5, 1.5$ Hz, H-5), 4.50 (1H, dq, $J = 13.5, 1.8, 1.8$ Hz, H-1), 4.40 (1H, m, H-1), 4.42 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1), 3.28 (1H, dd, $J = 8.0, 9.0$ Hz, H-2), 3.47 (1H, m, H-3), 3.43 (1H, m, H-4), 3.58 (1H, m, H-5), 4.58 (1H, dd, $J = 12.0, 2.0$ Hz, H-6), 4.38 (1H, m, H-6), 7.45 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.80 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 7.43 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6)。 ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 175.3 (C-2), 131.5 (C-2), 150.7 (C-3), 72.6 (C-5), 64.0 (C-1), 104.4 (C-1), 75.0 (C-2), 77.8 (C-3), 71.6 (C-4), 75.6 (C-5), 64.6 (C-6), 122.5 (C-1), 117.5 (C-2), 146.3 (C-3), 151.8 (C-4), 115.9 (C-5), 123.7 (C-6), 168.1 (C-7)。以上数据与文献[4]对照,基本一致,故鉴定该化合物为 cibotiumbaroside A。

化合物 7 浅黄色粉末,三氯化铁显蓝色。ESI-MS m/z 153 $[M-1]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, pyridine- d_5) δ : 8.37 (1H, d, $J = 2.0$ Hz), 8.08 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz), 8.33 (1H, d, $J = 8.4$ Hz)。 ^{13}C -NMR (150 MHz, pyridine- d_5) δ : 169.8 (C-7), 152.0 (C-3), 146.9 (C-4), 123.3 (C-6), 122.7 (C-1), 118.2 (C-2), 116.1 (C-5)。以上数据与文献[22]对照,基本一致,故鉴定该化合物为原儿茶酸。

化合物 8 无色粉末, Molishi 反应阳性。醋酐乙酰化后,乙酰化物经气相分析,与甘露糖乙酰化物对照品保留时间一致,故鉴定该化合物为甘露糖。

化合物 9 无色粉末。ESI-MS m/z 409 $[M + Na]^+$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 1.01 (3H, s, H-13), 1.04 (3H, s, H-12), 1.29 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-10), 1.94 (3H, d, $J = 1.3$ Hz, H-11), 2.16 (1H, br d, $J = 16.8$ Hz, H-2 α), 2.61 (1H, br d, $J = 16.8$ Hz, H-2 β), 3.63 (1H, dd, $J = 6.1, 11.9$ Hz, H-6), 3.85 (1H, dd, $J = 2.3, 11.9$ Hz, H-6), 4.27 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1), 4.53 (1H, dq, $J = 6.3, 7.3$ Hz, H-9), 5.73 (1H, dd, $J = 7.3, 15.5$ Hz, H-8), 5.86 (1H, br s, H-4), 5.96 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-7)。 ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 42.4 (C-1), 50.8 (C-2), 201.2 (C-3), 127.2 (C-4), 167.2 (C-5), 79.9 (C-6), 133.8 (C-7), 74.6 (C-8), 22.3 (C-9), 19.5 (C-10), 23.4 (C-10), 24.7 (C-11), 101.3 (C-1), 75.1 (C-2), 78.2 (C-3), 71.7 (C-4), 78.4 (C-5), 62.4 (C-6)。以上数据与文献[23]对

照,基本一致,故鉴定该化合物为 corchoionoside C。

化合物 **10** 物色粉末,mp 154 ~ 155 ℃。FeCl₃ 显色为铁锈红色。ESI-MS m/z 143 [M + 1]⁺。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 9.53 (1H, s, OH), 8.02 (1H, s, H-2), 6.32 (1H, s, H-5), 4.27 (1H, s)。¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 139.4 (C-3), 145.8 (C-2), 174.0 (C-4), 109.9 (C-5), 168.2 (C-6), 59.5 (CH₂OH)。以上数据与文献[24]中的曲酸基本一致,故鉴定为曲酸。

4 化合物清除 DPPH 自由基的作用

采用 DPPH 法^[25]对首次从我国产金毛狗脊中分离得到化合物 **1,3,6** 的体外抗氧化活性进行评价。取 3 个化合物各 2.0 mg,分别用无水乙醇溶解并定容至 20 mL,配制质量浓度为 1.0 g·L⁻¹的各样品,再以该质量浓度配制所需浓度。以无水乙醇配制 0.18 mmol·L⁻¹ DPPH 溶液,置于棕色量瓶中。取 3 mL 样品溶液加入 3 mL DPPH 溶液于 25 ℃水浴中加热 30 min 后,在 517 nm 测得试样吸收度 (*A*₁),取 3 mL 无水乙醇测得空白吸收 (*A*₀),以 3 mL 样品加入 3 mL 无水乙醇测得样品本底吸收 (*A*₂)。其中 *A*₁ 为每个样品质量浓度平行实验 3 次测得吸收度的平均值。以 VitC 做阳性对照,计算清除率 $K = [A_0 \text{ 在 } -(A_1 - A_2)] / A_0 \times 100\%$ 。结果见图 1。

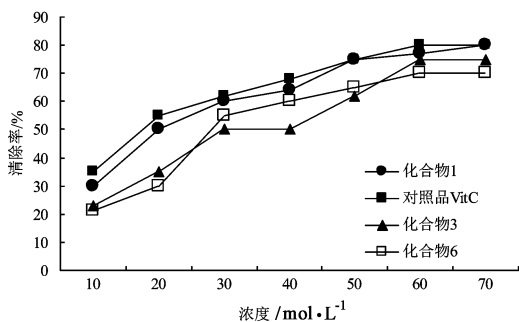


图 1 化合物 **1~3** 对 DPPH 自由基的清除率

从图 1 可见,受试的 3 个化合物对 DPPH 均有较强的清除能力,并在试验浓度范围内呈现量效关系。其中化合物 **1** 对 DPPH 自由基的清除能力与 VitC 相近。3 个化合物的半清除率 IC₅₀ (μmol·L⁻¹) 大小依次为化合物 **1** (18.2) < 化合物 **3** (42.5) < 化合物 **6** (30.5)。

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010.

[2] Wu Q, Yang X W. The constituents of *Cibotium barometz* and their permeability in the human Caco-2 monolayer cell model [J]. J Ethnopharmacol, 2009, 125: 417.

[3] Zhao Xiong, Wu Zi-Xiang, Zhang Yang, et al. Anti-osteoporosis activity of *Cibotium barometz* extract on ovariectomy-induced bone loss in rat [J]. J Ethnopharmacol, 2011, 137: 1083.

[4] Nguyen Xuan Cuong, Chau Van Minh, Phan Van Kiem, et al. Inhibitors of osteoclast formation from Rhizomes of *Cibotium barometz* [J]. J Nat Prod, 2009, 72: 1673.

[5] 步显坤. 烫狗脊的炮制机理研究[D]. 沈阳: 辽宁中医药大学, 2010: 5.

[6] 于海涛, 鞠成国, 章琪, 等. 狗脊生品和制品不同提取部位对成骨细胞的影响[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(24): 36.

[7] 贾天柱, 周鹤, 解世全, 等. 中药狗脊及其炮制品中氨基酸和总糖的比较分析[J]. 中成药, 2000, 22(10): 700.

[8] 原忠, 苏世文, 江泽荣. 中药狗脊化学成分的研究[J]. 中草药, 1996, 27(2): 76.

[9] Wu Qi, Yang Xiu-Wei. The constituents of *Cibotium barometz* and their permeability in the human Caco-2 monolayer cell model [J]. J Ethnopharmacol, 2009, 125: 417.

[10] 栾欣, 王皓. 狗脊化学成分研究[J]. 热带亚热带植物学报, 2002, 10(4): 361.

[11] 颜利, 赵吉寿. 云南临沧金毛狗脊的生药及理化性质研究[J]. 云南中医中药杂志, 2000, 21(6): 31.

[12] 许重远, 陈志良, 张琨, 等. 金毛狗脊氨基酸及无机元素含量测定[J]. 时珍国医国药, 2001, 12(1): 23.

[13] 许重远, 晏媛, 陈振德, 等. 金毛狗脊的化学成分研究(III) [J]. 解放军药学报, 2004, 20(5): 337.

[14] 贾天柱, 张骥鹏. 狗脊及其炮制品挥发油成分的比较研究[J]. 中国中药杂志, 1996, 21(4): 216.

[15] 胡彦武, 于俊林. 中药狗脊的化学成分及药理作用研究进展[J]. 时珍国医国药, 2006, 17(2): 275.

[16] 许枬, 贾天柱. 烫狗脊炮制过程中的化学反应及产物研究[J]. 中国中药杂志, 2011, 15(8): 2066.

[17] 滕荣伟, 王祖德, 杨崇仁. 蛇菰的化学成分[J]. 云南植物研究, 2000, 22(2): 225.

[18] Hiroko Shimomura, Yutaka Sashida, Tokuo Adachi. Phenylpropanoid glucose esters from *Prunus buergeriana* [J]. Phytochemistry, 1988, 27(2): 641.

[19] Zhi-Hong JIANG, Yoko HIROSE, Hiromi IWATA, et al. Caffeoyl, coumaroyl, galloyl, and hexahydroxydiphenoyl glucoses from *Balanophora japonica* [J]. Chem Pharm Bull, 2001, 49(7): 887.

不同基源郁金挥发油 GC 指纹图谱的比较

刘玉红,刘倩伶,黄志芳,刘云华,易进海*
(四川省中医药科学院,成都 610041)

[摘要] 目的:通过建立 4 种基源郁金挥发油的指纹图谱,对其指纹图谱进行比较研究,为制定郁金药材合理的质量控制标准提供参考。方法:采用气相色谱法,HP-5(0.32 μm×0.32 mm×30 m)柱;氢火焰离子化检测器(FID);进样口温度 280℃,检测器温度 300℃;程序升温初温 125℃,保持 5 min;速率 3℃·min⁻¹,升至 170℃,保持 5 min;速率 9℃·min⁻¹,升至 260℃,保持 0 min。结果:对 4 种基源 20 批郁金挥发油进行分析,分别建立了 4 种郁金挥发油的指纹图谱。黄丝郁金和温郁金样品的相似度均在 0.95 以上;绿丝郁金样品相似度均在 0.99 以上;桂郁金相似度在 0.9 左右。结论:不同基源郁金挥发油的化学组成差异较大,各自对照图谱能反映其特征,为科学制定郁金药材的质量标准提供了参考。

[关键词] 郁金;挥发油;牻牛儿酮;气相色谱法;指纹图谱

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2012)24-0166-05

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20121012.0910.009.html>

[网络出版时间] 2012-10-12 9:10

Comparison Study on GC Fingerprints of Curcumae Radix Volatile Oil

LIU Yu-hong, LIU Qian-ling, HUANG Zhi-fang, LIU Yun-hua, YI Jin-hai*
(Sichuan Academy of Chinese Medicine Sciences, Chengdu 610041, China)

[Abstract] **Objective:** To provide a reference of reasonable quality control standards through a comparative study of the four fingerprints of four origin plants of Curcumae Radix. **Method:** The separation was performed on HP-5 0.32 μm×0.32 mm×30 m column, hydrogen flame ionization detector (FID); injector temperature was 280℃, detector temperature was 300℃; the column oven was begun at 125℃, then programmed from 125℃ to 170℃ at 3℃·min⁻¹, then programmed from 170℃ to 260℃ at 9℃·min⁻¹ and final, held 0 min. **Result:** To analyse 20 batches of volatile oil, the fingerprints of four origin plants of Curcumae

[收稿日期] 20120709(018)
[基金项目] 国家中医药行业专项中药类项目(200807020)
[第一作者] 刘玉红,副研究员,从事中药新药研发,Tel:028-85210843,E-mail:yuhongliu74@163.com
[通讯作者] *易进海,研究员,从事中药化学与质量,Tel:028-85210843,E-mail:yijinhai@yahoo.com.cn

[20] Lorimer S D, Perry N B, Weavers R T, et al. Isolation and synthesis of beta-miroside an antifungal furanone glucoside from prumnopitys ferruginea [J]. Tetrahedron, 1995, 51(26):7287.

[21] Lorimer S D, Perry N B, Weavers R T, et al. Isolation and synthesis of beta-miroside an antifungal furanone glucoside from prumnopitys ferruginea [J]. Tetrahedron, 1995, 51(26):7287.

[22] 许枬,步显坤,贾天柱. 烫狗脊中的酚性化合物研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(8):71.

[23] Masayuki, Yoshikawa, Hiromi Shimada, et al. Medicinal foodstuffs. V. moroheiya (1): absolute

sterostructures of corchoionoside A,B and C, histamine release inhibitor from the leave of *Corchorus olitorius* L. [J]. Chem Pharm Bull, 1997, 45(3): 464.

[24] Nobutoshi Tanaka, Hidio Sakai, Takao Murkami. chemisch and chemotaxonomisch untersuchungen derpterophyten. LXII. Chemisch und untersuchungen der inhaltsstoffe von Arachinodes maximoviczii OHWI [J]. Chem Pharm Bull, 1986, 34(3):1015.

[25] 刘平怀,汪春牛,陈德力,等. DPPH 法测定青皮加速溶剂萃取提取物的抗氧化活性[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(21):69.

[责任编辑 邹晓翠]