

鱼腥草挥发油的化学成分

曾虹燕¹, 蒋丽娟², 张英超¹

(1. 湘潭大学生物技术研究所, 湖南湘潭 411105; 2. 湖南林业科学院, 湖南长沙 410004)

Chemical constituents of volatile oil from *Houttuynia cordata* Thunb. ZENG Hong-yan¹, JIANG Li-juan², ZHANG Ying-chao¹ (1. The Biotechnology Research Institute, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China; 2. Hunan Academy of Forestry, Changsha 410004, China), *J. Plant Resour. & Environ.* 2003, 12(3): 50-52

Abstract: The volatile oils from *Houttuynia cordata* Thunb. were obtained with supercritical CO₂, steam distillation and petroleum ether extraction and analyzed qualitatively and quantitatively by GC-MS. The results showed that the chemical constituents of the volatile oils by three different methods are very different. The extraction rates of volatile oil by above-mentioned three extraction methods are 1.764%, 0.040% and 0.082%, respectively. The volatile oil extracted by supercritical CO₂ extraction, which the content of houttuyninum reached 14.393%, is better than those with traditional methods.

关键词: 鱼腥草; 挥发油; 超临界 CO₂ 萃取; GC-MS

Key words: *Houttuynia cordata* Thunb.; volatile oil; supercritical CO₂ extraction; GC-MS

中图分类号: Q946.85 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0978(2003)03-0050-03

鱼腥草 (*Houttuynia cordata* Thunb.) 为多年生草本植物, 可药膳两用, 有效成分主要为挥发油中的鱼腥草素 (houttuyninum), 具清热解暑, 利尿通淋, 止血镇痛, 止咳之功效, 有很强的抗菌及抗病毒作用。对鱼腥草化学成分已有很多研究, 但对其超临界 CO₂ 萃取的鱼腥草挥发油成分的研究尚未见报道^[1-4]。为此, 本文对超临界 CO₂ 萃取的鱼腥草挥发油成分进行了 GC-MS 分析, 并与水蒸气蒸馏和有机溶剂萃取提取所得的鱼腥草挥发油成分进行了对比研究。

1 材料与方 法

1.1 材 料

鱼腥草干品购自湖南邵东廉桥。用刀切成段后, 再用小型粉碎机粉碎成粉末状 (50 目) 样品。CO₂ 为食品级。

1.2 仪 器 与 试 剂

江苏南通华安超临界萃取有限公司 HA221-50-06 超临界萃取装置; 美国 Hewlett-Packard 公司 HP6890/5973 型气-质计算机联用机; 瑞士 BUCH 公司 HD-205 型旋转薄膜蒸发器; 所用试剂均为分析纯。

1.3 气 相 色 谱 条 件

石英毛细管柱 HP-5MS, 50m × 0.25mm × 0.25μm。升温程序: 80℃ 保持 3 min; 以 20℃/min 速度升至 260℃, 保持 10 min。载气为氦气; 柱流量 60 mL/min; 进样量 1 μL; 进样口温度 280℃; 分流比 50:1。

1.4 质 谱 条 件

离子源为 EI; 电离电压: 70 eV; 离子源温度 230℃; 质谱范围 50 ~ 500 amu; 质量范围 50 ~ 500 amu; 扫描周期 1 s。

1.5 实 验 方 法^[5]

1.5.1 水蒸气蒸馏法 将鱼腥草 1.0 kg 装入挥发油提取器

中, 加水蒸馏 6 h, 得深黄色挥发油约 0.40 g, 收率 0.040%。

1.5.2 有机溶剂提取法 鱼腥草 1 091.8 g 在索氏提取器 (90℃) 中循环回流提取, 12 h 后减压蒸馏得精油 0.90 g, 收率 0.082%。

1.5.3 超临界 CO₂ 萃取 称取鱼腥草样品 1 000 g, 装入 5 L 萃取罐内, 按下列条件萃取: 萃取时间 80 min, 压力 20 mPa, 温度 35℃, CO₂ 流量 40 kg/h。其中分离釜 I 的压力 8 mPa, 温度 60℃; 分离釜 II 的压力 5 mPa, 温度 35℃。萃取率 1.764%。

1.5.4 鱼腥草挥发油成分的测定 将 3 种方法提取的鱼腥草挥发油分别经 GC-MS 分析鉴定。

2 结 果 与 讨 论

3 种方法提取的鱼腥草挥发油, 经 GC-MS 分析后, 确定了其中 87 种化学成分 (见表 1)。水蒸气蒸馏的共鉴定出 48 个组分, 占其出峰成分总相对含量的 79.879%; 石油醚提取的共鉴定出 30 个组分, 占其出峰成分总相对含量的 30.109%; 超临界萃取提取的共鉴定出 24 个组分, 占其出峰成分总相对含量的 76.602%。

超临界 CO₂ 萃取法的提取率为 1.764%, 水蒸气蒸馏的提取率为 0.040%, 石油醚提取的提取率为 0.082%, 表明超临界 CO₂ 萃取法为提取鱼腥草挥发油的理想方法。

按相对含量计, 超临界 CO₂ 萃取法所获得的挥发油主要成分为鱼腥草素 (14.393%), 环六烷-2-烯-1-醇 (12.985%), 十

收稿日期: 2003-01-20

基金项目: 湖南省科学技术厅重点项目 (02SSY1001-11)

作者简介: 曾虹燕 (1963-), 女, 河南洛阳人, 博士, 副教授, 长期从事植物资源和植物有效成分的分离提取工作。

表1 3种提取方法所得的鱼腥草挥发油化学成分的比较

Table 1 Comparison of chemical components of the volatile oils from *Houttuynia cordata* Thunb. with three extraction methods

No.	化合物 Compounds	分子式 Formulas	分子 质量 MW	相对含量(%) The relative content			No.	化合物 Compounds	分子式 Formulas	分子 质量 MW	相对含量(%) The relative content		
				SFE ¹⁾	SD ¹⁾	PE ¹⁾					SFE ¹⁾	SD ¹⁾	PE ¹⁾
1	1-Borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.796	0.557	-	44	Delta, -4-Carene	C ₁₀ H ₁₆	136	-	0.278	-
2	α -Fenchyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	1.055	3.917	-	45	Trans-nonene-3	C ₉ H ₁₈	126	-	2.006	-
3	2-Undecanone	C ₁₁ H ₂₂ O	170	6.555	23.387	-	46	Geranyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	-	1.114	-
4	Houttuyninum	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	198	14.393	-	-	47	2-Dodecanone	C ₁₂ H ₂₄ O	184	-	1.005	-
5	Trans-Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	1.590	2.060	-	48	Dodecanal	C ₁₂ H ₂₄ O	184	-	1.748	1.338
6	E-Farnesene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.433	0.551	-	49	Zingiberene	C ₁₅ H ₂₄	204	-	0.246	0.815
7	Cyclohexa-2-en-1-ol	C ₆ H ₁₀ O	98	12.985	-	-	50	β -Selinene	C ₁₅ H ₂₄	204	-	2.239	-
8	1,5-Heptadiene, 2,5-dimethyl-3-methylene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.474	-	-	51	Lepidozene	C ₁₅ H ₂₄	204	-	0.684	-
9	(+)-Trans-iso-limonene	C ₁₀ H ₁₆	136	2.161	0.672	-	52	Phenol, 2,6-bis-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl	C ₁₅ H ₂₄ O	220	-	1.078	0.460
10	1,3-Cyclooctadiene	C ₈ H ₁₂	108	0.757	-	-	53	Nerolidol isomer	C ₁₅ H ₂₆ O	222	-	0.786	1.242
11	3-Octyne	C ₈ H ₁₄	110	0.461	-	-	54	Cyclohexene, 5-methyl-3-(1-methylethenyl)	C ₁₀ H ₁₆	136	-	1.684	-
12	2-Heptanone, 6-methyl	C ₈ H ₁₆ O	128	1.075	-	-	55	Methyl, 4-hydroxymethylbenzoate	C ₉ H ₁₀ O ₃	166	-	0.346	-
13	Tetradecanoic acid	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	3.004	-	-	56	Naphthalene, decahydro	C ₁₀ H ₁₈	138	-	0.552	-
14	Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	8.783	-	3.183	57	Globulol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	-	0.298	-
15	Tris-(Methylcyclopropyl)- methanol	C ₁₃ H ₁₆ O	188	1.242	-	-	58	Caryophyllenol	C ₁₅ H ₂₄ O	220	-	0.438	-
16	5-Eicosene, E-	C ₂₀ H ₄₀	280	0.981	-	-	59	Neophytadiene	C ₂₀ H ₃₈	278	-	0.960	-
17	Cyclohexanol, 3-methyl	C ₇ H ₁₄ O	114	6.037	-	-	60	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl	C ₁₈ H ₃₆ O	268	-	1.369	-
18	9,12-Octadecadienoic acid	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	8.086	-	-	61	Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	268	-	0.133	-
19	Cyclooctene, 3-ethenyl	C ₁₀ H ₁₆	136	2.032	-	-	62	1-Octadecene	C ₁₈ H ₃₆	252	-	0.545	-
20	3-Pentanone, 2-methyl	C ₆ H ₁₂ O	100	0.477	-	-	63	2-Hexadecene, 3,7,11,15-tetramethyl	C ₂₀ H ₄₀ O	296	-	3.453	-
21	Hexatriacontane	C ₃₆ H ₇₄	504	0.420	-	-	64	9-Octadecenoic acid	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	-	0.583	-
22	Pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	352	0.427	-	-	65	Trans-2-tridecenal	C ₁₃ H ₂₄ O	196	-	1.144	-
23	Neobietate, methyl	C ₂₁ H ₃₂ O ₂	316	1.641	-	-	66	Decane, 2,2,8-trimethyl-	C ₁₃ H ₂₈	184	-	0.462	-
24	Octacosane	C ₂₈ H ₅₈	394	0.737	-	-	67	Decane, 2,2,5-trimethyl-	C ₁₃ H ₂₈	184	-	-	0.278
25	α -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	-	0.190	-	68	Octane, 2,2,6-trimethyl-	C ₁₁ H ₂₄	156	-	-	0.195
26	Camphene	C ₁₀ H ₁₆	136	-	0.089	-	69	Heptane, 4-ethyl- 2,2,6,6-tetramethyl-	C ₁₃ H ₂₈	184	-	-	0.567
27	Sabinene	C ₁₀ H ₁₆	136	-	0.523	-	70	Hexane, 2,2,4-trimethyl	C ₉ H ₂₀	128	-	-	0.238
28	β -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	-	0.724	-	71	Heptane, 3,3,5-trimethyl	C ₁₀ H ₂₂	142	-	-	0.756
29	β -Myrcene	C ₁₀ H ₁₆	136	-	2.788	0.230	72	Decane, 3,3,5-trimethyl	C ₁₃ H ₂₈	184	-	-	0.535
30	1-Phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	136	-	0.222	-	73	α -Thujone	C ₁₀ H ₁₆ O	152	-	-	1.328
31	α -Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	136	-	0.835	-	74	Heptane, 2,2-dimethyl	C ₉ H ₂₀	128	-	-	1.343
32	Benzene, 1-methyl-4- (1-methylethyl)	C ₁₀ H ₁₆	136	-	0.551	1.107	75	Undecane, 6,6-dimethyl	C ₁₃ H ₂₈	184	-	-	1.269
33	1,3,6-Octatriene, 3,7-dimethyl-(Z)-	C ₁₀ H ₁₆	136	-	0.338	-	76	Decane, 2,2,4-trimethyl	C ₁₃ H ₂₈	184	-	-	1.296
34	γ -Terpiene	C ₁₀ H ₁₆	136	-	2.011	0.611	77	3-Cyclohexen-1-ol, 4- methyl-1-(1-methylethenyl)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	-	-	1.735
35	α -Terpinolene	C ₁₀ H ₁₆	136	-	0.591	-	78	M-Tolyl- Dimethylacetaldehyde	C ₁₁ H ₁₄ O	162	-	-	1.042
36	Furan, 3-(4-methyl-3- pentenyl)-	C ₁₀ H ₁₄ O	150	-	0.534	-	79	Cyclopropane, 1-hexyl- 2-propyl-cis-	C ₁₂ H ₂₄	180	-	-	1.214
37	Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	142	-	0.848	-	80	Decane, 2,2,6-trimethyl-	C ₁₃ H ₂₈	184	-	-	0.159
38	1,3-Cyclohexadiene, 1,5,5,6-tetramethyl-	C ₁₀ H ₁₆	136	-	0.364	-	81	1,2-Epoxy-1- Vinylcyclohexene	C ₁₄ H ₂₄ O	208	-	-	0.672
39	1-Nonanol	C ₉ H ₂₀ O	144	-	5.524	-	82	Cyclohexane, 1,1,4,4-tetramethyl	C ₁₀ H ₂₀	140	-	-	0.567
40	α -Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	-	0.502	-							
41	Decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	156	-	4.385	2.549							
42	Phenol, 2-methyl-5- (1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₄ O	150	-	4.186	-							
43	Decanoic acid, methyl ester	C ₁₁ H ₂₂ O	186	-	0.379	-							

续表1 Table 1 (Continued)

No.	化合物 Compounds	分子式 Formulas	分子 质量 MW	相对含量(%) The relative content			No.	化合物 Compounds	分子式 Formulas	分子 质量 MW	相对含量(%) The relative content		
				SFE ¹⁾	SD ¹⁾	PE ¹⁾					SFE ¹⁾	SD ¹⁾	PE ¹⁾
83	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl	C ₂₀ H ₄₂	282	-	-	0.523	85	Thymylacetate	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	192	-	-	1.170
84	Benaene, (1,1- dimethylethyl) methyl-	C ₁₁ H ₁₆	148	-	-	0.609	86	α -Humulene	C ₁₅ H ₂₄	204	-	-	2.447
							87	β -Sesquiphellandrene	C ₁₅ H ₂₄	204	-	-	0.631
								合计 Total			76.602	79.879	30.109

¹⁾SFE:超临界 CO₂萃取法 Supercritical CO₂ extraction; SD:水蒸气蒸馏法 Steam distillation; PE:石油醚萃取法 Petroleum ether extraction.

六酸(8.783%),甲基正壬酮(6.555%),3-甲基环己醇(6.037%)和9,12-十八烷二烯酸(8.086%),它们共占相对含量的56.839%,其中鱼腥草素的含量最高。水蒸气蒸馏所得的挥发油化学成分种类最多,其主要成分为甲基正壬酮(23.387%),1-壬醇(5.524%),癸醛(4.385%)和2-甲基-5-异丙基酚(4.186%),其中甲基正壬酮含量占了近1/4,其他成分的相对含量较少;石油醚提取的挥发油,主要成分为十六酸(3.183%),其他各种成分的相对含量均较少。从已鉴定的成分来看,三者之间几无相同成分。

超临界 CO₂萃取的鱼腥草挥发油具腥味,其鱼腥草素相对含量高达14.393%;而水蒸气蒸馏的鱼腥草挥发油不具腥味,不含鱼腥草素,可能在加热条件下,鱼腥草素被氧化为癸酰乙酸,后者极易降解为甲基正壬酮。从表1可知,水蒸气蒸馏的挥发油含甲基正壬酮23.387%,相对含量较高,可能包含了降解产物。石油醚提取的鱼腥草挥发油不含这2种成分,可能与其溶剂种类、操作步骤和提取方法有关。

据报道^[6]鱼腥草挥发油的成分为:鱼腥草素、甲基正壬酮、月桂烯、月桂醛、癸醛和癸酸,而本实验所提取的鱼腥草挥发油未见月桂醛和癸酸成分,可能与产地及采收季节和储存时间有关。

植物挥发油有效成分一般为含氧化合物,从表1可知,超临界 CO₂萃取的鱼腥草挥发油,小分子量成分相对较少,且成分相对较为集中,故采用超临界 CO₂萃取法具有较高的选择性,其含氧化合物占66.102%;水蒸气蒸馏的挥发油,小分子量成分相对较多,可能与加热过程中分子降解有关,所得含氧化合物占57.714%;石油醚提取的挥发油大部分为烃类,可能与有机溶剂的残留有关,所得含氧化物占14.719%。

参考文献:

- [1] 李爽,于庆海,金佩珂.鱼腥草的有效成分、药理作用及临床应用的研究进展[J].沈阳药科大学学报,1997,14(2):144-147.
- [2] 吴卫.鱼腥草的研究进展[J].中草药,2001,32(4):367-368.
- [3] 赵彩云.中药鱼腥草的研究概况[J].基层中药杂志,1995,9(4):3-4.
- [4] 郝小燕,李零,丁智慧,等.黔产野生鱼腥草挥发油成分的研究[J].云南植物研究,1995,17(3):350-352.
- [5] 曾虹燕,蒋丽娟,施凤姿.超临界 CO₂萃取鱼腥草的挥发油成分[J].植物资源与环境学报,2003,12(2):10-13.
- [6] 江苏新医学院.中药大词典(上册)[M].上海:上海科学技术出版社,1986.

欢迎订阅 2004 年《云南农业科技》

云南拥有从北热带到寒温带的7种气候类型,能种植各种气候条件下生长的各类作物,因而享有“植物王国”和“动物王国”的美称。《云南农业科技》充分反映了云南丰富的自然资源和农业科研、生产水平,是全国各地农业科技人员、农村干部及广大农民朋友的良师益友。

《云南农业科技》为双月刊,16开本52页,每期约10万字。每期定价为2.5元,全年15.00元。国内外公开发行,国内刊号:CN53-1042/S,邮发代号:64-4;国际标准刊号:

ISSN 1000-0488.

订阅办法:凡需订阅的单位和个人,可到当地邮局订阅,也可通过邮局汇款至编辑部订阅,可订全年,也可破订或零星购买。

地址:昆明市江岸小区《云南农业科技》编辑部

邮编:650231

电话:0871-5190823

E-mail: ynykj@mail.cn-yaas.net

anemonoides (Willd.) Engl. ex Ulbr.], 紫蕊白头翁 [*Pulsatilla kostyeczewii* (Korsh.) Juz.], 准噶尔金莲花; 景天科(7种)有高山红景天(*Rhodiola coccinea*)、柱花红景天[*R. semenovii* (Regel et Herd.) A. Bor.], 喀什红景天(*R. kaschgarica* A. Bor.)、帕米尔红景天、黄萼红景天(*R. litwinowii* A. Bor.)、异齿红景天[*R. heterodonta* (Hook. f. et Thoms.) A. Bor.], 狭叶红景天[*R. kirilowii* (Regel) Maxim.]; 蔷薇科(6种)有帕米尔金老梅(*Pentaphylloides dryadanthoides*)、单叶蔷薇(*Hulthemia berberifolia*)、疏花蔷薇(*Rosa laxa* Retz. var. *kaschgartica*)、大果蔷薇(*R. webbiana* Wall. ex Royle)、腺毛蔷薇(*R. fedtschenkoana* Regel)、矮蔷薇(*R. nanothamnus*); 报春花科(Primulaceae, 4种)有昆仑点地梅(*Androsace tapete* Maxim.)、帕米尔点地梅(*A. pamirica*)、粗糙点地梅(*A. squarrosula* Maxim.)、雪地报春花(*Primula nivalis* Pall.); 蓝雪科(Plumbaginaceae, 1种)有喀什补血草(*Limonium kaschgaricum*); 龙胆科(Gentianaceae, 1种)有帕米尔龙胆(*Gentiana pamirica*); 唇形科(Labiatae, 1种)有帕米尔新塔花(*Ziziphora pamiroalaica* Juz. ex Nevski); 玄参科(3种)有碎果蕨叶马先蒿(*Pedicularis cheikanthifolia* Schrenk)、西藏马先蒿(*P. tibetica* Franch.)、帕米尔柳穿鱼(*Linaria kulabensis* B. Fedtsch.); 菊科(12种)有羊眼花(*Inula rhizocephala* Schrenk)、帕米尔橐吾(*Ligularis alpigena* Pojark.)、西域橐吾[*L. thomsonii* (Clarke) Pojark.]、雅致风毛菊(*Saussurea elegans* Ledeb.)、雪生风毛菊(*S. glacialis* Herd.)、克托风毛菊(*S. kuschakewiczii*)、垫状风毛菊(*S. pulviniformis*)、喀什风毛菊(*S. kaschgarica* Rupr.)、高山紫菀、单头亚菊[*Ajania scharnhorstii* (Rgl. et Schmalh.) Tzvel.]、矮亚菊(*A. trilobata* Pojark.)、灌木亚菊; 百合科(Liliaceae, 4种)有高山顶冰花(*Gagea jaeschkei* Pasch.)、多球顶冰花(*G. ove* Stapf)、毛蕊郁金香、洼瓣花[*Lloydia serotina* (L.) Reichb.]; 鸢尾科(2种)有天山鸢尾(*Iris loczyi* Kanitz.)、马蔺(*I. lactea* Pall.)^[4]。

2.4 药用植物资源

帕米尔高原的药用植物资源, 约13种, 隶属于11科13属, 占中国帕米尔高原种子植物总种数的2.45%。如刺柏(*Sabina centrasiatica* Kom.)的根入药, 有退热透疹之疗效; 天山大黄的根状茎可供药用, 有消炎、健肾的作用; 珠芽蓼干燥根茎入药, 能止

血、活血、止泻; 猪毛菜全草可入药, 有降低血压的作用; 繁缕(*Stellaria crassifolia* Ehrh.)全草可入药, 可消炎、凉血、抗菌; 薄蒴草[*Lepyrodiclis holosteoides* (C. A. Mey.) Fisch. et Mey.]全草可入药, 利肺、消疮, 治肺病; 女娄菜[*Melandrium apricum* (Turcz.) Rohrb.]全草入药, 健脾、利尿、通乳, 主治产妇乳汁少, 体虚浮肿血热上升引起的头痛, 月经不调; 王不留行种子入药, 活血、通乳、消肿; 假蒴斗菜叶可供药用, 治疗子宫出血等症; 钟萼白头翁根状茎可作药用, 清热凉血, 解毒, 治疗毒血痢, 温疟疾、寒热等症; 甘青铁线莲全草入药, 可祛风湿, 治风湿性关节炎; 黑果小檗(*Berberis heteropoda* Schrenk)根皮或茎皮含有小檗碱, 可入药; 独行菜入药有利尿、止咳化痰之功效等等^[5,6]。

3 野生植物资源特征分析

通过对中国帕米尔高原野生植物资源的分析和整理, 可看出该地区植物资源较为丰富。主要为野生饲用植物资源(占12.45%)和野生观赏性植物资源(占9.81%)(见图1)。

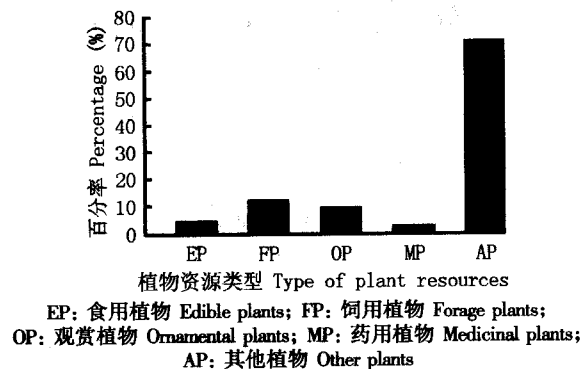


图1 中国帕米尔高原野生植物资源统计
Fig. 1 Statistics of wild plant resources on the Pamirs in China

从表2可以看出, 该地区资源植物种数占高原植物总种数的28.87%, 主要集中分布于禾本科(19.61%)、菊科(10.46%)、毛茛科(9.80%)和藜科(9.15%), 占资源总量的49.02%。其中禾本科种类是该地区高海拔戈壁滩型草原的优势种。由于大部分禾本科植物为优良饲用植物, 数量最多, 因而该地区具有一定的畜牧生产潜力。菊科和藜科植物在资源植物中占有很大比重, 共占植物资源的19.61%, 是构成高寒荒漠的优势类群。因而, 该地区植被组