

西南风铃草挥发油的化学成分分析

赵晨星, 张 救, 向 诚, 李宝才^①

(昆明理工大学生命科学与技术学院, 云南 昆明 650500)

Analysis on chemical constituents in essential oil from *Campanula colorata* ZHAO Chenxing, ZHANG Mi, XIANG Cheng, LI Baocai^① (Faculty of Life Science and Technology, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China), *J. Plant Resour. & Environ.* 2014, 23(4): 99-101

Abstract: Chemical constituents in essential oil from *Campanula colorata* Wall. were analyzed by GC-MS technique. The results show that 76 peaks are detected in essential oil from the whole plant of *C. colorata* and 57 peaks are identified with accounting for 79.48% of total peak area. Fatty acid (19.38%) and ester (21.78%) components are the main components, and there are some sesquiterpenol and monoterpenol components. The constituents with relative content over 2% are 1,2-benzenedicarboxylic acid, butyloctyl ester, cedar camphor, hexadecanoic acid, dibutyl phthalate, tetradecanoic acid, caryophyllene oxide, 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone and spathulenol.

关键词: 西南风铃草; 挥发油; 化学成分; 相对含量; GC-MS

Key words: *Campanula colorata* Wall.; essential oil; chemical constituent; relative content; GC-MS

中图分类号: Q946.85; R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1674-7895(2014)04-0099-03

DOI: 10.3969/j.issn.1674-7895.2014.04.14

西南风铃草(*Campanula colorata* Wall.),又名岩兰花、土桔梗、土沙参,为桔梗科(Campanulaceae)风铃草属(*Campanula* Linn.)多年生草本植物,产于中国云南、贵州、四川和西藏,阿富汗和老挝等也有分布^[1]。民间常以该种的根入药,主要用于治疗风湿、瘫痪、破伤风和虚癆咳血等^[2]。有关风铃草属种类的研究多集中于生物学特性方面^[3-4],对该属种类化学成分的研究报道尚不多见。常艳茹等^[5]采用GC-MS方法分析了紫斑风铃草(*C. punctata* Lam.)超临界CO₂萃取物的化学成分,明确了其中的47个成分;但目前尚无关于西南风铃草化学成分的研究报道。鉴于此,作者采用GC-MS联用技术对该植物全草的挥发油成分进行分析和鉴定,以期为其药用资源的开发应用提供基础数据。

1 材料和方法

1.1 材料和试剂

西南风铃草全草于2013年6月采自云南省寻甸县马街镇,由云南省中医中药研究院郭世民研究员鉴定。凭证标本(标本号2013-06-CC)保存于昆明理工大学生命科学与技术学院天然产物制药研究室。样品在避光处自然晾干。

所用试剂:无水硫酸钠和无水乙醇均为分析纯,购于武汉市洪山中南化工试剂有限公司。

1.2 方法

1.2.1 挥发油提取 将西南风铃草干燥全草剪碎,称取50 g置于500 mL挥发油提取器(深圳瑞鑫达化学仪器有限公司)中,加入200 mL蒸馏水,浸泡1 h后蒸馏3 h,收集挥发油并用无水硫酸钠脱水,得到具有香味的浅黄色油状物,得率为0.11%。

1.2.2 GC-MS分析 采用Agilent 7820A型气相色谱仪(氢火焰检测器,FID)和Agilent 5975B型气质联用色谱仪(美国安捷伦公司)进行GC-MS分析。

色谱条件:HP5-MS毛细管柱(30 mm×0.1 mm×0.1 μm),载气为氦气(纯度99.99%),流速1 mL·min⁻¹,进样量1 μL;分流比20:1;进样口温度280 °C;以起始温度50 °C保持5 min,然后以2.5 °C·min⁻¹升温至250 °C,保持5 min。

质谱条件:EI离子源,温度250 °C,电离电压70 eV,扫描范围50~550 amu,四级杆温度150 °C;并在相同条件下测定正构烷烃(C₈~C₄₀)各组分的保留时间。

1.3 数据处理

参照文献[6]计算西南风铃草挥发油中各成分的保留指数;通过MSD化学工作站、结合Nist 2.0质谱库检索结果,与文献[7-9]中化合物的保留指数进行对照,以此鉴定各成分的结构。采用峰面积归一化法计算总挥发油中各成分的相对含量。

收稿日期: 2014-06-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31160065); 云南省人才培养计划资助项目(KKSY201326042)

作者简介: 赵晨星(1988—),女,山西临汾人,硕士,主要从事天然药物化学成分的研究。

^①通信作者 E-mail: baocaili@hotmail.com

2 结果和讨论

从西南风铃草全草的挥发油中共检测出 76 个色谱峰, 鉴定出其中的 57 个成分, 占总峰面积的 79.48%, 各成分的相对含量见表 1。在所鉴定的成分中, 主要为脂肪酸及酯类成分, 总相对含量分别为 19.38% 和 21.78%, 此外还有丰富的倍半

萜醇和单萜醇类成分, 如匙叶桉油烯醇 (2.33%)、柏木醇 (9.26%)、雪松醇 (1.74%)、1-十二烷醇 (0.61%) 等。相对含量较高的化学成分有 1,2-苯二甲酸丁基辛基酯、柏木醇、十六烷酸、邻苯二甲酸二丁酯、十四烷酸、石竹烯氧化物、6,10,14-三甲基-2-十五烷酮和匙叶桉油烯醇, 相对含量分别为 10.16%、9.26%、7.98%、7.35%、5.54%、3.00%、2.43% 和 2.33%。

表 1 西南风铃草全草挥发油的化学成分及相对含量

Table 1 Chemical constituents and their relative contents in essential oil from whole plant of *Campanula colorata* Wall.

保留时间/min Retention time	成分 Compound	分子式 Molecular formula	保留指数 Retention index	相对含量/% Relative content
12.96	3,3,6-三甲基-1,4-庚二烯-6-醇 3,3,6-trimethyl-1,4-heptadien-6-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	1 059	0.35
17.59	3,3,6-三甲基-1,5-庚二烯-4-醇 3,3,6-trimethyl-1,5-heptadien-4-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	1 183	0.43
23.24	α,α,4-三甲基-苯甲醇 α,α,4-trimethyl-benzenemethanol	C ₁₀ H ₁₄ O	1 197	0.20
29.04	壬酸 nonanoic acid	C ₉ H ₁₈ O ₂	1 275	1.96
29.74	2-甲基-5-(1-甲基乙基)-苯酚 2-methyl-5-(1-methylethyl)-phenol	C ₁₀ H ₁₄ O	1 288	0.30
33.69	癸酸 decanoic acid	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	1 377	1.84
34.14	10,12-十八碳二炔酸 10,12-octadecadiynoic acid	C ₁₈ H ₂₈ O ₂	1 426	0.44
38.50	1-十二烷醇 1-dodecanol	C ₁₂ H ₂₆ O	1 436	0.61
42.78	薄荷醇 menthol	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	1 499	0.22
42.97	油酸 oleic acid	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	1 505	0.28
43.23	匙叶桉油烯醇 spathulenol	C ₁₅ H ₂₄ O	1 521	2.33
43.41	石竹烯氧化物 caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	1 526	3.00
43.63	十二烷酸 dodecanoic acid	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	1 539	0.79
43.91	香橙烯氧化物(2) aromadendrene oxide-(2)	C ₁₅ H ₂₄ O	1 548	0.54
44.21	雪松醇 cedrol	C ₁₅ H ₂₆ O	1 555	1.74
44.80	喇叭烯氧化物(2) ledene oxide-(2)	C ₁₅ H ₂₄ O	1 559	0.78
45.51	cubenol	C ₁₅ H ₂₆ O	1 563	0.47
45.67	白菖油萜环氧化物 calarene epoxide	C ₁₅ H ₂₄ O	1 566	0.48
45.84	二表雪松烯-1-氧化物 diepicedrene-1-oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	1 567	0.83
46.14	β-杜松醇 β-cadinol	C ₁₅ H ₂₆ O	1 569	0.39
46.22	3,7,11-三甲基-1-十二烷醇 3,7,11-trimethyl-1-dodecanol	C ₁₅ H ₃₂ O	1 570	0.24
46.35	异香橙烯环氧化物 isoaromadendrene epoxide	C ₁₅ H ₂₄ O	1 572	0.40
46.45	香树烯氧化物(1) alloaromadendrene oxide-(1)	C ₁₅ H ₂₄ O	1 575	0.38
46.65	广藿香醇 patchouli alcohol	C ₁₅ H ₂₆ O	1 577	1.05
46.83	反式长叶松香芹醇 trans-longipinocarveol	C ₁₅ H ₂₄ O	1 583	0.94
46.97	磷酸三丁酯 tributyl phosphate	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	1 580	0.74
47.05	13-十七炔-1-醇 13-heptadecyn-1-ol	C ₁₇ H ₃₂ O	1 582	0.59
47.45	反式-Z-α-红没药烯环氧化物 trans-Z-α-bisabolene epoxide	C ₁₅ H ₂₄ O	1 583	1.66
47.54	愈创兰油烃 azulene,1,4-dimethyl-7-(1-methylethyl)	C ₁₅ H ₁₈	1 587	0.60
47.81	2-甲基-1-棕榈醇 2-methyl-1-hexadecanol	C ₁₇ H ₃₆ O	1 591	0.65
48.04	endo-cycloisolongifolene,8-hydroxy	C ₁₅ H ₂₄ O	1 596	0.67
48.20	新莪术二酮 neocurdione	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	1 603	0.62
48.69	β-朱桉 β-vatirenene	C ₁₅ H ₂₂	1 607	0.42
48.83	豕草素 ambrosin	C ₁₅ H ₁₈ O ₃	1 611	0.40
49.03	4-(2,6,6-三甲基-环己烯)-丁酸 4-(2,6,6-trimethyl-cyclohexenyl)-butyric acid	C ₁₃ H ₂₂ O ₂	1 616	0.55
49.16	2-辛基苯甲酸 2-octyl benzoate	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	1 617	0.33
49.40	8,14-环氧柏木烷 8,14-cedranoxide	C ₁₅ H ₂₄ O	1 620	0.50
50.32	维生素 A 醛 vitamin A aldehyde	C ₂₀ H ₂₈ O	1 621	0.47
50.71	2,5-十八碳二炔酸甲酯 2,5-octadecadiynoic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₀ O ₂	1 622	0.54
51.46	9-亚甲基-9H-芴 9-methylene-9H-fluorene	C ₁₄ H ₁₀	1 623	1.06

续表1 Table 1 (Continued)

保留时间/min Retention time	成分 Compound	分子式 Molecular formula	保留指数 Retention index	相对含量/% Relative content
52.13	十四烷酸 tetradecanoic acid	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	1 624	5.54
53.02	2-棕榈醇 2-hexadecanol	C ₁₆ H ₃₄ O	1 631	0.31
53.12	2-乙基己基水杨酸 2-ethylhexyl salicylate	C ₁₅ H ₂₂ O ₃	1 638	0.51
54.19	雌酚酮 1,3,5(10)-estratrien-3-ol-17-one	C ₁₈ H ₂₄ O	1 643	0.93
54.89	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone	C ₁₈ H ₃₆ O	1 654	2.43
55.93	柏木醇 cedar camphor	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	1 669	9.26
56.05	邻苯二甲酸二丁酯 dibutyl phthalate	C ₁₅ H ₂₆ O	1 693	7.35
56.60	4-羟基-十八烷酸甲酯 4-hydroxy-methyl ester-octadecanoic acid	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	1 696	0.30
57.28	1H-茛,2-苯基 1H-indene,2-phenyl	C ₁₅ H ₁₂	1 705	0.25
57.57	1,2-苯二甲酸丁酯-2-乙基己酯 1,2-benzenedicarboxylic acid-butyl 2-ethylhexyl ester	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	1 714	1.02
58.89	2-亚甲基-胆甾烷-3-醇 2-methylene-cholestan-3-ol	C ₂₈ H ₄₈ O	1 739	0.81
59.59	1,2-苯二甲酸丁基辛基酯 1,2-benzenedicarboxylic acid, butyloctyl ester	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	1 758	10.16
60.17	十六烷酸 hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	1 774	7.98
60.70	十六烷酸,乙酯 hexadecanoic acid, ethyl ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	1 780	0.51
61.05	2,5-二-叔丁基-1,4-苯醌 2,5-di-tert-butyl-1,4-benzoquinone	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	1 784	0.44
62.65	十七醇 1-heptatriacontanol	C ₃₇ H ₇₆ O	1 915	0.27
79.07	1,2-苯二甲酸二异辛酯 1,2-benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	2 408	0.62

萜醇类成分具有良好的生物活性,如柏木醇具有抗菌、抗螨和抗蚊等作用^[10-11],吸入柏木醇可以通过嗅觉系统以外的途径产生镇静作用^[12];而以匙叶桉油烯醇为主要成分的挥发油不仅具有较强的抑菌^[13]和抗氧化活性^[14],还能够有效抑制人白血病细胞 K562 的增殖,其半抑制浓度(IC_{50})为 13.5 mg·mL⁻¹^[15];雪松醇对人肺癌细胞 NCI-H460 的增殖也有一定的抑制作用, IC_{50} 为 44.98 μg·mL⁻¹^[16]。因而,西南风铃草全草挥发油中包含丰富的生物活性成分,可进行深入的药理学研究。

参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志: 第七十三卷第二分册[M]. 北京: 科学出版社, 1983: 86-87.
- [2] 云南中草药整理组. 云南中草药[M]. 昆明: 云南人民出版社, 2011: 202.
- [3] 苏小玲, 张金凤, 马海渊, 等. 风铃草大孢子母细胞减数分裂进程及其即时判别[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(15): 7853-7854, 7871.
- [4] 韦仲新. 几种党参属植物及其近缘种花粉形态的比较[J]. 云南植物研究, 2001, 23(3): 335-338.
- [5] 常艳茹, 刘丽健, 王 婵, 等. GC-MS 分析紫斑风铃草的超临界 CO₂ 萃取物[J]. 华西药学杂志, 2010, 25(6): 645-647.
- [6] 常丽萍, 盛龙生, 杨敏智, 等. 程序升温毛细管气相色谱的精油成分保留指数研究[J]. 药学学报, 1989, 24(11): 847-852.
- [7] 任恒鑫, 张舒婷, 吴宏斌, 等. GC-MS-AMDIS 结合保留指数分析藿香挥发油[J]. 食品科学, 2013, 34(24): 230-232.
- [8] LOPES-LUTZ D, ALVIANO D S, ALVIANO C S, et al. Screening of chemical composition, antimicrobial and antioxidant activities of *Artemisia* essential oils[J]. *Phytochemistry*, 2008, 69: 1732-1738.
- [9] LIOLIOS C C, GORTZI O, LALAS S, et al. Liposomal incorporation of carvacrol and thymol isolated from the essential oil of *Origanum dictamnus* L. and *in vitro* antimicrobial activity[J]. *Food Chemistry*, 2009, 112: 77-83.
- [10] 叶 舟, 林文雄, 陈 伟, 等. 杉木心材精油抑菌活性及其化学成分研究[J]. 应用生态学报, 2005, 16(12): 2394-2398.
- [11] 杨 静, 陆顺忠, 李秋庭, 等. 冻析法从杉木油中分离柏木醇的研究[J]. 广西林业科学, 2009, 38(1): 39-41.
- [12] KAGAWA D, JOKURA H, OCHIAI R, et al. The sedative effects and mechanism of action of cedrol inhalation with behavioral pharmacological evaluation[J]. *Planta Medica*, 2003, 69: 637-641.
- [13] 黄晓冬, 黄晓昆, 张 娟, 等. 天竺桂叶精油的含量动态、化学成分及体外抗菌活性[J]. 中国农学通报, 2010, 26(4): 182-188.
- [14] 常 亮, 庞海亮, 郭振博, 等. 茵陈挥发油成分鉴定及抗氧化活性研究[J]. 资源开发与市场, 2013, 29(5): 469-471.
- [15] 卢圣楼, 刘 红, 陈光英, 等. 神秘果叶挥发油化学成分分析及抗菌、抗肿瘤活性[J]. 林产化学与工业, 2014, 34(1): 121-127.
- [16] 蒋继宏, 李晓储, 高雪芹, 等. 侧柏挥发油成分及抗肿瘤活性的研究[J]. 林业科学研究, 2006, 19(3): 311-315.

(责任编辑: 张明霞)