

Determination of Chemical Constituents of the Volatile Oil from Ordinary Pulverization of *Radix Ranunculi Ternat*

Liqun An¹, Kuan Lu², Yuqiong Gao², Jianhua Liu^{2*}, Xin Huo²

¹Vocational and Technical College of Anshun, Anshun

²Guizhou Institute of Biotechnology Research and Development, Guiyang

Email: *khliujh@163.com

Received: Jan. 3rd, 2014; revised: Jan. 26th, 2014; accepted: Feb. 8th, 2014

Copyright © 2014 Liqun An et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited. In accordance of the Creative Commons Attribution License all Copyrights © 2014 are reserved for Hans and the owner of the intellectual property Liqun An et al. All Copyright © 2014 are guarded by law and by Hans as a guardian.

Abstract: The chemical compositions of the volatile oil of the plants which were obtained by organic-team distillation with hexane were analyzed by GC-MS. The experimental results confirmed that 76 chemical components are identified from ordinary pulverization of *Radix Ranunculi Ternat* respectively. The amount of the identified components was accounted for more than 68.71% of all the volatile oil respectively. The most relative content was Phenanthrene (9.656%). This paper reports, for the first time, the composition of volatile oils of the ordinary pulverization of *Radix Ranunculi Ternat* which was obtained by organic-team distillation with hexane.

Keywords: *Radix Ranunculi Ternat*; Volatile Oil; GC-MS

黔产猫爪草挥发油化学成分的研究

安立群¹, 陆宽², 高玉琼², 刘建华^{2*}, 霍昕²

¹安顺职业技术学院, 安顺

²贵州省生物技术研究开发基地, 贵阳

Email: *khliujh@163.com

收稿日期: 2014年1月3日; 修回日期: 2014年1月26日; 录用日期: 2014年2月8日

摘要: 采用有机溶剂-水蒸汽蒸馏分别提取蒲猫爪草普通粉挥发性成分, 用 GC/MS 进行分离测定, 从猫爪草普通粉中分别分离鉴定出 76 种化学成分, 分别占挥发油总量的 68.71%, 其中含量最高的是菲(9.656%)。本文对蒲猫爪草普通粉挥发性成分进行定性定量的对比研究, 为其研究应用提供了科学数据。

关键词: 猫爪草; 挥发油; GC/MS

1. 引言

猫爪草, 英文名: *Radix Ranunculi Ternati* (拉); catclaw buttercup root, 学名 *Radix Ranunculus Ternati*, 为毛茛科植物小毛茛 *Ranunculus ternatus* Thunb. [*R. zuccarinii* Miq.] 的干燥块根。因其块根肉质, 数个簇生, 近纺锤形, 外皮黄褐色, 形似猫爪而得名。该属*通讯作者。

植物多为一年生或多年生草本, 全球约有 400 多种, 广布于寒温带, 我国有 78 种, 9 变种, 主产于长江中下游各地, 一般有小毒, 具有解毒散结之功效。除小毛茛以块根入药外, 大多数以全草入药, 一般用作引赤发泡、敷穴位, 可治疗多种疾病, 也能杀虫。现代药理和临床研究表明猫爪草及其制剂对肺结核、淋巴结核和多种癌症及淋巴瘤有疗效。同时, 毛茛属植

物亦可作为园林植物，有一定的观赏性。

崔秀瑛、王子兰、田茂斌等对猫爪草胶囊治疗各种结核病，疗效确切，无毒副作用，经治疗后症状改善表现为接受治疗1周后饮食增加，有利于疾病的恢复。睡眠改善，病人因咳嗽、低热、盗汗、情绪烦躁及夜梦因素致夜间休息差，接受治疗后10~15天睡眠得到好转^[1]。陈青云、王国辉等在1995至1999四年间门诊治疗的60例病人，根据病变部位渗出物涂片培养到结核菌或直接活检确诊淋巴结核并已形成脓肿、溃疡或瘰管(男35例，女25例；年龄在7岁至25岁，平均年龄15岁)，发病时间在6个月至3年之间。采取局部用猫爪草提取液并加用猫爪草胶囊口服的方案治疗后，肿大淋巴结消失，溃疡及瘰管完全愈合，全身及局部症状消失，治愈率达100%^[2]。文献资料[3-6]表明：对猫爪草的研究主要集中在其多糖、总皂苷的提取、抗癌细胞活性方面等，对猫爪草挥发性成分的研究尚未见报道，本文首次利用简便的有机溶剂-水蒸汽蒸馏法分别提猫爪草普通粉挥发性成分进行定性定量的研究。

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

美国惠普公司(Hewlett Packard) HP-6890/HP5973 GC-MS 气质联用仪；挥发油提取器。正己烷(重蒸馏)、无水硫酸钠均为国产分析纯试剂。

2.2. 药材

猫爪草普通粉(80目)(均为同一批次猫爪草药材，

2012年6月采自贵州毕节并经过贵阳中医学院鉴定)。

2.3. 挥发油的提取

取猫爪草50g，于磨口烧瓶中，加2000ml的水及适量的正己烷，采用《中国药典》挥发油提取装置^[7]，加热，进行挥发油提取，收集上层油状物，用无水硫酸钠干燥作为供试品。

2.4. 挥发油成分的鉴定

取猫爪草挥发油1 μ l，进样，用GC/MS仪器进行分离测定。

GC条件：HP-5MS5% Phenyl Methyl Siloxane (30m \times 250 μ m \times 0.25 μ m)弹性石英毛细管柱；柱温50 $^{\circ}$ C；保持2min；以4 $^{\circ}$ C/min升温至280 $^{\circ}$ C；保持2min；汽化室温度250 $^{\circ}$ C；载气He，柱前压7.62Psi，流速1.0ml/min，进样量1 μ l，分流比40:1。MS条件：EI离子源；70eV；溶剂延迟4min；扫描质量范围10~500amu，离子源温度230 $^{\circ}$ C。

3. 结果和讨论

猫爪草挥发油总离子流色谱图见图1，各化学成分峰面积相对百分比含量见表1。

通过HPMSD化学工作站检索Nist98标准质谱图库和WILEY275质谱图库，同时结合有关质谱图文献解析挥发油所含化学成分，利用峰面积归一化法计算出各成分峰面积相对百分比含量。鉴定出猫爪草普通粉挥发油中76种化学成分，占挥发油总量的68.71%，其中含量最高的是菲Phenanthrene (9.656%)，其他挥

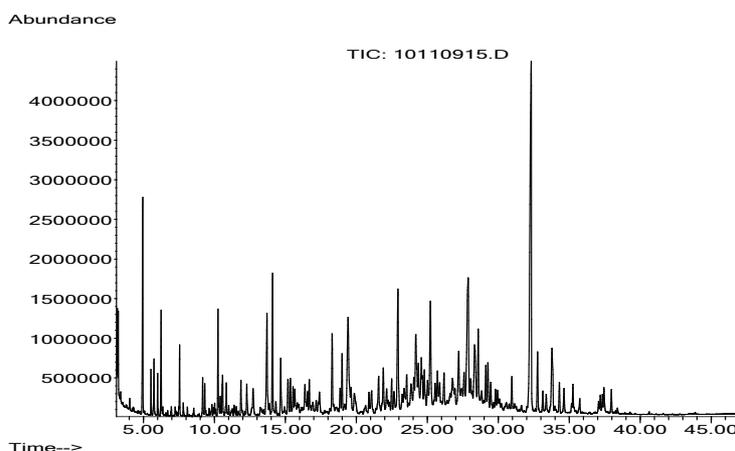


Figure 1. GC/MS total ion chromatogram of essential oil from ordinary pulverization of *Radix Ranunculi Ternat*

图1. 猫爪草普通粉挥发性成分总离子流图

Table 1. Chemical components and their relative intensity of the essential oil from *Radix Ranunculi Ternat*

表 1. 猫爪草普通粉挥发油检出化学成分及峰面积相对百分含量

No.	RT	Compound	Molecular Formula	Molecular Weight	RC (%)
1	5.537	Hexanal 己醛	C ₆ H ₁₂ O	100	0.315
2	5.744	3-Cyclohepten-1-one 3-环庚-1-酮	C ₇ H ₁₀ O	110	0.618
3	5.999	Furfural 糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	96	0.352
4	6.244	1,3-Cyclopentadiene,5-(1,1-dimethylethyl)-5-(1,1-二甲基乙基)-1,3-环戊二烯	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	122	0.996
5	6.366	2-Hexenal 2-乙烯醛	C ₆ H ₁₀ O	98	0.093
6	6.970	3-Hexen-1-ol, (Z) (顺)-3-己烯-1-醇	C ₆ H ₁₂ O	100	0.111
7	7.233	1,3-cis,5-cis-Octatriene 1,3(顺式)-5(顺式)-辛三烯	C ₈ H ₁₂	108	0.073
8	7.544	2-Heptanone 2-庚酮	C ₇ H ₁₄ O	114	0.675
9	7.808	Heptanal 正庚醛	C ₇ H ₁₄ O	114	0.131
10	8.100	2,4-Hexadienal,(E,E) (E,E)-2,4-己二烯醛	C ₆ H ₈ O	96	0.076
11	9.175	Phenol, 4-ethyl-4-乙基苯酚	C ₈ H ₁₀ O	122	0.418
12	9.316	2-Heptenal, (E)-(E)-2-庚烯	C ₇ H ₁₂ O	112	0.316
13	10.249	Benzaldehyde 安息香醛(苯甲醛)	C ₇ H ₆ O	106	1.141
14	10.409	Furan, 2-pentyl-2-戊基呋喃	C ₉ H ₁₄ O	138	0.229
15	10.579	2,4-Heptadienal, (E,E) (E,E)-2,4-庚二烯醛	C ₇ H ₁₀ O	110	0.665
16	10.834	Octanal 正辛醛	C ₈ H ₁₆ O	128	0.502
17	11.390	2,4-Heptadienal, (E,E)-(E,E)-2,4-庚二烯醛	C ₇ H ₁₀ O	110	0.110
18	11.870	D-Limonene d-柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.535
19	12.275	Benzeneacetaldehyde 苯乙醛	C ₈ H ₈ O	120	0.479
20	13.699	2-Octenal, (E)-(E)-2-辛烯醛	C ₈ H ₁₄ O	126	0.703
21	14.330	Nonanal 正壬醛	C ₉ H ₁₈ O	142	1.930
22	14.669	1,3-Cyclopentadiene,1,2,5,5-tetramethyl,1,2,5,5-四甲基-1,3-环戊二烯	C ₉ H ₁₄	122	0.204
23	14.933	(-)-(S)-2,2,4-Trimethyl-3-cyclohexene-1-carbaldehyde	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.865
24	15.178	L-CAMPHOR L-樟脑	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.736
25	15.357	Benzene, 1-ethenyl-4-methoxy-1-乙基-4-甲氧基苯	C ₉ H ₁₀ O	134	0.574
26	15.659	NONENAL 壬烯醛	C ₉ H ₁₆ O	140	0.591
27	16.375	BORNEOL L 冰片 L	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.756
28	16.564	.BETA. FENCHYL ALCOHOL β-葑醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.401
29	16.686	SAFRANAL 藏红花醛	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.535
30	16.931	N-DECANAL N-癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	156	0.429

黔产猫爪草挥发油化学成分的研究

续表

No.	RT	Compound	Molecular Formula	Molecular Weight	RC (%)
31	17.167	Naphthalene,1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-trimethyl-1,2,3,4-四氢-1,1,6-三甲基萘	C ₁₃ H ₁₈	174	0.329
32	17.402	BETA.-CYCLOCITRAL β-环柠檬醛	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.719
33	18.298	CITRONELLOL 香茅醇	C ₁₀ H ₂₀ O	156	1.255
34	18.995	CHRYSANTHENYL ACETATE CHRYSANTHENYL	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	92	0.895
35	19.419	Bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol,1,7,7-trimethyl-, acetate, L-乙酸龙脑酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	3.167
36	20.889	THYMOL 麝香草酚	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.395
37	21.898	Naphthalene,1,2-dihydro-1,1,6-trimethyl-1,2-二氢-1,1,6-三甲基萘	C ₁₃ H ₁₆	172	1.102
38	22.482	BETA. ELEMENE β-榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.579
39	22.652	2,3,4,7,8,8a-hexahydro-3,6,8,8-tetramethyl	C ₁₅ H ₂₄	204	0.581
40	22.925	trans-Caryophyllene 反式石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	204	2.832
41	23.547	1-(6,6-dimethyl-2-methylene-3-cyclohexenyl)-buten-3-one 1-(6,6-二甲基-2-亚甲基-3-环己烯基)-丁烯-3-酮	C ₁₃ H ₁₈ O	190	0.740
42	24.188	Hexadecane,2,6,10,14-tetramethyl 2,6,10,14-四甲基十六烷	C ₂₀ H ₄₂	282	2.252
43	24.367	3,4-dehydro-.beta.-ionone 3,4-脱氢-β-紫罗兰酮	C ₁₃ H ₁₈ O	190	1.135
44	24.574	BETA.-SELINENE β-瑟林烯	C ₁₅ H ₂₄	204	1.264
45	24.782	(-)-.ALPHA.-SELINENE α-瑟林烯	C ₁₅ H ₂₄	204	1.099
46	25.017	Hexadecanal 棕榈醛	C ₁₆ H ₃₂ O	240	0.735
47	25.215	gamma.-Cadinene γ-杜松烯	C ₁₅ H ₂₄	204	2.957
48	25.545	.DELTA.-CADINENE δ-杜松烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.950
49	25.705	gamma.-Selinene γ-瑟林烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.928
50	25.865	ALPHA.-CALACORENE α-白菖考烯	C ₁₅ H ₂₀	200	0.736
51	26.770	elemol 榄香醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1.383
52	27.213	isopathulenol 异斯巴醇	C ₁₅ H ₂₄ O	220	1.853
53	27.590	.alpha.-Cedrol α-柏木脑	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1.047

黔产猫爪草挥发油化学成分的研究

续表

No.	RT	Compound	Molecular Formula	Molecular Weight	RC (%)
54	27.873	(+)-.delta.-Selinene Δ -瑟林烯	C ₁₅ H ₂₄	204	4.738
55	28.052	Junipene 长叶烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.880
56	28.156	BICYCLO[4.4.0]DEC-1-EN, 2-ISOPROPYL-5-METHYL-9-METHYLENE	C ₁₅ H ₂₄	204	0.415
57	28.325	.alpha.-amorphene α -紫穗槐烯	C ₁₅ H ₂₄	204	2.428
58	28.815	1H-Indene,1-ethylideneoctahydro-7a-methyl-, (1E,3a.alpha.,7a.beta.) 1-亚乙基八氢-7a-甲基-(1E, 3a. α , 7a. β)-1H-茛	C ₁₂ H ₂₀	164	0.751
59	29.117	Naphthalene,1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-1,6-二甲基 -4-(1-甲基乙基)-萘	C ₁₅ H ₁₈	198	0.928
60	29.268	2-Pentadecanone 2-十五烷酮	C ₁₅ H ₃₀ O	226	1.063
61	29.466	Germacrone 吉马酮	C ₁₅ H ₂₂ O	218	0.699
62	29.795	Octadecanal 十八(烷)醛	C ₁₈ H ₃₆ O	268	0.452
63	29.946	Pentadecane,2,6,10,14-tetramethyl 2,6,10,14-四甲基十五 烷	C ₁₉ H ₄₀	268	0.508
64	30.078	3-Tetradecene, (Z)-(Z)-3-十四碳烯	C ₁₄ H ₂₈	196	0.337
65	30.955	Azulene, 7-ethyl-1,4-dimethyl-7-乙基-1,4-二甲基-萹	C ₁₄ H ₁₆	184	0.663
66	31.134	5-cyano-3,6-dimethyl-3,4-dihydropyrrolo[1,2,3-de]-2H-1, 4-benzoxazine 5-氰基-2,6-二甲基-3,4-二氢吡咯并 [1,2,3-de]-2H-1,4-苯并恶嗪	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O	212	0.276
67	32.312	Phenanthrene 菲	C ₁₄ H ₁₀	178	9.656
68	32.764	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-6,10,14 -三甲基-2-十 五烷酮	C ₁₈ H ₃₆ O	268	0.997
69	33.377	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester 双(2-甲基丙基)酯邻苯二甲酸 ₄	C ₁₆ H ₂₂ O	278	0.389
70	33.782	2-Heptadecanone 2-十七烷酮	C ₁₇ H ₃₄ O	254	1.823
71	34.300	4-METHOXY-2',5'-DIMETHYLBIPHENYL 4-甲氧基 -2',5'-二甲基联苯	C ₁₅ H ₁₆ O	212	0.471
72	34.621	Isophytol 异植物醇	C ₂₀ H ₄₀ O	296	0.406
73	37.062	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dibutyl ester 邻苯二甲酸 二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	0.167
74	37.184	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester 亚油酸甲 酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294	0.271
75	37.439	9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester, (Z,Z,Z)-(Z,Z,Z)-9,12,15-十八碳三烯酸甲酯	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292	0.427
76	38.390	Phytol 植醇	C ₂₀ H ₄₀ O	296	0.094

发性成分多为萜烯类化合物(单萜、倍半萜、芳香萜)。

以上检测分析结果可以看出,猫爪草的挥发性成分较丰富,需从不同角度和不同方法对其进行研究。本研究虽确定了其中部分挥发性成分的化学结构,但还有部分成分未鉴定出,这些问题都有待于进一步深入研究。

参考文献 (References)

- [1] 崔秀瑛,王子兰,田茂斌,等 (2008) 猫爪草胶囊治疗各种结核病. *中医学报*, **4**, 15-18.
- [2] 陈青云,王国辉 (2001) 猫爪草治疗溃疡瘻管型颈淋巴结. *中国中西医结合学会疡科分会第十次全国学术会议论文集汇编*.
- [3] 刘菊,王君明,纪彬,等 (2012) 猫爪草粗多糖提取工艺研究. *中医学报*, **12**, 235-236.
- [4] 童晔玲,杨锋,戴关海,等 (2004) 猫爪草总皂苷体外抗人非小细胞肺癌 A549 细胞活性研究. *中华中医药学刊*, **10**, 413-415.
- [5] 尹春萍,樊龙昌,张立冬,等 (2008) 猫爪草皂苷抑制乳腺癌的机制研究. *中国医院药学杂志*, **2**, 243-245.
- [6] 王爱武,田景奎,袁久荣,等 (2005) 中药猫爪草的研究概况与展望. *中国药业*, **1**, 81-84.
- [7] 国家药典委员会 (2005) 中华人民共和国药典 1 部. 化学工业出版社,北京,57.