

### 3 种铁线莲挥发性成分的 GC-MS 分析\*

赵燕强<sup>1,2,3</sup>, 王伟<sup>1</sup>, 杨立新<sup>1</sup>, 杨叶昆<sup>1,3</sup>, 周琳<sup>1</sup>,  
陈亚<sup>1</sup>, 李忠荣<sup>1</sup>, 高诚伟<sup>3</sup>, 邱明华<sup>1△</sup>

(1. 中国科学院昆明植物研究所, 云南 昆明 650204; 2. 云南林业职业技术学院, 云南 昆明 650224;  
3. 云南大学化学科学与工程学院, 云南 昆明 650091)

**摘要:** **目的** 研究 3 种铁线莲的化学成分, 为进一步开发利用 3 种铁线莲提供依据。**方法** 采用气相色谱-质谱进行分析。**结果** 对石油醚提取物进行了气相色谱-质谱分析, 共鉴定出 115 个化合物。疏金毛铁线莲的主要成分是二十烷(8.45%), 二十八烷(7.16%), 角鲨烯(6.81%), 二十七烷(5.78%), 二十三烷(3.3%), 二十四烷(2.38%)和 BHT(1.11%); 毛茛铁线莲的主要成分是二十八烷(30.37%), 二十烷(18.45%), 角鲨烯(3.06%), 二十七烷(1.6%)和 BHT(0.39%); 合柄铁线莲的主要成分是二十烷(5.51%), 十六酸(3.82%), 亚油酸(3.44%), 9, 12-亚油酸甲酯(2.47%), 亚油酸乙酯(1.56%), 亚麻酸甲酯(1.32%), 2-十二烷基醚乙醇(1.32%)和(Z)-9-烯十八酰胺(1.01%)。**结论** 首次系统分析了 3 种铁线莲中挥发成分的组分和相对含量, 为其进一步开发利用提供理论依据。其中角鲨烯是具有多种生物活性的长链多烯化合物, 疏金毛铁线莲可作为富含角鲨烯的植物新资源。

**关键词:** 疏金毛铁线莲; 毛茛铁线莲; 合柄铁线莲; 化学成分; 气相色谱-质谱

**中图分类号:** R284.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-2723(2017)05-0085-07

**DOI:** 10.19288/j.cnki.issn.1000-2723.2017.05.019

铁线莲属(*Clematis*)是毛茛科(*Ranunculaceae*)的一个大属, 在全球分布范围非常广泛。全世界有 300 多种, 中国有 147 种。云南是铁线莲属植物主要分布区, 有 56 种, 20 变种<sup>[1-2]</sup>。该属药用植物达 77 种<sup>[3]</sup>, 作为中药威灵仙使用的就有 3 种基元植物: 威灵仙(*C. chinensis* Osbeck)、棉团铁线莲(*C. hexapetala* Pall)、东北铁线莲(*C. temiflora* DC), 本属药用植物的功效很多, 疗效显著, 适用症范围也很广, 是中药中不可或缺的品种<sup>[4-6]</sup>。疏金毛铁线莲(*Clematis chrysocoma* var. *glabrescens*)、毛茛铁线莲(*Clematis ranunculoide* Franch.)和合柄铁线莲(*Clematis connata* DC.)是滇西北民间常用中草药, 但在常见的医药典籍中对其药用功效记载比较简略。其功能有清热解毒、活络、利尿等功效, 主要用于治疗尿闭、乳腺炎、跌打损伤等症<sup>[7-11]</sup>。该属只有少数进行过化学成分研究, 其化学成份主要有黄酮、皂苷类、挥发油、生物碱、苯丙素类、甾醇、糖类、内脂、白头翁素、原白头翁素等<sup>[12-14]</sup>。部分成分研究

证实有显著的抗菌、消炎、抗氧化、抗肿瘤等多种药理活性<sup>[15-17]</sup>。而大多数化学成分尚未明了, 生物活性或有效功能成分更是有待深入研究。为弄清这种植物的民间药用功效化学成分, 合理开发和利用我国滇西北民族民间中草药, 我们采用 GC-MS 技术对这种植物石油醚提取物的化学成分进行了研究。从 3 种铁线莲中鉴定出了 115 个化合物。这是首次从这 3 种植物中鉴定出的化学成分。

#### 1 实验部分

##### 1.1 仪器与材料

<sup>1</sup>H-NMR 谱用 Bruker AV-400 型超导核磁共振仪测定( $\delta$  为 ppm, TMS 为内标,  $J$  为 Hz), <sup>13</sup>C-NMR 谱用 DRX-500 核磁共振仪测定, 溶剂为 MeOD。柱层析及薄层层析用硅胶为青岛海洋化工厂生产, 显色剂为:(1)5%硫酸乙醇溶液, 喷匀后适当加热显色;(2)I<sub>2</sub> 显色。

气相色谱-质谱仪: HP GC6890/MS5972。色谱

\* 基金项目: 国家自然科学基金(81373288)

收稿日期: 2017-09-23

作者简介: 赵燕强(1969-), 男, 云南腾冲人, 副教授, 研究方向: 植物化学。

△通信作者: 邱明华, E-mail: mhchiu@mail.kib.ac.cn

柱: HP-5 毛细管石英柱 (30m×0.25mm×0.25μm) 弹性石英毛细管柱。载气 He; 进样口温度 250℃; 接口温度 280℃; 恒定柱流量 1mL/min; 分流比 50:1。离子源: EI, 电子能量: 70eV, 扫描范围: 35–455amu。GC-MS 测定模式为 EIS 模式。

计算机检索谱库 NIST 98 and Wiley 275。确定化学成分时以匹配度 70% 为标准, 进行相似度索引。

程序升温: 50℃ (1min) → 160℃ (8℃/min, 2min) → 280℃ (8℃/min, 15min)

## 1.2 样品来源

疏金毛铁线莲 (*C. chrysocoma* var. *glabrescens*)、合柄铁线莲 (*C. connata* DC.) 和毛茛铁线莲 (*C. ranunculoide* Franch.) 均采自云南省丽江地区玉龙县, 由扬州大学淮虎银教授鉴定, 凭证标本收藏于中国科学院昆明植物研究所植物化学国家重点实验室。

## 1.3 提取方法

(1) 疏金毛铁线莲分析样品的处理: 称取 100g 干燥的全草粉碎样品, 置 500mL 的圆底烧中, 加 95% 的乙醇 200mL×3 水浴回流 3 次, 每次 3h, 过滤除渣, 减压回收乙醇得浸膏 20g。然后经 1 根硅胶短柱, 反复用石油醚洗脱, 合并洗脱液, 减压回收石油醚得蜡状物 6.0g, 将其分成 2 份: 1 份加二氯甲烷溶解直接进行组分分析, 另 1 份用常法甲酯后进行组分分析。

(2) 直接进样分析法: 取 50mg 分析用样品, 加 5mL 二氯甲烷溶解, 直接进样分析。

(3) 合柄铁线莲分析样品的处理: 将干燥的枝叶粉碎成粗粉 (1.2kg) 用 95% 的乙醇加热回流, 提取 3 次, 每次 4h, 过滤除渣, 减压回收乙醇并浓缩成浸膏得 103g, 加 1000mL 水, 水层分别用 200mL×2 的石油醚、200mL×2 的乙酸乙酯、100mL×3 的正丁醇萃取。

各部分萃取液分别减压浓缩得石油醚萃取物 A (22g)、乙酸乙酯萃取物 B (43g)、正丁醇萃取物 C (31g)。将 A 部取 10g 溶于 50mL 石油醚中, 过 1 根装有 20 克硅胶的短柱, 反复用石油醚洗脱至洗脱液中无萃取物, 合并洗脱液, 减压回收石油醚得黄绿色膏状物 8g; 取膏状物 20mg 用 10mL 二氯甲烷溶解, 过 0.45μL 的滤膜后直接进行 GC-MS 分析, 共检测出 73 个化合物。主要成分有长链烷烃类化合物 4 和 5, 功能性脂肪酸及其甲酯、乙酯类化合物 6、7、8、9、10。

(4) 毛茛铁线莲分析样品的处理: 称取毛茛铁线莲干燥的全草粉碎样品 100g, 置 500mL 的圆底烧中, 加 95% 的乙醇 200mL×3 水浴回流 3 次, 每次 3h, 过滤除渣, 减压回收乙醇得浸膏 10g。然后经 1 根硅胶短柱, 反复用石油醚洗脱, 合并洗脱液, 减压回收石油醚得蜡状物 2.1g, 将其分成 2 份: 1 份加二氯甲烷溶解直接进行组分分析, 另 1 份用常法甲酯后进行组分分析。

(5) 直接进样分析法: 取 50mg 分析用样品, 加 5mL 二氯甲烷溶解, 直接进样分析。

## 2 结果和分析

### 2.1 3 种铁线莲 GC-MS 分析的总离子流图

用气相色谱-质谱仪对疏金毛铁线莲的石油醚萃取物中的化学成分进行了分析测定, 其总离子流图见图 1。

用气相色谱-质谱仪对毛茛铁线莲的石油醚萃取物中的化学成分进行了分析测定, 其总离子流图见图 2。

用气相色谱-质谱仪对合柄铁线莲的石油醚萃取物中的化学成分进行了分析测定, 其总离子流谱图见图 3。

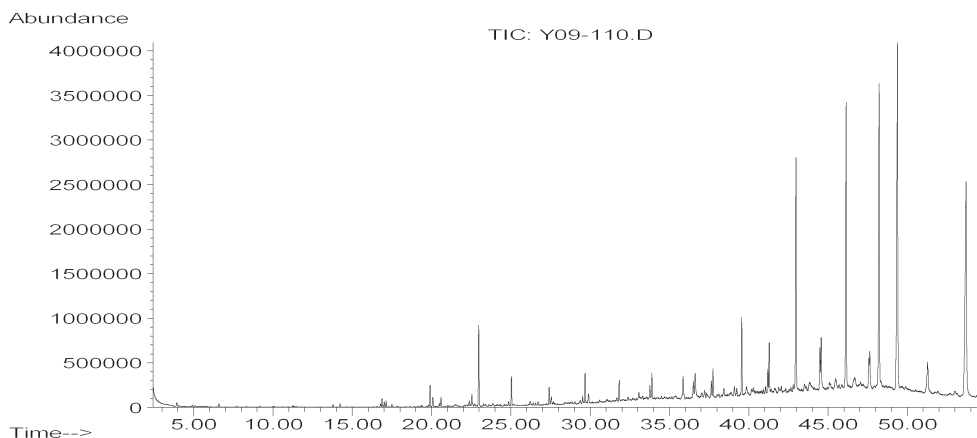


图 1 疏金毛铁线莲的总离子流图

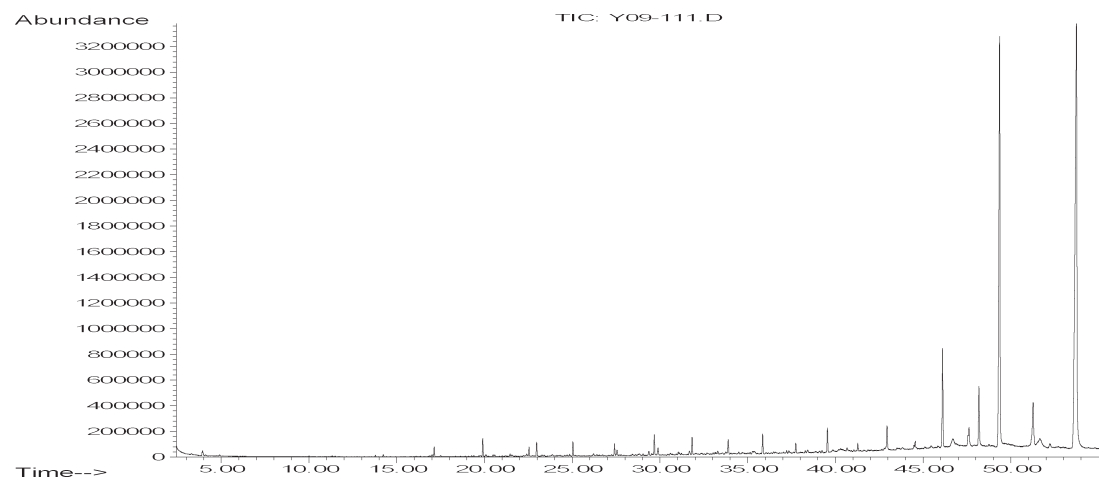


图 2 毛茛铁线莲的总离子流图

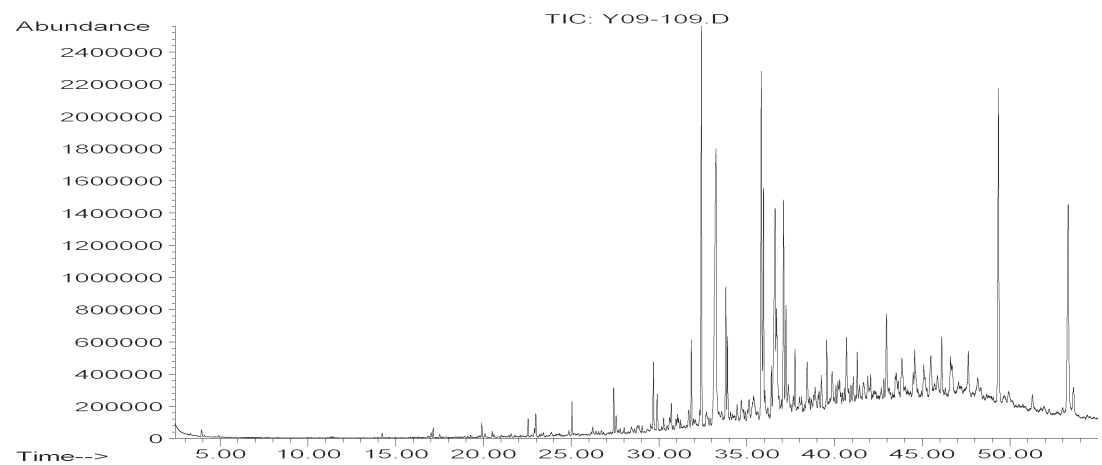


图 3 合柄铁线莲的总离子流谱图

2.2 3 种铁线莲石油醚萃取物中的化合物及含量

对各个色谱峰进行质谱扫描后得质谱图,经 NIST05.L 标准数据库检索确定化学成分,采用峰面积归一化法确定各组成在萃取物中的相对含量,结果列于表 1。

表 1 3 种铁线莲的石油醚提取物中所含化合物

| 序号 | 保留时间 /min | 化合物         | 分子式                                            | 匹配度 | 疏金毛铁线莲中的含量/% | 毛茛铁线莲中的含量/% | 合柄铁线莲中的含量/% |
|----|-----------|-------------|------------------------------------------------|-----|--------------|-------------|-------------|
| 1  | 10.07     | —蒎烯         | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 70  | 0.01         | —           | —           |
| 2  | 11.26     | 十一烷         | C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>                | 93  | 0.02         | —           | —           |
| 3  | 13.79     | 臭樟脑         | C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> | 93  | 0.04         | 0.04        | —           |
| 4  | 14.23     | 十二烷         | C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>                | 94  | 0.05         | 0.06        | —           |
| 5  | 16.79     | 大茴香脑        | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O              | 96  | 0.05         | —           | —           |
| 6  | 16.82     | 己二酸二甲酯      | C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>  | 91  | —            | —           | 0.67        |
| 7  | 16.88     | 黄樟素         | C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> | 98  | 0.12         | —           | 0.01        |
| 8  | 17.01     | 2-甲基萘       | C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>                | 94  | —            | 0.06        | 0.02        |
| 9  | 17.02     | 1-甲基萘       | C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>                | 94  | 0.08         | —           | 0.03        |
| 10 | 17.13     | E-15-十七碳烯醛  | C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O              | 86  | —            | —           | 0.04        |
| 11 | 17.50     | 苯并环庚-1,3-二烯 | C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>                | 91  | —            | 0.04        | —           |
| 12 | 17.71     | 1,2,3,4-四氢萘 | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>                | 91  | —            | —           | 0.01        |
| 13 | 19.38     | 古巴烯         | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 97  | 0.03         | —           | —           |

续表 1

| 序号 | 保留<br>时间<br>/min | 化合物                 | 分子式                                            | 匹配度 | 疏金毛铁线<br>莲中的<br>含量/% | 毛茛铁线<br>莲中的<br>含量/% | 合柄铁线<br>莲中的<br>含量/% |
|----|------------------|---------------------|------------------------------------------------|-----|----------------------|---------------------|---------------------|
| 14 | 19.69            | 1-十四烷醇              | C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> O              | 83  | 0.02                 | —                   | —                   |
| 15 | 19.79            | 1-乙基萘               | C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>                | 95  | —                    | 0.04                | —                   |
| 16 | 19.91            | 十四烷                 | C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>                | 98  | 0.26                 | 0.48                | 0.06                |
| 17 | 20.07            | 1,7-二甲基萘            | C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>                | 96  | 0.17                 | 0.05                | —                   |
| 18 | 20.09            | 2,6-二甲基萘            | C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>                | 97  | —                    | 0.09                | 0.03                |
| 19 | 20.50            | 1,8-二甲基萘            | C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>                | 97  | —                    | —                   | 0.03                |
| 20 | 20.50            | 1,4-二甲基萘            | C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>                | 96  | 0.06                 | —                   | —                   |
| 21 | 20.59            | 2,7-二甲基萘            | C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>                | 97  | 0.02                 | 0.05                | 0.02                |
| 22 | 20.59            | 1,1-二苯基乙烷           | C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>                | 95  | —                    | 0.12                | —                   |
| 23 | 21.02            | 2,3-二甲基萘            | C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>                | 96  | 0.02                 | —                   | 0.02                |
| 24 | 21.02            | 1,2-二甲基萘            | C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>                | 94  | —                    | 0.02                | —                   |
| 25 | 21.45            | 1,3-二甲基萘            | C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>                | 93  | 0.02                 | —                   | 0.01                |
| 26 | 21.46            | 7,11-二甲基-1,6,10-十二烯 | C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>                | 91  | —                    | 0.07                | —                   |
| 27 | 21.46            | -石竹烯                | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 96  | 0.03                 | —                   | —                   |
| 28 | 21.70            | 刺伯烯                 | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 91  | 0.02                 | —                   | —                   |
| 29 | 22.24            | 1-苯基-2-甲基苯          | C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>                | 93  | —                    | —                   | 0.01                |
| 30 | 22.34            | 6,8,10-三炔-4-十二烯-3-酮 | C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O              | 93  | —                    | —                   | 0.01                |
| 31 | 22.37            | 八氢萘                 | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 99  | 0.10                 | —                   | —                   |
| 32 | 22.54            | 十五烷                 | C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>                | 98  | 0.20                 | 0.24                | 0.08                |
| 33 | 22.89            | 邻-2,4-二丁基苯酚         | C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O              | 96  | —                    | —                   | 0.03                |
| 34 | 22.98            | 2,6-二叔丁基对甲基苯酚       | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O              | 98  | 1.11                 | 0.39                | 0.12                |
| 35 | 23.28            | 1,6,7-三甲基萘          | C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>                | 98  | 0.05                 | 0.05                | 0.03                |
| 36 | 23.41            | 1,4,6-三甲基萘          | C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>                | 97  | 0.04                 | —                   | —                   |
| 37 | 23.41            | 2,3,6-三甲基萘          | C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>                | 94  | —                    | 0.04                | 0.06                |
| 38 | 23.87            | 1,4,5-三甲基萘          | C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>                | 93  | —                    | —                   | 0.05                |
| 39 | 24.13            | 四十四烷                | C <sub>44</sub> H <sub>90</sub>                | 90  | 0.03                 | —                   | —                   |
| 40 | 24.72            | 蒎                   | C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>                | 87  | 0.03                 | —                   | —                   |
| 41 | 24.86            | 1-十六烯               | C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>                | 98  | —                    | —                   | 0.06                |
| 42 | 24.86            | (Z)-3-十六烯           | C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>                | 96  | 0.08                 | —                   | —                   |
| 43 | 24.86            | 1-十三烯               | C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>                | 95  | —                    | 0.07                | —                   |
| 44 | 25.04            | 十六烷                 | C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>                | 97  | 0.39                 | 0.37                | 0.17                |
| 45 | 25.16            | 3,4'-二甲基联二苯         | C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>                | 93  | —                    | —                   | 0.04                |
| 46 | 25.40            | 乙基环十二烷              | C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>                | 90  | 0.04                 | —                   | —                   |
| 47 | 25.97            | 3,5-二甲基-1-苯甲基-苯     | C <sub>15</sub> H <sub>16</sub>                | 86  | —                    | —                   | 0.02                |
| 48 | 26.13            | 十三烷                 | C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>                | 95  | 0.08                 | 0.23                | 0.04                |
| 49 | 26.22            | 2,6,10-三甲基十五烷       | C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>                | 87  | —                    | —                   | 0.09                |
| 50 | 27.25            | 环十四烷                | C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>                | 90  | 0.03                 | 0.06                | —                   |
| 51 | 27.42            | 十七烷                 | C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>                | 96  | 0.25                 | —                   | 1.45                |
| 52 | 27.56            | 2,6,10,14-四甲基十五烷    | C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>                | 91  | —                    | —                   | 0.14                |
| 53 | 27.56            | 2-甲基葵烷              | C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>                | 93  | —                    | 0.21                | —                   |
| 54 | 27.68            | 1-甲基-9H-蒎           | C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>                | 90  | —                    | —                   | 0.05                |
| 55 | 28.07            | 2-甲基-Z-4-十四烯        | C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>                | 80  | —                    | —                   | 0.18                |
| 56 | 29.04            | 十六烷                 | C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>                | 97  | 0.39                 | 0.37                | 0.17                |
| 57 | 29.37            | 绿油脑                 | C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>                | 95  | 0.13                 | —                   | —                   |
| 58 | 29.37            | 菲                   | C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>                | 95  | —                    | 0.16                | —                   |
| 59 | 29.53            | Z-8-十六烯             | C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>                | 98  | —                    | —                   | 0.08                |
| 60 | 29.68            | 十八烷                 | C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>                | 98  | 0.45                 | 0.53                | 0.40                |
| 61 | 30.26            | 十五酸甲酯               | C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> | 91  | —                    | —                   | 0.13                |
| 62 | 31.05            | 1-十八烯               | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>                | 93  | —                    | —                   | 0.12                |
| 63 | 31.12            | 3-环己基十二烷            | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>                | 87  | —                    | —                   | 0.13                |
| 64 | 31.42            | 17-三十五烯             | C <sub>35</sub> H <sub>70</sub>                | 92  | 0.79                 | 0.04                | 0.79                |

续表 1

| 序号  | 保留<br>时间<br>/min | 化合物                     | 分子式                                              | 匹配度 | 疏金毛铁线<br>莲中的<br>含量/% | 毛茛铁线<br>莲中的<br>含量/% | 合柄铁线<br>莲中的<br>含量/% |
|-----|------------------|-------------------------|--------------------------------------------------|-----|----------------------|---------------------|---------------------|
| 65  | 31.84            | 十九烷                     | C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>                  | 98  | 0.42                 | 0.48                | 0.52                |
| 66  | 31.97            | (Z)-3-十七烯               | C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>                  | 90  | —                    | —                   | 0.12                |
| 67  | 32.32            | 9-十六烯酸甲酯                | C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>   | 70  | —                    | —                   | 0.20                |
| 68  | 32.41            | 14-甲基十五烷酸甲酯             | C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>   | 97  | —                    | —                   | 2.03                |
| 69  | 32.56            | 十六硫醇                    | C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> S                | 90  | —                    | —                   | 0.09                |
| 70  | 32.69            | 四十三烷                    | C <sub>43</sub> H <sub>88</sub>                  | 91  | 1.46                 | —                   | 0.30                |
| 71  | 33.24            | 十六酸                     | C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>   | 98  | —                    | —                   | 3.82                |
| 72  | 33.77            | (E)-二十烯                 | C <sub>20</sub> H <sub>40</sub>                  | 97  | 0.47                 | —                   | —                   |
| 73  | 33.81            | 十六烷酸乙酯                  | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>   | 98  | —                    | —                   | 0.86                |
| 74  | 34.08            | 1-十六烯                   | C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>                  | 98  | —                    | —                   | 0.06                |
| 75  | 34.28            | 1-氯代十八烷                 | C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> Cl               | 91  | 0.20                 | —                   | —                   |
| 76  | 34.44            | 14-甲基十六烷酸               | C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>   | 98  | —                    | —                   | 0.38                |
| 77  | 35.05            | 十八烷                     | C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>                  | 98  | 0.45                 | 0.53                | 0.40                |
| 78  | 35.82            | 9,12-亚油酸甲酯              | C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>   | 99  | —                    | —                   | 2.47                |
| 79  | 35.95            | 亚麻酸甲酯                   | C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>   | 97  | —                    | —                   | 1.32                |
| 80  | 36.03            | 油酸甲酯                    | C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>   | 97  | —                    | —                   | 0.38                |
| 81  | 36.04            | 四氢萜烯                    | C <sub>18</sub> H <sub>22</sub>                  | 92  | —                    | 0.07                | —                   |
| 82  | 36.40            | 硬脂酸甲酯                   | C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>   | 98  | —                    | —                   | 0.48                |
| 83  | 36.51            | (R)-(-)-14-甲基-8-十六炔-1-醇 | C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O                | 93  | 0.49                 | —                   | —                   |
| 84  | 36.61            | (Z,Z)-亚油酸               | C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>   | 94  | —                    | —                   | 3.44                |
| 85  | 36.97            | 1-二十二烯                  | C <sub>22</sub> H <sub>44</sub>                  | 89  | —                    | —                   | 0.36                |
| 86  | 37.06            | 1-十九烯                   | C <sub>19</sub> H <sub>38</sub>                  | 95  | 0.35                 | —                   | 0.45                |
| 87  | 37.09            | 亚油酸乙酯                   | C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>   | 99  | —                    | —                   | 1.56                |
| 88  | 37.23            | 亚麻酸乙酯                   | C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>   | 99  | —                    | —                   | 0.95                |
| 89  | 37.64            | (Z)-9-二十三烯              | C <sub>23</sub> H <sub>46</sub>                  | 99  | 0.47                 | —                   | —                   |
| 90  | 37.75            | 二十二烷                    | C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>                  | 97  | 0.73                 | 0.30                | 2.02                |
| 91  | 38.01            | 1,7,11-三甲基环十四烷          | C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>                  | 98  | 0.24                 | 0.05                | —                   |
| 92  | 38.30            | 5-甲基-Z-5-二十二烯           | C <sub>23</sub> H <sub>46</sub>                  | 90  | —                    | —                   | 0.24                |
| 93  | 38.89            | 1-氯代十九烷                 | C <sub>19</sub> H <sub>39</sub> Cl               | 96  | 0.43                 | —                   | 0.67                |
| 94  | 39.10            | 1-二十三烯                  | C <sub>23</sub> H <sub>46</sub>                  | 91  | 0.47                 | —                   | —                   |
| 95  | 39.56            | 7-己基-十三烷                | C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>                  | 89  | —                    | —                   | 0.80                |
| 96  | 39.86            | 2,6,11-三甲基十二烷           | C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>                  | 93  | —                    | —                   | 0.82                |
| 97  | 40.07            | 二十酸甲酯                   | C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>   | 96  | —                    | —                   | 0.37                |
| 98  | 40.66            | (Z)-油酸胺                 | C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NO               | 92  | —                    | 0.28                | —                   |
| 99  | 40.68            | (Z)-9-烯十八酰胺             | C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NO               | 98  | —                    | —                   | 1.01                |
| 100 | 40.92            | 乙基环二十二烷                 | C <sub>24</sub> H <sub>48</sub>                  | 94  | 0.28                 | —                   | —                   |
| 101 | 41.29            | 二十四烷                    | C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>                  | 98  | 2.38                 | 1.07                | 0.59                |
| 102 | 41.63            | 二十三烷                    | C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>                  | 97  | 3.30                 | —                   | 2.05                |
| 103 | 41.65            | 二十烯                     | C <sub>20</sub> H <sub>40</sub>                  | 89  | —                    | —                   | 0.90                |
| 104 | 41.89            | 二十一烷                    | C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>                  | 92  | —                    | —                   | 0.61                |
| 105 | 42.15            | 二十硫醇                    | C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> S                | 89  | —                    | —                   | 0.21                |
| 106 | 42.98            | 二十烷                     | C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>                  | 97  | 8.45                 | 18.45               | 5.51                |
| 107 | 43.88            | 2-十二烷基醚乙醇               | C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>   | 91  | —                    | —                   | 1.32                |
| 108 | 44.21            | 吡啶-3-甲酰胺脒               | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O   | 91  | 3.06                 | 4.80                | 2.70                |
| 109 | 44.49            | 环二十四烷                   | C <sub>24</sub> H <sub>48</sub>                  | 93  | 1.02                 | —                   | —                   |
| 110 | 44.74            | 4,4-二氟维生素 A             | C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> F <sub>2</sub> O | 93  | —                    | —                   | 0.39                |
| 111 | 45.48            | 2,6,10,14-四甲基十六烷        | C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>                  | 96  | 1.29                 | —                   | 1.39                |
| 112 | 47.05            | 1,54-二溴代五十四烷            | C <sub>54</sub> H <sub>108</sub> Br <sub>2</sub> | 90  | 0.43                 | —                   | 0.80                |
| 113 | 48.22            | 角鲨烯                     | C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>                  | 95  | 6.81                 | 3.06                | —                   |
| 114 | 51.27            | 1-氯代二十七烷                | C <sub>27</sub> H <sub>55</sub> Cl               | 90  | —                    | 3.25                | —                   |
| 115 | 53.71            | 二十八烷                    | C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>                  | 97  | 7.16                 | 30.37               | —                   |

由表 1 可知,利用 GC-MS 从疏金毛铁线莲的石油醚提取物中共鉴定出 56 种化合物,占峰面积的 50.65%,其中烷烃类物质 29 种,占 35.42%,烯炔类物质 21 种,占 14.67%,稠环芳烃类物质 8 种,占 0.56%。

56 种已知成分中相对含量较高的化合物有长链烷烃二十烷(8.45%),二十八烷(7.16%),二十七烷(5.78%),二十三烷(3.3%),二十四烷(2.38%);具有多种生物活性的长链多烯化合物角鲨烯(6.81%)和 1.11%的常用抗氧化剂 BHT,是富含角鲨烯的新资源植物;经甲酯化后进样分析鉴定出的脂肪酸以亚油酸为主,相对含为 1.28%,其次是油酸和亚麻酸,含量均为 0.9%。还有部分烯炔类化合物: $\alpha$ -蒎烯,古巴烯,石竹烯, $\alpha$ -石竹烯,刺伯烯等多种挥发性物质。

利用 GC-MS 从毛茛铁线莲的石油醚提取物中共鉴定出 37 种化合物,占峰面积的 67.46%,其中烷烃类物质 18 种,占 58.06%,烯炔类物质 9 种,占 8.66%,稠环芳香类物质 11 种,占 0.74%。

37 种已知成分中相对含量较高的化合物有:长链烷烃类化合物 3 个:二十八烷(30.37%),二十烷(18.45%)和二十七烷(1.6%);具有多种生物活性的多烯化合物 2 个:角鲨烯(3.06%)和常用抗氧化剂 BHT(0.39%);经甲酯化后进样分析出的脂肪酸以油酸为主,相对含量为 1.33%;其次是亚油酸和亚麻酸且总含量不到 1.0%。

利用 GC-MS 从合柄铁线莲石油醚提取物中共鉴定出 73 个化合物,占峰面积的 46.42%,其中烷烃类物质 31 种,占 22.90%,烯炔类物质 31 种,占 23.21%,稠环芳烃类物质 11 种,占 0.31%。

73 个化合物中,其中含量 $<1.00\%$ 的化合物鉴定了 62 个,含量 $\geq 1.0\%$ 的化合物有 14 个,它们分别为 14-甲基十五烷酸甲酯(2.03%),十六酸(3.82%),9,12-亚油酸甲酯(2.47%),亚麻酸甲酯(1.32%),亚油酸(3.44%),亚油酸乙酯(1.56%), $(Z)$ -9-烯十八酰胺(1.01%),二十三烷(2.05%),2-十二烷基醚乙醇(1.32%),2,6,10,14-四甲基十六烷(1.39%),二十二烷(2.02%),十七烷(1.45%),二十烷(5.51%),吡啶-3-甲酰胺脒(2.7%)。含量最高的是二十烷,占 5.51%。

另外从正丁醇部分和乙酸乙酯部分分离出三个化合物:山奈酚-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙(1), $\beta$ -胡萝卜甙(2)和  $\beta$ -谷甾醇(3)是首次从合柄铁线莲中分

离得到。

### 3 讨论

角鲨烯是由 6 个异戊二烯连接而成的不饱和三萜类化合物,是人体胆固醇代谢途径中一个关键的中间产物。其广泛存在于动、植物或微生物体内。在动物体内,尤以深海鲨鱼的肝脏中角鲨烯含量最为丰富。此外,在牦牛肉中角鲨烯的含量也较为丰富,这表明角鲨烯很可能与动物适应极端环境有关。在植物中角鲨烯的分布也很广,如橄榄油及其脱臭馏出物、苋菜籽油、米糠油、南瓜籽等均含有丰富的角鲨烯。角鲨烯有较广泛的生物活性,如携氧、调控胆固醇的代谢、抗氧化、抗肿瘤、解毒、抗辐射和抑制微生物生长等,被广泛应用于医药、化妆品和食品行业<sup>[18]</sup>。从表 1 看出,疏金毛铁线莲的挥发性成分中含角鲨烯(6.81%),是富含角鲨烯的新资源植物;毛茛铁线莲的挥发性成分中也含角鲨烯(3.06%)。这 2 种铁线莲均具有在医药等行业开发利用的潜力。

油脂是食品不可缺少的重要成分之一,除提供热量外,油脂还提供人体无法合成而必须从食品中获得的必需脂肪酸(如亚油酸、亚麻酸等)以及供给各种脂溶性维生素。从表 1 看出,合柄铁线莲的挥发性成分中含亚油酸(3.44%),疏金毛铁线莲和毛茛铁线莲毛茛铁线莲也含有少量亚油酸和亚麻酸(总量不到 1%),这说明 3 种铁线莲也具有一定的食用价值。我国药典仍采用亚油酸乙酯丸剂、滴剂作为预防和治疗高血压及动脉粥样硬化症、冠心病的药物。亚油酸有助于降低血清胆固醇和抑制动脉血栓的形成,因此在预防动脉粥样硬化和心肌梗塞等心血管疾病方面有良好作用。本研究中合柄铁线莲的挥发性成分中含亚油酸乙酯和亚油酸甲酯(均大于 1%),这也说明合柄铁线莲潜在的药用价值。

### 4 结论

本研究测定了 3 种地方铁线莲的挥发性成分,丰富了地方药用资源,为 3 种铁线莲的进一步开发利用提供了基础的理论依据,相关挥发成分的功能和药效作用有待深入研究。

### 参考文献

- [1] 余传隆,黄泰康,丁志遵,等. 中药辞海(第一卷)[M]. 中国医药科技出版社,1993:1589-1590.
- [2] 南京中医药大学. 中药大辞典(上册)[M]. 上海:上海科学技术出版社,2006:2076-2079.



- [3] 《全国中草药汇编》编写组. 全国中草药汇编(上)[M]. 北京:人民卫生出版社, 1975: 130-134.
- [4] 王文采. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 2001: 333-386.
- [5] 谢宗万, 于友苓. 全国中草药名鉴(上册)[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1996: 136-143.
- [6] 何明, 张静华, 胡昌奇. 威灵仙化学成分的研究[J]. 药学报, 2001, 36(4): 278-280.
- [7] 史社坡, 蒋丹, 董彩霞, 等. 东北铁线莲化学成分研究[J]. 中草药, 2007, 38(3): 335-337.
- [8] 张兴旺, 牛迎凤, 陶燕铎, 等. RP-HPLC法测定唐古特铁线莲中芦丁的含量[J]. 分析实验室, 2009, 28(s1): 64-66.
- [9] 王锋, 唐秋玲, 马晓黎, 等. 铁线莲属植物的化学成分研究进展[J]. 中国野生植物资源, 2009, 28(6): 1-5.
- [10] 刘慧, 张钦德. 铁线莲属药用植物的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(27): 13324-13327.
- [11] 刘蕾, 朱秋双, 王丽敏, 等. 复方威灵仙合剂抗炎、镇痛作用观察[J]. 黑龙江医药科学, 2004, 27(1): 22-23.
- [12] 陈彦, 孙玉军, 方伟. 威灵仙多糖的抗氧化活性研究[J]. 中华中医药杂志, 2008, 23(3): 266-270.
- [13] 李彩霞, 焦扬, 张锐, 等. 甘青铁线莲水提取物的抗氧化活性研究[J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20(1): 134-137.
- [14] Park EK, Ryu MH, Kim YH, et al. Anti-inflammatory effects of an ethanolic extract from *Clematis mandshurica* Rupr [J]. Journal of Ethnopharmacology, 2006, 108(1): 142-147.
- [15] 赵英, 王春梅, 王宝贵, 等. 铁线莲皂苷体内抗肿瘤作用研究[J]. 中国中药杂志, 2005, 30(18): 1452-1453.
- [16] Ternai B, Markham KR. Carbon-13 NMR studies of flavonoids—I: Flavones and flavonols [J]. Tetrahedron, 1976, 32(5): 565-569.
- [17] Markham KR, Ternai B, Sanley R, et al. Carbon-13 NMR studies of flavonoids—III: naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives [J]. Tetrahedron, 1978, 34(9): 1389-1397.
- [18] 刘纯友, 马美湖, 靳国峰, 等. 角鲨烯及其生物活性研究进展[J]. 中国食品学报, 2015, 15(5): 147-156.

(编辑:徐建平)

## Chemical Constituents of Essential Oil from Three Kinds of *Clematis* by GC-MS

ZHAO Yanqiang<sup>1,2,3</sup>, WANG Wei<sup>1</sup>, YANG Lixin<sup>1</sup>, YANG Yekun<sup>1</sup>, ZHOU Lin<sup>1</sup>,

CHEN Ya<sup>1</sup>, LI Zhongrong<sup>1</sup>, GAO Chengwei<sup>3</sup>, QIU Minghua<sup>1</sup>

(1. Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204 China;

2. Yunnan Forestry Technical College, Kunming 650224 China;

3. College of Chemical Science and Engineering, Yunnan University, Kunming 650091 China)

**ABSTRACT: Objective** To study the chemical constituents of three kinds of *clematis* and provide the basis for their further exploitation and utilization. **Methods** Chemical components were identified by GC-MS. **Results** The 115 volatile compounds were isolated from the petroleum ether extracts of these plants and identified by GC-MS. The main composition of *Clematis chrysocoma* var. *glabrescens* was eicosane(8.45%), octacosane(7.16%), squalene(6.81%), heptacosane(5.78%), tricosane(3.3%), lignocerane(2.38%) and BHT(1.11%); The main composition of *Clematis ranunculoide* Franch was octacosane(30.37%), eicosane(18.45%), squalene(3.06%), heptacosane(1.6%) and BHT(0.39%); The main composition of *Clematis connata* DC was eicosane(5.51%), palmitic acid(3.82%), linoleic acid(3.44%), 9, 12-methyl linoleate(2.47%), ethyl linoleate(1.56%), methyl linolenate(1.32%), 2-Lauryl ether ethanol(1.32%) and (Z)-9-Ene amide 18(1.01%). **Conclusion** Systematic analysis was firstly conducted on the compositions and their relative contents of essential oils in three kinds of *clematis*, which would build foundation for further utilization of this species. Squalene is a variety of biological activity of long chain polyene compounds, thin *Clematis chrysocoma* var. *glabrescens* can be used as a new resource of plant squalene.

**KEY WORDS:** *Clematis chrysocoma* var. *glabrescens*; *Clematis ranunculoide* Franch; *Clematis connata* DC; Chemical components; GC-MS