

云南垂穗石松脂溶性化学成分研究

杨舜伊¹, 史小波², 陈业高^{3*}

(1. 昆明工业职业技术学院, 云南昆明 650302; 2. 云南红云红河烟草集团有限责任公司技术中心, 云南昆明 650202; 3. 云南师范大学, 云南昆明 650092)

摘要 [目的]分析云南垂穗石松的脂溶性化学成分,为合理利用云南垂穗石松资源提供科学依据。[方法]采用GC-MS分析云南垂穗石松全草脂溶性化学成分。[结果]鉴定出34种化学成分,相对含量超过5%的化学成分为葵酸(25.518%)、油酸(18.481%)、十六烷酸(17.096%)、葵酸乙酯(9.092%)、十六烷酸乙酯(7.279%)。云南垂穗石松脂溶性化学成分主要为酯类、脂肪酸类和倍半萜类物质,34种脂溶性成分均首次从该植物中分离得到,占脂溶性成分总量的95.2%。[结论]该研究为合理利用云南垂穗石松资源提供了科学依据。

关键词 垂穗石松;脂溶性成分;GC-MS

中图分类号 R 284.1 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2020)01-0211-02

doi:10.3969/j.issn.0517-6611.2020.01.063



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Study on Liposoluble Chemical Constituents from *Palhinhaea cernua* in Yunnan

YANG Shun-yi¹, SHI Xiao-bo², CHEN Ye-gao³ (1. Kunming Vocational and Technical College of Industry, Kunming, Yunnan 650302; 2. Technology Center of Yunnan Hongyun Honghe Tobacco Group Co., Ltd., Kunming, Yunnan 650202; 3. Yunnan Normal University, Kunming, Yunnan 650092)

Abstract [Objective] The research aimed to analyze the liposoluble chemical constituents of *Palhinhaea cernua* in Yunnan, and provide a scientific basis for rational utilization of *Palhinhaea cernua* in Yunnan. [Method] The liposoluble chemical constituents of the whole grass of *Palhinhaea cernua* in Yunnan were analyzed by GC-MS. [Results] Thirty-four compounds were obtained from *Palhinhaea cernua* in Yunnan. The chemical components with a relative content of more than 5% were n-decanoic acid (25.518%), oleic acid (18.481%), n-hexadecanoic acid (17.096%), decanoic acid ethyl ester (9.092%), hexadecanoic acid ethyl ester (7.279%). The liposoluble chemical constituents of *Palhinhaea cernua* in Yunnan were mainly esters, fatty acids and sesquiterpenoids. 34 kinds of liposoluble components were isolated from this plant for the first time, accounting for 95.2% of the total liposoluble components. [Conclusion] This study provides a scientific basis for the reasonable utilization of *Palhinhaea cernua* in Yunnan.

Key words *Palhinhaea cernua* in Yunnan; Liposoluble constituents; Gas chromatography-Mass spectrometry (GC-MS)

垂穗石松 [*Palhinhaea cernua* (L.) Vasc. et Franco] 为石松科 (Lycopodium) 垂穗石松属 (*Palhinhaea*) 植物, 又名过山龙、水杉、灯笼石松、灯笼草、铺地蜈蚣、蜈蚣草、舒筋草、伸筋草等, 产于华东、华南、西南等地, 亚洲其他热带及亚热带地区、大洋洲、中南美洲也有分布^[1-2]。垂穗石松为传统药物, 是中药伸筋草的来源植物之一, 其全草入药, 具有驱风解毒、收敛止血、舒筋通络、镇咳利尿等功效, 用于治疗关节痛、四肢麻木、肝炎、痢疾、风疹、便血、小儿惊厥、夜间盗汗、水火烫伤、跌打损伤和无名肿毒等症^[3]。现代研究表明, 垂穗石松水煎剂对实验性发热家兔有解热作用, 对大鼠及家兔的离体肠管有兴奋作用^[4], 其提取物具有抗幽门螺旋杆菌作用^[5], 注射液具有抗矽肺作用^[6]。前人研究表明, 垂穗石松主要含有生物碱、三萜、黄酮等活性成分^[7-12], 目前, 对垂穗石松脂溶性成分研究鲜见报道。为了解云南产垂穗石松的化学成分及开发前景, 笔者采用溶剂提取及硅胶柱层析的方法, 提取云南垂穗石松的脂溶性成分, 采用GC-MS分离、鉴定其含有的化学成分, 并利用面积归一化法确定各成分相对含量, 为进一步研究和开发云南垂穗石松资源提供科学依据。

1 材料与方法**1.1 材料**

1.1.1 试验材料。垂穗石松 [*Palhinhaea cernua* (L.) Vasc. et Franco] 全草采自云南西双版纳。

1.1.2 主要试剂。乙醇、氯仿、丙酮、石油醚、甲醇, 均为市售工业纯, 重蒸后使用。

1.1.3 主要仪器。GC PE-Clarus600/MS PE-Clarus600T (美国珀金埃尔默公司)。

1.2 方法**1.2.1 GC-MS 条件。**

1.2.1.1 气相色谱条件。色谱柱: HP-5 (5% PhMe Silicone crosslinked) (30 m × 250 μm); 柱温: 原始柱温 50 °C, 保持 5 min 后以 5 °C/min 升温至 230 °C, 保持 15 min; 再以 10 °C/min 升温至 250 °C, 保留 20 min; 汽化室温度: 250 °C; 载气: 高纯氮 (纯度 ≥ 99.999%); 载气流量: 1.0 mL/min; 进样量 1 μL, 分流进样 (分流比: 25:1)。溶剂延迟 2.5 min。

1.2.1.2 质谱条件。传输线温度: 250 °C; 电离方式: 电子轰击源 (EI); 电离电压: 70 eV; 离子源温度: 200 °C; 扫描范围: 45~500 Da。

1.2.2 脂溶性成分的提取。将垂穗石松全草干燥后打成粗粉, 用工业乙醇浸提 6 次, 将所得浸提物浓缩干燥, 进行硅胶柱层析, 用石油醚、氯仿、丙酮、甲醇进行洗脱, 将石油醚部分进行干燥, 即得到脂溶性成分。

基金项目 国家自然科学基金项目 (21162045)。

作者简介 杨舜伊 (1985—), 男, 湖南怀化人, 副教授, 在读博士, 从事药用植物活性成分研究。* 通信作者, 教授, 博士, 从事天然药物化学研究与教学工作。

收稿日期 2019-08-09

2 结果与分析

取云南垂穗石松脂溶性成分 1 μL ,用气相色谱-质谱联用仪进行脂溶性成分分析鉴定,GC-MS 图谱如图 1 所示,通过 HPMSD 化学工作站检索 NIST2008 谱库,所得图谱经计算机峰纯度检测,结合保留时间,分别确认了脂溶性成分各化学成分,各成分的相对百分含量按峰面积归一化法计算,得

到各化学成分在脂溶性成分中的质量分数,详见表 1。

对云南垂穗石松全草脂溶性成分进行 GC-MS 分析测定,从中鉴定出 34 种化合物,占脂溶性成分总量的 95.2%。由表 1 中的分析结果可知,其脂溶性化学成分主要为葵酸(25.518%)、油酸(18.481%)、十六烷酸(17.096%)、葵酸乙酯(9.092%)、十六烷酸乙酯(7.279%)等。

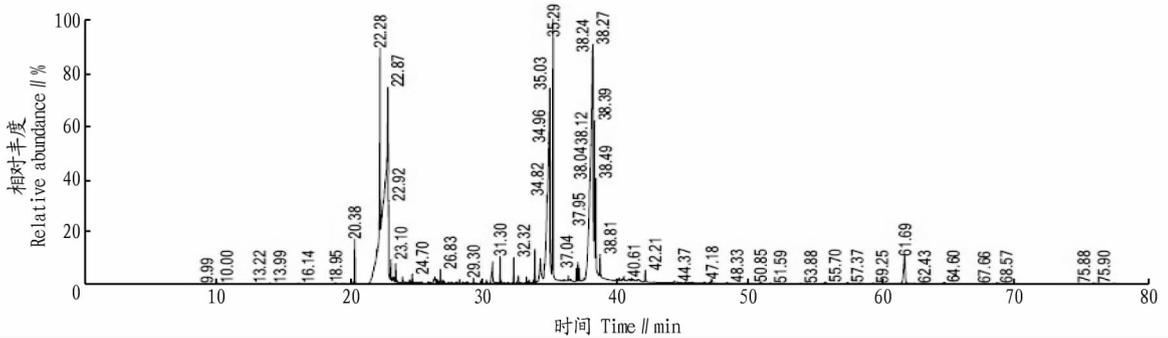


图 1 云南垂穗石松脂溶性成分 GC-MS 图谱

Fig. 1 GC-MS spectrum of fat-soluble components of *Palhinhaea cernua* in Yunnan

表 1 垂穗石松挥发性物质的化学成分和相对含量 GC-MS 检索结果

Table 1 GC-MS results of chemical constituents and relative contents of volatiles from *Palhinhaea cernua* in Yunnan

序号 No.	保留时间 Retention time min	化合物名称 Name of compounds	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	相对含量 Relative content %
1	20.380	Decanoic acid, methyl ester (葵酸甲酯)	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$	186	0.967
2	22.276	decanoic acid ethyl ester (葵酸乙酯)	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	200	9.092
3	22.866	n-decanoic acid (葵酸)	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	172	25.518
4	22.921	pentafluoropropionic acid 10-undecenyl ester (五氟丙酸-10-十一烯醇酯)	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{F}_5\text{O}_2$	316	0.824
5	23.096	aromadendrene (香橙烯)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	0.882
6	23.286	α -vatsirene (α -朱葵)	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}$	202	0.171
7	23.967	isolongifolene (异长叶烯)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	0.132
8	24.697	1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-1,8a-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-, [1S-(1a',7a',8aa')]-naphthalene	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	0.206
9	26.403	dodecanoic acid (月桂酸)	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	200	0.289
10	26.828	Caryophyllene oxide (氧化石竹烯)	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$	220	0.300
11	29.299	heptadecane (十七烷)	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	240	0.203
12	30.739	tetradecanoic acid (十四烷酸)	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	228	1.002
13	31.304	Tetradecanoic acid, ethyl ester (十四烷酸甲酯)	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$	242	0.523
14	32.325	6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone (植酮)	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}$	268	0.516
15	32.675	pentadecanoic acid (十五烷酸)	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$	242	0.252
16	33.290	pentadecanoic acid, ethyl ester (十五烷酸乙酯)	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$	270	0.132
17	33.910	Hexadecanoic acid, methyl ester (十六烷酸甲酯)	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$	270	0.676
18	34.326	hexadecenoic acid (十六烷酸)	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	256	1.459
19	34.636	phthalic acid, butyl undecyl ester (邻苯二甲酸丁基十一烷基酯)	$\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_4$	376	0.313
20	35.036	n-hexadecanoic acid (十六烷酸)	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	256	17.096
21	35.286	hexadecanoic acid, ethyl ester (十六烷酸乙酯)	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	284	7.279
22	36.431	7-isopropyl-1,1,4a-trimethyl-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydrophenanthrene	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}$	270	0.126
23	37.042	linoleic acid ethyl ester (亚麻油酸乙酯)	$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_2$	308	0.264
24	37.152	(Z)-9-octadecenoic acid-ethyl ester (十八烯酸乙酯)	$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2$	310	0.396
25	38.272	oleic acid (油酸)	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	282	18.481
26	38.392	ethyl oleate (油酸乙酯)	$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2$	310	2.833
27	38.492	(E)-9-octadecenoic acid ethyl ester (十八烯酸乙酯)	$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2$	310	1.898
28	38.812	octadecanoic acid ethyl ester (十八烷酸乙酯)	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$	312	0.447
29	40.608	14-isopropyl-podocarpa-8,11,13-triene-7,13-diol	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$	302	0.102
30	41.023	eicosanoic acid methyl ester (二十烷酸甲酯)	$\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_2$	326	0.109
31	41.663	eicosanoic acid (二十烷酸)	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$	312	0.106
32	42.209	eicosanoic acid ethyl ester (二十烷酸乙酯)	$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$	340	0.424
33	47.181	docosanoic acid, ethyl ester (二十二烷酸乙酯)	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$	368	0.208
34	61.691	phytol (植物醇)	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$	296	1.992

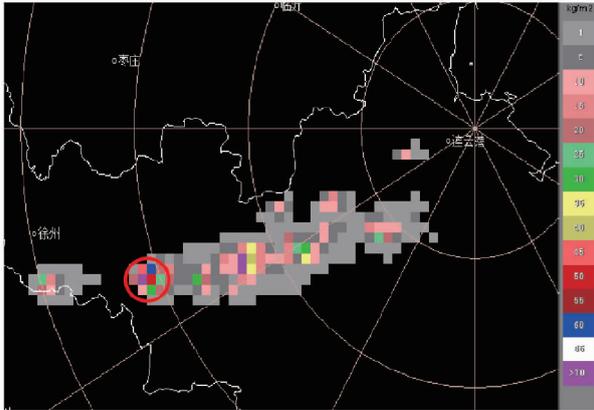
3 小结与讨论

研究,所鉴定出的组分都是首次从垂穗石松植物中得到,其

该研究首次对云南垂穗石松全草脂溶性化学成分进行

(下转第 226 页)

VIL ≥ 20 kg/m²时,出现冰雹天气的可能性极大。房春琴等^[11]研究指出,雷达探测范围50~150 km,VIL ≥ 50 kg/m²会出现降雹,VIL ≥ 60 kg/m²时可出现大冰雹。5月16日15:35连云港西南部距离雷达位置约160 km(114°E,39°N)处,VIL由47.2 kg/m²跃增至15:41的98.8 kg/m²(图5红色圆圈处),实况该处出现冰雹天气。而俞小鼎等^[12]分析指出,快速降低的VIL值也许意味着破坏性大风的开始。连云港西南部距离雷达位置约53 km(116°E,39°N)处,VIL由16:12的62.5 kg/m²剧减至16:18的10.2 kg/m²,该处出现了大风,这与上述观点是一致的,表明VIL的剧烈变化对冰雹和大风的发生具有指示作用。



注:红色圆圈代表出现的VIL最大值区域

Note:The red circle indicates the position of Maximum VIL

图5 2012年5月16日15:41连云港雷达垂直累积液态含水量(单位:kg/m²)

Fig.5 VIL of Lianyungang radar at 15:41 on May 16,2012

4 结论

该研究采用NCEP再分析资料和S波段多普勒天气雷达资料对2012年5月16日发生在江苏苏北地区飊线的背景以及发生发展过程进行了分析,分别对各个仰角的组合反射

率因子、径向速度、垂直累积液态含水量进行研究,得出以下主要结论:

(1)在东北冷涡天气背景条件下,高空槽的迅速南压导致中高层的流场发生较为迅速的变化,而其南部的高空强冷平流与低空暖平流形成的强不稳定层结是此次强对流天气发生、发展的主要背景。

(2)飊线中的强回波具有明显的超级单体风暴特征,存在悬挂回波和穹隆。

(3)不同仰角径向速度分析表明,中层存在中尺度涡旋对,双涡之间可以吸入更多的空气,能有效地维持风暴内部的高速上升气流,使风暴能得到维持而不受环境风的干扰。

(4)VIL值的迅猛增加对冰雹预报有很好的指示意义,快速降低的VIL值也许意味着破坏性大风的开始。

参考文献

- [1] 张培昌,杜秉正,戴铁丕.雷达气象学[M].北京:气象出版社,2001:363-420.
- [2] 夏丽花,冯晋勤,黄美金,等.一次强对流天气过程的成因分析[J].气象,2006,32(7):110-114.
- [3] 漆梁波,陈永林.一次长江三角洲飊线的综合分析[J].应用气象学报,2004,15(2):162-173.
- [4] 张沛源,陈荣林.多普勒速度图上的暴雨判据研究[J].应用气象学报,1995,6(3):373-378.
- [5] 戴建华,陶岚,丁杨,等.一次罕见飊前强降雹超级单体风暴特征分析[J].气象学报,2012,70(4):609-627.
- [6] 郑媛媛,俞小鼎,方翀,等.一次典型超级单体风暴的多普勒天气雷达观测分析[J].气象学报,2004,62(3):317-328.
- [7] 刁秀广,朱君鉴,刘志红.三次超级单体风暴雷达产品特征及气流结构差异性分析[J].气象学报,2009,67(1):133-146.
- [8] 俞小鼎,郑媛媛,廖玉芳,等.一次伴随强烈龙卷的强降水超级单体风暴研究[J].大气科学,2008,32(3):509-522.
- [9] EAGLEMAN J R, LIN W C. Severe thunderstorm internal structure from dual-Doppler radar measurements[J]. J Appl Meteor, 1977, 16: 1036-1048.
- [10] 王炜,贾惠珍.用雷达垂直累积液态含水量资料预测冰雹[J].气象,2002,28(1):47-48.
- [11] 房春琴,孙博文,肖湘芹.陕西冰雹实例垂直累积液态含水量指标分析[J].陕西气象,2006(5):28-31.
- [12] 俞小鼎,姚秀萍,熊延南,等.多普勒天气雷达原理与业务应用[M].北京:气象出版社,2006.

(上接第212页)

主要成分为酯类、脂肪酸类和倍半萜类物质。研究表明,十六烷酸对谷氨酸损伤PC12细胞凋亡具有保护作用,该保护与抑制谷氨酸受体蛋白NMDA、Bax蛋白表达的增加、上调Bcl-2蛋白表达等有关^[13];油酸具有降低高血脂症患者血脂水平以及预防心血管疾病的作用^[14]。通过对云南垂穗石松脂溶性成分的研究,为它的化学成分进一步研究和资源利用奠定了基础。

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6卷第3分册[M].北京:科学出版社,2004:69-73.
- [2] 马丽莎.四川石松科植物资源及其利用[J].四川林业科技,2003,24(2):63-66.
- [3] 杨纯瑜.国产石松科,石松科药用植物的分类、分布和药用价值[J].植物分类学报,1982,20(4):445-452.
- [4] 戴克敏,潘德济,程彰华,等.伸筋草类药用植物资源的初步研究[J].植物资源与环境,1992,1(1):36-43.
- [5] NDP R N, MALANGE TARKANG A E, MBULLAH S M, et al. *In vitro* anti-*Helicobacter pylori* activity of extracts of selected medicinal plants from North West Cameroon[J]. J Ethnopharmacology, 2007, 114(3): 452-457.
- [6] HE L Z, HUANG Z H, WANG H R, et al. Shenjincao (*Palhinhaea cernua*) injection for treatment of experimental silicosis of rats[J]. J Pharmacy Pharmacology, 1998, 50(3): 351-354.
- [7] 张娟娟,郭志坚,潘德济,等.垂穗石松的化学成分研究[J].中草药,1997,28(3):139-140.
- [8] JIAO R H, GE H M, SHI D H, et al. An apigenin-derived xanthine oxidase inhibitor from *Palhinhaea cernua*[J]. J Nat Prod, 2006, 69(7): 1089-1091.
- [9] MORITA H, HIRASAWA Y, SHINZATO T, et al. New phlegmarane-type, cernuane-type, and quinolizidine alkaloids from two species of *Lycopodium*[J]. Tetrahedron, 2004, 60(33): 7015-7023.
- [10] TSUDA Y, FUJIMOTO T, ISOBE K, et al. Chemotaxonomical studies on the triterpenoids of *Lycopodium* plants[J]. Yakugaku zasshi, 1974, 94(8): 970-990.
- [11] AYER W A, JENKINS J K, PIERS K, et al. The alkaloids of *Lycopodium cernuum* L. II. The stereochemistry of cernuine and lycocernuine[J]. Canadian J Chem, 1967, 45(5): 445-450.
- [12] ZHANG Z Z, ELISOHLI H N, JACOB M R, et al. Natural products inhibiting *Candida albicans* secreted aspartic proteases from *Lycopodium cernuum*[J]. J Nat Prod, 2002, 65(7): 979-985.
- [13] 李静,汪宁,王艳,等.十六烷酸对谷氨酸致PC12细胞凋亡的保护作用[J].中国药理学杂志,2015,50(13):1117-1122.
- [14] LIENER I E. Toxic constituents of plant foodstuffs[M]. New York: Academic Press, 1980.