

荜茇挥发油化学成分的研究

中医研究院中药研究所化学室 孙友富 樊菊芬

中药荜茇为胡椒科植物荜茇的未成熟果穗，味辛温，有温中散寒下气止痛之功用⁽¹⁾，是临床上常用的一种中药。国外曾有人对其挥发油的化学成分进行过研究，并报道了其中含有丁香烯(caryophyllene)、吡啶(piperidine)、一分子式为 $C_{15}H_{20}$ 的烯及一倍半萜醇⁽²⁾。国内尚未见报道。

自1972年以来，中医研究院西苑医院，以宽胸气雾剂(为荜茇、细辛等药所含挥发油组成)对心绞痛急性发作的解痛作用进行了临床和实验研究，取得了可喜的成果⁽³⁾。因此，我们对宽胸气雾剂中的荜茇挥发油的化学成分进行了研究。

一、样品的来源和挥发油的提取

中药荜茇系购自北京市药材公司，经鉴定为植物荜茇 *Piper longum* L. 的干燥果穗。取荜茇20公斤，粉碎，置夹层蒸汽锅内，进行水蒸气蒸馏，提取其挥发油，得110毫升，得油率0.55%。所得挥发油，经无水硫酸钠干燥过夜，得淡绿色透明油状液体，轻于水。

二、实验方法

1. 减压分馏：取经无水硫酸钠干燥过夜的荜茇挥发油80毫升，置蒸馏瓶中进行减压分馏。在110°C/4毫米汞柱的条件下，收得了馏份I、II；升温至180°C/4毫米汞柱时，又收得了馏份III、IV。瓶内仍有近30毫升样品未能蒸出。

2. 分离及鉴定：

(1) 取馏份III 1.5克，进行硅胶柱层析(青岛产层析用硅胶，100~120目，120°C活化2小时，干法装柱)以石油醚(30~60°C，二级)洗脱，以10毫升为一洗份，收集洗脱液，并用气相色谱检查其纯度，合并含相同成分的洗份，蒸除石油醚，得一无色有香气的化合物，其红外吸收光谱与 β -甜没药烯(β -bisabolene)一致⁽⁴⁾。

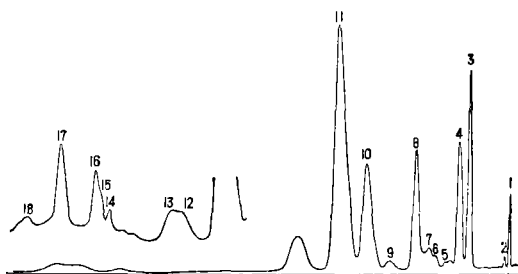
(2) 取馏份IV 1.5克，同上法进行硅胶柱层析，以石油醚:乙酸乙酯(95:5)洗脱，得到一个有香气的油状化合物，其红外吸收光谱与 α -丁香烯(α -caryophyllene)一致⁽⁵⁾。

(3) 由于荜茇挥发油沸点较高，各成分的化学性

质又极其相近，采用上述方法只能鉴定少数几个成分，因此采用了气谱-质谱*联用的方法以补其不足。在实验中，我们还收集经气谱-质谱联用分析已确定的成分为标准品，用于气相色谱定性分析时，作为添加的标准品使用，以测其化合物的保留时间；或直接应用所得标准品进行气谱-质谱联用分析，并将得到的图谱与分析全油成分时所得质谱比较，对荜茇挥发油的各成分依次进行了分析和鉴定。

三、实验结果

我们将荜茇挥发油进行了气相色谱分析，证明它由18个以上的成分所组成。其气相色谱见图。



固定液：10%P. E. G. 20 M；担体：上
试101白色担体(60~80目)；柱温：135°C
附图 荜茇挥发油的气相色谱

并用北京分析仪器厂出品的2035全型气相色谱仪，以气相色谱定量方法(面积归一化法)，对其在挥发油中的含量进行了测定，其结果见下页附表。

通过减压分馏、硅胶柱层析、红外吸收光谱、气相色谱保留时间定性(结合添加标准品)和气谱-质谱联用等方法，证明其中10种成分，即正十三烷(n-tridecane)、正十三碳烯(n-tridecene)、正十五烷(n-pentadecane)、正十五碳烯(n-pentadecene)、 β -甜没药烯(β -bisabolene)、 α -丁香烯(α -caryophyllene)、正十七烷(n-heptadecane)、正十七碳烯(n-heptadecene)、正十九烷(n-nonadecane)、正十九碳烯(n-nonadecene)，其含量占全油的71.0%。

* 气谱-质谱联用仪系日本电子光学厂(JEOL)生产的JMS-D 300型，E 170 ev，分辨率500。

附表 萆薢挥发油化学成分表

色谱峰号	鉴定方法 ⁽¹⁾	分子量	分子式	化合物名称	含量(%)
1 ⁽²⁾	GC-MS, RT	184	C ₁₃ H ₂₃	正十三碳烷	0.3
2 ⁽²⁾	GC-MS	182	C ₁₃ H ₂₆	正十三碳烯	0.1
3	GC-MS, RT	212	C ₁₅ H ₃₂	正十五碳烷	7.4
4	GC-MS	210	C ₁₅ H ₃₀	正十五碳烯	7.9
5	GC-MS	204	C ₁₅ H ₂₄	倍半萜烯	0.6
6	GC-MS	222	C ₁₅ H ₂₈ O	倍半萜烯醇	0.4
7	GC-MS	204	C ₁₅ H ₂₄	倍半萜烯	0.4
8	GC-MS, IR	204	C ₁₅ H ₂₄	β -甜没药烯	7.1
9	GC-MS, IR	204	C ₁₅ H ₂₄	α -丁香烯	0.6
10 ⁽²⁾	GC-MS, RT	240	C ₁₇ H ₃₆	正十七碳烷	10.0
11 ⁽³⁾	GC-MS	238	C ₁₇ H ₃₄	正十七碳烯	31.1
12	GC-MS	204	C ₁₅ H ₂₄	倍半萜烯	2.4
13	GC-MS	204	C ₁₅ H ₂₄	倍半萜烯	2.8
14 ⁽²⁾	GC-MS, RT	268	C ₁₉ H ₃₆	正十九碳烷	0.9
15	GC-MS	266	C ₁₉ H ₃₈	正十九碳烯	5.1
16 ⁽⁴⁾	GC-MS	266	C ₁₉ H ₃₈		
17 ⁽⁵⁾					7.6
18 ⁽⁵⁾					14.1
其他 ⁽⁵⁾					0.7

注：(1) 鉴定方法栏中 GC-MS 为气谱——质谱联用，RT 为气相色谱分析的保留时间，IR 为红外吸收光谱；(2) 有标准品对照；(3) 峰前混有 M⁺ 为 204 的一倍半萜烯；(4) 质谱数据同色谱峰号 15，可能为异构体；(5) 未鉴定。

四、讨论

1. 在我们的工作中未发现吡啶啉，是否由于样品来源不同或其含于未鉴定部分中，有待进一步探讨。

2. 以上工作只证明了萆薢挥发油的组成，这些成分在宽胸气雾剂中所起的作用如何，有待药理实验和临床验证证实，以供组方时参考。

承中国科学院计量研究院孙守威同志代测气谱——质谱联用，中国医学科学院药物研究所丛浦珠同志帮助解析图谱，本所乐崇熙同志代为鉴定生药，一并致谢。

参 考 文 献

- (1) 全国中草药汇编组：全国中草药汇编。下册，439页，人民卫生出版社，1978。
- (2) Atal CK, et al: Lloydia 38:256-64, 1975.
- (3) 郭士魁等：宽胸气雾剂对冠心病心绞痛快速止痛作用的观察。内部资料，1980。
- (4) Sadtler research laboratories: The sadtler standard spectra, IR spectra, The coblenz society, 6100, USA, 1972.
- (5) Horak M, et al: Die Terpene, sammlung der spektren und physikalischen konstanten, Teil I, sequiterpene, s 24, Akadernie-Verlag, Berlin, 1960.
- (6) Einar Stenhagen, et al: Registry of mass spectral data. vol 1-4, John Wiley and Sons, New York, 1974.

针 刺 水 沟 穴 急 症 治 验 二 则

河南省焦作市人民医院针灸科 何金贵

水沟穴，为督脉经穴，又是督与手足阳明之交会，为调整全身机能的要穴，其临床应用范围甚广。现举2例治验病案于下。

例一、暴怒失音

原××，女，25岁，服务员。1978年9月14日因争吵恼怒，引起大哭，继而失音，曾在本单位卫生所用药治疗无效后，乃来我科就诊，经针刺水沟穴，予中强刺激，大约半分钟即能发音，问答如常。

按：《医宗金鉴》谓：“脏，心脏也，心静则神藏，若七情所伤，则心不得静，而神躁扰不宁也”。因郁抑、恼怒等因素，可使气机失于通畅，或气盛火炎，阳亢而神不宁，或气逆痰阻，清窍被蒙而致失音。针刺水沟穴，具有开窍、安神、调畅气机的作用，所以

给予中强刺激一次而愈。

例二、急性腰扭伤

姜××，男，25岁，工人。1980年7月22日，因抬重物时，腰部扭伤不能行走，疼痛难忍，当时急来我科就诊。检查：第四、五腰椎正中及旁开一寸处有明显压痛，不向下肢放射。X线拍片检查，腰椎未见异常。经针刺水沟穴，给予中强刺激，留针5分钟，患者自觉腰痛明显减轻，并在第四、五腰椎正中及两侧拔罐一次，起罐后，再查腰部压痛已消失，活动自如。一星期后随访，患者腰部未再发生疼痛。

按：本病多因活动时姿势不正，或过度负重，而损伤软组织所致。水沟穴具有行气血、止疼痛、利腰脊作用，所以针刺水沟穴以通督脉则立效。