

芹菜的化学成分及其药理作用

沈铭高, 金阳*, 李淑雅 (1. 绍兴文理学院, 浙江绍兴312000; 2. 浙江理工大学, 浙江杭州310018)

摘要 [目的] 为了解芹菜的化学成分和药理功效作初步的资料积累和进一步展开对芹菜中具有药理作用的成分的研究和筛选提供试验依据。[方法] 结果表明: 采取索氏和超声波2种提取方法分别对芹菜的茎、叶进行提取, 运用气质联用仪对提取样品进行化学成分检测, 并进一步对其药理作用进行分析。[结果] 芹菜茎的超声波提取得到的化合物包含了大多数芹菜茎叶的索氏提取得到的化合物, 超声波提取得到的化合物组分比索氏提取得到的组分要多。[结论] 该实验所获得的组分获得了与芹菜相同的药理作用, 证明了芹菜是一种具有很高药用价值和营养价值的植物, 为今后对其深入研究奠定了理论基础。

关键词 索氏提取; 超声波提取; 气质联用仪; 芹菜; 化学成分; 药理作用

中图分类号 Q656 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2008)04-01474-02

Analysis on the Chemical Ingredients and Their Pharmacological Effect in Celery

SHEN Ming-gao et al (Shaoxing College of Art and Science, Shaoxing, Zhejiang 312000)

Abstract [Objective] The purpose was to accumulate data preliminarily for learning chemical ingredients and pharmacological efficacy of celery and provide experimental basis for studying and screening ingredients with pharmacological effect further. [Method] 2 extraction methods of soxhlet and ultrasonic were used to extract ingredients from celery stems and leaves resp., the chemical ingredients in extracted samples were examined by using GC/MS detector, and their pharmacological effects were analyzed further. [Result] The compounds extracted from celery stems by ultrasonic extraction included most compounds extracted from celery stems and leaves by soxhlet extraction, and the compound components obtained by ultrasonic extraction were more than that obtained in soxhlet extraction. [Conclusion] The components obtained in the experiment had the same pharmacological effects with celery, proving that celery was a plant with very high medical and nutrition values which laid the theoretical foundation for studying it deeply in future.

Key words Soxhlet extraction; Ultrasonic extraction; GC/MS detector; Celery; Chemical ingredients; Pharmacological effect

芹菜是一种具有很高药用价值和营养价值的植物。研究芹菜的化学成分, 在饮料、食品、药用方面都具有很高的实用价值。笔者采用索氏和超声波2种提取方法分别对芹菜的茎、叶进行提取, 运用气质联用仪对提取样品进行化学成分检测, 并且进一步对芹菜中获得组分与药理作用之间的关系进行分析, 为展开芹菜中具有药理作用的成分研究和筛选提供了依据。

1 材料与方 法

1.1 材料和试剂 芹菜(绍兴本地产); 丙酮、乙醇(标准分析纯)。

1.2 试验仪器 HH 恒温水浴锅, 江苏江南仪器厂产; 索氏提取仪; SK5200H 超声波发生器(59 kHz), 上海科导超声仪器有限公司产; 5973N GC-MSD 气质联用仪, 美国安捷伦公司产; 飞利浦二合一搅拌机, 珠海经济特区飞利浦家庭电器有限公司产。

1.3 试验方 法

1.3.1 样品提取。

1.3.1.1 索氏提取条件。 水浴温度100℃, 丙酮和乙醇体积比1:1, 时间为5 h/次。

1.3.1.2 超声波提取条件。 室温(在提取过程中, 水温上升10℃左右对超声波提取有机物的结果不造成影响), 丙酮和乙醇体积比1:1, 时间为5 h/次。

1.3.2 气质联用仪工作条件 色谱柱: HP-5ms, 0.25 mm×30 m×0.25 μm; 载气: He; 载气流量: 1 ml/min; 离子源: EI 离子源; 离子源温度: 280℃; 进样口温度: 220℃; 分流比: 80:1; 不分流进样; 柱温: 50℃保持2 min以后, 以15℃/min的速度升至200℃, 并且保持5 min; 进样量: 1 μl。

2 结果与分 析

2.1 化学成分 利用气质联用仪分别检测芹菜叶和茎的索氏提取液和超声波提取液的样品, 得到它们的总离子流图(图1-4), 并且根据GC/MS的总离子流图从NIST2002 MS 数据库检索系统分析得到其化学成分, 同时筛选出匹配度在70%以上的组分。

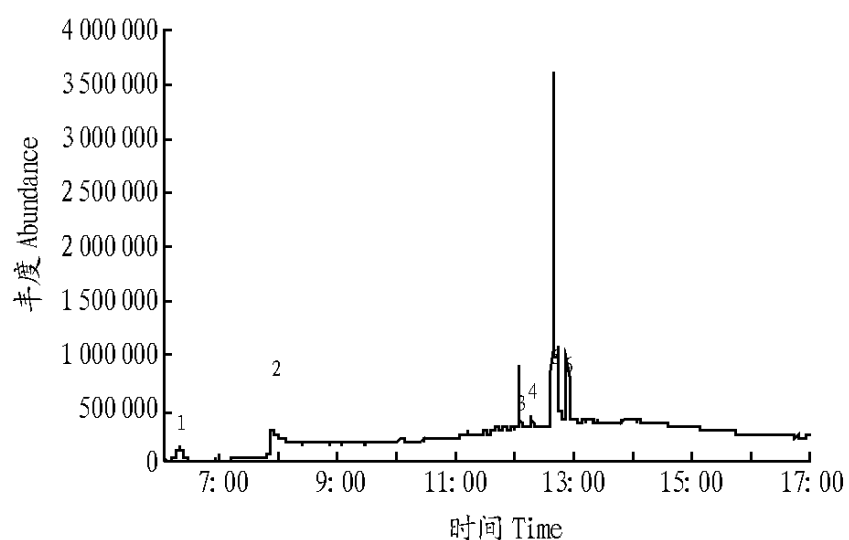


图1 芹菜茎索氏提取液的总离子流

Fig.1 Total ion of soxhlet extration from celery stem

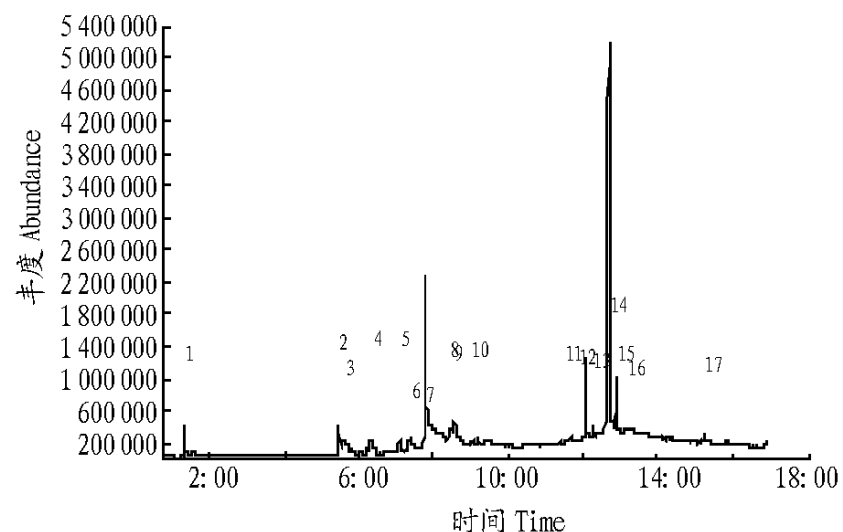


图2 芹菜茎超声波提取液的总离子流

Fig.2 Total ion of ultrasonic extraction from celery stem

由表1可知, 芹菜茎的超声波提取得到的化合物包含了

作者简介 沈铭高(1954-), 男, 浙江绍兴人, 讲师, 从事分析化学方面的研究。* 通讯作者。

收稿日期 2007-08-29

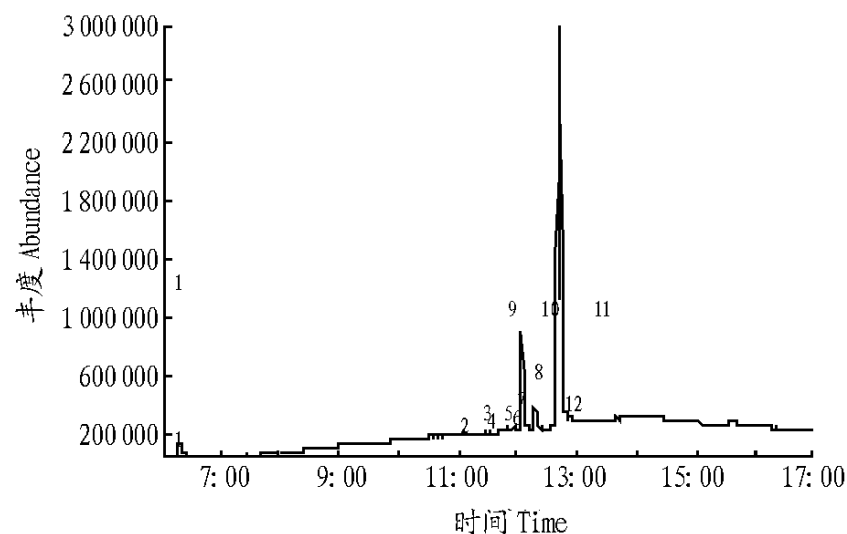


图3 芹菜叶索氏提取液的总离子流

Fig.3 Total ion of soxhlet extraction from celery leaf

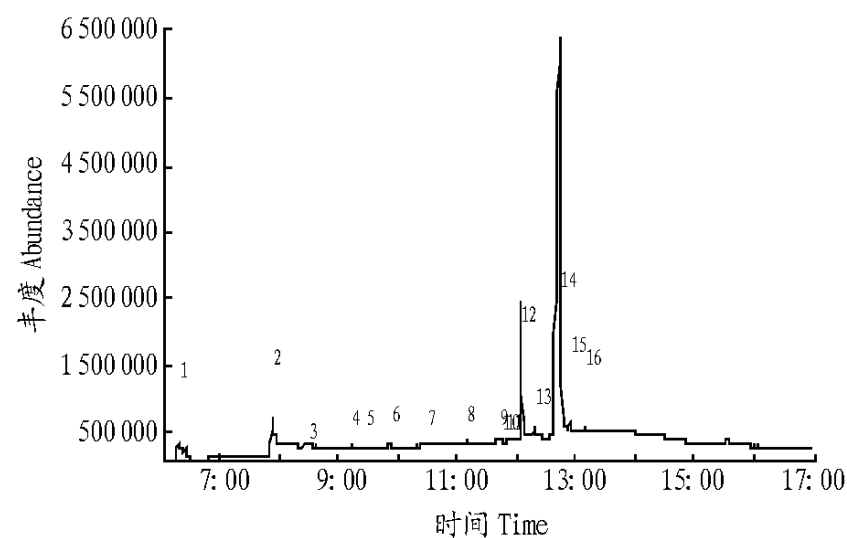


图4 芹菜叶超声波提取液的总离子流

Fig.4 Total ion of ultrasonic extraction from celery leaf

大多数芹菜茎的索氏提取得到的化合物,超声波提取得到的化合物组分比索氏提取得到的组分要多。由表2可知,芹菜叶的超声波提取得到的化合物包含了大多数芹菜叶的索氏提取得到的化合物,超声波提取得到的化合物组分比索氏提取得到的组分要多。

表1 芹菜茎的索氏和超声波提取得到的有机组分

Table 1 Organic constituents of soxhlet extraction and ultrasonic extraction from celery stem

索氏提取液 Soxhlet extraction	超声波提取液 Ultrasonic extraction
苯乙醛,6-甲基-3,5-二氢-4H-吡-4-酮,4-乙丙酮基苯,N,N-二乙酰基-1,4-对苯二胺,烯丙基苯酚乙酸酯,苯戊醇,2-丙基-苯酚,2-苯基-1,3-草酸蒂奥烷-5-酮,α-羟基-苯乙酸乙脂,α-甲基-乙酸咪乙脂,2-(2-羟基乙氧)	5-甲基-2-呋醛,苯乙醛,1H-吡咯-2-丙酮,6-甲基-3,5-二氢-4H-吡-4-酮,5-羟甲基-2-呋乙醛,2,3,5,6-四甲基苯酚,2-甲氧基-4-乙烯基,黄碟呤,2-(4-氯-1,2,3-二氮杂萘氨基)乙醇,2-甲基-苯并咪唑,1H-苯并咪唑-2-胺,4-乙丙酮基苯,2-(1-甲基-2-烯丁基)-4-甲氧基-苯酚,N,N-二乙酰基-1,4-对苯二胺,烯丙基苯酚乙酸酯,2-苯基-1,3-草酸蒂奥烷-5-酮,2-(2-羟基乙氧)、1,2,3,5,6,7-五羟基-茛-4-酮,α-羟基-苯乙酸乙脂,苯戊醇,2-丙基-苯酚,2-苯基-1,3-草酸蒂奥烷-5-酮,n-十六烷酸等

2.2 药理作用

2.2.1 黄酮类化合物的药理作用。

2.2.1.1 抗肿瘤作用。通过一系列黄酮类化合物对OCM-1黑色素瘤细胞的作用发现,黄酮可以通过抑制CDL1使OCM-1黑色素瘤细胞的细胞周期限于G2/M期从而抑制其生长,并发现4位羟基和C2C3双键是其发挥抑制作用的结构基础。同时,动物试验也表明黄酮对B16-BL6黑色素瘤细胞的侵入和转移有明显的抑制作用^[1]。

2.2.1.2 心血管防治作用。动物试验表明,当浓度大于1 μmol/L时,黄酮类化合物对动物体的主动脉具有很好的、明显的松弛作用。苯肾上腺素对有无内皮细胞的离体主动脉都有稳定的收缩作用,黄酮以剂量(1.0~12.5 μmol/L)依赖方式对由苯肾上腺素引起的主动脉环收缩产生松弛作用,撤除黄酮后苯肾上腺素引起的收缩作用可以完全恢复^[2]。

表2 芹菜叶的索氏和超声波提取得到的有机组分

Table 2 Organic constituents of soxhlet and ultrasonic extraction from celery leaf

索氏提取液 Soxhlet extraction	超声波提取液 Ultrasonic extraction
苯乙醛,2-丙酮基环戊酮,2-甲基-苯并咪唑,1H-苯并咪唑-2-胺,4-乙丙酮基苯,2-(1-甲基-2-烯丁基)-4-甲氧基-苯酚,N,N-二乙酰基-1,4-对苯二胺,乙酰基苯氧基,烯丙基苯酚乙酸酯,苯戊醇,2-丙基-苯酚,2-苯基-1,3-草酸蒂奥烷-5-酮,α-羟基-苯乙酸乙脂等。	苯乙醛,2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡-4-酮,1-甲基-哌,2,4-二氟苯胺,1,2-二氢-1,4,6-三甲基-萘,4-甲基-2,6-二氮杂萘,2-丙酮基环戊酮,十一碳酸,2-甲基-苯并咪唑,1H-苯并咪唑-2-胺,4-乙丙酮基苯,2-(1-甲基-2-烯丁基)-4-甲氧基-苯酚,N,N-二乙酰基-1,4-对苯二胺,烯丙基苯酚乙酸酯,苯戊醇,2-丙基-苯酚,2-苯基-1,3-草酸蒂奥烷-5-酮,α-羟基-苯乙酸乙脂,5,5-二甲基-8-乙烯基-1,2-环氧基-3-环庚烯,2-(2-羟基乙氧)[3.3.0.0(2,8)]-3-酮,5,8-二甲基-三环辛烷,1,3-苯二胺,1,3-二硝基-萘,4,9-二甲氧基-7H-Furo[3,2-g][1]苯并吡-7-酮等

2.2.1.3 抗菌作用。研究发现,芹菜中的黄酮化合物具有抗菌作用。这些化合物不仅能抑制革兰氏阳性菌和阴性菌,而且对一些具有耐药性的细菌也有不错的药效作用。在Basile A的抗菌试验中,黄酮对其中的产气肠杆菌、绿脓杆菌、大肠杆菌、肺炎克氏菌、伤寒沙门菌、奇异变形杆菌等具有很强的抗菌作用,但对金黄色葡萄球菌和普通变形杆菌没有抗菌作用,同时发现黄酮对革兰氏阴性菌的抑制作用比对革兰氏阳性菌的作用要强,对耐受传统抗生素的菌群(如绿脓杆菌等)也具有很好的抑制作用^[3]。

2.2.1.4 促进生育的作用。黄酮类化合物独特的分子结构使植物具雌激素的作用,被称为“植物雌激素”。Zand等对72种黄酮类及结构相似的化合物研究中发现,黄酮具有较强的孕激素活性,对男女性兴奋有明显的促进作用^[4]。

2.2.2 脂肪酸类化合物的药理作用。脂肪酸类化合物对已孕、未孕子宫有收缩作用,可用于治疗痛经。在澳洲,芹菜籽还可用于治疗关节疼痛,也常用于日用香精中。在该试验中提取得到的α-羟基-苯乙酸乙脂,n-十六烷酸、十一碳酸、1-烯丙基-2-羟基-6-甲基-环己碳酸等化合物可能就是芹菜能够起到上述药理作用主要的有效成分。

2.2.3 2-丙基-苯酚等的药理作用。芹菜具有降压利尿、增进食欲和健胃等药理作用,可作为高血压、动脉硬化、神经衰弱、小便热涩不利、月经不调等病症的食疗。另外,芹菜叶及茎中还含有挥发性的甘露醇等有益身心健康的成分,不仅别具芳香,能增加食欲,而且具有预防高血压、降血糖等保健作用。近年来已有不少文献报道芹菜籽挥发油具明显的防治心血管疾病的药理作用^[5],其有效成分丁基苯酚,2-丙基-苯酚,2-(1-甲基-2-烯丁基)-4-甲氧基-苯酚,2-甲氧基-4-乙烯基苯酚,2,3,5,6-四甲基苯酚与文献中报道的有效成分的化学属性和物理属性具一定的相似性。

(下转第1489页)

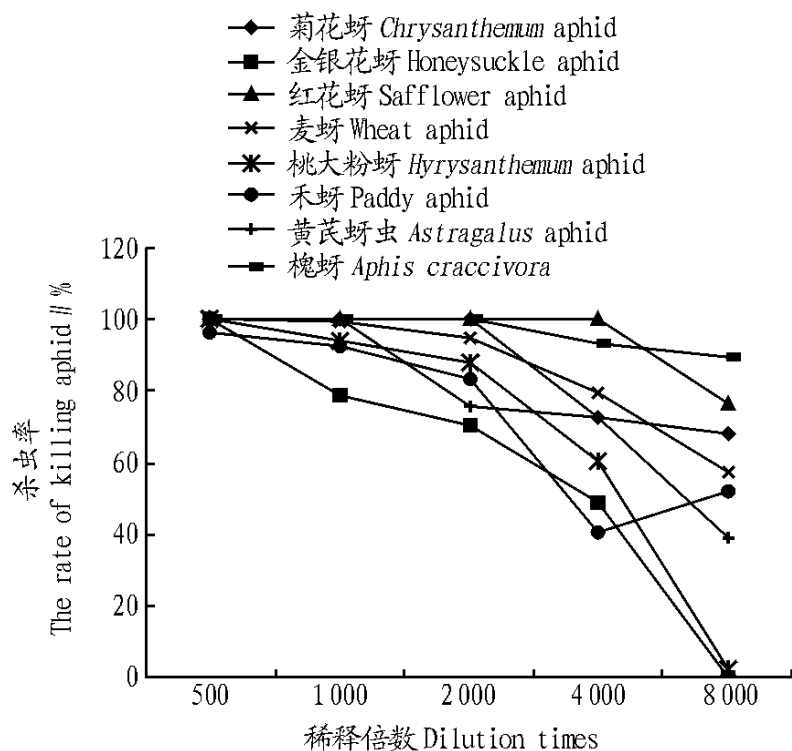


图1 神雨对不同种类蚜虫的作用效果比较

Fig.1 Comparison on the effect of Shenyu to different species of aphid

2.3 药剂稀释倍数与蚜虫死亡率之间的关系 以药剂浓度的对数值和害虫校正死亡率的机率值做出药剂浓度与死亡率的回归方程(表2)。求出不同药剂对不同种蚜虫的致死中量 LD_{50} 。从表2可以看出,神雨对槐蚜和菊花蚜的作用效果很好;对桃大粉蚜、麦蚜、禾蚜等作用稍差;对金银花蚜的作用效果则相对较差。同时,可以看出神雨和化学农药喷可杀的作用效果相当而优于氧化乐果,可以考虑在生产中用神雨替代常用化学农药使用。

3 讨论

(1) 通常情况下植物源杀虫剂对蚜虫的杀虫效果没有化学农药显著,但通过多种成分的科学配伍之后植物源杀虫剂的杀虫效果可以显著提高,有些配比的杀虫效果可以达到常用化学农药的防治效果。

(2) 植物源杀虫剂对蚜虫作用效果表现出很大的差异性,一是不同植物源杀虫剂对同一种蚜虫作用效果的差异性;二是同种植物源杀虫剂对不同种类蚜虫作用效果的差

(上接第1475页)

因此,目前芹菜的降脂保健作用很可能是这些化合物的体现。

2.2.4 呋类化合物及其衍生物的药理作用。呋类化合物能对引起尿路感染的多种病原体产生影响,可以治疗泌尿生殖系统感染。而苯并呋类化合物具有扩冠等多种生理活性^[6]。5-羟甲基-2-呋乙醛、2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡-4-酮、4,9-二甲氧基-7H-呋[3,2-g]苯并吡-7-酮也许是产生这种作用的根源^[7]。

3 结论

该文比较成功地分析了芹菜的化学成分。通过分析分子结构与药理作用之间的联系,结合芹菜药理作用研究现状,发现该试验所获得的组分与芹菜一样起到了相同的药

表2 不同药剂、浓度的死亡率回归方程

Table 2 The regression equation of mortality under different medication concentration

药剂 Medicament	蚜虫 Aphid	回归方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient	R^2	LD_{50} ng/L
神雨 Shenyu	麦蚜 Wheat aphid	$Y=2.55047x - 0.2609$	0.999		115.54
神雨 Shenyu	桃大粉蚜 Hyrysanthemum aphid	$Y=1.52658x + 1.99207$	1.000		93.41
神雨 Shenyu	槐蚜 Aphis craccivora	$Y=0.681x + 4.82968$	1.000		1.78
神雨 Shenyu	禾蚜 Paddy aphid	$Y=1.7239x + 1.15003$	0.931		171.12
神雨 Shenyu	金银花蚜 Honeysuckle aphid	$Y=1.3999x + 1.65308$	0.982		245.94
神雨 Shenyu	菊花蚜 Chrysanthemum aphid	$Y=0.3863x + 4.66799$	1.000		7.24
氧化乐果 Oxethate	麦蚜 Wheat aphid	$Y=4.13133x - 4.5627$	0.940		206.39
喷可杀 Penkesha	麦蚜 Wheat aphid	$Y=0.581x + 4.50879$	0.989		7.01

异性。

(3) 试验表明,植物源杀虫剂作用的稳定性和广谱性相对化学农药较差,对于特定的蚜虫种类需要特定的植物源杀虫剂配比才具有较好的防治效果,同时,有必要对具体的某一种蚜虫进行有针对性的防治研究。

(4) 比较试验表明:植物源杀虫剂对各种蚜虫有较好的防治效果,其中,植物源杀虫剂神雨的效果尤其突出,是一种很有前途的植物源农药。同时,由于植物源杀虫剂在避免环境污染、减低害虫抗药性和科学防治方面具有独特的优势,可以考虑在生产上以植物源杀虫剂替代化学农药应用。

参考文献

- [1] 马志卿. 植物源杀虫物质的作用特点[J]. 植物保护, 2000(2): 37-39.
- [2] 韩娟, 顾国华, 葛红. 几种生物制剂及复配剂对蚜虫的杀虫活性研究[J]. 金陵科技学院学报, 2004, 20(4): 48-50.
- [3] 全炳武, 刘海峰, 李翔国. 不同苦参碱混剂对蚜虫的杀虫活性[J]. 延边大学农学学报, 2006, 28(2): 88-92.
- [4] 张宗炳. 杀虫药剂的毒理测定原理·方法·应用[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 101-102.

理作用。这同样证明芹菜中含有的这些成分具有很高的药用和营养价值,为今后对芹菜进行深入研究奠定了理论基础。

参考文献

- [1] RAFAT H.S. Hydroxylradical scavenging activity of flavonoids phytochemistry[J]. Journd of Chemical Thermodynamics, 1987, 26: 2489-2491.
- [2] TSI D. Effects of Aqueous celery (Apium graveolens) extract on lipid parameters of rats fed a highfat[J]. Hplarta Md, 1995, 61: 18-21.
- [3] 丁耐克. 食品风味化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2002.
- [4] 方洪钜, 杨峻山. 芹菜籽挥发油化学成分的研究[J]. 药物分析杂志, 1984, 4(4): 105-206.
- [5] BJELDANES L.F. Fthalide components of celery essential oil[J]. J Org Chem, 1977, 42: 2333-2336.
- [6] BRASSEUR R, RUYSSCHAERT J M, CHATELAMP M. Occlusure of benzofuranone as determined by semi-empirical conformational analysis[J]. Eur J Med, 1986, 21: 167.
- [7] 夏薇, 隋焕平, 邱隽. 芹菜提取物对喂饲高脂饲料大鼠血脂的影响[J]. 中国公共卫生, 2001, 17(4): 337.