

蓝叶片打成直径为 2 cm 的叶碟,取适量羟基马桑毒素(0.022 g)、马桑亭(0.015 g),0.3%印楝素乳油(0.050 g)溶于适量的丙酮-甲醇(2:1)混合溶液中,加入 1 滴曲拉通(洗涤剂),再加入水配成 50 mL 药液,然后加水对半稀释,浸渍叶碟 5 s。晾干后放入垫有滤纸的(加水保湿)直径为 7 cm 的培养皿中,每个培养皿放入 2 片处理叶碟,接入一头已饥饿 4 h 的 3 龄小菜蛾 *Plutella xylostella* (L.) 幼虫。每处理设 10 个重复,用丙酮-甲醇(2:1)和曲拉通的混合液加水稀释作为对照,处理后放于 25 °C 恒温箱中,24 h 后用坐标纸测量被取食的叶面积。

由表 1 中可以看出,马桑亭对小菜蛾没有明显的拒食作用,而羟基马桑毒素有明显的拒食的活性,440 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的拒食率达 69.0%。虽然对小菜蛾无毒杀作用,但是能明显延缓小菜蛾的化蛹时间,抑制小菜蛾的生长发育。需要说明的是对照所用是 0.3% 印楝素乳油,是市售的制剂商品,其浓度是折算后的浓度,而实验所用的羟基马桑毒素是纯化合物。

表 1 羟基马桑毒素(I)和马桑亭(II)对小菜蛾幼虫的拒食活性

Table 1 Apatistia activity of tutin (I) and coriatin (II) on larva of *P. xylostella*

药品	质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	24 h 后取食 面积/ mm^2	拒食率/%	72 h 后死 亡率/%	处理后 6 d 化蛹率/%
I	300	142	10.1	0	80
II	150	145	8.2	0	100
II	75	159	—	0	100
I	440	49	69.0	0	20
I	220	85	46.2	0	40
I	110	102	35.4	0	40
印楝素	3	42	73.4	40	20
对照	—	158	—	0	100

5 结果和讨论

本实验通过对马桑籽乙醇提取液进行分离,得到羟基马桑毒素、马桑亭、马桑宁、香草醛;其中香草

醛为首次从该属植物中分离得到。并通过选择合适的条件,利用 RP-HPLC 成功地分离羟基马桑毒素和马桑宁的混合物,为天然产物中倍半萜类化合物的分离提供了高效、便捷、可行的分离方法。

通过 X 射线单晶衍射确定了羟基马桑毒素和马桑亭的立体构型。通过分析研究羟基马桑毒素的二维核磁共振谱 HMBC,笔者认为文献[5]关于 C-7 和 C-10 的化学位移值报道可能有误,因 $\delta_{\text{C}} = 20.737$ 的碳与 2 位氢和 14 位氢相关,故推断为 C-7,而 $\delta_{\text{C}} = 22.972$ 的碳与 9 位氢相关,推测为 C-10。

通过对羟基马桑毒素和马桑亭的杀虫活性实验,表明羟基马桑毒素对小菜蛾具有明显的拒食作用,有必要对其进行结构修饰,合成其衍生物,并通过构效关系研究确定羟基马桑毒素的活性中心,以其为模板合成活性更强的化合物,为绿色农药的研制起到积极的作用。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. Dictionary of Chinese Materia Medica (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai People's Publishers, 1997.
- [2] Zou X Y, Zeng H, Zheng H, et al. Effect of coriaria lactone on calcium homeostasis in pyrimidal neuron of hippocampus of rats [J]. *J West China Univ Med Sci* (华西医科大学学报), 2002, 33(3): 379-380.
- [3] Zhang Y B, Li L, Liu H M, et al. Studies on the chemical constituents of *Coriaria sinica* Maxim. [J]. *J Zhengzhou Univ: Nat Sci* (郑州大学学报:自然科学版), 2005, 37(1): 75-77.
- [4] Zhang Y B, Wang K R, Liu H M, et al. Flavonoid glycosides from the leaves of *Coriaria sinica* Maxim. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2006, 37(3): 341-343.
- [5] Wei H, Zeng F J, Lu M Y, et al. Studies on chemical constituents from the *Coriaria sinica* Maxim. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学学报), 1998, 33(9): 688-692.
- [6] Zhang H H, Sun H D. Diterpenoids from *Rabdosia flexicaulis* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(12): 3534-3536.
- [7] Yang Y S, He L, Yang A M, et al. Studies on the chemical constituents of *Lagotis brachystachy* Maxim. [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2005, 30(2): 153-154.

使君子叶挥发油的化学成分分析

毕和平¹, 韩长日^{1*}, 梁振益², 王 媚¹, 钟琼芯³

(1. 海南师范大学 化学系, 海南海口 571158; 2. 海南大学分析测试中心, 海南海口 570228;

3. 海南师范大学 生物系, 海南海口 571158)

使君子 *Quisqualis indica* L. 始载于《南方草木状》, 以干燥成熟的果实入药, 性温、味甘, 具有杀虫

消积的功效, 主要用于蛔虫、蛲虫病, 虫积腹痛, 小儿疳积等症^[1]。使君子根、叶亦可供药用, 具有杀虫消

收稿日期: 2006-10-19

作者简介: 毕和平(1955—), 男, 教授, 主要从事天然药物化学研究。 E-mail: bhphx@hainnu.edu.cn

* 通讯作者 韩长日 E-mail: hchr@hainnu.edu.cn

疳、健脾消食、宣肺止咳等功效。使君子果实、根和叶中化学成分主要有油酸、棕榈酸、硬脂酸、亚油酸、肉豆蔻酸、花生酸、甾醇、生物碱、使君子氨酸钾盐、使君子氨酸、胡芦巴碱、L-脯氨酸、L-天门冬素等^[2]。本实验采用水蒸气蒸馏法提取使君子叶中的挥发油，并用 GC-MS 联用技术，结合计算机质谱图库检索，鉴定出其中的 24 种化合物，为该药用植物的综合开发利用提供了科学依据和参考。

1 实验部分

1.1 药材及挥发油提取：野生使君子叶采自海南省三亚市落笔洞地区，经海南师范大学生物系钟琼蕊副教授鉴定为使君子 *Q. indica* L. 的叶。使君子叶自然晾干，粉碎过 20 目筛。将已粉碎的使君子叶 100.0 g 水蒸汽蒸馏，馏出液乙醚萃取，无水硫酸钠干燥，回收乙醚得黄色具特异芳香气味的挥发性油 0.1213 g，得油率 0.12%。

1.2 仪器及实验条件：HP-6890 型气相色谱与 HP-5973 型质谱仪联用。气相色谱条件：石英毛细管柱 HP-FFAP(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)，程序升温：柱起始温度 60 ℃，以 4 ℃/min 升温到 140 ℃，再以 6 ℃/min 升温到 250 ℃，载气为 He，柱流量 1.0 mL/min，进样口温度 250 ℃，接口温度 270

℃，手动进样，分流比 80 : 1。质谱条件：EI 源，电离电压 70 eV，离子源温度 230 ℃，扫描范围 40~500 amu，进样量 1.0 μL。

2 结果与讨论

对使君子叶挥发油进行气相色谱-质谱分析，计算机质谱数据系统检索(DATABSE/NIST 98.1)，鉴定了 24 个化合物，占挥发油总量的 96.21%，用面积归一化法确定了各成分的质量分数，结果见表 1。其中质量分数最高的为正-十六碳酸(26.49%)，其次是(Z,Z,Z)-9,12,15-十八碳三烯酸乙酯(6.94%)、(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸(4.89%)、四十四烷(4.89%)、三十六烷(4.81%)、四十三烷(4.64%)、二戊烯(4.34%)和(1S-cis)-1,2,3,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-萘(4.33%)，这 8 种成分占挥发油总量的 61.33%。

使君子叶挥发油成分中，主要为烃类和脂肪酸类化合物，占挥发油总量的 68.04%。其中烃类化合物 9 种，占 33.44%；饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸 4 种，占 34.60%。脂肪酸不仅是高热量的营养源，而且在抗肿瘤、防止动脉硬化、抑制脂肪沉积、强化免疫调节等方面都有重要作用^[3,4]，脂肪酸在人体中的平衡也日益引起人们的关注。

表 1 使君子叶挥发油化学成分

Table 1 Chemical constituents of volatile oils from *Q. indica* leaves

序号	化合物	质量分数/%	序号	化合物	质量分数/%	序号	化合物	质量分数/%
1	(1S-cis)-1,2,3,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-萘	4.33	8	α-杜松醇	2.04	19	正-十六碳酸(棕榈酸)	26.49
2	苯甲醇	1.34	9	未鉴定	1.69	20	四十三烷	4.64
3	二戊烯	4.34	10	反式-Z-α-环氧甜没药烯	2.08	21	二十二烷	2.49
4	6,10,14-三甲基-2-十五酮	2.15	11	未鉴定	2.11	22	十八烷	1.18
5	1-环戊基-3-乙氧基-2-丙酮	1.99	12	三十六烷	4.81	23	1-溴-二十四烷	2.76
6	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	3.33	13	植醇	3.66	24	十八碳-(9)-烯酸	2.04
7	[1aR-(1a,4a,7a,β,7b,α)]-十氢-1,1,7-三甲基-4-亚甲基-1H-环丙基[e]甘菊环-7-醇	1.07	14	四十四烷	4.89	25	(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸	4.89
			15	2-甲基苯并噻唑	0.68	26	(Z,Z,Z)-9,12,15-十八碳三烯酸甲酯	6.94
			16	1-四十一烷醇	0.64			
			17	三十五烷	4.08			
			18	1-氯-二十七烷	3.35			

使君子挥发油中的十八碳三烯酸甲酯(亚麻酸甲酯)的含量高达 6.94%，它不但是构成使君子叶的特征香气的主要成分，也是合成前列腺 E₁ 的重要原料。亚麻酸及其酯类在前列腺素及其衍生物的合成中，占有特殊的地位。同时在疏通血管、抗动脉硬化，促进儿童智力发育也有重要作用^[5]。

References:

[1] Ch P (中国药典) [S]. Vol 1. 2005.
 [2] Xiao P G. *Modern Chinese Material Medica* (新编中药志)

[M]. Vol 1. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.

[3] Wu G P, Li Q Z, Huo G C. Functions and affecting factors for content of conjugated linoleic acid [J]. *J Northeast Agric Univ* (东北农业大学学报), 2005, 36(5): 655-659.
 [4] Suzuki R, Noguchi R, Ota T, et al. Cytotoxic effect of conjugated trienoic fatty acids on mouse tumor and human monocytic leukenmia cells [J]. *Lipids*, 2001, 36(5): 477-482.
 [5] Yin Z R. The physiological function of the γ-linolenic acid and its application and resources developments [J]. *J Shandong Inst Light Industry* (山东轻工业学院学报), 1996, 10(3): 29-34.