

表 1 radboepigibberdolidide (I) 的  $^{13}\text{C}$  NMR 数据

碳位	I	碳位	I	碳位	I	碳位	I
1	80.41	14	27.96	8	54.38	k-COCH <sub>3</sub>	21.25
2	25.25	15	77.35	9	49.14	k-COCH <sub>3</sub>	170.49
3	40.52	16	155.11	10	45.37	1k-COCH <sub>3</sub>	21.10
4	32.63	17	109.36	11	68.56	1k-COCH <sub>3</sub>	169.85
5	54.88	18	34.69	12	42.34	1 $\beta$ -COCH <sub>3</sub>	21.10
6	79.97	19	21.72	13	36.78	1 $\beta$ -COCH <sub>3</sub>	169.79
7	170.61	20	68.91				

致谢: 红外光谱由郑州大学化学系代测, 质谱和 X-ray 衍射由郑州大学测试中心测定, 核磁共振由中科院昆明植物研究所测定。

参考文献:

- [1] 赵清治, 晁金华, 王汉清, 等. 毛叶香茶菜化学成分的研究 [J]. 中草药, 1984, 15(2): 1-4.
- [2] Masamitsu O, Ken H, Iwao M, et al. Radboepigibberdolidide a novel diterpenoid from *Rabdosia shikokiana* (Makino) Hara [J]. J Chem Soc Chem Commun, 1982, 14: 810-811.

## 贵州苦丁茶挥发油化学成分的研究

周欣, 赵超, 杨付梅, 杨小生\*

(贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2002)03-0214-02

贵州苦丁茶为木犀科植物日本毛女贞 *Ligustrum japonicum* Thunb. var. *pubescens* Koidz 的叶, 具清热、解毒、减肥功效, 能治火眼、口疮、乳痈、肿毒等; 其叶的醇提物能提高立体蛙心的收缩幅度<sup>[1]</sup>。研究工作中发现, 其挥发油有清香味, 但成分分析未见报道。现利用 GC/MS 联用仪首次对贵州产苦丁茶挥发油进行全面、系统的分析研究, 为本种苦丁茶的综合开发利用提供一些实验依据。

### 1 实验部分

1.1 苦丁茶挥发油的提取: 野生苦丁茶采集于贵州省罗甸县 (2000年 10月), 经中科院昆明植物研究所彭华研究员鉴定为木犀科植物日本毛女贞 *Ligustrum japonicum* Thunb. var. *pubescens* Koidz 的叶, 植物样品经自然阴干备用。取 3 kg 干燥样品粉碎后, 经 95% 乙醇冷浸 3 次, 减压回收溶剂 (无乙醇味) 得粗提物浸膏 29.56 g。在乙醇提取物中加入两倍量的水及适量乙醚分散后, 进行常压蒸馏 (重复同样操作 1 次) 所得水混合液, 用乙醚提取 2 次, 乙醚相经干燥、减压回收溶剂后得到的提取物为总挥发油 (1.9 g, 0.06%)。

### 1.2 仪器与实验条件

仪器: HP5890/HP5973 GC/MS 联用仪 (美国

惠普公司)。

气相色谱条件: 色谱柱为 HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane 30 m $\times$  0.25 mm $\times$  0.25  $\mu$ m 弹性石英毛细管柱, 柱温 50 $^{\circ}\text{C}$  (保持 1 min), 以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 70 $^{\circ}\text{C}$ , 再以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 280 $^{\circ}\text{C}$ , 然后保持至完成分析; 汽化室温度 250 $^{\circ}\text{C}$ ; 载气为高纯 He ( $\Psi_{\text{He}} = 99.999\%$ ); 柱前压 52.43 $\times 10^3$  Pa 载气流量 1.0 mL/min; 进样量 1  $\mu$ L (用乙醚将苦丁茶挥发油稀释 100 倍的溶液); 分流比 40:1 质谱条件: 离子源为 EI 源; 离子源温度为 230 $^{\circ}\text{C}$ ; 四极杆温度为 150 $^{\circ}\text{C}$ ; 电子能量 70 eV; 发射电流 34.6  $\mu$ A; 倍增器电压 1388 V; 接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$ ; 溶剂延迟 4 min; 质量范围 10~550 amu。

### 1.3 实验步骤

1.3.1 定性分析: 取苦丁茶挥发油 1  $\mu$ L (乙醚溶液), 用 GC/MS 联用仪分析鉴定, 共检出 140 个峰及对应的质谱峰, 通过 HPMSD 化学工作检索 Nist 98 标准质谱图库和 WILEY 质谱图库, 并结合有关文献人工谱图解析<sup>[2,3]</sup>, 鉴定出 70 个化合物。

1.3.2 峰面积相对含量分析: 通过 HPMSD 化学工作站数据处理系统, 按峰面积归一化法进行计算求得各化学成分在挥发油中的相对含量。

\* 收稿日期: 2001-06-20

\* 联系人 Tel 0851-3804492

E-mail yangxiaosheng@yahoo.com

## 2 结果与讨论

2.1 结果: 所鉴定的苦丁茶挥发油中的 70 种化学成分及所得的各化学成分在挥发油中的相对峰面积百分含量列于表 1

表 1 贵州苦丁茶挥发油的化学成分

序 号	化合物名称	含量 (%)
1	3-己烯-1-醇, [Z]	0.05
2	1-acetyl-cyclohexene	0.33
3	2(5H)-furanone, 5,5-dimethyl-	0.09
4	1-辛烯-3-醇	0.18
5	2,4-庚二烯醛, [E,E]	0.52
6	1-己醇, 2-乙基	0.14
7	苯甲醇	0.19
8	2(3H)-furanone, 5-ethenyldihydro-5-methyl	0.28
9	芳樟醇氧化物	0.60
10	pyridine, 5-ethenyl-2-methyl-	0.16
11	顺-芳樟醇氧化物	0.56
12	L-芳樟醇	0.35
13	6-methyl-3,5-heptadien-2-one	0.45
14	cyclohexanol, 2,6-dimethyl-	0.92
15	苯乙醇	0.58
16	酮异佛而酮	0.19
17	顺-万寿菊酮	0.10
18	藜芦醚	0.10
19	4-乙基苯酚	0.76
20	ethanone, 1-[4-methylphenyl]-	0.16
21	对聚伞素-8-醇	0.20
22	$\alpha$ -松油醇	1.01
23	萜品二醇	1.25
24	十二碳烷	0.12
25	$\beta$ -环柠檬醛	0.79
26	香豆冉	0.93
27	百里酚	0.52
28	3,4-二甲氧基甲苯	0.25
29	香叶醇	1.35
30	1,2,3-三甲氧基苯	0.51
31	异薄荷酮	0.25
32	phenol, 5-methoxy-2,3,4-trimethyl-	0.22
33	7- $\alpha$ -abicyclo [2,2,1] heptane, 2-[2-butenylidene]-1,3,3-trimethyl-, [E,E]-	2.38
34	胡薄荷烯酮	1.14
35	丁子香酚	0.64
36	benzene, 4-ethenyl-1,2-dimethoxy-	0.78
37	胡薄荷酮	0.58
38	1-十二碳烯	0.49
39	顺-茉莉酮	0.70
40	十四碳烷	1.18
41	甲基丁子香酚	0.87
42	$\beta$ -chlorostyrene	0.65
43	2,6-di-butyl-2,5-cyclohexadiene-1,4-dione	1.10
44	$\alpha$ -紫穗槐烯	1.28
45	2,6-di [t-butyl]-4-hydroxy-4-methyl-2,5-cyclohexadien-1-one	2.76

续表 1

序 号	化合物名称	含量 (%)
46	十五碳烷	0.70
47	butylated hydroxytoluene	1.00
48	phenol, 2,4-bis[1,1-dimethylethyl]	3.62
49	二氢猕猴桃醇酸内酯	12.56
50	榄香素	0.91
51	石竹烯氧化物	0.81
52	$\alpha$ -雪松醇	2.15
53	十六碳烷	1.30
54	3-羟基- $\beta$ -大马士革酮	1.53
55	$\alpha$ -杜松醇	0.41
56	甲基表茉莉酮酸酯	0.92
57	4-isobenzofurancarboxylic acid	0.22
58	卡达烯	0.31
59	2-propenoic acid, n-tridecyl ester	1.97
60	十七碳烷	0.89
61	$\alpha$ -十八碳烯	0.47
62	十八碳烷	1.03
63	新植二烯	0.30
64	六氢化法呢基丙酮	1.43
65	十九碳烷	0.71
66	十六碳酸甲酯	1.39
67	异植醇	0.27
68	棕榈酸	1.67
69	植醇	0.36
70	油酸	0.32

2.2 讨论: 从苦丁茶挥发油中, 鉴定出 70 种化合物, 占挥发油总量的 68.1%, 其中, 萜类化合物的相对含量为 23.0%, 占检出成分的 33.8%; 链状脂肪族化合物(烷烃、醇、醛、酮、羧酸及酯)占检出成分的 22.2%; 酚性和芳香化合物共占检出成分的 19.9%; 内酯类化合物占检出成分的 19.0%。萜类化合物是存在于植物界的一大类化合物, 具有多种生物活性, 并且是某些中药的主要有效成分。高级脂肪酸及其衍生物具有润肠、致泻作用; 低级的脂肪酸、醛、酮、酯和小分子芳香酯具有芳香味; 酚性化合物具有清除自由基等作用;  $\alpha$ 、 $\beta$  不饱和内酯类化合物大多具有一定的抗肿瘤活性。这些化合物的存在与苦丁茶的清热解毒、利尿、降脂、减肥、抗肿瘤等功效一致。通过对苦丁茶挥发油含量和有效成分的分析评价, 为综合开发利用苦丁茶资源提供了部分实验依据。

### 参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上册. 上海: 上海科学技术出版社, 1986.
- [2] 赵树年, 陈于澎, 谢金伦, 等. 萜类化合物大全 [M]. 下卷. 昆明: 云南科技出版社, 1999.
- [3] 从浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1987.