

化合物Ⅷ: 白色晶体(甲醇), mp 200~ 202 ; ESIMS m/z : 191 [M - H]⁻; ¹H-NMR (D₂O, 200 MHz) δ 4.08 (1H, m, H-3), 3.94 (1H, m, H-5), 3.46 (1H, brd, H-4), 2.07 (1H, brd, H-6_{eq}), 2.03 (10H, brd, H-2_{ax}) 1.97 (1H, brd, H-2_{eq}), 1.83 (1H, dd, $J = 11.9, 4.3$ Hz, H-6_{ax}); ¹³C-NMR (D₂O, 50 MHz) δ 3.90 (t, C-2), 42.5 (t, C-6), 68.6 (d, C-5), 72.3 (d, C-3), 77.1 (d, C-4), 77.9 (s, C-1), 180.0 (s, COOH)。以上数据与文献报道^[11]一致, 因此将化合物Ⅷ鉴定为奎尼酸。

References

[1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1997.
 [2] Wu Z Y. *Compendium of New China (Xinhua) Herbal* (新华本草纲要) [M]. Vol III. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1990.
 [3] Ahmad V U, Mohemmad F V, Rasheed T R. Hirsudiol, a triterpenoid from *Cocculus hirsutus* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(3): 793-794.

[4] Chen D C. ¹³C-NMR and Its Application in Chemistry of Chinese Medicine Herb (碳谱及其在中草药化学中的应用) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1991.
 [5] Ma Z R, Liu L H, Mei S X, et al. Study on the chemical constituents of *Schisandra neglacta* [J]. *J. Yunnan Univ* (云南大学学报), 2002, 24(4): 299-301.
 [6] Cai Y, Evans F J, Roberts M F, et al. Polyphenolic compounds from *Croton lechleri* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(6): 2033-2040.
 [7] Tian Y J, Luo Y G, Li B G, et al. Chemical study on *Dendrobenthamia capitata* (Wall.) Hutch [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2002, 14(3): 18-20.
 [8] Zhang X R, Ding L S, Peng S L, et al. Chemical constituents from *Clematoclethra scandens* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2000, 12(3): 38-41.
 [9] Zhang H G, Wu G X, Zhang Y M. Studies on the chemical constituents of stems of *Oplopanax elatris* Nakai [J]. *China Pharm J* (中国药理学杂志), 1993, 18(2): 104-105.
 [10] Zhang J W. Studies on the chemical constituents of the stems and leaves of *Illicium dunnianum* Tutch [J]. *China Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1989, 14(1): 36-37.
 [11] Barbara M, Scholz B, Ludger E, et al. New stereoisomers of quinic acid and their lactones [J]. *Liebigs Ann Chem*, 1991, 10: 1029-1036.

青海大花红景天挥发油成分研究

常相娜, 黄荣清*, 肖炳坤, 骆传环, 王正平*

(军事医学科学院放射医学研究所, 北京 100850)

红景天为景天科红景天属(*Rhodiola* L.)植物, 其根、茎、叶、花、种子均可入药。民间常用于治疗肺炎、咳嗽、咯血、咳血、妇女白带、四肢肿胀, 外用治跌打损伤、烫火烧伤^[1]。现代研究表明红景天能明显提高机体非特异性抵抗力, 调节器官生理功能, 使病态指标向正常状态转变; 还能增强体力和脑活动效率, 具有明显适应原样作用, 因此在军事医学、航天医学及运动医学上有着十分重要的意义。目前从各种红景天分离得到的主要化学成分有酚类、黄酮及二者的苷类, 此外还有香豆精、有机酸、萜烯、甾类、萜类、生物碱、内酯、鞣质、脂肪、蛋白质等。在我国青海是红景天的产区之一。产量相对较高的有狭叶红景天 *Rhodiola kirilowii* (Reg.) Maxim., 喜冷红景天 *R. algida* (Ledeb.) Fisch. et C. A. Meyer, 深红红景天 *R. coccinea* (Praeg.) S. H. Fu, 四裂红景天 *R.*

quadrifida (Pall.) Fisch. et Mey., 大花红景天 *R. crenulata* (Hook. f. et Thoms.) S. H. Fu 和圆丛红景天 *R. juparensis* (Prod.) S. H. Fu。大花红景天具有诱人香气, 含有微量挥发油。笔者采用气相色谱-质谱-计算机联用法对大花红景天挥发油的化学成分进行了分析, 从挥发油中分离出约 100 个峰, 经分析鉴定了其中 40 种成分, 用峰面积归一法测定各成分相对百分含量, 所鉴定成分约占挥发油色谱峰总面积的 60%。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

美国 HP6890 GC/5973 MS 型气相色谱-质谱联用仪, NBS 质谱检索库。大花红景天 *Rhodiola crenulata* (Hook. f. et Thoms.) S. H. Fu 采自青海, 按常规方法, 采用水蒸气蒸馏法提取挥发油, 所

* 收稿日期: 2004-06-24

基金项目: 国家自然科学基金(30271608); 北京市自然科学基金(7042048)

作者简介: 常相娜(1977-), 女, 黑龙江省哈尔滨市人, 哈尔滨工程大学在读硕士。

* 通讯作者: Tel: (010) 66931341 Email: huangrq@tom.com

得到的挥发油用无水 N_2SO_4 干燥,备用。挥发油呈淡黄色。

1.2 气相色谱条件: HP-5(交联 5% 苯基, 95% 甲基硅酮)弹性石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm), 程序升温: 炉温 40 保持 3 min, 3 /min 升温至 120 , 然后以 6 /min 升至 285 。进样口温度为 250 , 载气为氦气, 柱头压 7 Pa, 分流比为 30 : 1, 进样量 0.2 μL。

1.3 质谱条件: 电子轰击(EI), 电子能量 70 eV, 检测器温度 280 , 质谱温度 230 , 电子倍增器电压 2 200 V, 扫描范围 20~ 450 am u。

2 结果与讨论

大花红景天挥发油的总离子流色谱图表明其成分

复杂, 从挥发油中分离出约 100 个峰, 将总离子流色谱图中的各峰经质谱扫描后得质谱图, 通过NBS 质谱数据系统检索, 人工谱图解析并核对质谱标准图^[2-5], 鉴定了 40 个化合物, 各成分的体积分数按峰面积归一法计算得到, 结果见表 1, 所鉴定的化学成分约占色谱峰总面积的 60%。大花红景天挥发油主要以酯类、萜类、烷烃、醇类、有机酸类化合物为主。青海红景天挥发油主要成分为甲酸辛酯(10.93%)、1-环癸烯(12.69%)、二十四酸(9.94%)、二十一烷(5.84%)、棕榈酸乙酯(2.77%)及十九烷(2.16%)等。红景天在我国分布广, 资源丰富, 红景天挥发油化学成分的鉴定为进一步开发利用红景天提供了科学依据。

表 1 大花红景天挥发油的化学成分

Table 1 Volatile oil of *R. crenulata*

峰号	化学成分	体积分数/%	峰号	化学成分	体积分数/%
1	1-己醇	< 0.10	21	十六烷	0.49
2	环己醇	< 0.10	22	十七烷	1.25
3	庚醇	< 0.10	23	萸	0.85
4	3-羟基-1-辛烯	< 0.10	24	3-甲基-十七烷	0.34
5	辛醛	< 0.10	25	十八烷	1.25
6	甲酸辛酯	10.93	26	十九烷	2.16
7	里哪醇	0.11	27	十六酸甲酯	0.38
8	壬醛	< 0.10	28	邻苯二甲酸二丁酯	1.01
9	苯乙醇	< 0.10	29	棕榈酸	1.26
10	蒎酮	< 0.10	30	棕榈酸乙酯	2.77
11	辛酸乙酯	0.35	31	二十烷	< 0.10
12	1-环癸烯	12.69	32	二十一烷	5.18
13	1-癸醇	1.08	33	亚油酸乙酯	0.49
14	壬酸乙酯	< 0.10	34	油酸乙酯	0.31
15	1, 1, 6-二甲基-1, 2-二氢萘	< 0.10	35	二十二烷	0.61
16	联苯	< 0.10	36	二十三烷	1.57
17	2, 6-异丁基-对苯醌	< 0.10	37	二十四烷	0.20
18	1, 1-二苯基-乙烷	< 0.10	38	1-二十三醇	1.17
19	氧芴	0.34	39	二十五烷	0.80
20	十五烷	0.37	40	二十四酸	9.94

References

- [1] Editorial Office of National Chinese Herbal Medicine Collection. *Collection of National Chinese Herbal Medicine* (全国中草药汇编) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1996.
- [2] Jenning W. *Qualitative Analysis of Flavor and Fragrance Volatiles by Glass Capillary Gas Chromatography* [M]. New York: Academic Press, 1980.
- [3] McClafferty F W, Stauffer D B. *The Wiley/NBS Registry of Mass Spectra Data* [M]. New York: A Wiley Interscience Publication, 1989.
- [4] Masada Y. *Analysis of Essential Oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry* [M]. New York: John Wiley and Sons Inc, 1976.
- [5] Cong P Z, Su K M. *Handbook of Analytical Chemistry - Vol IX - Analysis Mass Spectrum* (分析化学手册第九卷·质谱分析) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.