

表 3 江苏“Scotch”留兰香精油和美国“Scotch”留兰香精油的气相色谱分析结果
Table 3 Result of essential oil from “Scotch” *M. spicata* in Jiangsu Province and United States by GC

峰 号	组 分	质量分数/%		峰 号	组 分	质量分数/%	
		江 苏	美 国			江 苏	美 国
1	2-己基-呋喃	0.029 2	0.073 9	23	反-水松烯	0.069 0	0.197 4
2	α -蒎烯	0.720 4	0.721 4	24	4-松油醇	0.166 7	0.247 6
3	3-甲基-丁醛	0.147 5	0.097 7	25	反-2-己烯醇	0.099 4	0.123 3
4	β -蒎烯	0.745 9	0.649 5	26	芳樟醇	0.674 6	0.876 0
5	桉烯	0.493 3	0.440 7	27	二氢香芹酮	0.895 3	1.780 6
6	月桂烯	0.998 1	1.362 6	28	顺-二氢香芹酯	0.111 9	0.294 4
7	α -松油烯	0.040 3	0.097 1	29	反-二氢香芹酯	0.134 2	0.279 9
8	柠烯	15.004 7	15.109 3	30	δ -松油醇	0.265 3	0.258 8
9	1,8-桉叶油素	1.439 5	1.419 9	31	二氢香芹醇	0.106 0	0.091 8
10	反式-罗勒烯	0.051 9	0.052 9	32	大根香叶烯	0.061 2	0.068 6
11	对-伞花烯	0.029 8	0.093 4	33	反式- β -金合欢烯	0.421 3	0.083 3
12	γ -松油烯	0.033 4	0.049 4	34	葎草烯	0.049 3	0.683 7
13	松油烯	0.066 9	0.094 1	35	α -松油醇	0.931 6	0.878 7
14	3-辛醇	0.242 6	0.181 8	36	新-二氢香芹醇	0.118 6	0.107 1
15	薄荷酮	2.318 6	1.644 6	37	L-香芹酮	69.285 7	66.706 8
16	异-薄荷酮	1.013 7	0.888 8	38	葎澄茄烯	0.137 2	0.286 2
17	己烯醇	0.082 3	0.379 9	39	反-香芹醇	0.110 7	0.220 8
18	乙酸-3-辛酯	0.088 4	0.063 2	40	顺-香芹醇	0.115 6	0.109 5
19	β -波旁烯	0.186 3	0.203 1	41	茉莉酮	0.130 5	0.153 3
20	水松烯	0.145 5	0.103 4	42	绿花白千层醇	0.528 2	0.368 4
21	β -石竹烯	0.093 4	0.107 6	43	丁香酚	0.276 7	0.297 2
22	乙酸-新-薄荷酯	0.894 7	1.158 9	44	百里香酚	0.251 8	0.073 3

的“Scotch”留兰香精油中头香总组分(柠烯以前的组分,含柠烯组分)均为 18.18%,其主要成分 L-香芹酮的质量分数均较高,底香组分(1-香芹酮以后的组分)分别为 1.55%(江苏)和 1.51%(美国)。从整个精油的香气及组分来分析,两种“Scotch”留兰香精油的香气及组分协调,具有清甜柔和微凉、透发力强、香气稳定、留香持久的特点,质量好,与质量高的“801”留兰香精油的香气及组分也较接近,是牙膏、软饮料、糖果食品等香精的又一高质量原料,具有重

要的应用前景。
致谢:本研究所用的美国“Scotch”留兰香精油,由 A. M. Todd 公司提供。

References:
[1] The Handbook of Natural Spices Commission. *Handbook of Natural Spices* (天然香料手册) [M]. Beijing: China Light Industry Press, 1989.
[2] Liu S H. Studies on chemical constituents of the essential oil from “801” *Mentha spicata* [J]. *Guihaia* (广西植物), 1997, 17(3): 286-288.

荒漠肉苁蓉石油醚提取物化学成分及其细胞周期抑制活性

卢克刚,刘红兵,顾谦群

(中国海洋大学海洋药物与食品研究所 海洋药物教育部重点实验室,山东 青岛 266003)

肉苁蓉 *Cistanche deserticola* Y. C. Ma 又名荒漠肉苁蓉,为列当科肉苁蓉属植物,其带鳞叶的干燥肉质茎作为中药肉苁蓉使用,是《中华人民共和国药典》记载的正品。肉苁蓉味甘、性温,具有“补肾阴益精血,润肠通便”之功效,可用于治疗男子阳痿、女子不孕、腰膝冷痛、血枯便秘等^[1]。

近年来中药肉苁蓉因具有显著的改善记忆、抗衰老、抗疲劳、增强机体免疫等功能而备受人们关注,其化学成分及药理作用报道较多^[2,3]。而文献检索表明,新鲜荒漠肉苁蓉的相关研究则较少,仅屠鹏飞等人研究过其鲜花序的正丁醇萃取物的化学成分^[4]。笔者在对新鲜肉苁蓉化学成分的系统中,

收稿日期:2004-08-13
作者简介:顾谦群(1951—),女,教授,博士生导师,主要从事天然产物化学研究工作,发表文章 50 余篇。
Tel:(0532)2032065 E-mail:guqianq@mail.ouc.edu.cn

发现其石油醚提取物和醋酸乙酯提取物均具有一定的抗肿瘤活性。本实验用 GC-MS 对石油醚提取物的化学成分进行分析鉴定,同时用流式细胞术检测其对小鼠乳腺癌 tsFT210 细胞的周期抑制活性。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂及样品:GC-MS 联用仪英国 VG 公司, Fisons MD800GC/MS 型。采用小鼠乳腺癌 ts-FT210 细胞。流式细胞术采用美国 BD 公司 Vantage 型流式细胞仪,细胞在细胞周期各时相中的分布利用 ModFitLT 软件分析计算。胎牛血清(FBS)和 RPMI-1640 细胞培养基分别为 Hyclone 公司 (Cat. No. STF721)和 Gibcobrl 公司产品,碘化丙啶(PI)和 Triton X-100 均为 Sigma 公司产品。新鲜肉苁蓉药材采于内蒙古阿拉善盟,经中国海洋大学海洋药物与食品研究所刘红兵老师鉴定为肉苁蓉 *C. deserticola* Y. C. Ma 带鳞叶的肉质茎。

1.2 样品的提取:新鲜荒漠肉苁蓉药材 450 g 切碎后,用沸程 30~60 ℃的石油醚2 000 mL 渗滤,低温减压回收溶剂,再经无水硫酸钠干燥,得黄色透明液体,密封保存于-10 ℃冰箱中备用。收率为 0.93%。

1.3 石油醚提取物的 GC-MS 分析:气相色谱条件:色谱柱为 30QC2/AC5 石英毛细管柱(30 m×0.32 mm);柱温 80~280 ℃,程序升温 3 ℃/min;分流比 30:1;气化室温度 240 ℃;柱前压 82.8 kPa;载气为高纯 N₂。

质谱条件:EI-MS,电子能量 70 eV;离子源温度 200 ℃;灯丝电流 4.1 A;质量范围 35~450 *m/z*;扫描周期 1 s;数据处理用 LAB-BASE 系统,使用美国国家标准局 NBS 库检索,并参考文献加以确认。

1.4 抗肿瘤活性测试:参照文献方法^[5],利用流式细胞术检测荒漠肉苁蓉石油醚提取物对 tsFT210 细胞的周期抑制活性。

2 结果

2.1 石油醚提取物化学成分鉴定:经 GC-MS 联用仪分析鉴定,荒漠肉苁蓉的石油醚提取物共检出 46 个峰,用美国国家标准局 NBS 库检索,并参考文献加以确认,共鉴定出 25 个化合物,占峰面积的 75.03%,结果见表 1。结果显示,酯类和烷烃类化合物为肉苁蓉石油醚提取物的主要成分。其中质量分数最高的是 14-甲基-十五烷酸甲酯(13.61%),其次为十六烷酸乙酯(12.39%)和 2,5,6-三甲基-辛烷(7.60%)。

2.2 抗肿瘤活性:流式细胞术检测结果表明,荒漠肉苁蓉石油醚提取物在 10 μg/mL 时对 tsFT210 细

胞有明显的 G₀/G₁ 期抑制活性(图 1)。

表 1 新鲜肉苁蓉石油醚提取物的化学成分
Table 1 Constituents of petroleum ether extract from fresh *C. deserticola*

编号	化 合 物	质量分数/%
1	2,2,5,5-四甲基-己烷	1.094
2	2,2-二甲基-辛烷	1.016
3	2,2,3,3-四甲基-己烷	1.134
4	1-(2-甲基丁基)-1-(1-甲基丙基)环丙烷	1.409
5	2,5,6-三甲基-辛烷	7.601
6	2,2,3,3-四甲基-己烷	2.518
7	2,6,6-三甲基-癸烷	2.274
8	3,3,5,5-四甲基-环己酮	1.914
9	2,2,4,6,6-五甲基-庚烷	2.793
10	2,6,8-三甲基-癸烷	1.802
11	2,6,7-三甲基-癸烷	3.615
12	2,6,6-三甲基-癸烷	3.619
13	5-乙基-5-甲基-癸烷	0.708
14	十四烷	3.491
15	9-羟基-双环[3.3.1]庚烷	0.756
16	2-甲基-6-丙基-十二烷	0.933
17	4,6-二叔丁基-2-甲基-苯酚	3.656
18	十六烷	1.125
19	6-丙基-十三烷	1.012
20	10-甲基-二十烷	1.337
21	14-甲基-十五烷酸甲酯	13.61
22	十六烷酸乙酯	12.39
23	二十一烷	1.969
24	二十二烷	1.516
25	二十六烷	1.844

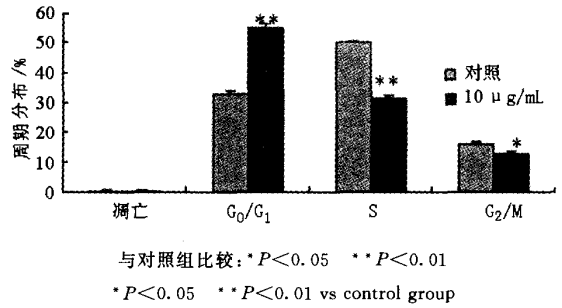


图 1 肉苁蓉石油醚提取物在 10 μg/mL 时对 tsFT210 细胞周期的抑制作用

Fig. 1 Inhibitory effect of petroleum ether extract at 10 μg/mL on tsFT210 cell cycle

3 讨论

目前,肉苁蓉的生物活性研究主要集中在改善记忆、抗衰老、增强机体免疫功能等方面,在抗肿瘤方面尚无报道。本实验首次利用流式细胞术初步评价了新鲜荒漠肉苁蓉石油醚提取物对小鼠乳腺癌 tsFT210 细胞周期抑制活性,并利用 GC-MS 对其化学成分进行分析。在荒漠肉苁蓉石油醚提取物中,主要为烷烃类和烷酸酯类及少量的酚类和环己酮

类化合物,关于这些化合物的抗肿瘤活性尚未见报道。因此,关于荒漠肉苁蓉石油醚提取物中的抗肿瘤活性成分,还有待进一步研究才能确定。

致谢:GC-MS由昆明植物所丁靖地教授测定。

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] Song Z H, Lei L, Tu P F. Advances in research of pharmacological activity in plants of *Cistanche Hoffing.* et Link [J].

Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2003, 34(9): 16-17.

- [3] Zhang L H, Du N S. Advances in research of chemical constituents in plants of *Herba Cistanche* [J]. *Chin Tradit Pat Med* (中成药), 2003, 25(4): 323-327.
- [4] Tu P F, He Y P, Lou Z C. Studies on the chemical constituents of the fresh inflorescences of desertliving cistanche (*Cistanche deserticola*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1994, 25(9): 451-452.
- [5] Liu H B, Cui C B, Cai B, et al. Isolation, identification and antitumor activity of triterpenes from *Pterocarya tonkinensis* (French.) Dode [J]. *Chin J Med Chem* (中国药物化学杂志), 2004, 14(3): 168-170.

光轴苕叶蒟酰胺类生物碱成分的研究

肖新霞¹, 钱伏刚², 解 静², 潘胜利^{1*}

(1. 复旦大学药学院 生药教研室, 上海 200032; 2. 上海医药工业研究院 中药室, 上海 200040)

光轴苕叶蒟 *Piper boehmeriaefolium* (Miq.) C. DC. var. *tonkinense* C. DC., 中药名十八症, 主要分布于我国广东、广西、云南、海南、福建等地。茎叶药用, 有祛风散寒、舒筋活络、消痰散肿、镇痛之功效, 可用于胃寒、经痛、闭经、风湿骨痛、跌打损伤^[1]。张可^[2]等从光轴苕叶蒟地上部分甲醇浸膏中分离得到11个化合物; 笔者在对华南地区胡椒属药用植物抗抑郁活性的筛选过程中, 发现其根及根茎乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部位有显著的抗抑郁活性。本实验对光轴苕叶蒟的上述部位进行了化学成分研究, 从中分离到5个酰胺类生物碱: 香豆酰酪胺(*N*-coumaroyl tyramine, I), 10-氨基-6-羟基-2,3,4-三甲氧基-菲-1-羧酸内酰胺(stigmalactam, II), 9-(3,4-亚甲基二氧基苯基)-8*E*-壬烯酸吡咯烷(tricholein, III), 9-(3,4-亚甲二氧基苯基)-2*E*,8*E*-壬二烯酸吡咯烷(brachyamide B, IV), 7-(3,4-亚甲二氧基苯基)-2*E*,6*E*-庚二烯酸吡咯烷(sarmentosine, V)。以上化合物均首次从光轴苕叶蒟中分离得到, 其中化合物II为首次从胡椒科植物中分离得到。

化合物II为黄褐色针晶, mp 276~278 °C, EI-MS *m/z*: 325 (*M*⁺), UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 234, 253, 314。¹³C-NMR及¹H-NMR显示其含有18个碳, 15个氢(含有奇数个氮原子), 其中有3个甲氧基, 1个羰基, 结果相对分子质量还多余16(一个氧原子), 说明分子中可能还含有一个羟基, 综上推测化合物II分子式为C₁₈H₁₅NO₅, 不饱和度为12, 除了3个甲氧

基外, 其余碳氢化学位移多处于低场($\delta_c > 100.0$, $\delta_H > 7.00$), 并且剩下六个氢原子中一个氨基氢, 一个羟基氢, 其余四个可能为芳氢, 推测II结构中有2或3个苯环相联, 一个羰基, 并可能形成酰胺结构, 结合文献[3], 故II应属于胡椒属中常见的马兜铃内酰胺类化合物。经HMBC、HMQC确证为stigmalactam。此化合物仅Chia等^[4]2000年从番荔枝科瓜馥木属植物中分离到。其¹H-NMR及¹³C-NMR数据与作者所测基本一致, 但C-1的化学位移存在较大差异。文献[2]中此类化合物cepharanone A、cepharanone B的 δ_{C-1} 均位于119.0, II中因2位甲氧基取代所造成的屏蔽作用应使C-1向高场移动, 结合HMBC谱氨基氢 δ 10.37(1H, s)分别与167.7(C=O)、132.9(C-10)、126.8(C-10a)、111.0(C-1)相关, δ_{C-1} 为111.0; 而文献中 δ_{C-1} 为126.8^[4], 明显不合情理, 可能是杂质峰形成的却错指为II中的碳。

1 仪器和材料

熔点仪由Reichert显微熔点仪测定, 温度计未校正; 紫外光谱仪为UV-8500型; EI-MS使用MAT-212磁氏质谱仪; 核磁共振仪为Varian INOVA-400型, TMS为内标; 薄层色谱用的是烟台芝罘黄务硅胶开发试验厂所产HSGF254高效板; 柱色谱用硅胶为青岛海洋化工有限公司所产化学纯硅胶H; 光轴苕叶蒟根及根茎购自广西荔浦, 并经本室潘胜利教授鉴定为: 光轴苕叶蒟 *P. boehmeriarifolium* (Miq.) C. DC. var. *tonkinense* C. DC.