

[参考文献]

- [1] 中国医学科学院, 中国协和医科大学药用植物研究所, 北京医科大学药学院, 等. 中药志(VI). 北京: 人民卫生出版社, 1998. 284.
- [2] 中国药科大学. 中药辞海. 第一卷. 北京: 中国医药科技出版社, 1993. 1758.
- [3] 李伟, 文红梅, 张艾华, 等. 高效液相色谱法测定僵蚕中4种核苷、碱基的含量. 药物分析杂志, 1996, 16(6): 406.
- [4] Hou Zhen-fu, Shi Yan-ping, Li Xin-fang, et al. New steroids from *Atenophora stenanthina* subsp. *xifengensis*. *Indian J Chem*, 1997, 36B(3): 293.
- [5] Charles J, Pouchert, Jacquym Behnke. The aldrich library of ^{13}C and ^1H FTNMR spectra (edition 1), 1993, 2: 287A, 289C.
- [6] 赵余庆, 袁昌鲁, 李锐, 等. 红毛五加化学成分的研究. 中国中药杂志, 1991, 16(7): 421.

Studies on the chemical constituents of *Bombyx batryticatus*

YIN Zhi-qi¹, YE Wen-cai^{1,2,*}, ZHAO Shou-xun¹

(1. Department of Phytochemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China

2. Institute of Traditional Chinese Medicine and Natural Products, Jinan University, Guangzhou 510632)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of *Bombyx batryticatus*. **Method:** The chemical constituents were isolated from the title materials by column chromatography using silica gel, purified by crystallization, and identified by spectroscopic methods. **Result:** Seven compounds were isolated and identified. **Conclusion:** Six compounds were isolated from *Bombyx batryticatus* for the first time.

[Key words] *Bombyx batryticatus*; chemical constituents

[责任编辑 李禾]

不同季节山地六月雪挥发油成分比较研究

倪士峰¹, 傅承新¹, 吴平¹, 卢延斌², 陈玉成³, 潘远江^{2,*}

(1. 浙江大学 生命科学学院 植物科学研究所, 浙江 杭州 310029;

2. 浙江大学 理学院化学系, 浙江 杭州 310027;

3. 香港理工大学 应用生物及化学科技学系, 香港 九龙)

[摘要] 目的: 分析不同季节山地六月雪挥发油成分, 为其合理采收提供实验依据; 方法: 水蒸气蒸馏法提取山地六月雪地上部分挥发油。用气相色谱-质谱法对化学成分进行分离鉴定, 并用面积归一化计算各成分相对含量。结果: 从深秋季节的山地六月雪鉴定出43个组分, 占挥发油总量的78.91%; 含量在3%以上的组分有甲基亚麻酸酯(4.14%); 库贝醇(5.97%); 1b, 5, 5, 6a-tetramethyl-octahydro-1-oxa-cyclopropa[a]inden-6-one (7.32%); 2-甲氧-4-乙烯基苯酚(10.87%); δ 9(10)-四氢广木香内酯-1-酮(35.51%); 夏季的山地六月雪鉴定出72个组分, 占挥发油总量的79.88%; 含量在3%以上的组分有石竹烯(3.32%); 乙苯(3.52%); 3-己烯-1-醇(4.54%); 2-甲氧-4-乙烯基苯酚(6.52%); 5-丙酰基-2-氯-苯乙酸甲酯(8.54%); 大根香叶酮D(12.31%)。结论: 2, 2-二甲基-6-亚甲基-环己烷基-丙醇、2-甲氧基-4-乙烯基苯酚、3, 7-二甲基-1, 6-辛二炔-3-醇、库贝醇、二十二烷、二十碳烷等相同成分可以作为该植物的指纹性成分; 不同季节采集的生药材, 其挥发性物质含量和成分有一定的差别。

[关键词] 山地六月雪; 挥发油; 气相色谱-质谱; 季节性变异

[中图分类号] R 284.1; [文献标识码] A [文章编号] 1001-5302(2004)01-00-05

[收稿日期] 2003-10-15

[通讯作者] *潘远江, Tel: (0571) 87951264, Fax: (0571) 87951264, E-mail: panyuanjiang@css.zju.edu.cn

山地六月雪 *Serissa serissoides* (DC.) Druce, 又称白马骨、路边荆、鸡骨柴、路边姜、千年矮、白金条、满天星、碎叶冬青, 是茜草科 Rubiaceae, 白马骨属植物, 分布于我国东南部和中部各省区石灰岩山区林下^[1]。本植物为常用民间草药, 早在《本草拾遗》中就有记载, 能活血、凉血、疏肝泻湿、消肿止痛; 主要用于治疗急慢性肝炎、黄疸、流行性腮腺炎、肾性水肿、血尿及高血压等症; 从民族医药学的调查来看, 白马骨的治疗范围涉及到内、外、妇、儿、泌尿、口腔等各科^[2,4]。药理研究表明: 山地六月雪根部的水提物在 $12.5 \sim 100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内对乙肝病毒 HBsAg 和 HBeAg 的表达有抑制作用, 并呈一定的剂量依赖性^[5]。

该生药全草含有齐墩果酸、乙酰化齐墩果酸和 β -谷甾醇等组分^[3]。但是其精油成分至今未见报道。本研究采用 GC/MS 技术, 探讨了地上部分的挥发性成分的季节性差异, 旨在为其深入开发利用提供科学的依据。

1 仪器及分析条件

色谱条件: Varian 3300 气相色谱仪, HP-1 innowax 型石英毛细管柱 ($0.25 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$, $0.25 \mu\text{m}$), 载气为氦气, 柱流量 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 汽化室温度 $250 \text{ }^\circ\text{C}$, 升温程序为从 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始, 溶剂延迟 4 min ; 以 $4 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升到 $240 \text{ }^\circ\text{C}$, 保温 12 min , FID 检测器。

质谱条件: Saturn 2000 质谱仪 (Varian, USA), EI 电离源, 电离电压 70 eV , 离子源温度 $230 \text{ }^\circ\text{C}$, 扫描范围 $40 \sim 500 \text{ amu}$, 进样量 $1.0 \mu\text{L}$, 分流比 $10:1$ 。

2 样品及挥发油的提取

2.1 实验材料 2001年11月和2002年5月下旬分别采集于杭州龙井山区; 由浙江大学生命科学院郑朝宗教授鉴定, 凭证标本现存放浙江大学植物标本馆 (ZUH, 标本编号分别为 NSF 011101, NSF 0205191)。

2.2 挥发油成分的提取 山地六月雪植株地上部分, 分别洗净、阴干、切碎后用自行改进后的水蒸气蒸馏装置, 蒸馏 4 h , 至馏出液液面无明显油迹, 同时收集馏出液; 采用乙醚萃取法提取出挥发油, $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 低真空回收乙醚, 粗油用无水硫酸钠干燥。秋季材料得到辛辣黄色油液; 而夏季材料得到具有特异气味的褐色油液。油液充氮保护并储存于 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱, 及时测定。经计算 2 种材料出油率分别为 0.039% , 0.586% 。

3 结果与讨论

2 种实验材料都按照上述实验条件进行测试, 分别得到山地六月雪的总离子流图。

定性分析: 采用色谱-质谱-计算机联用仪对该挥发油进行分离及含量分析。测试中利用 NIST98 系统谱库自动检索被分析组分的质谱, 然后分别与八峰索引、基峰质荷比和相对丰度、EPA/NIH 以及有关文献对照, 以确定各个组分^[6,11]。

定量分析: 在扣除了溶剂峰之后, 化合物的定量使用 Hewlett-Packard 软件按峰面积归一化法计算各较大峰峰面积的相对百分含量。

不同季节山地六月雪挥发油化学成分分析结果见表 1。

表 1 不同季节山地六月雪挥发油化学成分分析结果

t_R /min	组分名称	分子式	分子量	相对含量/%	
				秋季	夏季
4.55	乙缩醛	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$	118		0.64
6.81	己醛	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	100		0.14
7.34	3-乙基己烷	C_8H_{18}	114		0.01
7.69	甲酸异丙酯	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	88		0.30
8.34	2-甲基-4-戊醛	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	98		0.01
8.39	乙苯	C_8H_{10}	106		3.52
8.44	3-己烯基-1-醇	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	100		4.54
8.48	(Z)-3-1-醇	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	100	0.60	
8.62	1,3-二甲基苯	C_8H_{10}	106		2.21
8.81	己醇	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	102		0.26
9.18	对二甲苯	C_8H_{10}	106		1.53
9.47	庚醛	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	114		0.05
9.93	枯烯	C_9H_{12}	120		0.17
10.69	丙苯	C_9H_{12}	120		0.17

续表

t_R /min	组分名称	分子式	分子量	相对含量/%	
				秋季	夏季
10.89	2-甲基-1-乙基苯	C ₉ H ₁₂	120		0.21
10.99	4-甲基-1-乙基苯	C ₉ H ₁₂	120		0.20
11.36	β -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136		0.82
11.56	1-辛烯-3-醇	C ₈ H ₁₆ O	128		0.46
11.61	1-己烯-3-醇	C ₆ H ₁₂ O	100	0.27	
12.14	辛醛	C ₈ H ₁₆ O	128		0.22
12.24	2-戊醇	C ₅ H ₁₂ O	88		0.08
12.44	(E,E)-2,4-庚二烯醛	C ₇ H ₁₀ O	110		0.05
12.64	2-甲基-癸烷	C ₁₁ H ₂₄	156		0.08
13.01	桉叶醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154		0.23
13.44	1-辛烯-4-炔	C ₈ H ₁₂	108		0.92
13.51	苯甲氧基脒	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₂	176	0.50	
14.43	1-辛醇	C ₈ H ₁₈ O	130		0.39
15.03	1-乙酰基-1-环己烯	C ₈ H ₁₂ O	124		0.14
15.13	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	122		0.77
15.33	十一烷	C ₁₁ H ₂₄	156		0.21
15.43	3,7-二甲基-1,6-辛二炔-3-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.72	1.29
15.55	壬醛	C ₉ H ₁₈ O	142		1.93
15.66	2-壬烯基-1-醇	C ₉ H ₁₈ O	142	0.25	
15.78	1-甲基环庚醇	C ₈ H ₁₆ O	128		0.46
17.65	苯乙醛	C ₈ H ₈ O	120	0.99	
17.87	2-辛炔-1-醇	C ₈ H ₁₄ O	126	0.22	
18.64	萜品烯-4-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154		0.21
19.30	α -萜品醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154		0.89
19.41	十二烷	C ₁₂ H ₂₆	170		1.85
19.50	2-甲基-6-亚甲基-7-辛烯基-2-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.47	
19.71	癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	156		0.88
19.84	2-癸烯基-1-醇	C ₁₀ H ₂₀ O	156	0.08	
20.53	苯并噻唑	C ₇ H ₅ NS	135		0.23
21.38	3-甲基-苯甲醛	C ₈ H ₈ O	120	0.33	
21.49	6-methylenebicyclo[3.2.0]hept-3-en-2-one	C ₈ H ₈ O	120	0.36	
21.98	反式-2-羟基肉桂酸	C ₉ H ₈ O ₃	164		0.42
22.18	4-乙烯基-苯酚乙酸酯	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	162		0.35
22.40	2,4-己二烯-1-醇	C ₆ H ₁₀ O	98	0.09	
22.86	十二烯	C ₁₂ H ₂₄	168		0.30
23.98	十三碳烷	C ₁₃ H ₂₈	184		0.26
24.54	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	C ₉ H ₁₀ O ₂	150	10.87	6.51
25.09	(E,E)-2,4-癸烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.26	
25.37	(Z)-3-己烯	C ₆ H ₁₂	84	0.43	
26.58	异丁子香酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	0.23	
27.77	1-(2,6,6-trimethyl-1,3-cyclohexadien-1-yl)-2-buten-1-one	C ₁₃ H ₁₈ O	190	0.09	
27.77	β -波旁烯	C ₁₅ H ₂₄	204		0.31
28.08	1-methyl-1-ethenyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-cyclohexane	C ₁₅ H ₂₄	204		1.63
28.21	氧杂环十四烷-4,11-二炔	C ₁₃ H ₁₈ O	190	0.84	
28.89	香草醛	C ₈ H ₈ O ₃	152	0.32	
29.39	10-甲基乙基-3-萘烯	C ₁₃ H ₂₀ O	192	0.32	
29.45	石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	204		3.32
29.95	γ -古芸烯	C ₁₅ H ₂₄	204		0.57
30.08	5,9-十四碳二炔	C ₁₄ H ₂₂	190	0.07	
31.08	香叶基丙酮	C ₁₃ H ₂₂ O	194	0.14	

续表

t_R /min	组分名称	分子式	分子量	相对含量/%	
				秋季	夏季
31.15	α -石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	204		0.18
32.36	大根香叶酮D	C ₁₅ H ₂₄	204		12.31
32.49	3,5,8,8a-tetrahydro-2,5,5,8a-tetramethyl-2H-1-benzopyran	C ₁₃ H ₂₀ O	192	0.26	
33.01	γ -榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	204		1.07
33.11	α -姜烯	C ₁₅ H ₂₄	204		2.30
33.24	δ -杜松醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222		0.17
33.85	香榧醇	C ₁₅ H ₂₄	204		1.37
34.00	2-硝基-1-癸烷-4-炔	C ₁₀ H ₁₅ NO ₂	182	0.10	
34.10	杜松烯	C ₁₅ H ₂₄	204		1.12
34.23	2,4-二(1,1-二甲基乙基)-苯酚	C ₁₄ H ₂₂ O	206		0.43
34.25	7,7-dimethyl-5-isopropyl-2-isopropenyl-bicyclo[4.1.0]-3-heptene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.21	
34.42	β -倍半水芹烯	C ₁₅ H ₂₄	204		0.46
34.52	5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-(4H)-benzofuranone	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	180		0.31
35.71	Z,Z,Z-4,6,9-十九碳三烯	C ₁₉ H ₃₄	262	0.11	
36.25	反式-橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222		1.27
36.44	(Z)-3,7,11-三甲基-1,6,10-十二碳三烯	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.66	
36.97	氧化石竹烯	C ₁₅ H ₂₄ O	220		0.47
37.00	10,12-十八碳二炔酸	C ₁₈ H ₂₈ O ₂	276	1.34	
37.15	环氧化长叶松烯	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.72	
37.18	兰桉醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222		0.22
37.64	反式-Z- α -环氧化没药烯	C ₁₅ H ₂₄ O	220		0.96
37.81	甲氧基丁子香酚	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194		0.23
38.02	2,6-二甲氧基-4-(2-丙烯基)-苯酚	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194	0.16	
38.08	十六烷	C ₁₆ H ₃₄	226		1.00
38.17	反式 β -紫罗(兰)酮	C ₁₃ H ₂₀ O	192		0.64
38.36	octahydro-1,4,9,9-tetramethyl-1H-3a,7-Methanoazulene	C ₁₅ H ₂₆	206	0.16	
38.66	4,4-二苯基-氨基脲	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O	227		0.07
39.08	库贝醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	5.97	0.44
39.88	α -杜松醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222		0.50
40.05	1b,5,5,6a-tetramethyl-octahydro-1-oxa-cyclopropa[a] inden-6-one	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	208	7.32	
40.28	τ -muurolol	C ₁₅ H ₂₆ O	222		1.40
41.74	α -没药醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222		0.48
43.43	2,2-二甲基-6-亚甲基-环己烷基丙醇	C ₁₂ H ₂₂ O	182	0.02	0.98
43.68	2-(4-辛烯-4-基)-5-环辛烯-1-酮	C ₁₆ H ₂₆ O	234	0.05	
44.32	δ 9(10)-四氢广木香内酯-1-酮	C ₁₅ H ₂₂ O ₃	250	35.51	
46.67	5-丙酰基-2-氯-苯乙酸甲酯	C ₁₂ H ₁₃ ClO ₃	240.5		8.54
46.96	二十烷	C ₂₀ H ₄₂	282	0.28	1.68
47.05	2,6,10-三甲基-十二烷	C ₁₅ H ₃₂	212		0.36
48.41	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	C ₁₈ H ₃₆ O	268		0.46
48.60	2-十三碳酮	C ₁₃ H ₂₆ O	198	0.26	
50.71	二十二烷	C ₂₂ H ₄₆	310	0.10	0.72
53.11	棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	1.96	
54.09	hexanoic acid, 10-undecen-1-yl ester	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	268	0.27	
57.18	senecialactone	C ₁₆ H ₂₀ O ₅	292	0.86	
57.40	甲基亚麻酸酯	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292	4.14	

本研究首次从深秋季节的山地六月雪鉴定出43个组分,占挥发油总量的78.91%;含量在3%以上的组分有甲基亚麻酸酯(4.14%);库贝醇(5.97%);1b,5,5,6a-tetramethyl-octahydro-1-oxa-cyclopropa[a] inden-6-one(7.32%);2-甲氧基-4-乙炔基苯酚(10.87%);

δ 9(10)-四氢广木香内酯-1-酮;夏季的山地六月雪鉴定出72个组分,占挥发油总量的79.88%;含量在3%以上的组分有石竹烯(3.32%);乙苯(3.52%);3-己烯-1-醇(4.54%);2-甲氧基-4-乙炔基苯酚(6.51%);5-丙酰基-2-氯-苯乙酸甲酯(8.54%);大根香叶酮D

(12.31%)。2个材料的共同成分为2,2-二甲基-6-亚甲基-环己烷基丙醇、2-甲氧基-4-乙烯基苯酚、3,7-二甲基-1,6-辛二炔-3-醇、库贝醇、二十烷以及二十二烷,只是在含量上有些差异。考虑到产地小生境、小气候、生理状态等条件差异,结合挥发油在高等植物中的分布规律来看,它们有可能作为山地六月雪药材的指纹性成分,用于生药鉴定和品质控制^[12,13]。

在挥发油离子流图上,秋季材料出峰数量明显少于夏季材料,而且共同成分很少。由此推论植物在生理状态较活跃时,能产生较多的次生代谢物;挥发性成分种类和相对含量的差异性也在一定程度上反映了其药用价值的微妙差异。作者认为,在完善本药材的质量标准时,应该把采集季节作为质控点。

[致谢] 实验部分承蒙浙江大学分析测试中心陈关喜高级工程师指导。

[参考文献]

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典. 上册. 第2版. 上海: 上海科学技术出版社, 1993. 697.
- [2] 董立莎, 何中鑫. 六月雪的质量标准研究. 陕西中医, 2001, 22

(2): 112.

- [3] 王少芳, 周迎新, 李广义, 等. 六月雪化学成分的研究. 中国中药杂志, 1989, 14(9): 33.
- [4] 王正羊, 袁莉. 民族医对六月雪应用的比较. 中国民族医药杂志, 1996, 2(4): 32.
- [5] 陈文吟, 余宙耀, 郑茉莉, 等. 白马骨根水提取物的体外抗乙肝病毒作用. 湖南中医学院学报, 1997, 17(4): 44.
- [6] Heller S R, Mioline G W. An EPA/NIH mass spectral. Database Vol. 1-40. Washington: U S government printing office, 1976.
- [7] Heller S R, Mioline G W. An EPA/NIH mass spectral. Database, Vol. 1-3. Washington: U S government printing office, 1978.
- [8] Heller S R, Mioline G W. An EPA/NIH mass spectral. Database supplement I. Washington: U S government printing office, 1980.
- [9] McLafferty F W, Stauffer D B. The wiley/NBS registry of mass spectral data. Vol. 1-3. John wiley & sons inc, 1989.
- [10] Stenhagen E, Abrahamsson S, McLafferty F W. Registry of mass spectral data. Volume (1-3), New York: John wiley & sons inc, 1974.
- [11] 徐任生. 天然产物化学. 北京: 科学出版社, 1997, 122.
- [12] 刘慧琼, 郭同好. 现代仪器与中草药指纹图谱. 中医医学报, 2002, 30(2): 35.
- [13] 罗国安, 王义明. 中药指纹图谱的分类和发展. 中国新药杂志, 2002, 11(1): 46.

Contrastive analysis of volatile oil from *Serissa serissoides* in different seasons

NI Shi-feng¹, FU Cheng-xin¹, PAN Yuan-jiang², LU Yan-bin², WU Ping¹, Gilbert Y S Chan³

(1. Institute of Plant Sciences, College of life Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China;

2. Department of Chemistry, College of Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

3. Department of Applied Biology and Chemical Technology, Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong)

[Abstract] **Objective:** To provide the foundation for reasonable utilization by analysing the essential oils from *Serissa serissoides* in different seasons. **Method:** Essential oils were obtained by steam distillation. The chemical components were separated and identified by gas chromatography-mass spectrometer(GC-MS). The relative content of each component was determined by area normalization. **Result:** Forty-three peaks were identified from autumn material, representing 78.91% of the total oil. Main constituents of the essential oil from the autumn material were found to be 1b, 5, 5, 6a-tetramethyl-octahydro-1-oxa-cyclopropa[a]inden-6-one (7.32%); methyl linolenate (4.14%); cubenol (5.97%); 2-methoxy-4-vinylphenol (10.87%); $\delta^9(10)$ -tetrahydrocostunolide-1-keto (35.51%). Seventy-two peaks were identified from spring material, representing 79.88% of the total oil. Main constituents of the essential oil from the spring material were found to be Caryophyllene (3.315%); ethylbenzene (3.523%); 3-hexen-1-ol (4.537%); 2-methoxy-4-vinylphenol (6.513%); 5-propionyl-2-chlorobenzeneacetic acid, methyl ester (8.541%), gemmacrene D (12.311%). **Conclusion:** The same compounds in both materials are as follows: 2,2-dimethyl-6-methylene-cyclohexanepropanol; 2-methoxy-4-vinylphenol; 3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol; cubenol; docosane and eicosane. It seems that they are the diagnostic components in these medicinal materials. Essential substances are different in quantity and quality in different seasons.

[Key words] *Serissa serissoides*; essential oil; GC-MS; seasonal variation

[责任编辑 李 禾]