

广西苦丁茶的挥发油成分^{*}

杨小生¹, 赵超¹, 周欣¹, 罗波¹, 杨付梅¹, 郝小江^{1,2}

(1 贵州省、中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

2 中国科学院昆明植物研究所, 云南 昆明 650204)

The Constituents of Volatile Oil from *Ilex kudingcha*

YANG Xiao-Sheng¹, ZHAO Chao¹, ZHOU Xin¹, LUO Bo¹,

YANG Fu-Mei¹, HAO Xiao-Jiang^{1,2}

(1 The Key Laboratory of Chemistry for Natural Products, Guizhou Province and Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2 Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

Abstract: Eighty-six chemical constituents of *Ilex kudingcha* C. J. Tseng were identified by GC/MS. The main constituents were long-chain alkyl compounds like ethyl hexadecanoate, methyl hexadecanoate and phytol, and aromatic compounds like ethyl benzoate and eugenol.

Key Words: *Ilex kudingcha*; Volatile oil; Chemical constituents

关键词: 苦丁茶; 挥发油; 化学成分

中图分类号: Q 946 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2700(2002)02-0406-03

在我国广西作为苦丁茶饮用的一种植物是冬青科冬青属苦丁茶 (*Ilex kudingcha* C. J. Tseng) 的叶。化学成分及活性研究表明 (Nishimura 等, 1999), 广西苦丁茶中三萜类成分具有显著抑制酰基辅酶 A-胆固醇酰基转移酶 (ACAT) 活性, 可用于防止动脉粥样硬化症。在我们开展相关的研究工作时注意到, 其挥发油具有清香香气, 但成分未见报道。本文利用气相色谱-质谱联用仪, 对其成分进行了全面、系统的分析, 为该种植物的综合开发利用提供了部分科学依据。

1 仪器和样品

气相色谱-质谱联用仪: HP6890/HP5973 GC/MS 联用仪 (美国惠普公司); 样品: 其叶采于广西桂林, 经中国科学院昆明植物研究所彭华教授鉴定为冬青科冬青属植物苦丁茶 (*Ilex kudingcha* C. J. Tseng), 样品经自然阴干备用。所采集样品为野生种。

2 挥发油的提取

5 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。在粗提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, 用乙醚提取两次, 干燥合并乙醚溶液, 减压回收乙醚后得到的提取物为总挥发油 (0.25 g, 得率 0.005%)。

* 基金项目: 贵州省科技厅科学技术基金资助项目 (2000-3105)

收稿日期: 2001-03-20, 2001-08-02 接受发表

作者简介: 杨小生 (1966-) 男, 贵州人, 研究员, 博士, 主要从事药物合成及天然产物的研究。

表 1 广西苦丁茶挥发油的化学成分

Table 1 The constituents of volatile oil from *Ilex kadsura*

No.	Compounds	Content (%)	No.	Compounds	Content (%)
1	(z)-3-Hexen-1-ol	0.055	47	5-epi-aristolochene	0.194
2	Ethylbenzene	0.026	48	Cyclododecane	0.221
3	(E)-2-Hexen-1-ol	0.011	49	3-Buten-2-one-4-(2, 2, 6-trimethyl-7-oxabicyclo[4, 1, 0]hept-1-yl)	0.330
4	p-Xylene	0.086	50	2-Isopropenyl-4a, 8-dimethyl-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 8-Octahydronaphthalene	0.137
5	1-(1-cyclohexen-1-yl)-Ethane	0.034	51	Beta-Schaene	0.182
6	(z)-2-Heptenal	0.069	52	Butylated Hydroxytoluene	0.147
7	Benzaldehyde	0.049	53	5, 6, 7, 7a-tetrahydro-4, 4, 7a-trimethyl-2 (4H)-Benzofuranone	0.559
8	Alpha-Methylstyrene	0.051	54	Caryophyllene oxide	0.284
9	6-methyl-5-Hepten-2-One	0.086	55	3-methyl-Pentadecane	0.146
10	1, 3, 5-trimethyl-Benzene	0.034	56	alpha-Cedrol	1.019
11	Cappibe Aldehyde	0.045	57	ethyl Laurate	0.160
12	(E, E)-2, 4-Heptadienal	0.123	58	10, 10-Dimethyl-2, 6-dimethylenebicyclo[17, 2, 0]undecan-5, beta, -ol	0.445
13	2-methyl-1-Hexanol	0.145	59	Heptadecane	0.310
14	Benzyl Alcohol	0.196	60	Methyl t-tridecanoate	0.252
15	2-hydroxy-Benzaldehyde	0.047	61	Phenanthrene	0.228
16	Benzeneacetaldehyde	0.065	62	Tetradecanoic acid	1.02
17	Octenal	0.112	63	Tetradecanoic acid, ethyl ester	0.20
18	Benzoic acid, methyl ester	0.093	64	Octadecane	0.145
19	3, 7-dimethyl-1, 6-Octadien-3-ol	0.0130	65	Pentadecanoic acid, methyl ester	0.060
20	6-methyl-(E)-3, 5-Heptadien-2-one	0.229	66	6, 10, 14-trimethyl-2-Pentadecanone	3.681
21	Phenylethyl Alcohol	0.448	67	1, 2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	1.121
22	1 + 1-Noninone	0.579	68	Hexadecanoic acid, methyl ester	5.380
23	Camphor	0.120	69	1, 2, -Benzenedicarboxylic acid	3.252
24	2, 5-dimethyl-Phenol	0.096	70	Hexadecanoic acid, ethyl ester	13.283
25	Benzoic acid, ethylester	3.326	71	n-Eicosane	0.604
26	Myrtanal	0.515	72	Hexadecanoic acid (Palmitic acid)	3.158
27	Butanedioic acid, diethyl ester	0.101	73	Hexadecanoic acid, 14-methyl-methyl ester	1.360
28	Methyl Salicylate	1.567	74	9, 11, 2-Octadecadienoic acid(2, 21-methyl ester (Methyl linolate)	1.557
29	Dodecane	0.306	75	9, 12, 15-Octadecatrienoic acid, methylester	3.3685
30	Benzothiazole	1.064	76	Phytol	5.075
31	Cis-Myrtanol	0.564	77	Octadecanoic acid, methyl ester	0.265
32	Trans-2-Decenal	0.387	78	Linoleic acid ethyl ester	3.706
33	2-hydroxy-Benzonic acid, ethylester	0.104	79	9, 12, 15-Octadecatrienoic acid, ethyl ester	2.168
34	3, 7-dimethyl-2, 6-Octadienal	0.067	80	Octadecanoic acid, ethyl ester	0.212
35	(E, Z)-2, 4-Decadienal	0.030	81	Docosane	0.571
36	(E, E)-2, 4-Decadienal	0.188	82	Tricosane	0.88
37	Eugenol	3.854	83	4, 8, 12, 16-Tetramethylheptadecan-4-olide	1.097
38	2-Undecenal	0.091	84	Teracosane	0.732
39	Copaene	0.057	85	Squalene	0.501
40	3-phenyl-2-Propenoic acid methyleste	0.349	86	Vitamin E	0.446
41	Junipene	0.117			
42	Caryophyllene	0.451			
43	alpha-lonone	0.090			
44	1-(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)	0.512			
45	Nerylacetone	0.555			
46	3-phenyl-2-Propenoic acid, ethyl ester	0.819			

3 挥发油的气相色谱 - 质谱分析

气相色谱条件: 色谱柱为 HPS-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane, 30 m × 0.25 μm 弹性石英毛细管柱; 柱温 50℃ (1 min) ~ 140℃ (2℃/min), 140 ~ 280℃ (2℃/min), 恒温 10 min, 汽化室温度 250℃; 载气 He (99.999%); 柱前压: 7.46psi; 载气流量: 1.0 mL/min; 进样量: 1 μL (乙醚溶液); 分流比: 40:1.

质谱条件: 离子源 EI; 离子源温度 230℃; 四级杆温度: 150℃; 电子能量 70eV; 发射电流 34.6 μA; 倍增器电压 1400 V; 接口温度 280℃; 溶剂延迟 4 min; 质量范围 10 ~ 550 amu; 分辨率 0.1 amu.

4 结果与讨论

用气相色谱法分离并经质谱扫描后共检出 201 个峰及对应的质谱峰, 通过 HP MSD 化学化工站检索,

Nist98 标准质谱图库和 WILEY275 质谱图库进行计算机检索, 并查对有关标准质谱资料, 共鉴定出 86 个化合物, 结果列于表 1。

以上检索结果显示, 检出率为 76.3%, 其中, 链状脂肪族化合物 (烷烃、醇、醛、酮、羧酸及酯) 的相对含量为 51.5%, 占检出成分的 67.6%; 酚性和芳香化合物共占检出成分的 23.2%; 倍半萜等成分不足检出成分的 10%。从化学成分的角度来看苦丁茶中的挥发油成分也是活性成分或具协同作用的成分。

[参 考 文 献]

- Nishimura KT, Fukuda T, Miyase T, *et al*, 1999. Activity-guided isolation of triterpenoid acyl cholesteryl acyl transferase (ACAT) inhibitors from *Rex kudincha* [J]. *Journal of Natural Products*, 62: 1061—1064