

西双版纳苦丁茶挥发油的化学成分

纳 智

(中国科学院西双版纳热带植物园, 云南 勐腊 666303)

Chemical constituents of volatile oil from leaf of *Cratoxylum formosum* subsp. *pruniflorum* in Xishuangbanna of Yunnan Province NA Zhi (Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, the Chinese Academy of Sciences Mengla 666303 China), *J. Plant Resour. & Environ.* 2007, 16(2): 75-77

Abstract The volatile oil was extracted from leaf of *Cratoxylum formosum* (Jack) Dyer subsp. *pruniflorum* (Kurz) Gogelin in Xishuangbanna of Yunnan Province by steam distillation and its constituents were analyzed by GC-MS technique. The results show that 84 peaks are separated from the volatile oil and 70 compounds are identified, which represents 96.91% of total content. Sesquiterpenoids are the major chemical constituents in the volatile oil, accounted for 86.01% of total content. The major compounds are caryophyllene (23.99%), α -cedrene (10.57%), curcumen (8.75%) and α -caryophyllene (8.57%), etc. The results provide basic data for comprehensive utilization of *C. formosum* subsp. *pruniflorum*.

关键词: 苦丁茶; 挥发油; 化学成分; 气相色谱-质谱联用技术

Key words *Cratoxylum formosum* (Jack) Dyer subsp. *pruniflorum* (Kurz) Gogelin; volatile oil; chemical constituent; GC-MS

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 1004-0978(2007)02-0075-03

苦丁茶为中国南部及西南部的民间传统药用植物, 经两千多年的应用和医学临床试验证明, 苦丁茶具有清热解毒、抑菌消炎、抗衰老、降血脂、改善血液粘稠度和微循环、清除人体自由基及增强人体免疫能力等功效, 被誉为保健茶、美容茶、降压茶和益寿茶^[1-2]。苦丁茶来源较复杂, 共有 5 科 16 种和 1 变种植物可作为苦丁茶使用, 如冬青科 (Aquifoliaceae) 的苦丁茶冬青 (*Ilex kudingcha* C. J. Tseng)、木樨科 (Oleaceae) 的序梗女贞 (*Ligustrum pedunculare* Rehd.)、马鞭草科 (Verbenaceae) 的白花灯笼 (*Clerodendrum fortuneatum* Linn.) 及紫草科 (Boraginaceae) 的厚壳树 [*Ehretia thysiflora* (Sieb. et Zucc.) Nakai] 等。而在云南西双版纳地区, 当地少数民族民众用作清凉饮料使用的“苦丁茶”则为金丝桃科 (Hypericaceae) 黄牛木属 (*Cratoxylum* Bl.) 植物红芽木 [*C. formosum* (Jack) Dyer subsp. *pruniflorum* (Kurz) Gogelin] 的嫩叶^[3-4]。

西双版纳苦丁茶又名红芽木、土茶、黄浆果、苦沉茶等, 主要分布在广西南部 and 云南南部, 生于海拔 1400 m 以下的山地次生疏林或灌丛中。其树皮可入药, 煎水能治疗牛马肠胃炎; 嫩叶可作茶叶代用品^[5]。Boonnak 等人从该植物的根和树皮中分离到具有抗菌活性和细胞毒活性的 xanthone 和蒽醌类化合物^[6], 但有关其叶挥发油化学成分的研究尚未见报道。笔者采用水蒸汽蒸馏法提取西双版纳苦丁茶中的挥发油, 并利用 GC-MS 技术对其化学组成进行定性定量分析, 以期为进一步研究和开发提供一定的科学依据。

1 材料和方法

1.1 材料

样品于 2005 年 7 月采自中国科学院西双版纳热带植物园内, 经鉴定为红芽木 [*Cratoxylum formosum* (Jack) Dyer subsp. *pruniflorum* (Kurz) Gogelin], 即西双版纳苦丁茶。

1.2 方法

1.2.1 挥发油的提取 称取西双版纳苦丁茶鲜样 150 g 切碎, 水蒸气蒸馏 4 h, 所得油层及水层用重蒸过的乙醚萃取 3 次, 合并乙醚萃取液, 无水硫酸钠干燥, 挥干乙醚后得到具有特殊气味的苦丁茶挥发油, 得油率为 0.18% (W/W)。

1.2.2 气相色谱-质谱分析条件 采用美国 Thermo Electron 公司生产的 Finnigan Trace DSQ 型气相色谱-质谱联用仪进行挥发油成分分析。

气相色谱条件: 采用 DB-5MS 型 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m) 毛细管柱; 柱温采用程序升温法, 从 40 $^{\circ}$ C 开始升温, 以 4 $^{\circ}$ C $\cdot$ min⁻¹ 升温至 180 $^{\circ}$ C, 再以 8 $^{\circ}$ C $\cdot$ min⁻¹ 升温至 270 $^{\circ}$ C, 保持 8 min; 汽化室温度 230 $^{\circ}$ C; 载气为高纯氮气, 载气流速 1.0 mL $\cdot$ min⁻¹; 进样量 0.5 μ L, 分流比 50:1。

质谱条件: 离子源为 EI 源, 电离能量 70 eV, 离子源温度 200 $^{\circ}$ C, 接口温度 250 $^{\circ}$ C, 电子倍增管电压 1281 V, 扫描范围 35~500 amu, 溶剂延迟 2 min。

收稿日期: 2007-01-18

作者简介: 纳智 (1973-), 男, 回族, 云南昆明人, 博士, 副研究员, 主要从事天然产物化学研究工作。

1.2.3 定性定量分析 利用计算机检索 NIST 02 标准质谱图库, 人工解析并查对有关资料^[7-8], 从而确定挥发油的化学成分; 采用峰面积归一法计算各成分在挥发油中的相对百分含量。

2 结果和讨论

利用 GC-MS 分析法从西双版纳苦丁茶挥发油中共分离出 84 个成分, 最终鉴定出其中的 70 个成分, 各成分的相对百分含量见表 1。由表 1 可见, 西双版纳苦丁茶挥发油成

分较复杂, 已鉴定出的 70 个化合物的总相对含量占挥发油总相对含量的 96.91%, 主要为萜烯及其含氧衍生物及少量长链脂肪族和芳香化合物。其中萜类化合物占挥发油总相对含量的 95.41%。包括 13 个单萜 (总相对含量 8.14%), 45 个倍半萜 (总相对含量 86.01%), 2 个二萜 (总相对含量 1.19%) 和 1 个三萜 (相对含量 0.07%) 类化合物。挥发油中相对含量较高的成分依次为石竹烯 (caryophyllene, 23.99%)、 α -雪松烯 (α -cedrene, 10.57%)、姜黄烯 (curcumene, 8.75%)、 α -石竹烯 (α -caryophyllene, 8.57%) 和胡椒烯 (copaene, 4.96%) 等。

表 1 西双版纳苦丁茶挥发油的化学成分
Table 1 Chemical constituents of volatile oil from leaf of *Croton tiglium* (Jack) Dyer subsp. *pruniflorum* (Kurz) Gogelin in Xishuangbanna of Yunnan Province

序号 No	保留时间 /min Retention time	化合物 Compound	相对含量 /% Relative content	序号 No	保留时间 /min Retention time	化合物 Compound	相对含量 /% Relative content
1	5.16	E-2-hexenal	0.20	36	25.70	τ -muurolene	0.07
2	5.21	Z-3-hexen-1-ol	0.38	37	25.92	curcumene	8.75
3	7.10	α -thujene	0.05	38	26.07	β -selinene	0.17
4	7.32	α -pinene	1.12	39	26.14	β -gurjunene	0.09
5	8.74	β -pinene	1.33	40	26.44	α -cedrene	10.57
6	9.15	β -myrcene	0.13	41	26.49	α -muurolene	0.05
7	9.72	cis-3-hexenyl acetate	0.12	42	26.74	β -bisabolene	3.52
8	10.34	<i>o</i> -cymene	0.05	43	26.85	τ -cadinene	0.69
9	10.49	D-limonene	0.41	44	27.03	cadinene	3.63
10	10.76	β -trans-ocimene	0.84	45	27.13	β -cedrene	1.62
11	11.19	β -cis-ocimene	3.67	46	27.36	cadin-1, 4-diene	0.21
12	12.45	terpinolene	0.05	47	28.08	germacrene B	0.07
13	12.73	verbenone	0.05	48	28.30	($\pm$)-trans-nerolidol	1.83
14	13.04	linalool	0.12	49	28.42	(-)-gerbbol	0.06
15	15.86	(-)-4-terpineol	0.06	50	28.84	caryophyllene oxide	2.46
16	16.40	α -terpineol	0.23	51	28.91	gerbbol	0.21
17	16.91	trans-2-carene-4-ol	0.08	52	29.43	ledol	0.31
18	19.54	estragole	0.18	53	29.74	1 β -cadin-4-en-10-ol	0.22
19	20.98	elkene	0.07	54	29.94	humulene-1, 6-dien-3-ol	0.41
20	21.09	δ -elemene	0.06	55	30.03	agarospirol	0.42
21	21.48	α -cubebene	0.33	56	30.11	cubenol	0.69
22	21.71	α -guaiane	0.08	57	30.53	tau-cadinol	1.01
23	22.19	ylangene	0.21	58	30.61	tau-muubol	0.90
24	22.49	copaene	4.96	59	30.67	δ -cadinol	0.35
25	22.70	β -bourbonene	0.42	60	30.97	α -cadinol	2.34
26	22.92	β -elemene	1.55	61	31.31	palustrol	0.53
27	23.52	di π epi- α -cedrene	0.54	62	31.80	α -bisabolol	0.28
28	24.10	caryophyllene	23.99	63	32.02	β -cedren-9 α -ol	0.51
29	24.24	β -cubebene	0.30	64	35.62	farnesyl acetate	0.10
30	24.34	α -bergamotene	1.94	65	37.98	verticicol	0.43
31	24.46	alloaromadendrene	0.06	66	40.45	phytol	0.76
32	24.64	germacrene D	0.08	67	45.02	pentacosane	0.05
33	25.11	α -caryophyllene	8.57	68	47.06	heptacosane	0.09
34	25.19	(+)-aromadendrene	0.70	69	48.43	squalene	0.07
35	25.53	δ -cadinene	0.18	70	49.76	nonacosane	0.35

广西苦丁茶 (*Ilex kudingcha* C. J. Tseng) 挥发油中主要成分为链状脂肪族化合物, 占挥发油总量的 51.50%; 其次是酚类和芳香化合物, 占挥发油总量的 17.70%, 萜类化合物只占挥发油总量的 7.63%^[9]。贵州苦丁茶 (*Ligustrum japonicum* Thunb. var. *pubescens* Koilz) 挥发油中萜类化合物只占挥发油总量的 23.00%, 还有 15.12% 的链状脂肪族化合物、13.53% 的酚类和芳香化合物及 12.94% 的内酯化合物^[10]。广西苦丁茶和贵州苦丁茶挥发油成分中, 分别仅有 7 种和 8 种挥发油成分与西双版纳苦丁茶相同。3 种不同类型、不同产地的苦丁茶挥发油的化学成分差异很大, 主要与这 3 种苦丁茶的原植物分属于不同的植物科属有关, 另外也说明这 3 种苦丁茶具有不同的药理功效, 不能混用。通过对西双版纳苦丁茶挥发油化学成分的分析和评价, 可为综合开发利用西双版纳苦丁茶资源提供科学依据。

致谢: 中国科学院西双版纳热带植物园动植物关系组提供了 GC-MS 测试, 特此致谢。

参考文献:

[1] 江苏新医学院. 中药大辞典(上册) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986. 1288.

[2] 陈杖洲. 开发利用前景广阔的苦丁茶 [J]. 茶叶通报, 1996, 18 (3): 9-11

[3] 张灿坤. 苦丁茶的原植物及商品调查 [J]. 中药材, 1994, 17 (3): 14-15

[4] 西南农业大学茶叶研究所. 苦丁茶种质资源研究进展综述 [J]. 茶报, 2004 (1): 26-27

[5] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 第五十卷 第二分册 [M]. 北京: 科学出版社, 1990. 79

[6] Boonnak N, Karaki C, Chantrapromma S et al. Bioactive prenylated xanthones and anthraquinones from *Cratoxylum formosum* ssp. *pruniflorum* [J]. Tetrahedron, 2006, 62 (37): 8850-8859

[7] 丛浦珠, 苏克曼. 分析化学手册 第九分册 (第二版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000

[8] Masada Y. Analysis of essential oil by gas chromatography and mass spectrometry [M]. New York: John Wiley and Sons Inc, 1976

[9] 杨小生, 赵超, 周欣, 等. 广西苦丁茶的挥发油成分 [J]. 云南植物研究, 2002, 24 (3): 406-408

[10] 周欣, 赵超, 杨付梅, 等. 贵州苦丁茶挥发油化学成分的研究 [J]. 中草药, 2002, 33 (3): 214-215

《植物资源与环境学报》参考文献著录规则

- 本刊参考文献采用“顺序编码制”, 即按照引用文献在正文中出现的先后顺序连续编码, 文献序号用方括号在正文中出现处的右上角注明。请勿著录未实际引用和非公开出版的文献 (学位论文除外)。
- 参考文献作者在 3 人以内 (包括 3 人), 全部列出; 超过 3 人, 则只列前 3 位作者, 后加“等”或“*et al*”。作者之间用“, ”分开, 国内外作者一律采用姓在前名在后的著录形式。英文作者的姓写全, 名字部分缩写且只大写首字母即可。
- 参考文献著录格式如下, 请勿缺项。

专著: [序号] 作者姓名. 书名 (版次) [M]. 出版地: 出版者, 出版年. 起讫页码.

论文集: [序号] 作者姓名. 书名 [C]. 出版地: 出版者, 出版年. 起讫页码.

期刊文章: [序号] 作者姓名. 文献题名 [J]. 期刊名, 年份, 卷号 (期号): 起讫页码.

学位论文: [序号] 作者姓名. 题名 [D]. 保存地: 保存单位, 年份. 起讫页码.

报纸文献: [序号] 作者姓名. 文献题名 [N]. 报纸名, 出版日期 (版次).

会议报告: [序号] 作者姓名. 题名 [R]. 会议名称, 会址, 会议年份.

电子文献: [序号] 作者姓名. 文献题名 [电子文献类型标识/载体类型标识]. 电子文献的出处或可获得地址, 发表或更新日期.

析出文献: [序号] 作者姓名. 析出文献题名 [A]. 源文献作者姓名. 源文献题名 [文献类型标识]. 出版地: 出版者, 出版年份. 析出文献起讫页码.
- 电子参考文献类型的标识有数据库 (DB)、计算机程序 (CP) 和电子公告 (EB); 电子载体类型标识有磁带 (MT)、磁盘 (DK)、光盘 (CD) 和联机网络 (OL)。例: [DB/OL]—联机网上数据库; [DB/MT]—磁带数据库; [M/CD]—光盘图书; [CP/DK]—磁盘软件; [J/OL]—网上期刊; [EB/OL]—网上电子公告。