

土庄绣线菊五环三萜类化学成分(II)

董政起¹, 王威^{2*}, 徐伟强²

(1. 中国医学科学院药用植物研究所, 北京 100094;

2. 吉林省中医药科学院植物化学研究所, 长春 130012)

[摘要] **目的:**进一步研究土庄绣线菊 *Spiraea pubescens* Turcz. 乙醇提取物石油醚和三氯甲烷分离部位的化学成分。**方法:**采用硅胶柱色谱、十八烷基键合硅胶柱色谱和制备液相色谱等手段进行化学成分分离, 运用理化性质和波谱数据(MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 和 HMBC 等) 鉴定化合物结构。**结果:**从土庄绣线菊乙醇提取物石油醚和三氯甲烷分离部位分离得到 9 个五环三萜类化合物, 分别鉴定为熊果酸(**1**), 熊果醛(**2**), 乌苏酸(**3**), 日尔曼醇(**4**), α -香树脂醇(**5**), 高根二醇(**6**), 白桦脂酸(**7**), 齐墩果酸(**8**) 和桦木酮酸(**9**)。**结论:**化合物 **2~6** 和 **8~9** 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 **1** 和 **7** 为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 土庄绣线菊; 化学成分; 五环三萜

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)05-0093-05

[doi] 10.11653/syfy2014050093

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20131218.1410.009.html>

[网络出版时间] 2013-12-18 14:10

Pentacyclic Triterpenoids from *Spiraea pubescens* (II)

DONG Zheng-qi¹, WANG Wei^{2*}, XU Wei-qiang²

(1. Medicinal Plant Research Institute of Chinese Academy of Medical Science, Beijing 100094, China;

2. Institute of Phytochemistry, Jilin Academy of Chinese Medicine Sciences, Changchun 130012, China)

[Abstract] **Objective:** To further investigate the chemical constituents from the petroleum ether and chloroform fractions of ethanol extract from *Spiraea pubescens*. **Method:** The compounds were isolated by silica gel chromatography, ODS chromatography, and preparative HPLC, and their structures were elucidated on the basis of chemical and spectroscopic methods, including MS, 1D and 2D NMR spectral techniques. **Result:** Nine compounds were isolated from the petroleum ether and chloroform fractions of ethanol extract from *S. pubescens*, and were identified as ursolic acid (**1**), ursolic aldehyde (**2**), ursonic acid (**3**), germanicol (**4**), α -amyrenol (**5**), erythrodiol (**6**), betulinic acid (**7**), oleanolic acid (**8**), and betulonic acid (**9**). **Conclusion:** This is the first report of the isolation of **2-6** and **8-9** from *Spiraea* genus, and **1**, **7** from this plant.

[Key words] *Spiraea pubescens*; chemical constituent; pentacyclic triterpenoid

绣线菊属 *Spiraea* 植物分布于欧亚和北美地区, 亚洲约有 120 种, 我国约有 70 种^[1]。长白山地区主要分布土庄绣线菊 *S. pubescens* Turcz.、欧亚绣线菊 *S. media* Schmidt、柳叶绣线菊 *S. salicifolia* 和娟毛

绣线菊 *S. sericea*, 资源丰富, 民间用于类风湿性关节炎的治疗, 但罕见其化学成分和药理作用的研究报道^[2]。作者课题组研究结果表明, 土庄绣线菊乙醇提取物对佐剂关节炎模型大鼠继发性炎症有明显

[收稿日期] 20130527(001)

[基金项目] 国家“十一五”科技支撑计划项目(2007BAI38B05); 吉林省科学发展计划项目(201105081)

[第一作者] 董政起, 博士, 助理研究员, 从事中药药剂学与药效物质研究, Tel:010-57833253, E-mail: dzq26@yahoo.cn

[通讯作者] * 王威, 药学博士, 主任药师, 硕士生导师, 从事天然药物化学与创新药物研究, Tel:0431-86058670, E-mail: w. w. wangwei@263.net

抑制作用,可明显降低血清中肿瘤坏死因子- α (TNF- α),白细胞介素-1 β (IL-1 β)和 IL-6 含量。采用现代分离鉴定技术对其化学成分进行系统的研究,以期寻找抗类风湿性关节炎活性成分,前文报道了从乙醇提取物石油醚和三氯甲烷分离部位分离鉴定了 6 个五环三萜类化合物^[3]。作者进一步研究又分离鉴定了 9 个五环三萜类化合物,化合物 2~6 和 8~9 为首次从该属植物中分离得到,化合物 1 和 7 为首次从该植物中分离得到。

1 材料

BRUKER AV-500 型核磁共振波谱仪, JEOL JMS-700 型质谱仪, SHIMADZU LC-6AD 液相输液泵, SHODEX RI-102 示差折光检测器。色谱柱: Kromasil 100-5-18C (10 mm \times 250 mm, 5 μ m), No. 81474。

柱色谱用硅胶(200~300目),青岛海洋化工厂;柱色谱用十八烷基键合硅胶[ODS(PEGASIL PREP ODS-5015-12A)],日本 Senshu 科学株式会社;薄层色谱用硅胶板(Silica gel 60 F₂₅₄)和 ODS 板(RP-18 F₂₅₄),德国 Merck 公司;显色剂,10%~25% 硫酸甲醇溶液。CDCl₃, C₅D₅N 和 TMS,日本和光纯药工业株式会社。制备液相色谱用甲醇为色谱纯,美国 FISHER 公司;水为重蒸馏水;其他试剂均为分析纯。

土庄绣线菊药材 2007 年 9 月采集于吉林省吉林市旺起镇后山,经吉林省中医药科学院徐国经副主任药师鉴定为蔷薇科绣线菊属土庄绣线菊 *S. pubescens*,标本存放于吉林省中医药科学院植物化学研究所,样品编号 TZSP-2007-9-1011。

2 提取与分离

药材的提取与分离部位的分离同文献[3]。

取石油醚分离部位(TZSP)40 g,经硅胶柱色谱,以石油醚-三氯甲烷(1:1),三氯甲烷,三氯甲烷-甲醇(9:1,0:10)梯度洗脱得 12 个分离组分 Fr. TZSP-I (2.35 g), TZSP-II (0.87 g), TZSP-III (0.50 g), TZSP-IV (0.40 g), TZSP-V (0.60 g), TZSP-VI (1.05 g), TZSP-VII (1.72 g), TZSP-VIII (8.21 g), TZSP-IX (1.95 g), TZSP-X (0.47 g), TZSP-XI (14.04 g), TZSP-XII (8.62 g)。TZSP-V 经 ODS 柱色谱,以甲醇-水(8:2,9:1,10:0)洗脱得 6 个分离组分 TZSP-V III-1 (0.82 g), TZSP-V III-2 (0.12 g), TZSP-V III-3 (0.27 g), TZSP-V III-4 (0.38 g), TZSP-V III-5 (0.03 g), TZSP-V III-6 (0.43 g)。TZSP-V III-2 经制备高效液相色谱(流

动相甲醇-水 9:1)得化合物 1 (5.1 mg), 2 (17.2 mg)和 3 (4.6 mg)。TZSP-V III-4 制备高效液相色谱(流动相甲醇-水 10:0)得化合物 4 (9.4 mg)。TZSP-V III-5 制备高效液相色谱(流动相甲醇-水 10:0)得化合物 5 (5.2 mg)。

取三氯甲烷分离部位(TZSPC)60 g,经硅胶柱色谱,以石油醚-三氯甲烷(1:1),三氯甲烷,三氯甲烷-甲醇(19:1,9:1,0:10)梯度洗脱得 7 个分离组分 TZSPC-I (3.87 g), TZSPC-II (1.47 g), TZSPC-III (2.93 g), TZSPC-IV (12.92 g), TZSPC-V (14.66 g), TZSPC-VI (5.40 g), TZSPC-VII (16.56 g)。TZSPC-II 经制备高效液相色谱(流动相 甲醇-水 9:1)得化合物 6 (10.4 mg)。TZSPC-IV 经制备高效液相色谱(流动相甲醇-水 8:2)得化合物 7 (7.1 mg), 8 (27.1 mg)和 9 (8.9 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 白色粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。EI-MS 谱显示分子离子峰 m/z 456 [M]⁺, 结合 ¹³C-NMR 谱数据推测分子式为 C₃₀H₄₈O₃。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) 谱显示 7 个甲基质子信号 δ : 1.26 (3H, s), 1.25 (3H, s), 1.08 (3H, s), 1.04 (3H, s), 1.02 (3H, d, J = 6.4 Hz), 0.98 (3H, d, J = 6.3 Hz), 0.92 (3H, s); 烯氢质子信号 δ : 5.51 (1H, t, J = 3.4 Hz); 与氧相连的次甲基质子信号 δ : 3.47 (1H, dd, J = 10.3, 5.9 Hz)。¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 179.89 (C-28), 139.31 (C-13), 125.69 (C-12), 78.18 (C-3), 55.88 (C-5), 53.60 (C-18), 48.10 (C-9, 17), 42.55 (C-14), 40.03 (C-8), 39.53 (C-19), 39.44 (C-20), 39.41 (C-1), 39.14 (C-4), 37.48 (C-10), 37.33 (C-22), 33.63 (C-7), 31.11 (C-21), 28.84 (C-23), 28.73 (C-15), 28.16 (C-2), 24.96 (C-16), 23.94 (C-27), 23.67 (C-11), 21.42 (C-30), 18.83 (C-6), 17.54 (C-29), 17.50 (C-26), 16.58 (C-25), 15.70 (C-24), 其中 δ 139.31 和 125.69 为乌苏烷型五环三萜类化合物的特征烯碳信号; δ 78.18 为与氧相连的次甲基碳信号; δ 179.89 为羧基碳信号。综合解析以上数据并和文献[4]对照,鉴定化合物 1 为熊果酸(ursolic acid)。

化合物 2 白色粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。EI-MS 谱显示分子离子峰 m/z 440 [M]⁺, 结合 ¹³C-NMR 谱数据推测分子式为 C₃₀H₄₈O₂。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) 谱显示 7 个甲基质子信号 δ : 1.09 (3H, s), 0.99 (3H, s), 0.97

(3H, d, $J = 7.0$ Hz), 0.92 (3H, s), 0.88 (3H, d, $J = 6.4$ Hz), 0.78 (3H, s), 0.77 (3H, s); 醛羰基质子信号 δ : 9.33 (1H, s, H-28); 烯氢质子信号 δ : 5.31 (1H, t, $J = 3.6$ Hz, H-12); 与氧相连的次甲基质子信号 δ : 3.21 (1H, dd, $J = 11.2, 5.0$ Hz, H-3)。¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 207.42 (C-28), 137.84 (C-13), 126.24 (C-12), 79.05 (C-3), 55.27 (C-5), 52.67 (C-18), 50.17 (C-17), 47.62 (C-9), 42.21 (C-14), 39.86 (C-8), 39.03 (C-4), 38.86 (C-19), 38.78 (C-20), 38.75 (C-1), 36.98 (C-10), 33.15 (C-22), 31.91 (C-7), 30.21 (C-21), 28.18 (C-23), 27.27 (C-15), 26.92 (C-2), 23.34 (C-27), 23.28 (C-16), 23.26 (C-11), 21.08 (C-30), 18.31 (C-6), 17.25 (C-29), 16.67 (C-26), 15.63 (C-24), 15.53 (C-25), 其中 δ 137.84 和 126.24 为乌苏烷型五环三萜类化合物的特征烯碳信号; δ 79.05 为与氧相连的次甲基碳信号; δ 207.42 为醛羰基碳信号。综合解析以上数据并和文献[5]对照, 鉴定化合物 2 为熊果醛 (ursolic aldehyde)。

化合物 3 白色粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。EI-MS 谱显示分子离子峰 m/z 454 [M]⁺, 结合¹³C-NMR 谱数据推测分子式为 C₃₀H₄₆O₃。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) 谱显示 7 个甲基质子信号 δ : 1.10 (3H, s), 1.09 (3H, s), 1.06 (3H, s), 1.03 (3H, s), 0.95 (3H, d, $J = 6.2$ Hz), 0.87 (3H, d, $J = 6.4$ Hz), 0.84 (3H, s); 烯氢质子信号 δ : 5.28 (1H, t, $J = 3.2$ Hz)。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 217.67 (C-3), 181.77 (C-28), 138.10 (C-13), 125.65 (C-12), 55.32 (C-5), 52.78 (C-18), 48.01 (C-17), 47.42 (C-4), 46.81 (C-9), 42.17 (C-14), 39.53 (C-1), 39.34 (C-8), 39.11 (C-19), 38.86 (C-20), 36.74 (C-22), 36.70 (C-10), 34.19 (C-2), 32.54 (C-7), 30.64 (C-21), 28.05 (C-15), 26.60 (C-23), 24.17 (C-16), 23.52 (C-11), 23.48 (C-27), 21.48 (C-24), 21.15 (C-30), 19.61 (C-6), 17.06 (C-26), 17.00 (C-29), 15.25 (C-25), 其中 δ 138.10 和 125.65 为乌苏烷型五环三萜类化合物的特征烯碳信号; δ 217.67 为酮羰基碳信号; δ 181.77 为羧基碳信号。综合解析以上数据并和文献[6]对照, 鉴定化合物 3 为乌苏酸 (ursonic acid)。

化合物 4 白色粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。EI-MS 谱显示分子离子峰 m/z 426 [M]⁺, 结合¹³C-NMR 谱数据推测分子式为 C₃₀H₅₀O。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) 谱显示 8 个甲基质子

信号 δ : 1.24 (3H, s), 1.11 (3H, s), 1.09 (3H, s), 1.07 (3H, s), 1.05 (3H, s), 1.04 (3H, s), 0.95 (3H, s), 0.85 (3H, s); 烯氢质子信号 δ : 4.99 (1H, s); 与氧相连的次甲基质子信号 δ : 3.48 (1H, dd, $J = 9.7, 4.5$ Hz)。¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 143.21 (C-18), 129.91 (C-19), 78.10 (C-3), 56.07 (C-5), 51.56 (C-9), 43.61 (C-14), 41.06 (C-8), 39.55 (C-4), 39.46 (C-13), 38.74 (C-1), 38.02 (C-16), 37.70 (C-22), 37.56 (C-10), 35.04 (C-7), 34.63 (C-17), 33.67 (C-21), 32.58 (C-20), 31.54 (C-29), 29.36 (C-30), 28.64 (C-23), 28.36 (C-15), 27.85 (C-2), 26.54 (C-12), 25.39 (C-28), 21.40 (C-11), 18.76 (C-6), 17.01 (C-26), 16.40 (C-25), 16.31 (C-24), 14.87 (C-27), 其中 δ : 143.21 和 129.91 为齐墩果-18-烯型五环三萜类化合物的特征烯碳信号; δ : 78.10 为与氧相连的次甲基碳信号。综合解析以上数据并和文献[7]对照, 鉴定化合物 4 为日尔曼醇 (germanicol)。

化合物 5 白色粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。EI-MS 谱显示分子离子峰 m/z 426 [M]⁺, 结合¹³C-NMR 谱数据推测分子式为 C₃₀H₅₀O。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) 谱显示 8 个甲基质子信号 δ : 1.07 (3H, s), 1.01 (3H, s), 1.00 (3H, s), 0.96 (3H, s), 0.92 (3H, br. s), 0.80 (3H, s), 0.79 (3H, br. s), 0.79 (3H, s); 烯氢质子信号 δ : 5.18 (1H, t, $J = 3.6$ Hz); 与氧相连的次甲基质子信号 δ : 3.22 (1H, dd, $J = 11.0, 5.2$ Hz)。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 139.63 (C-13), 124.47 (C-12), 79.09 (C-3), 59.13 (C-18), 55.24 (C-5), 47.77 (C-9), 42.13 (C-14), 41.57 (C-22), 40.07 (C-8), 39.71 (C-20), 39.65 (C-19), 38.84 (C-1), 38.81 (C-4), 36.95 (C-10), 33.79 (C-17), 32.99 (C-7), 31.29 (C-21), 28.77 (C-15), 28.15 (C-23), 28.15 (C-28), 27.33 (C-2), 26.66 (C-16), 23.40 (C-11), 23.30 (C-27), 21.40 (C-30), 18.39 (C-6), 17.48 (C-29), 16.90 (C-26), 15.70 (C-25), 15.64 (C-24), 其中 δ : 139.63 和 124.47 为乌苏烷型五环三萜类化合物的特征烯碳信号; δ : 79.09 为与氧相连的次甲基碳信号。综合解析以上数据并和文献[8]对照, 鉴定化合物 5 为 α -香树脂醇 (α -amyrenol)。

化合物 6 白色粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。EI-MS 谱显示分子离子峰 m/z 442 [M]⁺, 结合¹³C-NMR 谱数据推测分子式为 C₃₀H₅₀O₂。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) 谱显示 7 个甲

基质子信号 δ : 1.17 (3H, s), 1.00 (3H, s), 0.94 (3H, s), 0.93 (3H, s), 0.89 (3H, s), 0.88 (3H, s), 0.79 (3H, s); 烯氢质子信号 δ : 5.20 (1H, t, $J = 3.6$ Hz); 与氧相连的亚甲基质子信号 δ : 3.55 (1H, d, $J = 11.0$ Hz), 3.22 (1H, br. d, $J = 10.8$ Hz); 与氧相连的次甲基质子信号 δ : 3.22 (1H, br. d, $J = 10.8$ Hz)。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 144.24 (C-13), 122.40 (C-12), 79.03 (C-3), 69.72 (C-28), 55.22 (C-5), 47.62 (C-9), 46.51 (C-19), 42.38 (C-18), 41.77 (C-14), 39.83 (C-8), 38.81 (C-4), 38.64 (C-1), 36.97 (C-10, 17), 34.12 (C-21), 33.20 (C-29), 32.62 (C-7), 31.06 (C-20), 30.97 (C-22), 28.12 (C-23), 27.26 (C-2), 25.96 (C-27), 25.59 (C-15), 23.61 (C-11), 23.56 (C-30), 22.06 (C-16), 18.39 (C-6), 16.77 (C-26), 15.59 (C-25), 15.53 (C-24), 其中 δ : 144.24 和 122.40 为齐墩果-12-烯型五环三萜类化合物的特征烯碳信号; δ : 79.03 为与氧相连的次甲基碳信号; δ : 69.72 为与氧相连的亚甲基碳信号。综合解析以上数据并和文献[9]对照, 鉴定化合物 **6** 为高根二醇 (erythrodilol)。

化合物 **7** 白色粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。EI-MS 谱显示分子离子峰 m/z 456 [M]⁺, 结合¹³C-NMR 谱数据推测分子式为 C₃₀H₄₈O₃。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) 谱显示 6 个甲基质子信号 δ : 1.81 (3H, s), 1.24 (3H, s), 1.09 (3H, s), 1.08 (3H, s), 1.02 (3H, s), 0.84 (3H, s); 末端双键烯氢质子信号 δ : 4.96 (1H, d, $J = 1.5$ Hz), 4.78 (1H, br. s); 与氧相连的次甲基质子信号 δ : 3.47 (1H, t, $J = 8.0$ Hz)。¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 178.81 (C-28), 151.43 (C-20), 109.92 (C-29), 78.16 (C-3), 56.70 (C-17), 55.96 (C-5), 51.00 (C-9), 49.83 (C-18), 47.81 (C-19), 42.89 (C-14), 41.16 (C-8), 39.55 (C-4), 39.32 (C-1), 38.64 (C-13), 37.67 (C-22), 37.56 (C-10), 34.88 (C-7), 32.97 (C-16), 31.28 (C-21), 30.32 (C-15), 28.69 (C-23), 28.33 (C-2), 26.17 (C-12), 21.25 (C-11), 19.52 (C-30), 18.82 (C-6), 16.45 (C-25, 26), 16.36 (C-24), 14.93 (C-27), 其中 δ : 151.43 和 109.92 为羽扇豆烷型五环三萜类化合物的特征烯碳信号; δ : 179.81 为羧基碳信号; δ : 78.16 为与氧相连的次甲基碳信号。综合解析以上数据并和文献[10]对照, 鉴定化合物 **7** 为白桦脂酸 (betulinic acid)。

化合物 **8** 白色粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。EI-MS 谱显示分子离子峰 m/z 456

[M]⁺, 结合¹³C-NMR 谱数据推测分子式为 C₃₀H₄₈O₃。¹H-NMR 谱 (500 MHz, C₅D₅N) 显示 7 个甲基质子信号 δ : 1.30 (3H, s), 1.26 (3H, s), 1.04 (3H, s), 1.03 (6H, s), 0.97 (3H, s), 0.92 (3H, s); 烯氢质子信号 δ : 5.51 (1H, br. s); 与氧相连的次甲基质子信号 δ : 3.46 (1H, dd, $J = 10.6, 5.5$ Hz)。¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 179.89 (C-28), 144.91 (C-13), 122.57 (C-12), 78.11 (C-3), 55.87 (C-5), 48.18 (C-9), 46.73 (C-17), 46.57 (C-19), 42.23 (C-14), 42.08 (C-18), 39.81 (C-8), 39.41 (C-4), 38.99 (C-1), 37.43 (C-10), 34.29 (C-21), 33.30 (C-7, 29), 33.26 (C-22), 31.00 (C-20), 28.81 (C-23), 28.37 (C-15), 28.13 (C-2), 26.19 (C-27), 23.86 (C-16, 30), 23.81 (C-11), 18.84 (C-6), 17.49 (C-26), 16.56 (C-24), 15.58 (C-25), 其中 δ : 144.91 和 122.57 为齐墩果-12-烯型五环三萜类化合物的特征烯碳信号; δ : 179.89 为羧基碳信号; δ : 78.11 为与氧相连的次甲基碳信号。综合解析以上数据并和文献[11]对照, 鉴定化合物 **8** 为齐墩果酸 (oleanolic acid)。

化合物 **9** 白色粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。EI-MS 谱显示分子离子峰 m/z 454 [M]⁺, 结合¹³C-NMR 谱数据推测分子式为 C₃₀H₄₆O₃。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) 谱显示 6 个甲基质子信号 δ : 1.69 (3H, s), 1.06 (3H, s), 1.02 (3H, s), 0.99 (3H, s), 0.98 (3H, s), 0.92 (3H, s); 末端双键烯氢质子信号 δ : 4.74 (1H, s), 4.61 (1H, s)。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 218.14 (C-3), 178.80 (C-28), 150.42 (C-20), 109.73 (C-29), 56.41 (C-17), 54.98 (C-5), 49.90 (C-9), 49.23 (C-18), 47.34 (C-4), 46.93 (C-19), 42.54 (C-14), 40.67 (C-8), 39.64 (C-1), 38.49 (C-13), 37.12 (C-22), 36.94 (C-10), 34.14 (C-2), 33.65 (C-7), 32.21 (C-16), 30.61 (C-15), 29.71 (C-21), 26.77 (C-23), 25.55 (C-12), 21.44 (C-11), 21.02 (C-24), 19.67 (C-6), 19.38 (C-30), 15.97 (C-25), 15.89 (C-26), 14.63 (C-27), 其中 δ : 150.42 和 109.73 为羽扇豆烷型五环三萜类化合物的特征烯碳信号; δ : 218.14 为酮羰基碳信号; δ : 178.80 为羧基碳信号。综合解析以上数据并和文献[12]对照, 鉴定化合物 **9** 为桦木酮酸 (betulonic acid)。

[参考文献]

[1] 金雅琴, 李冬林. 我国绣线菊属植物资源及其开发利用[J]. 金陵科技学院学报, 2004, 20(1): 59.

枸橘叶挥发油的化学成分及活性研究

黄国华, 张大帅, 宋鑫明*, 孙丽君, 宋煌旺, 李愈娴, 张琼玉, 周瑾
(海南师范大学热带药用植物化学教育部重点实验室化学与化工学院, 海口 571158)

[摘要] 目的: 提取枸橘叶挥发性成分, 进行抗菌抗肿瘤活性测试, 为进一步研究开发枸橘提供实验依据。方法: 利用水蒸气蒸馏法制备枸橘叶挥发油, 计算收率, 并结合 GC-MC 分析化学成分; 用纸片琼脂扩散法和 MTT 比色法分别研究枸橘叶挥发油抗菌和抗肿瘤活性。结果: 水蒸气蒸馏法提取枸橘叶挥发油收率为 0.78%, 得到 65 个化合物, 鉴定出 51 个, 占总成分的 91.25%; 枸橘叶挥发油对枯草杆菌具有较好的抑菌活性, 对白血病细胞(K-562)、肝癌细胞(BEL-7402)具有一定的抑制活性, IC_{50} 分别为 31.53 和 36.84 $g \cdot mL^{-1}$ 。结论: 枸橘叶挥发油的主要成分为芳樟醇氧化物(11.93%)、蓝桉醇(10.18%)、喇叭茶萜醇(8.92%)等。抗菌实验结果表明枸橘叶挥发油对枯草杆菌具有较好的抗菌活性。抗肿瘤活性实验结果显示枸橘叶挥发油对白血病细胞 K-562 和肝癌细胞 BEL-7402 细胞具有抑制增殖的活性。

[关键词] 枸橘; 挥发油; 化学成分; 气相色谱-质谱

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)05-0097-05

[doi] 10.11653/syjf2014050097

Chemical Components, Cytotoxic and Antimicrobial Activity of Essential Oil of Leaves of *Poncirus trifoliata*

HUANG Guo-hua, ZHANG Da-shuai, SONG Xin-ming*, SUN Li-jun, SONG Huang-wang,
LI Yu-xian, ZHANG Qiong-yu, ZHOU Jin

(Key Laboratory of Tropical Medicinal Plant Chemistry of Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China)

[收稿日期] 20130506(008)

[基金项目] 新世纪优秀人才项目(NCET-08-0656); 海南省中药现代化基金项目(2011ZY010)

[第一作者] 黄国华, 硕士, 副教授, 从事天然药物化学研究, Tel: 0898-65889422, E-mail: hgh29264@163.com

[通讯作者] * 宋鑫明, 硕士, 实验师, 从事天然药物化学研究, Tel/Fax: 0898-65889422, E-mail: sxm8646@163.com

- [2] 严仲恺, 李万林. 中国长白山药用植物彩色图志 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1997: 238.
- [3] 崔正华, 刘卫, 张英华, 等. 土庄绣线菊五环三萜类化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(3): 61.
- [4] 杨秀伟, 赵静. 蓝萼香菜化学成分的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2003, 15(6): 490.
- [5] 赵春超, 邵建华, 曹丹丹, 等. 蓬子菜化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2009, 34(21): 2761.
- [6] 白玉华, 于辉, 常乃丹, 等. 日本苦苣菜的化学成分[J]. 中国药科大学学报, 2008, 39(3): 279.
- [7] Kim D K, Lim J P, Kim J W, et al. Antitumor and antiinflammatory constituents from *Celtis sinensis* [J]. Arch Pharm Res, 2005, 28(1): 39.
- [8] 金银萍, 张国刚, 郑洪婷, 等. 丁座草的化学成分研究[J]. 中南药学, 2008, 6(1): 43.
- [9] 李宝强, 宋启示. 云南蕊木枝叶化学成分研究[J]. 中草药, 2008, 39(9): 1299.
- [10] 谭俊杰, 谭昌恒, 陈伊蕾, 等. 肾茶化学成分的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21: 608.
- [11] 汤海峰, 易杨华, 王忠壮, 等. 太白榉木根皮化学成分的研究[J]. 中国药学杂志, 1996, 31(4): 204.
- [12] Yang G E, Chen B N, Zhang Z M, et al. Cytotoxic activities of extracts and compounds from *Ciscum coloratum* and its transformation products by *Rhodobacter sphaeroides* [J]. Appl Biochem Biotechnol, 2009, 152: 353.

[责任编辑 邹晓翠]