

# 西南山茶果皮化学成分

尚志春, 宋明明, 史丽颖, 于大永, 唐玲, 王永奇\*  
(大连大学药物研究所, 辽宁 大连 116622)

**[摘要]** 目的:研究西南山茶果皮的化学成分。方法:采用硅胶柱色谱法、Sephadex LH-20 柱色谱等方法进行分离纯化,根据波谱学数据和理化性质进行结构鉴定。结果:从西南山茶果皮乙酸乙酯萃取物中分离鉴定了 7 个化合物,分别为山柰酚(1)、没食子酸(2)、原儿茶酸(3)、齐墩果酸(4)、胡萝卜苷(5)、 $\beta$ -谷甾醇(6)、羽扇豆醇(7)。结论:化合物 1~7 均首次从西南山茶果皮中分离得到。

**[关键词]** 西南山茶; 果皮; 化学成分

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)17-0085-03

**[doi]** 10.11653/syfy2013170085

**[网络出版地址]** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20130625.0945.003.html>

**[网络出版时间]** 2013-06-25 9:45

## Research on Chemical Constituents of Peels of *Camellia pitardii*

SHANG Zhi-chun, SONG Ming-ming, SHI Li-ying, YU Da-yong, TANG Ling, WANG Yong-qi\*  
(Institute of Madica of Dalian University, Dalian 116622, China)

**[Abstract]** **Objective:** To study the chemical constituents of the peels of *Camellia pitardii*. **Method:** Chemical constituents were isolated by various chromatographic methods and were identified by physicochemical characters and spectroscopic analysis or comparison with standard compounds. **Result:** From the ethyl acetate extract of the peels of *C. pitardii*, seven compounds were isolated and identified as kaempferol (1), gallic acid (2), protocatechuic acid (3), oleanolic acid (4), daucosterol (5),  $\beta$ -sitosterol (6), lupeol (7). **Conclusion:** Compounds 1-7 were obtained from the peels of *C. pitardii* for the first time.

**[Key words]** *Camellia pitardii*; peels; chemical constituents

西南山茶 *Camellia pitardii* Sealy 系山茶科山茶属红山茶组植物,亦称野山茶,载于《新华本草纲要》,为《中华本草》和《滇南本草》所收载,具有活血止血、收敛止泻、解毒敛疮之功能,在云南各地分布甚广,资源非常丰富。本课题组先后对西南山茶的叶、花、种子的化学成分<sup>[1-2]</sup>以及抗 IgE 介导 I 型过敏的活性<sup>[3-4]</sup>进行了研究,发现种子醇提物、果皮醇提物活性最强。为了进一步研究其抗过敏的物质基础,本文为对西南山茶果皮的化学成分进行了研究。

### 1 仪器与试剂

XT4A 型显微熔点测定仪(温度未校正,上海荆和分析仪器有限公司),BrukerAM-500 型核磁共振波谱仪(瑞士布鲁克公司,TMS 内标),LABOROTA4000 型旋转蒸发器(德国海道夫公司),ZQ2000 型液相色谱-质谱仪(美国 Waters 公司)。

薄层色谱及柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂),Sephadex LH-20 型葡聚糖凝胶(美国 GE 公司),反相硅胶(日本 YMC 公司),95%乙醇(工业级,大连)。

西南山茶果皮 2009 年采于云南鹤庆,经中国科学院昆明植物研究所裴盛基教授鉴定为西南山茶 *Camellia pitardii* Coh. St. 的果皮,标本现存于大连大学药物研究所,标本号 20090303。

### 2 提取和分离

取干燥西南山茶果皮 5 kg,粉碎成粗粉,用

**[收稿日期]** 20121227(008)

**[基金项目]** 国家自然科学基金项目(81073012)

**[第一作者]** 尚志春, 硕士,从事天然活性物质的研究, Tel: 13998621968, E-mail: shang8102016@163.com

**[通讯作者]** \* 王永奇, 教授, 博士, 从事天然活性物质的研究, Tel: 0411-87403834, E-mail: dalianwyq@163.com

95% 乙醇回流提取 3 次,每次 3 h,过滤后减压浓缩干燥,得到醇提物 613.5 g,将取醇提物 319.5 g 混悬于适量水中,先用石油醚萃取多次,得石油醚萃取物 29.5 g,挥去水层残留的石油醚再经乙酸乙酯萃取,得乙酸乙酯萃取物 146.9 g,乙酸乙酯萃取率达 37.5%。

乙酸乙酯萃取物(127 g)经硅胶柱(200~300 目)色谱分离,以三氯甲烷-甲醇系统(40:1~1:1)梯度洗脱,收集流份,TLC 检识,合并相同组分,得到 6 个组分(Fr. 1~Fr. 6)。Fr. 1 经硅胶柱色谱分离,以氯仿-甲醇系统(80:1~5:1)梯度洗脱,得化合物 4(20 mg),6(10 mg)。Fr. 2 经硅胶柱色谱分离,以三氯甲烷-甲醇系统(50:1~5:1)梯度洗脱,再用甲醇-三氯甲烷重结晶得化合物 3(20 mg),7(5 mg)。Fr. 3 经硅胶柱色谱分离,以三氯甲烷-甲醇系统(20:1)洗脱,甲醇-三氯甲烷重结晶得化合物 5(30 mg)。Fr. 4 经反向硅胶柱色谱分离,得化合物 1(5 mg)。Fr. 5 经硅胶柱色谱分离,以三氯甲烷-甲醇系统(10:1)洗脱,再经 Sephadex LH-20 柱色谱纯化得化合物 2(5 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 1 黄色粉末(甲醇),mp 271~272 °C 盐酸镁粉反应显阳性,与三氯化铝反应呈黄绿色荧光,示为黄酮类化合物。<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz), $\delta_{\text{H}}$ :6.09(1 H, d,  $J=2.1$  Hz, H-6),6.32(1 H, d,  $J=2.1$  Hz, H-8),6.82(2 H, dd,  $J=8.8$  Hz, H-3', H-5'),7.97(2 H, dd,  $J=8.8$  Hz, H-2', H-6')。<sup>1</sup>H-NMR 数据与文献[5]对照基本一致,且与对照品山奈酚共薄层,在 3 种溶剂系统下 Rf 值一致,故该化合物 1 鉴定为山奈酚(kaempferol)。

化合物 2 白色针状结晶(甲醇),mp 236~238 °C。茴香醛-浓硫酸反应显橙红色,NaOH 试液反应显黄色,FeCl<sub>3</sub> 溶液反应显浅蓝色。<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz), $\delta_{\text{H}}$ :7.06(2H, s, H-2, 6)。<sup>13</sup>C-NMR(125 MHz, CD<sub>3</sub>OD), $\delta_{\text{C}}$ :170.3(-COOH),122.1(C-1),110.5(C-2, 6),146.5(C-3, 5),139.5(C-4)。以上数据与文献报道[6]基本一致,故确定化合物 2 为没食子酸(gallic acid)。

化合物 3 白色针状晶体(甲醇),mp 192~194 °C。<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz), $\delta_{\text{H}}$ :7.45(1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-2),6.81(1H, d,  $J=8.0$  Hz, H-5),7.42(1H, dd,  $J=2.0, 8.0$  Hz, H-6)。<sup>13</sup>C-NMR(125 MHz, CD<sub>3</sub>OD), $\delta_{\text{C}}$ :170.5(-COOH),123.4(C-1),117.6(C-2),146.2(C-3),151.5(C-4),115.4

(C-5),123.9(C-6)。以上数据与文献报道[7]基本一致,且与对照品原儿茶酸共薄层,在 3 种溶剂系统下 Rf 值一致,故鉴定化合物 3 为原儿茶酸。

化合物 4 白色针状晶体(三氯甲烷),mp 308~309 °C。Liebermann-Burchard 反应呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz), $\delta_{\text{H}}$ :0.77,0.79,0.91,0.93,0.95,0.97,1.12 分别为 7 个甲基质子信号,且均为 s 峰, $\delta_{\text{H}}$ :3.24(1 H, brs, H-3),5.26(1 H, t,  $J=3.5$  Hz, H-12),2.85(1 H, dd,  $J=3.3, 11.7$  Hz, H-18),推测可能为齐墩果酸。<sup>13</sup>C-NMR(125 MHz, CD<sub>3</sub>OD), $\delta_{\text{C}}$ :42.2(C-1),56.0(C-2),78.6(C-3),39.4(C-4),46.6(C-5),19.1(C-6),28.6(C-7),34.4(C-8),46.4(C-9),33.7(C-10),24.3(C-11),123.6(C-12),145.5(C-13),40.3(C-14),28.2(C-15),23.7(C-16),42.5(C-17),37.8(C-18),40.6(C-19),28.6(C-20),33.4(C-21),33.8(C-22),48.7(C-23),15.5(C-24),16.6(C-25),17.8(C-26),26.3(C-27),178.9(C-28),31.5(C-29)23.9(C-30)。以上数据与文献报道[8-10]基本一致,且与对照品齐墩果酸共薄层,在 3 种溶剂系统下 Rf 值一致,故确定化合物 4 为齐墩果酸(oleanolic acid)。

化合物 5 白色粉末(三氯甲烷),mp >300 °C。Liebermann-Burchard 反应显绿色,Molish 反应显阳性,提示为甾苷类化合物。与对照品胡萝卜苷共薄层,在 3 种不同溶剂系统下 Rf 值一致,且混合熔点不下降,故鉴定化合物 5 为胡萝卜苷(daucosterol)。

化合物 6 白色针状晶体(三氯甲烷),mp 146~148 °C。Liebermann-Burchard 反应显绿色,提示为甾体类化合物。与对照品 $\beta$ -谷甾醇共薄层,在 3 种不同溶剂系统下 Rf 值一致,且混合熔点不下降,故鉴定化合物 6 为 $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol)。

化合物 7 白色针状结晶(丙酮),mp 174~178 °C。Liebermann-Burchard 反应呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR(500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), $\delta_{\text{H}}$ :3.21(1H, m, H-3),0.98(3H, s, H-23),0.75(3H, s, H-24),0.93(3H, s, H-25),1.14(3H, s, H-26),0.95(3H, s, H-27),0.85(3H, s, H-28),4.67(1H, d,  $J=2.2$  Hz, H-29),4.55(1H, d,  $J=2.2$  Hz, H-29),1.63(3H, s, H-30)。且与羽扇豆醇对照品共薄层,3 种溶剂系统下 Rf 值一致,<sup>1</sup>H-NMR 数据与文献[11]报道的羽扇豆醇谱图数据基本一致,故确定该化合物 7 为羽扇豆醇(lupeol)。

### [参考文献]

[1] 石海峰,冯宝民,史丽颖,等. 西南山茶化学成分的分  
离与鉴定[J]. 沈阳药科大学学报,2010,27(5):357.

# UPLC 法测定半夏提取物中尿苷、鸟苷和腺苷的含量

何丹<sup>1</sup>, 杨林<sup>2</sup>, 秦少容<sup>3</sup>, 张景勃<sup>1\*</sup>

(1. 重庆医科大学药学院, 重庆 400016; 2. 重庆市食品药品检验所, 重庆 401121;  
3. 太极集团重庆涪陵制药厂有限公司, 重庆 408000)

**[摘要]** 目的: 建立以超高效液相色谱 (UPLC) 法测定半夏提取物中尿苷、鸟苷和腺苷含量的方法。方法: 色谱柱 ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub> (2.1 mm × 50 mm, 1.7 μm), 流动相水-甲醇不同比例梯度洗脱, 柱温 30 °C, 流速 0.5 mL·min<sup>-1</sup>, 检测波长 254 nm。结果: 尿苷在 2.033 ~ 20.33 mg·L<sup>-1</sup> 线性关系良好, 回归方程为  $Y = 16\ 788X - 3\ 556$  ( $r = 0.999\ 9$ ), 平均回收率 98.65%, RSD 2.12%; 鸟苷在 1.098 ~ 10.98 mg·L<sup>-1</sup> 线性关系良好, 回归方程为  $Y = 25\ 378X - 325$  ( $r = 0.999\ 9$ ), 平均回收率 98.21%, RSD 2.32%; 腺苷在 0.201 2 ~ 2.012 mg·L<sup>-1</sup> 线性关系良好, 回归方程为  $Y = 30\ 800X - 59$  ( $r = 0.999\ 9$ ); 平均回收率 98.54%, RSD 1.91%。结论: 该方法准确、快速、可靠, 能有效地测定半夏提取物中尿苷、鸟苷和腺苷的含量。

**[关键词]** 半夏; 超高效液相色谱; 尿苷; 鸟苷; 腺苷

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)17-0087-03

**[doi]** 10.11653/syfy2013170087

## Determination of Content of Uridine, Guanosine and Adenosine in *Pinellia ternata* by UPLC

HE Dan<sup>1</sup>, YANG Lin<sup>2</sup>, QIN Shao-rong<sup>3</sup>, ZHANG Jing-qing<sup>1\*</sup>

(1. College of Pharmacy, Chongqing Medical University, Chongqing 400016, China;  
2. Chongqing Institute for Food and Drug Control, Chongqing 401121, China;  
3. Taiji Chongqing Fuling Pharmaceutical Group Co. LTD, Chongqing 408000, China)

**[Abstract]** **Objective:** To establish an ultra performance liquid chromatography (UPLC) method for detecting content of uridine, guanosine and adenosine in *Pinellia ternata*. **Method:** ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub>

**[收稿日期]** 20121106(010)

**[基金项目]** 国家科技支撑计划项目(2011BAI13B03)

**[第一作者]** 何丹, 硕士, 讲师, 从事药物分析研究, Tel: 13102347970, E-mail: ildocor@163.com

**[通讯作者]** \* 张景勃, 博士, 研究员, 从事药物制剂研究, E-mail: zjqrae01@163.com, Tel: 13308300303

- [2] 尚志春, 于大永, 冯宝民, 等. 西南山某种子的化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(10): 85.
- [3] 王永奇, 侯蕾, 史丽颖, 等. 西南山茶抗 IgE 介导 I 型过敏有效部位及有效成分的研究[J]. 时珍国医国药, 2010, 21(3): 519.
- [4] 王永奇, 侯蕾, 史丽颖, 等. 西南山茶种子、果皮、花抗 IgE 介导 I 型过敏的研究[J]. 时珍国医国药, 2011, 22(3): 529.
- [5] 马俊利, 李春钢, 张博男, 等. 甜荞麦花叶化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(13): 94.
- [6] 黄敏琪, 牙启康, 陈海燕, 等. 山慈茎枝化学成分的研究[J]. 中草药, 2010, 41(7): 1079.
- [7] 李寅珊, 李冬梅, 蒋凌云, 等. 云南松松塔的化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(2): 119.
- [8] 卢汝梅, 谭新武, 廖彭莹, 等. 水龙化学成分的研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(14): 99.
- [9] 石海峰, 冯宝民, 史丽颖, 等. 西南山茶化学成分分离与鉴定[J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(5): 357.
- [10] 才谦, 刘玉强. 无梗五加果实中齐墩果酸苷的分离与鉴定[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(18): 121.
- [11] 全晓刚, 程永现. 石菖蒲的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(5): 404.

[责任编辑 邹晓翠]