

# 南山茶籽中 4 个多酚化合物的鉴定

## Identification of 4 polyphenolics from seeds extracts of *Camellia semiserrata* Chi.

王蔚婕<sup>1</sup> 曹清明<sup>1,2</sup> 兰芳<sup>1</sup> 王文飞<sup>1</sup> 包莉圆<sup>1</sup>

WANG Wei-jie<sup>1</sup> CAO Qing-ming<sup>1,2</sup> LAN Fang<sup>1</sup> WANG Wen-fei<sup>1</sup> BAO Li-yuan<sup>1</sup>

(1. 中南林业科技大学食品科学与工程学院, 湖南长沙 410004;

2. 经济林培育与保护省部共建教育部重点实验室, 湖南长沙 410004)

(1. Faculty of Food Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha, Hunan 410004, China; 2. Key Laboratory of Cultivation and Protection for Non-Wood Forest Trees [Central South University of Forestry and Technology], Ministry of Education, Changsha, Hunan 410004, China)

**摘要:**为了综合开发利用油茶资源,对南山茶饼乙醇提取物的组分进行制备和鉴定。将经过乙酸乙酯萃取和硅胶柱层析分离纯化收集的 XVII、XXVII、XXVIII 和 XXXIV 4 个组分进行 HPLC 制备,得到了 5 个纯度较高的化合物。化合物 4 的解析已另文报道,通过波谱分析确定 4 个化合物分别为:原儿茶酸(化合物 1)、芹菜素-6- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖甙(化合物 2)、山奈酚 3-O-[ $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖-(1-3)-2,4-O-乙酰基- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖-(1-6)]- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(化合物 3)和山奈酚 3-O-[ $\alpha$ -L-鼠李糖-(1-3)- $\alpha$ -L-鼠李糖-(1-6)]- $\beta$ -D-葡萄糖甙(化合物 5)。对山茶属植物中提取到的化合物 3 和南山茶中分离到的化合物 2 和化合物 5 进行了详细解析,对这 3 个化合物的 <sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>C 化学位移信号进行了全归属。

**关键词:**油茶;结构鉴定;南山茶;高效液相色谱;核磁;质谱

**Abstract:** To comprehensively develop and utilize *Camellia semiserrata* resources, compounds of ethanol extract of *Camellia semiserrata* Chi. cake were separated and identified. Five purified compounds were achieved by HPLC preparation from 4 fractions including XVII, XXVI, XXVIII and XXXIV by ethyl acetate extraction and silica gel column chromatography. The analysis of compound 4 has been reported in another paper. Four compounds were identified as protocatechoic acid (1), apigenin-6-C- $\beta$ -D-glucopyranoside (2), kaempferol-3-O-[ $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1-3)-2,4-

di-O-acetyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1-6)]- $\beta$ -D-glucopyranoside (3), and kaempferol-3-O-[ $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1-3)-2,4-di-O-acetyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1-6)]- $\beta$ -D-glucopyranoside (5) by spectral analysis, among which, compounds 3 was the first time reported in the *Camellia* genus, and compounds 5 was firstly reported in *Camellia semiserrata* Chi. The structures were analyzed in detail for compounds 2 and 5, which were isolated from *Camellia semiserrata* Chi. for the first time, and compound 3 extracted from the *camellia* genus for the first time. For these three compounds <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C chemical shifts were fully affiliated.

**Keywords:** *Camellia oleifera*; Structure identification; *Camellia semiserrata* Chi.; HPLC chromatography; NMR; Mass spectrometry

中国是油茶的原产地和分布中心,种质资源丰富,栽培历史悠久,主栽种为普通油茶(*Camellia oleifera* Abel.)<sup>[1]</sup>,次栽种有南山茶、小果油茶、越南油茶、腾冲红花油茶、攸县油茶、博白大果油茶、宛田红花油茶等 10 余种。其中,南山茶(*Camellia semiserrata* Chi.)又称华南红花油茶、广宁油茶等<sup>[1]</sup>,主要分布在中国广西东南部以及广东西部<sup>[2-3]</sup>。

植物油中的多酚是提高油脂氧化稳定性,影响油脂风味的重要成分。橄榄油中的辛辣味(pungent)主要是由多酚物质<sup>[4-5]</sup>引起的,是优质橄榄油的表现。茶籽油作为东方的橄榄油,其市场推广中宣称的“保健”功能主要集中在其脂肪酸<sup>[6-9]</sup>的研究,对于茶油提取物的抗氧化<sup>[10][11]18-23</sup>、清除自由基<sup>[12-13]</sup>、抑菌<sup>[10,14-15]</sup>、防辐射<sup>[11]43-45</sup>和抗炎作用<sup>[16]</sup>也有研究,但对于其提取物活性成分的研究还很缺乏。研究油茶籽的多酚组成及其向油脂转移的规律,将有助于理解茶油品质及其稳定性,以及其保健功能。课题组<sup>[17-18]</sup>前期已报道,南山茶榨油后的饼用乙酸乙酯萃取和硅胶柱层析分离,纯化

**基金项目:**湖南省教育厅重点项目(编号:17A229);湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划(编号:XJT2016[283]-254);湖南省林业厅项目(编号:XLK201664, XKL201735);湖南省科技重大专项(编号:2016NK1001)

**作者简介:**王蔚婕,女,中南林业科技大学在读硕士研究生。

**通信作者:**曹清明(1968—),女,中南林业科技大学副教授,博士。

E-mail: cqm2000cn@163.com

**收稿日期:**2017-09-02

收集到 4 个组分 XVII、XXVII、XXVIII 和 XXXIV, 利用 HPLC 制备, 得到了纯度分别为 99.2%, 95.4%, 97.5%, 99.1%, 97.4% 的 5 个化合物。利用安捷伦高分辨率质谱工作站的分子式计算器对质谱数据进行了解析, 推测了化学式, 结合化合物的理化性质, 初步判断了化合物为酚类化合物。化合物 4 已报道<sup>[18]</sup>, 本试验利用波谱分析的方法, 研究其余 4 个化合物的结构, 并对油茶粕醇提取物单体进行研究, 以期提高油茶副产物的综合利用效率。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、试剂与仪器

#### 1.1.1 材料

南山茶种子: 广西藤县红羽油茶发展有限公司。

#### 1.1.2 试剂

凝胶: Sephadex LH-20, 美国 GE Healthcare Bio-Science AB 公司;

柱层析硅胶: 200~300 目, 青岛海洋化工厂分厂;

氘代试剂 CH<sub>3</sub>OD: 氘代率 ≥ 99.8%, 美国 Sigma-Aldrich 公司。

#### 1.1.3 主要仪器

高效液相色谱仪(分析型, 配备 Waters 2996 Photodiode Array Detector 检测器): Waters 2695-2996 型, 沃特世科技有限公司;

高效液相色谱仪(分析型, 配备 Newstyle NU3000 Serials UV/VIS Detector 检测器): LC3000 型, 北京创新恒通科技有限公司;

高效液相色谱仪(半制备): LC3000 型, 北京创新恒通科技有限公司;

质谱仪: HPLC-QTOF/1290-6530 型, 安捷伦科技有限公司;

超导傅立叶变换核磁共振仪: Bruker avance III 600MHz 型, 瑞士 Bruker 公司。

### 1.2 方法

1.2.1 化合物的分离制备 以南山茶榨油后的饼为原料, 参照文献<sup>[17]</sup>分离制备得到了化合物 1、化合物 2、化合物 3 和化合物 5, 其纯度分别为 99.2%, 95.4%, 97.5%, 97.4%。满足核磁结构鉴定的要求。

1.2.2 试验方法 参照文献<sup>[17~18]</sup>的方法, 对样品进行了质谱和 H-H COSY、HSQC、HMBC 和 TOCSY 等二维核磁共振(2D-NMR)图谱研究分析, 并对其<sup>1</sup>H 和<sup>13</sup>C NMR 数据进行了全归属和详细解析。

## 2 单体化合物的结构鉴定

### 2.1 化合物 1 的结构解析

该化合物质谱数据  $m/z$  155.034 2[M+H]<sup>+</sup><sup>[17]</sup>。用安捷伦分子式计算器推断其分子式为 C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>。

<sup>1</sup>H-NMR 中, δ7.33(H, s)、7.28(H, d,  $J = 8.4$  Hz)、6.77(H, d,  $J = 8.4$  Hz) 其化学位移值符合苯环质子信号特征, 且 δ7.28(H, d,  $J = 8.4$  Hz) 与 6.77(H, d,  $J = 8.4$  Hz) 相互

耦合, 耦合常数  $J = 8.4$  Hz, 推断该组质子为苯环邻位质子。

<sup>13</sup>C-NMR 中, δ121.82、116.58、144.82、149.86、115.11、122.05 符合苯环信号特征, 推断为一组苯环信号, δ167.58 符合 COOH 信号特征。综合所有核磁谱图及质谱结果, 化合物 1 鉴定为 Protocatechoic Acid, 将其<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 以及质谱数据与文献<sup>[19]</sup>报道的化合物 6 对照, 基本一致, 其结构式见图 1。该化合物曾从南山茶果皮<sup>[20]</sup>、西南山茶叶<sup>[21]</sup>、金花茶花<sup>[22]</sup>、普通油茶的根<sup>[23]</sup>中都有提取到。

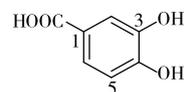


图 1 化合物 1 的结构式

Figure 1 Structure of compound 1

### 2.2 化合物 2 的结构解析

该化合物质谱数据  $m/z$  433.1129[M+H]<sup>+</sup><sup>[17]</sup>。用安捷伦高分辨率质谱工作站 Qualitative Analysis B.06.00 分子式计算器推断其分子式为 C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>。

<sup>1</sup>H-NMR 中, δ6.50(H, s) 与 δ6.40(H, s), 其特征符合苯环上质子的特征。δ7.75(2H, d,  $J = 8.8$  Hz) 与 δ6.82(2H, d,  $J = 8.8$  Hz), 通过面积积分可知 2 组信号均包含 2 个质子, 根据其化学位移、耦合常数及裂分可以判断其为苯环邻位氢, 该结果与芹菜素 B 环结构相符合, 因此, 判断其分别属于芹菜素 B 环 H-2', 6' 与 H-3', 5'。δ4.80(H, d,  $J = 9.9$  Hz) 为葡萄糖端基质子信号; δ3.77(H, dd,  $J = 12.0, 1.7$  Hz, H-6''a) 属于葡萄糖亚甲基质子信号; δ3.00~4.00(m) 段信号为葡萄糖其它质子信号。

<sup>13</sup>C-NMR 中, δ75.34、72.54、80.21、71.77、82.61、62.86 为一组葡萄糖苷信号, 166.14、103.78、183.97、162.08、109.41、164.42、95.48、158.86、104.89、123.12、129.44、117.10、162.95 (其中 129.44、117.10 为 2 组对称碳), 该组信号与芹菜素特征信号高度吻合。

H-H COSY 中, δ7.75(2H, d,  $J = 8.8$  Hz) 与 δ6.82(2H, d,  $J = 8.8$  Hz) 相互耦合, 符合典型的对位取代苯的自旋耦合体系 AA'BB', 符合芹菜素 B 环结构; δ4.80(H, d,  $J = 9.9$  Hz) 与 δ4.08(H, dd,  $J = 9.5, 9.0$  Hz) 相互耦合, 根据化学位移值可推断其中的 δ4.80(H, d,  $J = 9.9$  Hz) 为葡萄糖苷端基, 结合其耦合常数 ( $J = 9.9$  Hz > 7.0 Hz) 可以判断, 其葡萄糖苷键为 β 构型。

HSQC 中, δ103.78 与 δ6.50(H, s) 对应, δ95.48 与 δ6.40(H, s) 对应, δ129.44 与 δ7.75(2H, d,  $J = 8.8$  Hz) 对应, δ117.10 与 δ6.82(2H, d,  $J = 8.8$  Hz) 对应, δ75.34 与 δ4.80(H, d,  $J = 9.9$  Hz) 对应, δ62.86 与 δ3.77(H, dd,  $J = 12.0, 1.7$  Hz, H-6''a)、3.64(H, dd,  $J = 12.0, 5.4$  Hz, H-6''b) 对应。

HMBC 中, δ6.50(H, s) 与 δ166.14、183.97 相关, δ6.40(H, s) 与 δ164.42、158.86 相关, δ7.75(2H, d,  $J = 8.8$  Hz) 与 δ123.12、117.10 相关, δ6.82(2H, d,  $J = 8.8$  Hz) 与 δ129.44、162.95、123.12 相关, 其特征与芹菜素完全符合。δ4.80(H, d,  $J = 9.9$  Hz) 与 109.41 相关, 可推断葡萄糖与 C-6 相连接。

综合所有核磁谱图及质谱结果,化合物 2 鉴定为 Apigenin-6-*C*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside,将<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 以及质谱数据与文献[24]报道的化合物 11-(iii)对照,基本一致,对其核

磁信号进行归属见表 1,其结构式见图 2。该化合物从谷壳[24]和普通油茶籽[3]中都曾提取到,以芹菜素为母核的化合物在绿茶[25-28]和白茶[29]中报道过。

表 1 化合物 2 的<sup>1</sup>H-NMR 及<sup>13</sup>C-NMR 核磁信号归属一览表(氘代甲醇)

Table 1 Affiliation of <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR of compound 2 (CD<sub>3</sub>OD)

编号	<sup>13</sup> C-NMR	<sup>1</sup> H-NMR	编号	<sup>13</sup> C-NMR	<sup>1</sup> H-NMR
2	166.14		2',6'	129.44	7.75(2H, d, <i>J</i> = 8.8 Hz)
3	103.78	6.50(H, s)	3',5'	117.10	6.82(2H, d, <i>J</i> = 8.8 Hz)
4	183.97		4'	162.95	
5	162.08		1'	75.34	4.80(H, d, <i>J</i> = 9.9 Hz)
6	109.41		2'	72.54	4.08(H, dd, <i>J</i> = 9.5, 9.0 Hz)
7	164.42		3'	80.21	3.38(H, m)
8	95.48	6.40(H, s)	4'	71.77	3.38(H, m)
9	158.86		5'	82.61	3.38(H, m)
10	104.89		6'	62.86	3.77(H, dd, <i>J</i> = 12.0, 1.7 Hz, H-6'a)
1'	123.12				3.64(H, dd, <i>J</i> = 12.0, 5.4 Hz, H-6'b)

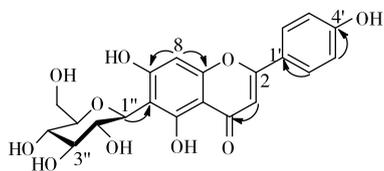


图 2 化合物 2 的结构式及 HMBC 氢-碳相关

Figure 2 Structure and HMBC H-C relation of compound 2

### 2.3 化合物 3 的结构解析

该化合物质谱数据  $m/z$  783.225 6[M+H]<sup>+</sup>[17],用安捷伦分子式计算器推断其分子式为 C<sub>33</sub>H<sub>40</sub>O<sub>19</sub>,质子碎片  $m/z$  637.169 2[(M+H)-146]<sup>+</sup>,449.104 9[(M+H)-146-146]<sup>+</sup>,推测该化合物结构以山奈酚为母核,含有 2 个鼠李糖苷、1 个葡萄糖苷和 1 个乙酰基。

<sup>1</sup>H-NMR 中,δ6.18(H, s)与 δ6.38(H, s),为苯环上间位氢的特征,分别属于山奈酚 A 环 H-6 与 H-8。δ7.95(2H, d, *J* = 8.8 Hz)与 δ6.89(2H, d, *J* = 8.8 Hz),通过面积积分可知 2 组信号都包含 2 个质子,根据化学位移、裂分及耦合常数可以判断苯环上的氢为邻位氢,该结果与山奈酚 B 环结构相符合,因此推断 2 组氢为山奈酚 B 环 H-2',6' 与 H-3',5'; δ5.37(H, d, *J* = 7.3 Hz)为葡萄糖苷端基质子信号;δ4.44(H, s)与 4.52(H, s)分属于 2 组鼠李糖苷端基质子信号;δ1.03(H, d, *J* = 6.2 Hz)与 0.73(H, d, *J* = 6.2 Hz)分属于 2 组鼠李糖苷甲基质子信号;δ2.00(H, s)为乙酰基质子信号;δ3.00~4.00(m)段信号为糖苷其它质子信号。

<sup>13</sup>C-NMR 中,δ103.63、75.25、76.43、70.31、76.10、68.57 为一组葡萄糖苷信号;δ101.37、71.88、74.17、72.23、65.77、16.92 以及 δ102.63、69.75、69.54、70.68、68.82、17.70 为 2 组鼠李糖苷信号;δ169.73、20.47 为乙酰基特征;其余信号与山奈酚信号极吻合,该结果与上述推断一致。综合所有核磁谱图及质谱结果,化合物 3 鉴定为 kaempferol 3-*O*- $\alpha$ -*L*-rh-

amnopyranosyl (1-3) (4'-*O*-acetyl- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl) (1-6)  $\beta$ -*D*-galactopyranoside。将化合物<sup>1</sup>H-NMR 谱、<sup>13</sup>C-NMR 谱以及质谱与文献[30]报道的化合物 2 进行比对,数据基本一致,表 2 对其核磁信号进行了归属,其结构式见图 3。自 1993 年共有 6 篇文章,如荨猕猴桃叶[30]中报道了该化合物,山茶属植物中属于首次报道。

### 2.4 化合物 5 的结构解析

该化合物质谱数据  $m/z$  741.233 5[M+H]<sup>+</sup>[17],用安捷伦高分辨率质谱工作站 Qualitative Analysis B.06.00 的分子式计算器推断其分子式为 C<sub>35</sub>H<sub>42</sub>O<sub>20</sub>,质子碎片  $m/z$  595.173 9[(M+H)-146]<sup>+</sup>,449.113 9[(M+H)-146-146]<sup>+</sup>,287.051 5[(M+H)-146-146-162]<sup>+</sup>。初步推测该化合物以山奈酚为母核,具有 2 组鼠李糖苷和 1 组葡萄糖苷。

<sup>1</sup>H-NMR 中,δ6.23(H, s)与 δ6.41(H, s),符合苯环上间位氢的特征,它们分别属于山奈酚 A 环上的 H-6 与 H-8。具有 δ8.08(2H, d, *J* = 8.3 Hz)与 δ6.92(2H, d, *J* = 8.3 Hz),通过面积积分可知两组信号均具有 2 个质子,根据

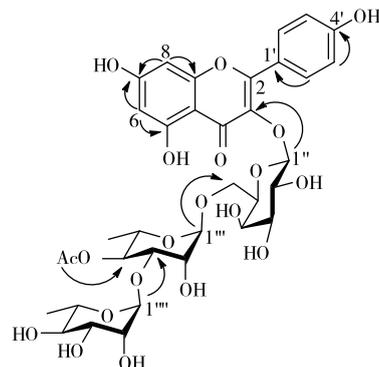


图 3 化合物 3 的结构式及 HMBC 氢-碳相关

Figure 3 Structure and HMBC H-C relation of compound 3

表2 化合物3的<sup>1</sup>H-NMR及<sup>13</sup>C-NMR信号归属一览表(CD<sub>3</sub>OD)Table 2 Affiliation of <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR of compound 3 (CD<sub>3</sub>OD)

编号	<sup>13</sup> C-NMR	<sup>1</sup> H-NMR	编号	<sup>13</sup> C-NMR	<sup>1</sup> H-NMR
2	156.59		5'	76.10	
3	133.05		6'	68.57	
4	177.25		1"	101.37	4.44(H, s)
5	159.95		2"	71.88	
6	100.65	6.18(H, s)	3"	74.17	
7	165.00		4"	72.23	
8	93.77	6.38(H, s)	5"	65.77	
9	156.51		6"	16.92	1.03(3H, d, J = 6.2 Hz)
10	106.26		AcO-C-4'	169.73	2.00(3H, s)
1'	120.81			20.47	
2',6'	130.74	7.95(2H, d, J = 8.8 Hz)	1"	102.63	4.52(H, s)
3',5'	115.02	6.89(2H, d, J = 8.8 Hz)	2"	69.75	
4'	161.51		3"	69.54	
1"	103.63	5.37(H, d, J = 7.3 Hz)	4"	70.68	
2"	75.25		5"	68.82	
3"	76.43		6"	17.70	0.73(3H, d, J = 6.2 Hz)
4"	70.31				

其化学位移、裂分及耦合常数分析,其符合苯环上邻位氢的特征,与山奈酚 B 环相符合,因此推断其分属于山奈酚 B 环上的 H-2',H-6'与 H-3',H-5'。具有  $\delta 5.13$ (H, d,  $J = 7.1$  Hz)葡萄糖苷端基质子信号,结合其耦合常数( $J = 7.5$  Hz > 7.0 Hz)可以判断半乳糖苷结合键为  $\beta$  型。 $\delta 4.53$ (H, s)与  $5.00$ (H, s)分属于 2 组鼠李糖苷端基质子信号;具有  $\delta 1.14$ (H, d,  $J = 6.1$  Hz)与  $1.18$ (H, d,  $J = 6.1$  Hz)两组鼠李糖苷甲基质子信号, $\delta 3.00 \sim 4.00$ (m)段信号为糖苷其它质子信号。

<sup>13</sup>C-NMR 中, $\delta 104.76, 75.75, 77.14, 77.14, 78.11, 68.78$ 为一组葡萄糖苷信号,具有  $\delta 102.39, 71.89, 79.37, 74.06, 70.00, 18.00$  以及  $\delta 103.79, 72.12, 72.17, 73.20, 69.96, 17.89$  2 组鼠李糖苷碳信号,其余碳信号与山奈酚特征信号高度吻合,该结果与<sup>1</sup>H-NMR 推断结果一致。

H-H COSY 中, $\delta 8.08$ (2H, d,  $J = 8.3$  Hz)与  $\delta 6.92$ (2H, d,  $J = 8.3$  Hz)相互耦合,具有典型的对位取代苯的 AA'BB'自旋耦合体系特征,符合山奈酚 B 环结构的推断;具有  $\delta 5.13$ (H, d,  $J = 7.1$  Hz)与  $\delta 3.00 \sim 4.00$ (m),根据化学位移值及耦合常数( $J = 7.5$  Hz > 7.0 Hz)可以判断,该质子属于葡萄糖苷端基且该葡萄糖苷键为  $\beta$  构型。具有  $\delta 1.14$ (H, d,  $J = 6.1$  Hz)、 $1.18$ (H, d,  $J = 6.1$  Hz)均与  $\delta 3.00 \sim 4.00$ (m)相互耦合特征,可以推断鼠李糖苷结构。

HSQC 中, $\delta 100.02$  与  $\delta 6.23$ (H, s)对应, $\delta 95.02$  与  $\delta 6.41$ (H, s)对应, $\delta 132.40$  与  $\delta 8.08$ (2H, d,  $J = 8.3$  Hz)对应, $\delta 116.13$  与  $6.92$ (2H, d,  $J = 8.3$  Hz)对应, $\delta 104.76$  与  $\delta 5.13$ (H, d,  $J = 7.1$  Hz)对应, $\delta 102.39$  与  $\delta 4.53$ (H, s)对应,

$\delta 103.79$  与  $\delta 5.00$ (H, s)对应, $\delta 18.00$  与  $\delta 1.14$ (H, d,  $J = 6.1$  Hz)对应, $\delta 17.89$  与  $\delta 1.18$ (H, d,  $J = 6.1$  Hz)对应。

HMBC 中, $\delta 6.23$ (H, s)与  $\delta 162.95, 165.96$  相关, $\delta 6.41$ (H, s)与  $\delta 165.96, 158.52$  相关, $\delta 8.08$ (2H, d,  $J = 8.3$  Hz)与  $\delta 122.72, 116.13, 161.45$  相关, $\delta 6.92$ (2H, d,  $J = 8.3$  Hz)与  $\delta 132.40, 161.45, 122.72$  相关,符合山奈酚的结构特征。

结合 TOCSY 及 HSQC 图谱,通过 HMBC 图谱可确定不同片段的连接位点,化学位移  $\delta 5.13$ (H, d,  $J = 7.1$  Hz)与  $\delta 135.60$  相关,可以推测葡萄糖苷与山奈酚 C-3 位点结合; $\delta 4.53$ (H, s)与  $\delta 68.78$  相关,可以推测鼠李糖苷与 Glu-C-6 位点相连;具有  $\delta 5.00$ (H, s)与  $\delta 79.37$  相关,可以推测另一鼠李糖苷与 Rha(1)-C-3 位点相连接。综合所有核磁谱图及质谱结果,化合物 5 鉴定为 kaempferol-3-O-[ $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1-3)- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1-6)- $\beta$ -D-glucopyranoside],分析其<sup>1</sup>H-NMR 谱、<sup>13</sup>C-NMR 谱以及质谱数据,与文献[31]报道的化合物 1 基本一致,对其核磁信号进行归属见表 3,推测其结构式见图 4。腾冲红花油茶花<sup>[32]</sup>、茶叶<sup>[31, 33]</sup>、西南山茶种子<sup>[34]</sup>等提取物中报道过该结构,南山茶中属于首次提取。

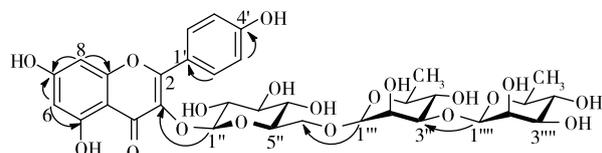


图4 化合物5的结构式及HMBC氢-碳相关  
Figure 4 Structure and HMBC H-C relation of compound 5

表 3 化合物 5 的  $^1\text{H-NMR}$  及  $^{13}\text{C-NMR}$  核磁信号归属一览表 ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  
Table 3 Affiliation of  $^1\text{H-NMR}$  and  $^{13}\text{C-NMR}$  of compound 5 ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )

编号	$^{13}\text{C-NMR}$	$^1\text{H-NMR}$	编号	$^{13}\text{C-NMR}$	$^1\text{H-NMR}$
2	159.46		4'	71.47	
3	135.60		5'	78.11	
4	179.37		6'	68.78	
5	162.95		1"	102.39	4.53(H, s)
6	100.02	6.23(H, s)	2"	71.89	
7	165.96		3"	79.37	
8	95.02	6.41(H, s)	4"	74.06	
9	158.52		5"	70.00	
10	105.66		6"	18.00	1.14(3H, d, $J=6.1$ Hz)
1'	122.72		1"	103.79	5.00(H, s)
2',6'	132.40	8.08(2H, d, $J=8.3$ Hz)	2"	72.12	
3',5'	116.13	6.92(2H, d, $J=8.3$ Hz)	3"	72.17	
4'	161.45		4"	73.20	
1"	104.76	5.13(H, d, $J=7.1$ Hz)	5"	69.96	
2"	75.75		6"	17.89	1.18(3H, d, $J=6.1$ Hz)
3"	77.14				

### 3 结论

通过高清晰质谱和 NMR, 鉴定了 4 个化合物: 原儿茶酸 (化合物 1)、芹菜素-6- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖甙 (化合物 2)、山奈酚 3-O- $[\alpha$ -L-吡喃鼠李糖-(1-3)-2,4-O-乙酰基- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖-(1-6)]- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (化合物 3)、山奈酚 3-O- $[\alpha$ -L-鼠李糖-(1-3)- $\alpha$ -L-鼠李糖-(1-6)]- $\beta$ -D-葡萄糖甙 (化合物 5)。化合物 3 首次从山茶属中分离得到, 化合物 2 和 5 首次从南山茶中分离得到。

对于南山茶饼黄酮类化合物的深入研究, 可以为油茶副产物的利用提供依据。南山茶饼提取物的活性与其成分及其量效之间的关系有待进一步的研究。

#### 参考文献

- [1] 漆龙霖, 吕芳德, 李克瑞, 等. 湖南山茶属植物种质资源调查、收集和利用的研究[J]. 武汉植物学研究, 1989, 7(3): 275-284.
- [2] 孙佩光. 广宁红花油茶种质特性与变异研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2012: 2.
- [3] SUN Li, LIAO Zhen, LI Xue-sen, et al. Flavonoids from the fruits of *Camellia oleifera* [J]. Asian Journal of Chemistry, 2012, 24(11): 4 892-4 894.
- [4] KOPRIVNJAK O, MAJETIC V, MALENICA Staver M, et al. Effect of phospholipids on extraction of hydrophilic phenols from virgin olive oils[J]. Food Chemistry, 2010, 119(2): 698-702.
- [5] KOPRIVNJAK O, ŠKEVIN D, PETRICEVIC S, et al. Bitterness, odor properties and volatile compounds of virgin olive oil with phospholipids addition[J]. LWT-Food Science and Technology, 2009, 42(1): 50-55.
- [6] 马龙波, 刘祖军, 张大红, 等. 北京市食用油消费调查及消费者需求偏好研究[J]. 林业经济, 2012(2): 63-65.

- [7] 张文文. 山茶油市场分析[D]. 北京: 北京林业大学, 2010: 8.
- [8] 柏云爱, 宋大海, 张富强, 等. 油茶籽油与橄榄油营养价值的比较[J]. 中国油脂, 2008, 33(3): 39-41.
- [9] 张东生, 金青哲, 薛雅琳, 等. 油茶籽油的营养价值及掺伪鉴定研究进展[J]. 中国油脂, 2013, 38(8): 47-50.
- [10] FEÁS X, ESTEVINHO L M, SALINERO C, et al. Triacylglyceride, Antioxidant and Antimicrobial Features of Virgin *Camellia oleifera*, *C. reticulata* and *C. sasanqua* Oils[J]. Molecules, 2013, 18(4): 4 573-4 587.
- [11] 张志英. 山茶油抗氧化防辐射活性成分及其机理的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [12] 毛方华, 王鸿飞, 林燕, 等. 油茶籽毛油中多酚类物质对自由基的清除作用[J]. 中国粮油学报, 2010, 25(1): 64-68.
- [13] 毛方华, 王鸿飞, 刘飞, 等. 油茶籽油的提取及其对自由基清除作用的研究[J]. 西北林学院学报, 2009(5): 125-128.
- [14] 王林果, 蒋玲艳, 钟佳鸿, 等. 两种茶油的抑菌性能研究[J]. 玉林师范学院学报, 2010, 31(2): 51-65.
- [15] 邝婉涓, 邓彩间, 林乔禹, 等. 红花油茶籽油的抑菌和抗氧化作用研究[J]. 中国油脂, 2010, 35(9): 25-28.
- [16] 陈小权, 黄锐. 茶油、鱼肝油对角膜烧伤的疗效观察[J]. 实用药物与临床, 2007, 10(4): 214-215.
- [17] 包莉圆, 钟海雁, 王蔚婕, 等. 南山茶饼中乙醇提取物 5 个多酚化合物的分离纯化[J]. 食品与机械, 2017, 33(4): 133-138.
- [18] 曹清明, 兰芳, 王蔚婕, 等. 南山茶籽中新发现的一个乙酰基黄酮苷的核磁结构解析[J]. 食品与机械, 2017, 33(5): 21-24, 58.
- [19] NECHEPURENKO I V, POLOVINKA M P, KOMAROVA N I, et al. Low-molecular-weight phenolic compounds from *Hedysarum theinum* roots [J]. Chemistry of Natural Compounds, 2008, 44(1): 31-34.

(下转第 114 页)

部细节,并制作产品模型,与工程师一起完善设计方案,最终完成牛奶包装机器人设计方案,三维渲染效果图见图8。

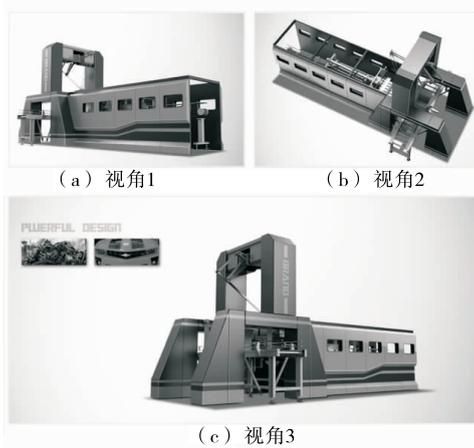


图8 牛奶包装机器人最终设计方案效果图

Figure 8 Milk packaging robot final design renderings

## 4 结论

针对消费者对包装机器人产品造型的感性意象需求,提出了基于感性工学理论、定性定量研究支持下的产品意象造型设计方法,通过包装机器人感性意象词汇确立、代表性样本选取以及造型感性意象评价试验等展开定性和定量研究,挖掘使用者对包装机器人的深度感性诉求,并以此为导向进行包装机器人创新设计,验证了基于感性工学理论的包装机器人造型设计方法的有效性。该方法也可延伸并拓展到其他工业机器人产品设计领域,为工业机器人产品创新设计阶段激发设计师的创意提供了一种新的方法。

## 参考文献

- [1] 李莉,陈竑.从“PENTAWARDS”获奖作品看全球食品包装设计创意潮流[J].食品与机械,2017,33(2):98-105.
- [2] 马力,姜岩,谢庆森,等.基于感性工程学的家用电子天平形态研究[J].机械设计,2013(11):29-33.
- [3] 赵艳云,边放,李巨韬.基于感性工学在产品材质意象研究[J].机械设计,2015(8):117-121.
- [4] 王雪洁,肖旺群.基于感性意象的工业机器人造型设计研究[J].机械设计,2016(8):117-120.
- [5] XIAO Wang-qun, CHENG Jian-xin, YE Jun-nan, et al. Study on “intuitive semantics” of orient traditional creation wisdom contained in the design of modern mechanical products[J]. Communications in Computer and Information Science, 2014(11):129-133.
- [6] 林海燕.交互理念引导下的食品包装设计[J].食品与机械,2016,32(4):127-130.
- [7] MITSUO Nagamaehi. KANSEI Engineering: A new ergonomic consumer-oriented technology for product development[J]. International Journal of Ergonomics, 1995, 15: 3-11.
- [8] AKINORI Horiguchi, TAKAMASA Suetomi. A Kansei Engineering approach to a driver/vehicle system[J]. International Journal of Ergonomics, 1995, 15: 25-37.
- [9] 苏建宁,江平宇,朱斌,等.感性工学及其在产品中的应用研究[J].西安交通大学学报,2004,38(1):60-63.
- [10] 罗仕鉴,潘云鹤.产品设计中的感性意象理论、技术与应用研究进展[J].机械工程学报,2007,43(3):8-13.
- [11] 徐江,孙守迁,张克俊.基于遗传算法的产品意象造型优化设计[J].机械工程学报,2007,43(4):53-58.
- [12] 苏建宁,王鹏,张书涛,等.产品意象造型设计关键技术研究进展[J].机械设计,2013(1):97-100.
- [13] 张微微,于大永,史丽颖,等.南山茶果皮化学成分的研究[J].广西植物,2012,32(5):698-700.
- [14] 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):357-360.
- [15] 彭晓,于大永,冯宝民,等.金花茶化学成分的研究[J].广西植物,2011,31(4):550-553.
- [16] 佟小静.油茶根化学成分研究[D].苏州:苏州大学,2011:104.
- [17] RAMARATHNAM N, OSAWA T, NAMIKI M, et al. Chemical studies on novel rice hull antioxidants. 2: Identification of isovitexin, a C-glycosyl flavonoid[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1989, 37(2):316-319.
- [18] PARK J S, YEOM M H, PARK W S, et al. Enzymatic hydrolysis of green tea seed extract and its activity on 5alpha-reductase inhibition[J]. Biosci Biotechnol Biochem, 2006, 70(2):387-394.
- [19] LIN Long-ze, CHEN Pei, HARNLY J M. New phenolic components and chromatographic profiles of green and fermented teas[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(17):8130-8140.
- [20] KIM Y, GOODNER K L, PARK J, et al. Changes in antioxidant phytochemicals and volatile composition of Camellia sinensis by oxidation during tea fermentation[J]. Food Chemistry, 2011, 129(4):1331-1342.
- [21] 成桂仁,金静兰,文永新.白茶中二种新黄酮甙的结构[J].药学学报,1987,22(3):203-207.
- [22] ZHAO Yang, CHEN Pei, LIN Long-ze, et al. Tentative identification, quantitation, and principal component analysis of green pu-erh, green, and white teas using UPLC/DAD/MS[J]. Food Chemistry, 2011, 126(3):1269-1277.
- [23] XIN Hai-liang, WU Ying-chun, SU Yong-hua, et al. Novel flavonoids from the leaves of Actinidia valvata Dunn: structural elucidation and antioxidant activity[J]. Planta Med, 2011, 77(1):70-73.
- [24] LAKENBRINK C, MY Loc Lam T, ENGELHARDT U H, et al. New flavonol triglycosides from tea (Camellia sinensis)[J]. Natural Product Letters, 2000, 14(4):233-238.
- [25] TENG Xi-feng, YANG Jia-yue, YANG Chong-ren, et al. Five New Flavonol Glycosides from the Fresh Flowers of Camellia reticulata[J]. Helvetica Chimica Acta, 2008, 91(7):1305-1312.
- [26] 张梁,屠鹏飞.普洱茶中黄酮类化学成分研究[J].中国中药杂志,2013,38(10):1552-1555.
- [27] 尚志春,于大永,冯宝民,等.西南山茶种子的化学成分研究[J].中国实验方剂学杂志,2013,19(10):85-88.

(上接第27页)