

表 1 化合物I ~ IV的¹³C-NMR和 DEPT数据

Table 1 ¹³C-NMR and DEPT data of compounds I ~IV

碳位	I	II	III	IV
1	15. 8(2)	22. 3(2)	37. 2(2)	31. 3(2)
2	32. 4(2)	41. 2(2)	31. 5(2)	29. 6(2)
3	72. 3(1)	213. 0(0)	71. 1(1)	71. 1(2)
4	49. 2(1)	58. 2(1)	38. 0(2)	39. 5(2)
5	37. 1(0)	42. 8(0)	40. 3(1)	139. 5(0)
6	41. 8(2)	41. 4(2)	29. 6(2)	117. 5(1)
7	17. 6(2)	18. 2(2)	117. 5(1)	31. 5(2)
8	53. 2(1)	53. 2(1)	139. 6(0)	31. 9(1)
9	38. 4(0)	37. 4(0)	48. 5(1)	49. 5(1)
10	61. 4(1)	59. 5(1)	34. 2(0)	37. 2(0)
11	35. 6(2)	35. 6(2)	21. 6(2)	21. 6(2)
12	30. 6(2)	30. 5(2)	39. 5(2)	38. 0(2)
13	37. 9(0)	39. 6(0)	43. 3(0)	43. 3(0)
14	39. 7(0)	38. 4(0)	55. 1(1)	55. 1(1)
15	32. 8(2)	32. 4(2)	23. 0(2)	23. 1(2)
16	36. 1(2)	36. 0(2)	28. 52(2)	28. 5(2)
17	30. 0(0)	30. 1(0)	55. 9(1)	55. 9(1)
18	42. 9(1)	42. 8(1)	12. 6(3)	12. 1(3)
19	35. 4(2)	35. 2(2)	13. 0(3)	19. 4(3)
20	28. 2(0)	28. 1(0)	40. 8(1)	40. 8(1)
21	35. 2(2)	32. 8(2)	21. 1(3)	21. 1(3)
22	39. 3(2)	39. 2(2)	138. 2(1)	138. 2(1)
23	11. 6(3)	6. 8(3)	129. 5(1)	129. 4(1)
24	16. 4(3)	14. 6(3)	51. 3(1)	51. 3(1)
25	18. 2(3)	17. 9(3)	31. 9(1)	31. 9(1)
26	18. 6(3)	20. 2(3)	19. 0(3)	19. 0(3)
27	20. 1(3)	18. 6(3)	21. 4(3)	21. 4(3)
28	31. 8(3)	32. 1(3)	25. 4(2)	25. 4(2)
29	35. 0(3)	35. 2(3)	12. 2(3)	12. 2(3)
30	32. 1(3)	31. 8(3)		

括号中的数字为该碳相连的氢原子的数目(由 DEPT确定)

三萜苷;¹³C-NMR有一六碳糖的碳信号(δ 101. 4,

78. 8, 76. 4, 75. 9, 70. 4, 62. 2),其他碳信号与豆甾醇¹³C-NMR信号一致^[5],故其苷元部分应为豆甾醇。酸水解得其糖为葡萄糖,葡萄糖部分为 C-1'101. 4(1), C-2'78. 8(1), C-3'76. 4(1), C-4'75. 9(1), C-5'70. 4(1), C-6'62. 2(2) 由此推测该化合物为豆甾醇β-D-葡萄糖苷。其¹³C-NMR数据见表 1

化合物V: 甲醇中得无色粉末, mp 57℃~ 59℃。与标准品三十二烷酸对照 TLC一致,混合测熔点不下降,故化合物V为三十二烷酸

References

[1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1977.

[2] Morita H, Nagashima S, Takeya K, *et al*. Astins A and B, antitumor cyclic pentapeptides from *Aster tataricus* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1993, 41(5): 992-993.

[3] Nagao T, Okabe H, Yamauchi T. Studies on the constituents of *Aster tataricus* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1990, 38(3): 783-785.

[4] He L, Cheng D L, Pan X. Studies on the constituents of *Aster farreri* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1996, 27(3): 142.

[5] Zhang J M, Cheng Y Z, Li B G, *et al*. Studies on the constituents of *Aster poliothamnus* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1997, 22(2): 103-104.

[6] Akihisa T, Yamamoto K, Tamura T, *et al*. Triterpenoid ketones from *Lingnania chungii* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40(3): 789.

[7] Ding L S, Chen Y Z, Wu F E, *et al*. Studies on the constituents of *Berneuxia thibetica* Decne [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1991, 16(5): 289.

葎草 CO₂超临界萃取物的化学成分研究

王鸿梅¹,杨金荣²
(1. 天津医科大学 质谱实验室,天津 300070; 2 天津医科大学药学院,天津 300070)

葎草 *Humulus scandens* (Lour.) Merr. 为桑科植物葎草的全草,一年生或多年生草本。主产于河北、河南、浙江、江苏、安徽等地。采集新鲜葎草,以干燥、茎粗、淡绿色、内心充实、味甘苦者为佳品。葎草是一种常用中药,收载于《中华药海》中,有清热解毒、利尿消肿、消瘀散结等作用,并对腹泻、痢疾等有很好的治愈效果。为进一步探讨葎草的临床疗效与所含化学成分的相关性,采用 CO₂超临界萃取技术

(SFE和水蒸气蒸馏法(SD)提取葎草挥发性成分,并用 GC-MS进行测定分析。SFE萃取物分离鉴定了49个挥发性成分;SD提取物分离鉴定了35个挥发性成分,同时用峰面积归一化法测定其相对百分含量,并对二者进行比较。

1 仪器

PE Q-Mass910 GC-MS系统(美国惠谱公司);OV-17弹性毛细管柱(25 m× 0.25 mm,0.25

^② 收稿日期: 2003-02-03
作者简介: 王鸿梅(1963-),女,主管技师,研究方向为药物分析。

μ m)(英国);葎草 *H. scandens* (Lour.) Merr. 由天津市药材公司提供,并由天津中医学院姜华教授鉴定;所用试剂乙醚、乙醇均为分析纯

2 方法

2.1 样品处理

2.1.1 SFE提取:粉碎好的葎草粗粉 50 g投入萃取釜中,萃取温度 38℃,萃取压力 10 MPa,经循环萃取,并保持恒温恒压 2 h,得到超临界萃取的挥发性成分。

2.1.2 SD提取:取粉碎好的葎草粗粉 100 g,进行水蒸气蒸馏,得到淡黄色乳浊液,分别用纯化过的乙醚萃取,并浓缩,得到淡黄色挥发油

2.2 测定方法

2.2.1 气相色谱 OV-17弹性毛细管柱(25 m× 0.25 mm, 0.25 μ m,英国产);进样量 1 μ L;载气

He;柱前压 50 kPa;分馏比 40:1;进样品温度 250℃;内标物为正十八烷

2.2.2 程序升温条件:初始温度 50℃,恒温 1 min,以 6℃/min升至 90℃,再以 4℃/min升至 280℃,恒温 30 min

2.2.3 质谱条件:离子源 EI;进样口温度 280℃;扫描范围 10~ 550 amu;扫描速度 1 s/dec

3 结果与讨论

3.1 取葎草挥发性成分 1 μ L(乙醚溶液),用 GC-MS分析鉴定,得到了色谱离子流图和质谱数据的再现,确定各对应组分质谱数据和扫描峰号,经数据处理系统对其内存谱图自动检索,并结合有关文献人工谱图解析,确定了葎草挥发油的化学成分。相对百分含量用峰面积归一化法得到,见表 1

3.2 在葎草挥发性成分中,主要为单萜烯类、倍半

表 1 葎草挥发油的化学成分及其相对含量

Table 1 Chemical constituents and their relative contents in volatile oil of *H. scandens*

No.	化合物	相对含量 %		No.	化合物	相对含量 %	
		SFE	SD			SFE	SD
1	己醇	0.03	-	26	β 葑子烯	1.98	1.30
2	2-甲基-2-丁烯酸	0.01	0.12	27	α-金合欢烯	0.24	-
3	β-葎草烯	1.28	0.53	28	正葵酸	1.78	-
4	β-葎烯	0.16	-	29	红没药醇氧化物	1.78	5.32
5	6-甲基-6-庚烯-2-酮	0.15	0.12	30	乙基十四碳酸酯	0.15	-
6	石竹烯	2.00	1.76	31	十六烷酸	0.98	2.91
7	α-侧柏烯	0.11	0.09	32	十六烷酸乙酯	1.15	0.78
8	1,8-桉叶油素	1.18	0.34	33	叶绿醇	0.34	-
9	β-月桂烯	1.43	1.21	34	亚油酸乙酯	0.43	1.10
10	顺-β-葎品烯醇	0.14	0.12	35	油酸乙酯	0.02	0.07
11	α-侧柏酮	0.39	0.18	36	β-倍半水芹烯	0.13	-
12	β-侧柏酮	0.10	0.08	37	莰烯	0.76	-
13	葎草酮	0.54	0.43	38	甲基庚烯酮	0.07	0.09
14	樟脑	1.18	0.67	39	β-月桂烯	1.21	0.98
15	龙脑	1.58	-	40	α-柠檬烯	1.07	0.76
16	萘	0.20	-	41	α-葎品油烯	0.10	0.20
17	乙酸菊烯酯	0.39	-	42	叶绿醇	1.03	0.74
18	薄荷酮	0.09	0.07	43	十四碳酸	0.21	2.10
19	蛇麻酮	0.22	0.14	44	二十三碳烷	0.05	0.06
20	大波斯菊苷	0.76	0.53	45	二十四碳烷	0.01	0.01
21	2-甲基	0.43	-	46	二十七碳烷	0.03	0.07
22	1-甲基萘	0.17	-	47	γ-谷甾醇	2.50	0.18
23	石竹烯氧化物	0.24	0.22	48	α-香树素	3.50	0.14
24	姜黄烯	0.14	0.12	49	维生素 E	1.20	-
25	α-葑子烯	2.41	2.10				

萜类及其含氧衍生物和脂肪族化合物等。萜类化合物具有多方面的生物活性,并是某些中药的主要有效成分。具有镇痉、平喘、祛痰、抗菌、抗病毒、抗癌及杀虫、利胆等作用。因此,葎草是一种非常值得开发的很有前途的药物。

3.3 实验结果表明,SFE与 SD提取物在化合物组成及含量上有明显的差别,同时 SFE比 SD具有提取时间短、得率高、有效成分提取完全、不易造成有效成分的分解破坏等优点,相信该方法会在中药有效成分的提取及质量研究方面得到广泛应用。