

表 1 部分单体化合物的药理活性

Table 1 Pharmacological activity of some monomers

化合物	质量浓度/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	抑制率/%			
		白血病	胃癌	肝癌	宫颈癌
		P388	SGC7901	Hele 7404	Hela
II	0.001		91.73	85.68	82.11
	0.005		92.23	95.37	96.84
	0.01	83.55	92.65		
IV	0.001		31.55	23.6	9.05
	0.005		39.28	61.48	25.28
	0.01	65.79	51.05		
VI	0.001		15.5		11.51
	0.005		15.39	50.15	27.16
	0.01	53.29	29.41		

化合物 II 浓度变化对肝癌 Hele 7404 和宫颈癌 Hela 的抑制率影响变化较大。质量浓度从 0.001  $\mu\text{g}/\text{mL}$  增加到 0.005  $\mu\text{g}/\text{mL}$  时,对肝癌 Hele 7404 和宫颈癌 Hela 的抑制率分别从 85.68%、82.11% 提高到 95.37%、96.84%;而化合物 III 浓度变化对胃癌 SGC 7901 的抑制率影响却不是很大,质量浓度从 0.001  $\mu\text{g}/\text{mL}$  增加到 0.01  $\mu\text{g}/\text{mL}$  时,对胃癌的抑制率仅从 91.73% 提高到 92.65%。

化合物 III 在质量浓度低于 0.001  $\mu\text{g}/\text{mL}$  时对胃癌 SGC 7901 的抑制作用最强;而当质量浓度高于 0.005  $\mu\text{g}/\text{mL}$  时对肝癌 Hele 7404 和宫颈癌 Hela 的抑制作用较好。

化合物 IV 在质量浓度高于 0.005  $\mu\text{g}/\text{mL}$  时对以上细胞株具有中等强度的抑制作用。

从蒲葵中分离出的单体化合物的抗肿瘤数据表

明,化合物 III 具有显著的抗肿瘤活性。因此,化合物 III 应该是蒲葵籽中具有抗肿瘤活性的主要成分之一,这为蒲葵的开发与利用提供了科学的理论指导。另外,蒲葵中大极性部分化学成分分离研究还在进行之中。

#### References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 2001.
- [2] Sartippour M, Liu C H, Shao Z M, et al. Livistona extract inhibits angiogenesis and cancer growth [J]. *Oncol Rep*, 2001, 8: 1355-1357.
- [3] Cui Y L, Mu Q, Hu C Q. Studies on the chemical constituents of *Caragaa rosea* [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2004, 39(3): 172-174.
- [4] Wang J R, Peng S L, Wang M K. Chemical constituents of the *Anemone tomentosa* root [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1994, 41(1): 107-110.
- [5] Yang X W, Cui X Y, Liu X H. NMR Characteristica of liliacifolioside A and steroidal saponins [J]. *Chin J Magn Resonance* (波谱学杂志), 2002, 19(9): 301-309.
- [6] Sun H X, Ye Y P, Yang K. Studies on the chemical constituents in *Radix Astilbes Chinensis* [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2002, 37(10): 751-753.
- [7] Guo F, Liang Q L, Min Z D. Studies of flavones from *Elephantopus scaber* Linn. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33(4): 303-306.
- [8] David T C, Timothy M Q, John W, et al. Identification of three hydroxyflavan phytoalexins from *Daffodil bulbis* [J]. *Phytochemistry*, 1980, 19(5): 889-891.
- [9] He H P, Liu F C. Chemical constituents of *Colcicum autumnale*: Non-alkaloid composition [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2000, 12(1): 12-15.
- [10] Zhou H L, Yuan J R. The chemical constituents of *Ixeris chinensis* (Thunb.) Nakai [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1996, 27(5): 267-268.

## GC-MS 法分析海星中脂肪酸及脂溶性成分

吴 鹏, 赵 岩, 李平亚\*

(吉林大学再生医学科学研究所, 吉林 长春 130021)

海星学名海盘车, 属棘皮动物门(Echinodermata)海星纲(Asteroidea)。棘皮动物是海洋里常见的大型无脊椎动物, 是研究海洋药物的良好材料, 现已知 1 500 多种。我国沿海海域有 100 多种。药理研究表明, 很多海洋生物次生代谢产物对人类多种疾病具有很好的疗效, 主要生物活性表现在抗肿瘤、抗心脑血管病、抗菌、抗病毒、抗放射、抗衰老、止血、镇痛和

消炎等方面。海星中含有大量结构独特的具有生物活性的代谢产物, 李国强等<sup>[1]</sup>从海星中分离出 17 种化合物, 其中主要是甾体类成分。这些甾体类成分具有细胞毒、溶血、抗病毒、抑菌等药理活性。许东晖等<sup>[2]</sup>研究表明海星甾醇具有抑制血小板聚集作用。有关海星提取物中的油性成分尚未见报道, 本实验采用 GC-MS 法对其油性成分进行分析。

收稿日期: 2006-04-12

作者简介: 吴 鹏(1981-), 男, 宁夏平罗人, 吉林大学药学院硕士研究生, 研究方向为天然药物的化学成分及生物活性研究。

\* 通讯作者 李平亚 Tel: (0431)85619803 E-mail: lipy@jlu.edu.cn

1 实验部分

1.1 仪器和试剂:美国 Finnigan 公司 TRACE MS 气相色谱-质谱联用仪。柱色谱用硅胶(200~300 目)、硅胶 G,均为青岛海洋化工厂生产;石油醚、甲醇、丙酮、乙醇(95%)均为分析纯,北京化工厂生产;海星购自大连市医药药材公司,经吉林大学药学院中药化学研究室张晋敏副教授鉴定为多棘海星 *Asterias amurensis* Lutken。

1.2 样品处理:海星干燥后粉碎,称取 500 g,常温下分别加 5 倍量的甲醇依次搅拌提取 3、2、1 h,每隔 15 min 搅拌一次,滤过,合并滤液,减压浓缩,蒸干,得 51 g 提取物。经硅胶柱色谱,石油醚-丙酮(5:1~1:1)梯度洗脱,每份收集 250 mL,共收集 320 份(Fr. 1~320),将 Fr. 30~121 段浓缩得油状液体 1.6 mL 供 GC-MS 分析。

1.3 GC-MS 条件:色谱柱为 HP-5(30 m×0.25 mm,0.25 μm)石英毛细管色谱柱;进样口温度为 250 ℃;程序升温 80 ℃(1 min)到 280 ℃(维持 15 min),速率为 20 ℃/min;载气为高纯氮气,体积流量为 1 mL/min;分流比为 25:1;进样量为 0.2 μL;溶剂延迟 3 min;气化室温度为 280 ℃,EI 电离源 70 eV;离子源温度为 200 ℃;扫描质量范围为 33~640 amu,全扫描方式。

2 结果与结论

从气相色谱图中共检测出 47 个峰,相应质谱通过 Xcalibur 工作站 NIST 标准质谱图库进行检索,认定了其中的 35 个色谱峰,通过 Xcalibur 工作站数据处理系统,按峰面积归一化法计算各个化合物在挥发油中的质量分数,结果见表 1。

从海星油脂所鉴定出的 35 个成分中,有 31 个脂肪酸和 4 个非脂肪酸类成分。主要成分为丁二酸二(2-甲基丙基)酯(7.67%)、2-甲基丁二酸(1-甲基丙基)酯(17.7%)、己二酸二(2-甲基丙基)酯(11.16%)、十四酸(10.14%)、十六酸甲酯(2.21%)、硬脂酸(3.85%)、(Z)-11-十六烯酸(3.06%)、软脂酸(10.42%)、油酸(5.61%)、(E)-11-二十烯酸甲酯(2.88%)、(Z)-13-二十二烯酸(11.7%)等。

所鉴定的 35 个化合物的量占样品总量的 96.41%,其中脂肪酸的量占 96.15%。医学研究表明,不饱和脂肪酸具有明显降低血清胆固醇的作用,进而降低高血压、心脏病及中风等疾病的发病率<sup>[3,4]</sup>。张利等<sup>[5]</sup>研究表明软脂酸、硬脂酸能够诱导人肝癌 HepG2 细胞的凋亡,海星油脂中软脂酸、

表 1 海星中的脂肪酸及脂溶性成分

Table 1 Fatty acids and liposoluble components in *A. amurensis*

序号	化合物名称	质量分数/%
1	壬酸	0.05
2	丁二酸二(2-甲基丙基)酯	7.67
3	十二酸酐	0.10
4	2-甲基丁二酸二(1-甲基丙基)酯	17.70
5	2-十四酮	0.12
6	2-甲基丁二酸二丁酯	0.16
7	十三酸	0.09
8	(E)-2-十二烯醛	0.04
9	己二酸二(2-甲基丙基)酯	11.16
10	2-甲基十四烷	0.10
11	十四酸甲酯	1.39
12	十四酸	10.14
13	十五酸甲酯	0.70
14	十五酸	0.70
15	(Z)-9-十八烯酸甲酯	0.57
16	十六酸甲酯	2.21
17	(Z)-11-十六烯酸	3.06
18	软脂酸	10.42
19	14-甲基十六酸甲酯	0.06
20	十七酸甲酯	0.91
21	十七酸	0.95
22	(E)-9-十八烯酸甲酯	1.01
23	十八酸甲酯	1.36
24	油酸	5.61
25	硬脂酸	3.85
26	十九酸甲酯	0.12
27	(E)-5,8,11,14-二十烷四烯酸乙酯	0.13
28	(E)-8,11-二十烷二烯酸甲酯	0.87
29	(E)-11-二十烯酸甲酯	2.88
30	(Z)-13-二十二烯酸	11.7
31	己二酸二辛酯	0.04
32	花生四烯酸	0.08
33	(Z)-13-二十二烯酸甲酯	0.28
34	(E)-5,8,11-二十烷三烯酸甲酯	0.09
35	(E)-15-二十四烯酸甲酯	0.09

硬脂酸的量高达 14.27%。海星不饱和脂肪酸占总脂肪酸的 27.57%,主要为 (Z)-13-二十二烯酸(11.7%)、油酸(5.61%),具有一定的保健作用。油酸、花生四烯酸等是人体必需脂肪酸<sup>[6]</sup>,这些不饱和脂肪酸具有降血脂、降血压、抑制血小板凝聚、减少血栓形成等作用。试验结果表明,海星在医药、保健品等领域有广阔的开发前景。

References:

[1] Li G Q, Deng Z W, Li J. Chemical constituents from starfish *Asterias rollestoni* [J]. *J Chin Pharm Sci* (中国药学), 2004, 13(2): 81-86.  
 [2] Xu D H, Xu S B. The effects of starfish sterol on platelet aggregation [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 2000, 23(10): 627-629.  
 [3] Zheng J X. *Functionality Eatables* (功能食品) [M]. Beijing: China Light Industry Press, 1995.  
 [4] Zhao W B, Liu J R, Huang S G. Research on nutrition com-

ponents of oil and *Semen Armeniacae Amarum* of Xinjiang [J]. *China Oils Fats* (中国油脂), 2002, 27(2): 31-33.

[5] Zhang L, Ji J, Zhu X Y. Palmitic acid induces apoptosis in human hepatoma cell line, HepG2 cells [J]. *Acta Acad Med*

*Sin* (中国医学科学院学报), 2004, 26(6): 671-676.

[6] Yan W B. Advance in studies on clinical application anthropometric essential fatty acid englobement balanced [J]. *J Pract Med* (实用医学杂志), 2003, 19(11): 1277-1279.

## 大花翠雀中生物碱成分的研究

韩毅丽, 高黎明\*, 朱开礼, 魏太保

(西北师范大学化学系 甘肃省高分子重点实验室, 甘肃 兰州 730070)

大花翠雀 *Delphinium grandiflorum* L. 为毛茛科翠雀属 *Delphinium* L. 植物, 又名大花飞燕草, 生于山坡、草地、固定沙丘, 分布于云南北部、山西、河北、宁夏、内蒙古、东北等地; 蒙古、苏联西伯利亚地区也有分布。民间多用于治疗风热牙痛、疥癣、头虱等<sup>[1]</sup>。考虑到同一种植物生长的环境不同, 所含化学成分也不尽相同, 本实验在前人<sup>[2~4]</sup>研究的基础上选择宁夏固原市寨科乡的大花翠雀进行提取分离, 从大花翠雀中首次分得 4 个去甲二萜生物碱; 氢茴酰牛扁碱(I)、牛扁碱(II)、去氧牛扁碱(III)、草地乌头碱(IV)和 1 个生物碱: 氮-肉桂酰-2-苯基乙胺(V)。其中 I、III~V 均系首次自该植物中分离得到。

### 1 仪器与试剂

<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、DEDT、2D 在 Mercury plus 400 型核磁共振仪上测定, 以溶剂 CDCl<sub>3</sub>、TMS 为内标。色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品, 薄层色谱及柱色谱溶剂系统: 石油醚-丙酮。

### 2 提取及分离

将风干翠雀(全草及根)2.6 kg, 粉碎, 用 65% 乙醇浸泡, 每次浸泡 7 d, 共浸泡提取 3 次。蒸去溶剂, 得抽提物浸膏。浸膏用 1% 盐酸溶解, 调节 pH 1, 静置, 过夜, 滤去不溶物。然后用石油醚脱脂 3 次。再依次用浓氨水及 NaOH 调节 pH 11~12, 用三氯甲烷反复萃取 4 次, 合并三氯甲烷萃取液, 并将萃取液用无水硫酸钠进行干燥, 蒸干除去溶剂, 得粗碱约 4 g。用碘化铋钾试剂检测水溶液, 不含生物碱。将 4 g 粗碱用 200~300 目硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮梯度洗脱, 每份收集 100 mL, 蒸干溶剂, 再进行柱色谱和薄层色谱分离, 共得到 5 种生物碱, 其中 4 种为去甲

二萜生物碱。

### 3 生物碱的结构鉴定

化合物 I: 白色无定形粉末, 分子式 C<sub>32</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.06 (3H, t, J = 6.8 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.23, 3.33, 3.35, 3.42 (3H, s, 4 × OCH<sub>3</sub>), 3.61 (1H, t, J = 4.2 Hz, 14β-H), 5.74 (2H, br s, NH<sub>2</sub>), 6.65~7.82 (4H, m, H-Ar)。<sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 84.0 (d, C-1), 26.1 (t, C-2), 32.3 (t, C-3), 37.6 (s, C-4), 43.2 (d, C-5), 90.9 (d, C-6), 88.5 (s, C-7), 77.5 (s, C-8), 50.3 (d, C-9), 38.3 (d, C-10), 49.0 (s, C-11), 28.7 (t, C-12), 46.1 (d, C-13), 83.9 (d, C-14), 33.6 (t, C-15), 82.6 (d, C-16), 64.6 (d, C-17), 68.6 (t, C-18), 52.4 (t, C-19), 51.0 (t, C-21), 14.1 (q, C-22), 55.8 (q, OCH<sub>3</sub>-1), 58.0 (q, OCH<sub>3</sub>-6), 57.9 (q, OCH<sub>3</sub>-14), 56.3 (q, OCH<sub>3</sub>-16), 167.7 (s, OCO-Ar), 110.3 (s, C-1'), 150.7 (s, C-2'), 116.8 (d, C-3'), 134.3 (d, C-4'), 116.3 (d, C-5'), 130.7 (d, C-6')。氢谱、碳谱数据与文献值<sup>[5]</sup>基本一致, 故鉴定为氢茴酰牛扁碱 (anthranoyllycoctonine)。

化合物 II: 白色无定形粉末, 分子式 C<sub>25</sub>H<sub>41</sub>NO<sub>7</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.04 (3H, t, J = 7.2 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.24, 3.35, 3.42, 3.45 (各 3H, s, 4 × OCH<sub>3</sub>), 3.60 (1H, t, J = 4.8 Hz, 14β-H)。<sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 84.3 (d, C-1), 26.2 (t, C-2), 31.6 (t, C-3), 38.1 (s, C-4), 43.2 (d, C-5), 90.6 (d, C-6), 88.5 (s, C-7), 77.5 (s, C-8), 49.6 (d, C-9), 38.5 (d, C-10), 48.8 (s, C-11), 28.7 (t, C-12), 46.1 (d, C-13), 83.9 (d, C-14), 33.6 (t, C-15), 82.6 (d, C-16), 64.8 (d, C-17), 67.8 (t, C-18), 52.6 (t, C-

收稿日期: 2006-04-07

基金项目: 国家自然科学基金(20371040); 教育部科学技术研究重点项目(205161)

作者简介: 韩毅丽(1981-), 女, 山西省长治市人, 在读硕士研究生, 研究方向为有机分析、天然有机化学。

\* 通讯作者 高黎明 Tel: (0931)7971396 E-mail: gaolm@nwnu.edu.cn