

酯提取,回收溶媒得浸膏 37g。药粉挥尽乙酸乙酯后,以 95%乙醇提取,浓缩,放置,析出粗晶,经纯化得晶 I。石油醚提取部分,上硅胶柱,以石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱得晶 I, II~V。乙酸乙酯提取部分,上硅胶柱,以石油醚-乙酸乙酯及氯仿-甲醇系统梯度洗脱得晶 V~VII。

2 鉴定

I: 无色针状结晶, mp124°C, IR ν_{max} cm⁻¹: 3400 (OH), 2920 (CH), 1638 (C=C), 1460, 1370, 1050 (C-O)。EI-MS m/z: 412 (M⁺), 314, 296, 281, 229, 145, 55。¹HNMR (CDCl₃) δ : 0.69, 1.01 (各 3H, s, C_{18,19}-CH₃), 0.98, 0.99 (9H, d, J=8.08Hz, 3 \times CH₃), 1.57 (3H, d, J=6.51Hz, C₂₁-CH₃), 3.52 (1H, m, C₃-H), 5.18 (1H, q, J=6.77Hz, C₂₈-H), 5.35 (1H, d, J=5.22Hz, C₆-H)。经与文献 [Kobayashi M, et al. Chem

Pharm Bull, 1985, 33(9): 4012] 波谱数据对照, 鉴定其为岩藻甾醇。

II: 无色针晶, mp166°C, IR ν_{max} cm⁻¹: 3300 (OH), 2960 (CH), 1020, 1080 (C-O), ¹³CNMR (CD₃OD) δ : 65.48 (C₁, C₅), 71.95 (C₂, C₅), 73.23 (C₃, C₄)。¹HNMR (CD₃OD) δ : 4.35 (2H, s, C_{1,6}-H), 4.53 (2H, d, J=6.84Hz, C_{3,4}-H), 鉴定为 D-甘露醇。

III: 白色结晶, mp60°C (石油醚-乙酸乙酯), IR ν_{max} cm⁻¹: 3300 (OH), 2890 (CH), 1690 (C=O)。EIMS m/z: 256 (M⁺), 213, 185, 171, 157, 129, 73, 60, 43, 符合饱和脂肪烷酸的裂解规律, 鉴定为正十六烷酸。

IV~VII: 由 IR 谱图可知均为长链脂肪酸及其酯, 具体结构有待进一步鉴定。

(1995-01-18 收稿)

冀地鳖无机元素和氨基酸的分析

长春中医学院中药系(130021)
吉林省医药经销公司

王淑敏 邓明鲁 常兆生
白玉昆

中药土鳖虫为活血散瘀、通经止痛药。中国药典记载土鳖虫正品药材为鳖蠊科昆虫地鳖 *Eupolyphaga sinensis* Walker 和冀地鳖 *Steleophaga plancyi* (Boleny) 的雌虫干燥体^[1]。关于土鳖虫的化学成分, 报道较多的是地鳖, 而冀地鳖除挥发油的成分报道外^[2], 未见其它报道。因此本文对冀地鳖的无机元素和氨基酸进行了分析测定。

1 材料与仪器

1.1 材料: 冀地鳖购于河北安国药材市场, 经烘干粉碎后使用。

1.2 仪器: 日立 Z-8000 型偏振塞曼原子吸收分光光度计, 配套石墨炉; 自动进样装置和微机处理机; XDY- I 型原子荧光光谱仪 (测汞) (北京地质仪器厂); 灯电流 7.5mA; 测量方式: 塞曼扣背景记录峰高; 进样体积 20 μ l; 分析线波长, 根据不同元素选择不同波长; 石墨炉加热程序: 根据不同元素选择不同的干燥、灰化、原子化、净化条件; 保护气: 氩气; 流速: 200ml/min。

日立 835-50 型氨基酸自动分析仪; 层析柱内径 2.6mm, 柱高 150mm, 离子交换树脂 2619 型 (日本

日立株式会社产); 分析时间 50min; 缓冲液流速 0.225ml/min; 茚三酮显色液流速 0.3ml/min; 柱压 7848.32~12748.65kPa, 茚三酮泵压 1471.0~3453.3kPa, 柱温 53°C, 进样量 50 μ l; 标准品 3nmol/50 μ l, 氮气压力 27.46kPa。

2 方法与结果

2.1 冀地鳖无机元素的含量测定: 精密称取 0.5g 样品, 用适量硝酸浸泡 24h, 加 1~2 滴高氯酸 (测锗时不加), 使溶液透明, 放入电热板小火加热至完全透明, 取下, 倒入 10ml 比色管, 用去离子水稀释后测定。实验结果如下 (μ g/g): 必须宏量元素: K4780, Ca2370, Na10400, Mg981, P3790; 必须微量元素: Ba0.15, Zn148, Fe749, Co0.70, Cu32.3, Cr19.9, Mn31.8, Ni5.46, Sr7.96, Se370, Ge2.49; 非必须微量元素: Al961, B7.46, Li0.10, Ti21.9; 有毒微量元素: Pb0.03, Hg0.16, As 无, Cd 无。

2.2 冀地鳖氨基酸的含量测定

2.2.1 蛋白质氨基酸样品的制备与测定: 精密称取样品 25.3mg, 置安瓿内, 加入 6mol/L 盐酸 20ml, 抽真空密封, 恒温 110°C 水解 20~24h, 过滤水浴蒸干,

准确稀释后进行检测。本实验稀释 50 倍。结果见表。

表 冀地鳖氨基酸含量

氨基酸	蛋白质氨基酸 (g/100g)	游离氨基酸 (mg/100g)
天冬氨酸	2.165	13.75
苏氨酸*	1.076	14.43
丝氨酸	1.213	22.71
谷氨酸	3.398	76.02
甘氨酸	1.946	70.84
丙氨酸	2.497	132.52
半胱氨酸	—	17.73
缬氨酸*	2.060	39.81
蛋氨酸*	1.576	6.39
异亮氨酸*	1.013	20.15
亮氨酸*	2.003	20.46
酪氨酸*	2.176	36.77
苯丙氨酸*	1.139	34.82
赖氨酸*	1.501	31.44
组氨酸	0.702	17.61
色氨酸*	—	—
精氨酸	1.587	195.28
脯氨酸	5.097	235.91
氨基酸总含量	31.149	966.64
必须氨基酸总含量	10.368	177.5

*为人体必须氨基酸

2.2.2 游离氨基酸样品的制备与测定:精密称取样品 116.5mg,置离心管中,加入 18ml 0.2mol/L 盐酸溶液,再加入 4% 碘基水杨酸 2ml,充分搅拌使其溶解,10000r/min 高速离心 20min,取上清液 1ml,用蒸馏水定容至刻度,准确稀释后进行检测。本实验稀

释 10 倍。结果见表。

3 小结

3.1 24 种无机元素含量测定表明,冀地鳖含有 22 种无机元素。其中有 11 种是人体必须微量元素,总含量为 $23688.11 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$ 。含量较高的主要是铁、硒、锌、锰、铜等。含有 2 种有毒元素,汞和铅,但含量极微,不含有毒元素砷和镉,因此用药安全。

3.2 现代医学研究证明,微量元素参与人体各种生理生化过程,起到防病治病作用^[3-5]。冀地鳖所含的人体必须微量元素与其治疗功效密切相关,很可能是其治疗作用的活性物质之一。

3.3 由表可见,冀地鳖含有 16 种蛋白质氨基酸和 17 种游离氨基酸,其中有 7 种是人体必须氨基酸。氨基酸除了营养作用外,有的还具有神经递质作用,在调节神经-内分泌-免疫和酶等方面发挥作用^[6]。总之,这些氨基酸的特定组合在体内发挥特殊的生理功能,对活血化瘀起着一定的作用。

参考文献

- 1 中华人民共和国药典.一部.北京:人民卫生出版社,1990.13
- 2 刘建国,等.西北药学杂志,1990,5(2):15
- 3 施罗德 HA 著.痕量元素与人.北京:科学出版社,1979.33
- 4 夏献民,等.中华肿瘤杂志,1987,9(4):25
- 5 竺际舜.元素硒与人体健康百科知识,1985,(5):78
- 6 山县登,等.微量元素.北京:人民卫生出版社,1983.312

(1995-03-01 收稿)

欢迎订阅《分析化学文摘》

《分析化学文摘》创刊于 1960 年 4 月 15 日,是我国唯一全面报道分析化学各分支的国内外文献的检索刊物,每次全国科技检索刊物评比均获奖,在国内深受用户的欢迎。《文摘》的栏目有:一般问题、无机化学、有机化学、临床和生物化学、药物化学、食品、农业、环境化学及仪器和技术。收集文献范围包括国内外期刊(含国外 1600 余种和国内公开发行的 1000 余种(其中包括高等院校学报 510 余种)、专利、会议文集、论文汇编、科技报告、书籍和标准。每年收集文摘 15000 余条(含中文 3000 余条)。故有“订一得千获万”之称。《文摘》以 1985 年收录中文文献起为第 1 卷,月刊,每期 20 万字,每年第 12 期为年度主题索引。《文摘》是各行各业具有分析化学、理化检验、临床化验工作的研究单位、大专院校、企业厂家、医院、防疫站、环保站所、图书馆、情报所等资料部门的必备信息资料检索工具,而且是从事分析化学的工程师、化验师、科研及教学人员和学生的必用检索工具。

定价:1997 年月定价 16.80 元,年定价 201.60 元;邮局代号:78-52;国内统一书号:CN51-1220/O6
通讯处:重庆市 2104 信箱(邮编:630013);电话:(0811)3850828 订购处:全国各地邮政局;本社发行处(可以九折优惠)。