

## 1 药材、仪器及试剂

狭苞橐吾 *Ligularia intermedia* Makai 采自四川省南川县金佛山,经鉴定无误,凭证标本存放于中国药科大学标本馆。熔点用 X<sub>1</sub> 型显微熔点测定仪(温度未校正),红外光谱用日立 260-10 型红外光谱仪,核磁共振用 JEOL LA-400 BW 型核磁共振仪,TMS 为内标。薄层层析和柱层析用硅胶均为青岛海洋化工厂出品,所用试剂均为分析纯。

## 2 提取分离

狭苞橐吾根及根茎粗粉 5 kg,95%乙醇回流提取 3 次,每次 4 h,合并提取液并回收乙醇得浸膏 580 g,加水使成混悬液,依次用石油醚、氯仿和甲醇萃取,回收溶剂分别得石油醚部分、氯仿部分和甲醇部分。石油醚部分 55 g 进行硅胶柱层析,石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱,98:2 得到化合物 I (3.0 mg)及化合物 II (56 mg),96:4 得到化合物 III (186 mg),9:1 得到化合物 IV (35 mg)。氯仿部分 60 g 进行硅胶柱层析,石油醚-乙酸乙酯、氯仿-甲醇梯度洗脱,氯仿-甲醇 8:2 得到化合物 V (35 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 I:无色针晶(CHCl<sub>3</sub>),mp 258℃~259℃。IR,<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C NMR 数据与文献<sup>[2,3]</sup>的

无羁萜数据基本一致,故鉴定 I 为无羁萜。该化合物是目前已知的唯一与正品紫菀 *Aster tataricus* L. f. 共有的成分。

化合物 II:黄色针晶(CHCl<sub>3</sub>),mp 111℃~114℃。IR,<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C NMR 数据经与文献<sup>[4]</sup>对照,基本一致,故鉴定为泽兰素。

化合物 III:白色针晶(EtOAc),mp 215℃~216℃。IR,<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C NMR 数据与文献<sup>[2]</sup>对照,基本一致,故鉴定为羽扇醇。

化合物 IV:白色针晶(CHCl<sub>3</sub>),mp 137℃~138℃,Lieberman-Burchard 反应阳性。TLC 的 R<sub>f</sub> 值与 β-谷甾醇一致,与 β-谷甾醇标准品混合熔点不下降,故鉴定 IV 为 β-谷甾醇。

化合物 V:白色粉末(CHCl<sub>3</sub>-MeOH),mp 137℃~138℃,Lieberman-Burchard 反应阳性。TLC 的 R<sub>f</sub> 值与胡萝卜苷一致,与胡萝卜苷标准品混合熔点不下降,故鉴定 V 为胡萝卜苷。

## 参考文献

- 1 Bohlmann F, et al. *Phytochemistry*, 1979, 18:877
- 2 于德泉,等. 分析化学手册(第五分册). 北京:化学工业出版社,1989:375,720
- 3 Hirouki Ageta, et al. *Chem Pharm Bull*, 1995, 43(2): 198
- 4 Zhao Yu, et al. *Planta Med*, 1994, 6:91

(1998-01-28 收稿)

# 榆荚仁化学成分的研究(I)

白求恩医科大学(长春 130021) 李 静\* 唐纪琳 董义华 尹建元 卫永第

榆荚仁为榆科植物榆树 *Ulmus pumila* L. 的果实或种子,异名为榆实、榆籽、榆仁。具有清温热、杀虫之功,治妇女带下,小儿疳热羸瘦。《医林纂要》载:“补肺、止渴、敛心神、杀虫蠹。”<sup>[1]</sup>。王广见等报道,榆荚仁酒精浸泡液治疗癣疮总有效率为 100%<sup>[2]</sup>。

笔者采用气相色谱-质谱联用技术分析鲜榆荚仁中脂肪酸种类,并确定了其相对百分含量。同时还应用石墨炉原子吸收及火焰原子吸收法测定了榆

荚仁中的微量元素。

## 1 脂肪酸成分分析

1.1 样品和试剂:鲜榆荚仁(采自长春地区);甲醇、正庚烷、乙酸、氢氧化钠均为 AR 级。

### 1.2 仪器和条件

1.2.1 仪器:HP5890 II 气相色谱仪,HP5971 质谱仪;HP-5 石英毛细管柱(25 m×0.2 mm×0.5 μm)。

1.2.2 气相色谱条件:载气为氦气,流量 0.25 mL/

\* 李 静 女,副教授,医学硕士、硕士生导师。专业方向为天然药物化学成分研究,主要研究课题有:野山参化学成分的提取分离鉴定;中药烟草解毒剂的研究;大豆粕有效成分提取及应用等。在国内专业刊物发表论文近 20 篇。

min,分流化 40:1 进样口温度为 200℃,接口温度为 280℃。升温程序:初始温度 120℃,以 2℃/min 升至 180℃,再以 5℃/min 升至 250℃,并保持 20 min。

1.2.3 质谱条件:电离方式为 EI,电离电压为 70 eV,离子源温度为 180℃,扫描范围 50~500 amu。

1.3 样品的前处理:称取鲜榆荚仁 2 g,置于具塞试管中,加入 10 mL 1%的氢氧化钠-甲醇溶液,稍加振荡至样品全部浸透,静止 1 h,加入 3~5 滴 10%乙酸溶液,再加入 2 mL 正庚烷,轻轻振荡,静止。待溶液分层后,小心吸取上层溶液作待测液,进样量 1 μL。

## 2 微量元素的测定

2.1 仪器与试剂:PE-2380 型和 SP-1900 型原子吸收分光光度计;HGA-400 型石墨炉,AS-40 型自动进样品。

PE 铬、钨空心阴极灯,其余元素空心灯均为滨松和上海光电器件厂产品;PE 普通石墨管和地矿部岩矿测试所热解涂层石墨管。

各种金属离子标准溶液按常规方法配制,贮备液浓度 1 mg/mL,工作液浓度 1 μg/mL;钡和镉盐溶液用三氯化钡和三氯化二镉经硝酸加热溶解配制而成,浓度分别为 5 mg/mL 和 1 mg/mL。

2.2 试样处理:样品烘干后在玛瑙乳钵中研磨捣碎。准确称取 0.5000 g 置于聚四氟乙烯皿中,加 5 mL 硝酸和 0.5 mL 高氯酸放置 24 h,然后煮沸溶解直至溶液透明,冷却后再加 1 mL 硝酸溶解残渣,最后用水定容至 10 mL。用以分析除钾以外的所有待测元素。

另称取 0.1000 g 样品,同法处理后,用以分析包括钾在内的所有待测元素。

表 2 榆荚仁中微量元素及含量(μg/g)

元素	K	Na	Ca	Mg	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Mn	Sr	Pb
含量	13351.2	95.7	4636	63.5	401	4.88	7.00	14.9	47.0	0.50	23.7	5.05	0.65

现代医学研究表明,微量金属元素参与了人体 50%~70%酶组分,参与了人体各种生理生化过程。榆荚仁中锌元素与铜元素的比值为 3.15,这个比例对人体是有利的,因为人体研究表明,当锌铜比大于 10 时会引起贫血,也会抑制细胞色素氧化酶的活性<sup>[4]</sup>。本实验研究结果表明榆荚仁含有较丰富的不饱和脂肪酸和多种微量元素,为其新的药用价值的开发利用提供了一定的依据。

测定过程中,铅和镉需分别加入 1 mL 镉盐和钡盐作为基体改进剂。测定钙时需引入 0.1% La 以消除基体元素的干扰。

## 2.3 测定条件

2.3.1 石墨炉原子吸收测定条件:用 PE-2380 型仪器测定元素 Pb、Cd、Co 和 Ni;波长分别为 283.2、228.8、240.7 和 232.0 nm。

2.3.2 火焰原子吸收测定条件:用 SP-1900 型仪器测定 K、Na、Ca、Mg、Fe、Cu、Zn、Mn 和 Sr;波长分别为 766.5、589.0、422.6、285.2、248.3、324.7、213.9、279.5 和 406.7 nm。

## 3 结果与讨论

3.1 按上述 GC-MS 条件测得鲜榆荚仁中含有 6 种脂肪酸,其含量见表 1。

表 1 榆荚仁中脂肪酸的含量(%)

脂肪酸名称	含量
癸酸(decanoic acid)	3.76
豆蔻酸(myristic acid)	2.05
棕榈酸(palmitic acid)	32.14
亚油酸(linolenic acid)	24.94
亚麻酸(linoleic acid)	32.70
硬脂酸(stearic acid)	3.39

由表 1 数据可知,不饱和脂肪酸的含量占总量的 58.23%。其中含量最高的是亚麻酸,占总量的 32.70%。亚麻酸和亚油酸是人体自身不能合成的,也是人体生长和健康必不可少的,因此被称为“必需脂肪酸”。据报道,当必需脂肪酸供应不足或过多地被氧化时,将导致细胞膜和线粒体结构的异常改变,甚至引起癌变<sup>[5]</sup>。

3.2 原子吸收法测定榆荚仁中含有 13 种微量元素,见表 2。

## 参考文献

- 1 江苏新医学院编. 中药大辞典(下册). 上海:上海科学技术出版社,1994:2439
- 2 王广见,等. 中国中药杂志,1990,15(9):58
- 3 徐景达主编. 有机化学. 北京:人民卫生出版社,1995:245
- 4 王夔. 生命科学中的微量元素. 下卷. 北京:中国计量出版社,1991:134

(1998-07-20 收稿)

欢 迎 投 稿                      欢 迎 订 阅