检出 $D\text{-glc}$ 以上说明该化合物为酚苷类化合物, 具有内酯环, 证明其为香豆素类化合物。化合物V与秦皮苷薄层对照和聚酰胺薄膜对照, 斑点的 R_f 值和颜色均一致。 $^{13}\text{CNMR}$ 谱数据与秦皮苷的 $^{13}\text{CNMR}$ 谱数据对照基本一致^[4]。确定该化合物为秦皮苷。

化合物VI: 无色针状结晶(甲醇), mp 198℃~200℃, Molish反应阳性, FeCl_3 反应呈淡绿色, 与重氯化试剂作用显紫红色, 溶于无水乙醇, 加醇性KOH出现白色沉淀, 酸水解证明含有 $D\text{-glc}$ 。据反应结果推测为含有酚羟基的葡萄糖苷类化合物。与熊果苷硅胶薄层对照, 斑点的 R_f 值和荧光颜色一致, 混合熔点不下降。其 $^{13}\text{CNMR}$ 谱数据与熊果苷的 $^{13}\text{CNMR}$ 谱数据一致^[5]。因此确定该化合物为熊果苷。

3 讨论

3.1 本研究对越桔化学成分进行提取、分离, 从中得到6个单体化合物, 通过化学反应及测试他们的各种光谱确定其分别为二十二烷烃、槲皮素、胡萝卜苷、金丝桃苷、秦皮苷和熊果苷, 收率分别为0.0026%, 0.0941%, 0.0014%, 0.1056%, 0.0981%, 0.5324%。其中二十二烷烃、胡萝卜苷和秦皮苷为首次从越桔中得到。

3.2 在分离过程中发现, 越桔含有黄酮类化合物较多, 应该对未分离的部分进行聚酰胺柱层析, 有利于分离黄酮类化合物。另外, 水溶性部分含有鞣质较

多, 鞣质很可能是植物药的有效成分, 所以除了对有机溶剂提取部分进行分离外, 还应在水提取部分进行分离。

3.3 本研究分离得到的6种单体化合物, 哪一个或哪些是越桔在临床上治疗急、慢性呼吸道感染性疾病的有效成分, 还有待于进一步研究。

参考文献:

- [1] Ewa W, Akad M, Warsaw. Pyrosidic content in domestic raw materials of arbutin [J]. *Diss Pharm Pharmacol*, 1996, 18(1): 75-79.
- [2] Thieme H, Winkler J J. Presence of salidroside in *Vaccinium vitis-idaea* [J]. *Pharmazie*, 1965, 21(3): 182.
- [3] Beatrix H, Victor W, Rudolf G, et al. Benzoylglucosides from *Vaccinium* Species [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(8): 2726-2727.
- [4] Elzbieta D, Zadernowski R, Swiatek L. Phenolic acids in leaves of *Arctostaphylos uva ursi* L., *Vaccinium vitis-idaea* L. and *Vaccinium myrtillus* L. [J]. *Pharmazie*, 1991, 46(9): 680-681.
- [5] Chr A. Über das vorkommen von arbutin und gerbstoffen in einheimischen vertretern der familie der ericaceen [J]. *Pharmazie*, 1966, 21(1): 59-60.
- [6] 国家医药管理局中草药情报站. 植物药有效成分手册 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1986.
- [7] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1980.
- [8] 杨大坚, 刘红亚, 李新中, 等. 破石珠化学成分研究 [J]. *中国中药杂志*, 1998, 23(7): 419-420.
- [9] 姚新生. 有机化合物波谱解析 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1996.

中药复方中后下组份化学成分研究(II)

肉豆蔻挥发油

赖闻玲^{1,2}, 曾志^{2*}, 陈亿新³, 曾和平^{2*}

(1. 赣南师范学院 化学系, 江西 赣州 341000; 2. 华南师范大学 化学系, 广东 广州 510631; 3. 广州大学 化学系, 广东 广州 510405)

肉豆蔻 *Myristica fragrans* Houtt. 为肉豆蔻科植物, 高大常绿乔木, 其果实(包括假种皮和种仁)用作药材。我国云南、台湾也有引种, 但药材多以进口为主。肉豆蔻的果实除用作药品外, 还可用作香料、化妆品, 后传入欧洲, 成为著名的香料和调味品。国

外多用其假种皮, 即肉豆蔻衣(mace), 俗称玉果花。药材肉豆蔻在应用时又有生药和炮制品之分。成熟种仁直接烘干(或在石灰乳中浸入1d后低温烘干)得肉豆蔻生药, 是一味非常用中药。其气芳香而强烈, 味辛而微苦, 具温中行气、涩肠止泻之功。从

* 收稿日期: 2001-03-27

基金项目: 广东省科技计划重大专项及重点项目(C11703); 广东省自然科学基金项目(011442)资助

作者简介: 赖闻玲(1973-), 女, 江西赣州人。赣南师范学院化学系讲师, 华南师范大学化学系在职研究生。部分内容在中国有机质谱学第八届学术大会(2001年8月新疆乌鲁木齐市)作大会交流。

* 通讯作者

60年代起国内开始研究肉豆蔻炮制品,炮制有几种方法:如煨肉豆蔻、滑石粉烫和麦麸炒等。肉豆蔻生药的主要有效成分之一为其挥发性物质。作为中药复方中后下组份化学成分研究的一部分^[1],我们对肉豆蔻生药的挥发油进行了研究。应用水蒸气蒸馏法提取肉豆蔻生药挥发油,用 GC-MS方法对挥发油的化学成分进行了鉴定。

1 实验部分

1.1 材料与仪器:肉豆蔻生药于 2000年 11月购于赣州市中药调配中心,经鉴定为肉豆蔻生药 *Myristica fragrans* Houutt。乙醚和二氯甲烷为分析纯试剂。HP6890型气相色谱仪,英国 Micromass 公司 Platform II GC-MS 联用仪。

1.2 挥发油的提取:将药材样品粉碎,精确称取 0.5 kg,以磨口挥发油提取装置,用水蒸气蒸馏法提取挥发油,蒸馏 6 h。将馏出液用乙醚萃取,无水硫酸钠干燥,过滤。滤液温热蒸去乙醚,得无色油状物,重 12.48 g,质量体积比 0.8719。

1.3 GC-MS分析:以 GC-MS-DS 联用技术对肉豆蔻生药挥发油成分进行鉴定。毛细管色谱用 HP6890型色谱仪和 DB1柱(30 m× 0.25 mm, 0.25 μm) 程序升温:60℃保持 5 min,60℃~ 240℃,2℃/min,240℃~ 290℃,23℃/min,290℃保持 5 min。进样温度 280℃,分流比 20:1,载气:He, 1 mL/min。

GC-MS系统:英国 Micromass 公司 Platform II GC-MS,电离方式:EI,电离能:70 eV,离子源温度:180℃,离子流:200 μA。质谱数据库:NIST MASS DATE BASE(1994)。样品处理:取 10 mg 挥发油样品溶于 10 mL 二氯甲烷中,取 1 μL 进样。

2 结果与讨论

2.1 挥发油含量及成分:以磨口挥发油提取装置,用水蒸气蒸馏法提取了挥发油。据报道^[2]肉豆蔻挥发油含量为 1%~ 9%。我们提取的肉豆蔻生药挥发油含量为 2.50%。挥发油主要成分为单萜烯类,倍半萜烯类,芳香醚类,单萜醇类,酯类等。应用 GC-MS 技术对肉豆蔻生药挥发油化学成分进行了研究,从中鉴定出了 29 个化合物,应用峰面积归一化法确定了他们的相对含量,其结果见表 1。可以看出:肉豆蔻生药挥发油的主要成分为 β-蒎烯(25.31%),4-萜品醇(12.87%),α-蒎烯(9.76%),2-龙脑烯(2-冰片烯)(9.09%),γ-萜品烯(γ-松油烯)(7.06%),对伞花烃(4.92%);还鉴定出 3 个醚类化合物:肉豆蔻醚(0.83%),榄香素(0.74%)和黄樟醚(0.28%)。除上述组分外,还首次鉴定出咕吧烯(1.47%),β-葑烯(0.67)和羟基侧柏醇(0.31%)。

表 1 肉豆蔻生药挥发油的化学成分和相对含量

编号	化学成分	相对含量 (%)
1	(E,E)-3,5-壬二烯-7-炔-2-醇	2.47
2	α-蒎烯	9.76
3	蒎烯	0.25
4	β-蒎烯	25.31
5	香荃烯	9.20
6	3-亚甲基-7,11-三甲基-十二烷-1,6,10-三烯	2.78
7	α-水芹烯	1.21
8	龙脑烯	0.91
9	对伞花烃	4.92
10	邻伞花烃	2.45
11	2-龙脑烯	9.09
12	γ-萜品烯	7.06
13	4-羟基侧柏醇	0.32
14	1-甲基-3-(1-亚甲基)乙基-环己烯	2.77
15	3,4-二甲基-2,4,6-辛三烯	0.27
16	芳樟醇	0.72
17	β-葑烯	0.67
18	3,3,6-三甲基-6-乙基-环己烯	0.41
19	4-萜品醇	12.87
20	4-乙基-1,4-二甲基-2-环己烯-1-醇	0.91
21	黄樟醚	0.25
22	1,2,3,4,4A,7-六氢-1,6-二甲基-4-异丙基-萘	0.49
23	邻-孟-8-烯	0.24
24	咕吧烯	1.47
25	丙酸芳樟醇酯	0.27
26	香叶烯 D	0.90
27	肉豆蔻醚	0.83
28	1,2,2A,5,8,8A-六氢-1,6-二甲基-4-异丙基-萘	0.23
29	榄香素	0.74

2.2 药理作用:据报道^[3]肉豆蔻有一种前列腺素(PG)样综合抑制作用,可以抗腹泻、抗炎。肉豆蔻还能对心脏进行急慢性治疗,急性治疗时能兴奋心脏,慢性治疗时导致进行性机能降低,研究者认为作用物为肉豆蔻醚和榄香素;我国藏、蒙族用肉豆蔻治疗心脏病^[2,3]。近年来研究表现,肉豆蔻能增强肝脏的解毒作用,是潜在的癌症化学预防剂;肉豆蔻水提物能增强谷胱甘肽转移酶和谷胱甘肽还原酶的活性^[4];肉豆蔻醚能明显提高肝和其他靶组织中的 GST 活性,能使活体产生肝 DNA 附加体,表明有癌症预防作用^[5]。肉豆蔻挥发油有明显的抗血小板聚集作用^[6]。肉豆蔻也有毒性:肉豆蔻有麻醉性能,药理实验证明,肉豆蔻醚和黄樟醚是其毒性成分,当达一定用量时,可引起肝脏脂肪变性而致死^[2];肉豆蔻醚和榄香素对正常人有致幻作用;肉豆蔻还对大脑有中度兴奋作用,可引起血管状态不稳定、情绪易冲动,不能进行智力活动等^[2]。

2.3 肉豆蔻挥发油的药用价值:从上述挥发油成分和药理作用研究来看,肉豆蔻挥发油具有广阔的药用前景。据其温中下气,理脾开胃之功效看,可用肉豆蔻油治疗心胀痛、虚泻冷痢、呕吐、宿食不消等症,还可用于消炎、止痛、防癌等。由于肉豆蔻挥发油可

直接制成口服液和针剂,大大方便用药,避免加工、储存等环节中挥发油的损失。另外,肉豆蔻醚和黄樟醚既是药效成分,又是毒性成分。以挥发油用药,可运用先进检测手段直接控制毒性成分的含量,从而确保药品质量,这将极大促进中草药现代化。

参考文献:

- [1] 曾志,曾和平,杨定乔,等. 中药复方中后下组份化学成分的研究(I): 木香挥发油[J]. 中草药, 2001, 32(8): 683-685.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典(上册)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1977.
- [3] Ozaki Y, Kilaura Y, Yashikawa C. A method for the determi-

nation of serum guanase using guanine as the substrate [J]. Japan J Pharm, 1984, 49: 155-158.

- [4] Chhabra S K, Rao A R. Transmammary modulation of xenobiotic metabolizing enzymes in liver of mouse pups by mace (*Myristica fragrans* Houtt.) [J]. J Ethnopharmacol, 1994, 42 (3): 169-173.
- [5] Zheng G, Zhang D. Involvement of bioantioxidants in thrombosis in mice [J]. Carcinogenesis, 1992, 13(10): 1921-1925.
- [6] Rasheed A, Laekeman G M, Vlietinck A J. Pharmacological influence of nutmeg and nutmeg constituents on rabbit platelet function [J]. Planta Med, 1984, 50(3): 222-227.

蒸茧液的化学成分研究

沈云修,孙祥洪,马丽英,赵永德,赵铭山

(滨州医学院,山东 滨州 256603)

蒸茧液是缫丝过程中排出的废液,民间常饮用蒸茧液来治疗多种慢性病,如冠心病、糖尿病、腰腿痛、骨质增生等,从而引起了我们的极大兴趣。本文用柱色谱法从蒸茧液的乙酸乙酯萃取物中分得了 β -蜕皮激素;同时,用氨基酸分析仪和原子吸收法测定了蒸茧液中的氨基酸和常微量元素,为开发利用蒸茧液奠定了基础。

1 仪器与材料

DRX-1型显微熔点测定仪,温度计未校正; Perkin-Elmer 577型红外光谱仪, KBr压片;日本岛津 UV-2100型紫外光谱仪; Bruker DRX-500型核磁共振仪, TMS作内标; VG Autospec-300型质谱仪;日立 835-50型氨基酸分析仪; E-8000偏振塞曼原子吸收光谱仪;柱层析用硅胶(200~300目)和 GF₂₅硅胶板系青岛海洋化工厂产品;蒸茧液取自淄博制丝厂。

2 实验与方法

2.1 提取与分离: 取 50 L蒸茧液,用乙酸乙酯萃取两次,浓缩后得 8 g 萃取物。以氯仿和甲醇为洗脱剂,用硅胶柱多次层析,纯化后得化合物 I (12 mg)。

2.2 常微量元素分析: 将 200 mL蒸茧液浓缩至近干,加入 100 mL混酸(HNO₃-HClO₄=6:1),于电炉上加热消化,当烧杯中剩下少许液体时加入 100

mL H₂O,加热至近干,冷却后定容于 50 mL容量瓶中。以氩气为载气(0.9 L/min),等离子气(0.9 L/min)和冷却气(12.5 L/min),温度(2±2)℃。

2.3 氨基酸分析: 将装有 5 mL蒸茧液的试管在水浴上蒸干后,加入 6 mol/L HCl 10 mL,将试管放在样品水解瓶中,加热至 105℃保温水解 24 h后充氮保存。用日立 835-50型氨基酸分析仪测定,柱温 38℃,检测波长为 254 nm。

3 结果与讨论

3.1 结构鉴定: 化合物 I: C₂₇H₄₄O₇,无色针状晶体, mp 240℃~241℃, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (lg ϵ): 242(4.04); IR $_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3412, 1653 EI-MS m/z 444 [M-2H₂O]⁺ (1), 426 [M-3H₂O]⁺ (4), 363(27), 345(70), 327(26), 301(13), 269(17), 250(11), 173(16), 143(70), 125(16), 99(32), 81(32), 43(100); ¹H NMR (C₆D₆N) δ 1.08(s, 3H, 19-CH₃), 1.22(s, 3H, 18-CH₃), 1.38(s, 6H, 26和 27-CH₃), 1.57(s, 3H, 21-CH₃), 6.25(d, J=1.2 Hz, H-7); ¹³C NMR δ 203.5(s, C-6), 166.1(s, C-8), 121.6(d, C-7), 84.2(s, C-14), 77.5(d, C-22), 76.7(s, C-20), 69.6(s, C-25), 67.8(d, C-2和 3), 51.2(d, C-5), 50.1(d, C-17), 48.1(d, C-13), 42.6(t, C-24), 38.5(s, C-10), 37.9(t, C-1), 34.5(d, C-9), 32.4(t, C-4), 32.0(t, C-12), 31.9(t, C-15), 29.3(q, C-26和 27), 27.2(t,

* 收稿日期: 2001-12-19

作者简介: 沈云修(1952-),男,山东省淄博市人。1977年毕业于山东师范大学化学系,现为滨州医学院副教授,近年来主要从事中草药化学成分研究。Tel (0543) 3256043