

地 化学成分的研究(I)

张 超¹, 方岩雄^{2*}

(1. 广州医学院 化学教研室, 广东 广州 510182 2 广东工业大学轻化学院, 广东 广州 510090)

地 *Melastoma dodecandrum* Lour. 为野牡丹科植物地 的全草, 分布于长江以南的江西、福建、广西、广东等省区; 越南也有。味甘微涩, 性稍凉。地 具有活血止血、清热解毒之功效。民间常用于治痛经、产后腹痛、血崩、带下、便血、痢疾、痈肿、疔疮^[1]。报道用于治疗胃、十二指肠溃疡合并上消化道出血^[2]。根显酚类、氨基酸、鞣质及糖类反应。地 的植物资源丰富, 但是关于地 化学成分的研究, 尚未见报道。前文已报道了地 水溶性多糖的研究^[3], 本文继续报道地 的乙醇提取物中的化学成分。共分离了 16 种化合物, 用化学和波谱分析鉴定了 6 种化学物质的结构, 分别是 β -谷甾醇(I)、胡萝卜苷(II)、阿魏酸(III)、豆甾醇(IV)、豆甾醇-3-O β -D-吡喃葡萄糖苷(V)、齐墩果酸(VI)。这些化合物都是首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

XRC-1 显微熔点测定仪 (未校正), Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR System, LBC-1 型离心薄层色谱仪, UV-240 紫外分光光度计, WZZ-2 自动旋光仪, INOVA 500NB (Varian) 型核磁共振仪, Varian Mat211 型质谱仪。色谱硅胶为硅胶 G 及 GF₂₅₄ (100~200 目, 200~300 目) (青岛海洋化工厂)。其他化学试剂为分析纯。地 全草秋季采于梅州山区, 由华南农业大学林学院陈红跃副教授鉴定为 *M. dodecandrum* Lour。

2 提取与分离

将切段的干燥地 全草 2 kg 浸泡于 30 L 95% 乙醇溶液中, 浸提 4 次, 每次浸泡一周, 合并乙醇提取液, 蒸馏浓缩得黑绿色浸膏约 0.2 kg。浸膏依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇反复萃取, 回收得石油醚提取部分 (Fr. 1)、醋酸乙酯提取部分 (Fr. 2)、正丁醇提取部分 (Fr. 3)。Fr. 1 部分上硅胶柱用石油醚-醋酸乙酯 (8:2) 梯度洗脱得到化合物 I, 重复多次离心薄层色谱, 经乙醇多次重结晶, 得到白色针状结晶 I。用石油醚-Me₂CO (50:1~10:1) 洗脱得化

合物 VI, 重复多次离心薄层色谱, 经甲醇多次重结晶得到无色针状结晶 VI。Fr. 2 部分用石油醚-醋酸乙酯 (9:1~1:9) 梯度洗脱得组分 II、V, 重复多次离心薄层色谱, 经甲醇多次重结晶得到白色粉末结晶 II、白色片状结晶 V; 用氯仿-甲醇 (50:1) 经硅胶柱色谱梯度洗脱得到化合物 IV, 重复多次离心薄层色谱, 经氯仿多次重结晶得到无色针状结晶 IV; Fr. 3 部分经硅胶柱色谱梯度洗脱, 用氯仿-甲醇 (20:1) 洗脱部分经活性炭脱色及甲醇重结晶得化合物 III。

3 鉴定

化合物 I: 白色针状结晶 (乙醇), mp 138℃~138℃, 分子式为 C₂₉H₅₀O, Liebermann-Burchard 反应呈紫色。IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 谱与文献值对照^[4]一致。与 β -谷甾醇标准品进行 TLC, R_f 值一致, 混晶实验熔点不下降。故鉴定为 β -谷甾醇。

化合物 II: 白色粉末结晶 (甲醇), mp 290℃~292℃, 分子式为 C₃₅H₆₀O₆, Liebermann-Burchard 反应呈绿色, Molish 反应出现棕色环。与 β -谷甾醇-3-O β -D-葡萄糖苷对照品共薄层, R_f 值相同, 混合熔点不下降。IR 和 ¹H-NMR, ¹³C-NMR 的数据与文献^[5,6]相同。故鉴定为胡萝卜苷。

化合物 III: 白色方形结晶 (甲醇), mp 169℃~171℃, 分子式为 C₁₀H₁₀O₄, IR, ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 的数据与文献^[7]报道相同, 故鉴定为反式阿魏酸。

化合物 IV: 白色针状晶体 (氯仿), mp 136℃~138℃, 分子式 C₂₉H₄₈O, IR 和 ¹H-NMR, ¹³C-NMR 的数据与文献^[8]一致。与 β -豆甾醇标准品进行 TLC, R_f 值一致, 混晶实验熔点不下降。故鉴定为豆甾醇。

化合物 V: 白色片状结晶 (甲醇), mp 276℃~279℃, 分子式为 C₃₅H₅₈O₆, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应出现棕色环。IR 和 ¹H-NMR, ¹³C-NMR 的数据与文献^[8]一致, 与标准豆甾醇-3-O β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 VI: 无色针状结晶 (甲醇), mp 305℃~307℃, 分子式 C₃₀H₄₈O, Liebermann-Burchard 反

* 收稿日期: 2003-07-11

作者简介: 张 超 (1964-), 男, 广东兴宁人, 硕士, 讲师。主要研究方向为天然药物化学与药物化学。

Tel (020) 81340209 E-mail: chao-zh@163.com

应呈阳性 IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR EI-MS数据与文献一致^[9]。故鉴定为齐墩果酸。

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] Zhang C, Chen Z C, Yao H Z, *et al.* Isolation, purification and structural analysis of polysaccharide MD₁ from *Melastoma dodecandrum* L. [J]. *Acta Acad Med Guangzhou* (广州医学院学报), 2002, 30(2): 20-22.
- [3] Zhng C, Fang Y X. Studies on the chemical constituents of Chinese herb *Melastoma dodecandrum* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2003, 28(5): 429-431.
- [4] Zhang C, Fang Y X. Studies on the flavonoids constituents of Chinese herb *Melastoma dodecandrum* [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2003, 38(4): 256-258.
- [5] Gupta M M, Verma R K, Akhila A. Oxo acid and branched fatty acid esters from rhizomes of *Costus speciosus* [J]. *Phytochemistry*, 1986, 25(8): 1899-1902.
- [6] Li Z Q, Lin R C, Fu W, *et al.* Studies on chemical constituents of *Costus lacerus* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2001, 32(2): 101-104.
- [7] Singh S B, Takur R S. Plant saponins. Part 3. Costusoside-I and Costusoside-J, two new furostanol saponins from the seeds of *Costus speciosus* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(4): 911-915.
- [8] Zhang Z Z, Koike K, Guo D, *et al.* Studies on the chemical constituents of Yunnan wintergreen root *Gaultheria Yunnanensis* (II) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1999, 30(3): 167-169.
- [9] Information Center of Chinese Herbal Medicine, State Pharmaceutical Administration of China. *Handbook of Active Constituents in Phytomedicine* (植物有效成分手册) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1986.
- [10] Tori K, Seo S, Shimaoka A, *et al.* Carbon-¹³C-NMR spectra of olean-12-enes. Full signal assignments including quaternary carbon signals assigned by use of indirect ¹³C-NMR, ¹H-NMR spin couplings [J]. *Tetrahedron Lett*, 1974(48): 4227-4230.

GC-MS法分析南瓜籽油脂肪酸组成

吴国欣,李永星,陈密玉,洪雁飞*

(福建师范大学生物工程学院,福建 福州 350007)

南瓜子又名南瓜仁、白瓜子,为葫芦科植物南瓜的成熟种子。祖国医学认为南瓜子味甘、性温,归脾胃、大肠经。有驱虫、下乳、健脾、利水之功效。主治绦虫、蛔虫、钩虫病、百日咳、产后缺乳、腹胀、产后手足浮肿、痔疮等症^[1]。现代医学发现南瓜籽含有丰富的必需脂肪酸、氨基酸、植物甾醇、矿物质、维生素以及黏多糖等。具有驱除寄生虫^[2]、减轻抑郁症^[3]、预防肾结石^[4,5]、调整膀胱及尿道功能^[6]、缓解前列腺增生症状等多种功能^[7,8],特别是南瓜籽油与锯榈的提取物配合用于治疗良性前列腺增生具有很好的疗效^[9,10],因此在一些国家南瓜籽油被作为功能性营养补充食品加以开发。我国南瓜种植范围很广,种类繁多,开发南瓜籽油作为营养补充食品,不仅可为消费者提供一种新型保健油,而且还可以出口创汇,极具开发潜力。本文以气相色谱-质谱联用技术分析测定南瓜籽油的脂肪酸组成,为开发南瓜籽油作为营养补充食品提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料:南瓜子:福州郊区产窝瓜种子。试剂:无水乙醚、甲醇、氢氧化钾等,均为分析纯。仪器:索氏

提取器、真空旋转蒸发仪(RE52-AAA上海喜鹏科技有限公司)、气相色谱-质谱联用仪(Agilent6890 GC/5973N MSD)。

1.2 方法

1.2.1 南瓜籽油的提取:将南瓜子烘干,粉碎,准确称取 50.21 g后移至索氏提取器,用无水乙醚回流提取约 8 h,旋转蒸馏回收溶剂,得南瓜籽油 23.42 g,得油率为 46.64%。

1.2.2 脂肪酸的甲酯化:取 2~3 滴油样放入容量瓶中加入 2 mL 苯-石油醚(1:1)混合溶剂,使之溶解后加入 0.4 mol/L 氢氧化钾-甲醇溶液 2 mL 摇匀,于常温下放置 5~10 min,然后再加 10 mL 蒸馏水,等分层清晰后取上清液作为色谱分析试样。

1.2.3 脂肪酸组成测定:GC-MS条件:色谱柱:DB-35MS,柱长 30 m,直径 0.25 mm,膜厚 0.25 μm,柱压 30 kPa;载气:氦气(纯度 99.99%),流速 1.2 mL/min;进样器温度 260℃,升温程序:柱子初始温度 50℃,维持 3 min,以升温速率 10℃/min 升至 250℃,维持 2 min,进样量 1 μL,溶剂延迟 3 min,汽化室温度 280℃。离子源温度 230℃,四极杆温度 150℃,

* 收稿日期:2003-07-03

基金项目:福建省科技项目(K99023)

作者简介:吴国欣(1954-),副教授,研究方向为天然产物生物化学。

Tel (0591) 3431462 E-mail Wugx2002@ sina. com