Press, 2000.

[6] Jaensch M, Jakupovic J, King R M, et al. Pyrones and other constituents from *Podolepis species* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(12): 3497-3501.

[7] Nakamura K, Takemura Y, Ju-ichi M, et al. Three new coumarins from *Clausena excavata* [J]. *Heterocycles*, 1998, 48(3): 549-553.

[8] Sholichin M, Yamasaki K, Kasai R. 13C Nuclear magnetic resonance of lupane-type triterpenes, lupeol, betulin and betulinic acid [J]. *Chem Pharm Bull*, 1980, 28: 1006-1008.

[9] Robinson F P, Martel H. Betulinic acid from *Arbutus menziesii* [J]. *Phytochemistry*, 1970, 9: 907.

乌拉草挥发油化学成分的 GC-MS 研究

余克娇, 陈晓辉, 李欣, 毕开顺*

(沈阳药科大学药学院, 辽宁 沈阳 110016)

乌拉草 *Carex meyeriana* Kunth 是莎草科藁草属 *Carex* L. 多年生草本植物, 灰绿色, 主要产于黑龙江、吉林、内蒙古、四川等地^[1,2], 与人参、貂皮并称为“东北三宝”。乌拉草为主要原料制成的鞋垫、床垫, 具有祛寒除湿、活络止痛、抗菌等作用^[3], 适于足部疾患如脚癣、脚气等的预防和治疗^[4]。此外, 长期使用对风湿、关节痛有辅助治疗的作用。乌拉草的化学成分主要为挥发油和黄酮类成分, 乌拉草挥发油具有较强的生理活性, 其中脂肪酸为其主要成分之一, 具有抗菌和抗真菌作用^[5], 因此, 开发乌拉草挥发油具有广阔的应用前景。目前, 国内外有关乌拉草挥发油成分的研究尚未见报道。本实验拟提取乌拉草中的挥发油, 用 GC-MS 联用技术对乌拉草中的挥发性成分进行分离测定, 并结合计算机检索技术对分离的化合物进行结构鉴定。

1 仪器与材料

GCMS-QP5050A 型气相色谱-质谱联用仪 (日本岛津公司); CLASS-5000A 数据处理系统。氯仿为分析纯 (沈阳化学试剂厂); 水为蒸馏水。

乌拉草采自吉林省, 经沈阳药科大学孙启时教授鉴定为 *C. meyeriana* Kunth 的全草。

2 方法和结果

2.1 乌拉草挥发油提取: 乌拉草经粉碎后, 过 40 目筛, 称取 80 g, 置 1 000 mL 圆底烧瓶中, 加 10 倍量蒸馏水, 按《中华人民共和国药典》2000 年版 (一部) 附录 XD 挥发油测定法进行, 连续蒸馏 9 h, 经无水硫酸钠干燥后得挥发油。挥发油为淡黄色油状物, 具有芳香气味, 将挥发油用适量氯仿溶解。

2.2 气相色谱-质谱条件: 气相色谱条件为 DB-1(30

m × 0.25 mm, 0.25 μm) 弹性石英毛细管柱, 柱温: 初始温度 180 °C, 保持 5 min, 以 6 °C/min 升至 250 °C, 保持 5 min。进样器温度 280 °C, 检测器温度 280 °C; 载气 He; 分流比 10 : 1; 进样量 0.4 μL; 体积流量 1 mL/min。质谱条件为电子轰击 (EI) 离子源, 电子能量 70 eV; 接口温度 230 °C; 倍增电压 1 kV; 扫描质量范围为 33~500; NIST107 谱库。

2.3 结果: 按上述的 GC-MS 条件对乌拉草挥发油进行分析, 得总离子流图, 用峰面积归一化法确定各组分在挥发油中的质量分数。每个组分的质谱图经计算机质谱库检索, 结果见表 1。

表 1 乌拉草挥发油的化学成分分析

Table 1 Chemical constituents of volatile oil from *C. meyeriana*

峰号	化合物	质量分数 / %
1	反-3-壬烯-1-醇	1.59
2	月桂酸	10.07
4	反, 反-假紫罗兰酮	1.63
5	2, 3, 5, 8-四甲基癸烷	2.07
6	3, 7, 11-三甲基-1-十二烷醇	0.73
7	1-乙氧基十八烷	3.66
8	十三醛	3.51
10	肉豆蔻酸	4.91
11	十六醛	2.28
12	六氢法呢基丙酮	27.83
15	6, 10-二甲基-5, 9-十一二烯-2-酮	2.18
17	棕榈酸	25.90
18	叶绿醇	2.77
20	2-十二烷基-1, 3-丙二醇	3.73

3 讨论

分析结果表明, 用 GC-MS 对乌拉草中的挥发性成分进行分离测定和结构鉴定, 其结果共分离出 20 个可识别的峰, 鉴定出 14 种化合物, 占总峰面积

收稿日期: 2004-07-31

作者简介: 余克娇 (1977-), 女, 硕士, 专业方向为中药质量标准化和质量控制方法研究。

Tel: 13840470268 E-mail: yukejiao@yahoo.com.cn

* 通讯作者 Tel: (024) 23843711-3380

的92.9%，其中含醇类4种、醛类2种、酮类3种、烷烃2种及脂肪酸类3种，主要成分为六氢法呢基丙酮、棕榈酸、月桂酸和肉豆蔻酸等。该实验为乌拉草进一步开发利用提供实验依据。

References:

[1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae. Academiae Sinicae Edit. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 12. Beijing: Science Press, 2000.

- [2] Fu P Y. *Clavis Plantarum Chinae Boreali-Orientalis* (东北植物检索表) [M]. Editio Secunda. Beijing: Science Press, 1995.
- [3] Forestry Soil Graduate School in Liaoning Province. *Flora Plantarum Herbacearum Chinae Boreali-Orientalis* (东北草本植物志) [M]. Tomus 11. Beijing: Science Press, 1976.
- [4] Li X F. Cure dermatophytosis in spring get twice the result with half the effort [J]. *Medpharm & Health* (药物与人), 2003(2): 28.
- [5] Hang W C. Pollen's fatty acid and it's action on swarm [J]. *J Bee* (蜜蜂杂志), 2002(1): 5-6.

藤苦参化学成分研究(I)

张琳,徐丽珍,杨世林

(中国医学科学院 中国协和医科大学药用植物研究所,北京 100094)

藤苦参 *Streptocaulon griffithii* Hook. f. 系萝藦科杠柳族马莲鞍属植物马莲鞍的根。马莲鞍属约5种,我国产两种,分别为马莲鞍 *S. griffithii* Hook. f. 和暗消藤 *S. juvenas* (Lour.) Merr.。马莲鞍又名古羊藤、南苦参、有毛老鸦嘴、虎阴藤、红藤、地苦参、小暗消、哈骂醒合(傣语)、哈骂不果(哈语)等,产于我国广西、贵州、云南等地,其木质根在当地被用于治疗痢疾、湿热腹泻、心胃气痛、感冒发热、慢性胃炎、跌打损伤等症^[1]。藤苦参为《中华人民共和国药典》(2000年版)收录的傣药经方雅叫哈顿散中的主药之一^[2]。但其化学成分的研究报道较少,笔者从其乙醇提取物中,分离得到10个化合物,分别为 α -香树脂醇乙酸酯(I)、羽扇豆醇乙酸酯(II)、11-ethoxyl-3-acetyl-12-ursene-3-ol(III)、11-O- α -香树脂醇乙酸酯(IV)、 α -香树脂醇(V)、羽扇豆醇(VI)、24-methylenecycloartanol(VII)、cycloart-23-ene-3 β ,25-diol(VIII)、9,19-cyclolanostane-3,24,25-triol(IX)、 β -谷甾醇(X)。其中化合物III、IV、VI、VII、VIII、X均为首次从该植物中分得。

1 材料与仪器

药材购于云南西双版纳,由本所云南分所李再林鉴定。熔点用X4显微熔点仪测定(温度计未校正)。质谱用Micromass ZabSpec质谱仪,核磁共振氢谱和碳谱用varian^{UNITY} INOVA 600超导核磁共振谱仪。柱色谱和薄层色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品,其他试剂及药品为化学纯。

2 提取与分离

藤苦参10.8 kg,95%乙醇加热回流提取3次,每次3 h;滤过,合并提取液,减压浓缩成浸膏。浸膏加适量水悬浮,用石油醚萃取,得石油醚萃取物191 g。石油醚部分经硅胶柱色谱分离,石油醚-醋酸乙酯溶剂系统梯度洗脱,再经薄层色谱鉴定,合并相同部分,中压柱色谱分离,其中V、VI再用硝酸银柱色谱分离,分离得到化合物I~X。

3 结构鉴定

化合物I:无色针晶(石油醚-醋酸乙酯),mp 180~181 °C, EI-MS m/z (%):468[M⁺](14),453(5),257(5),218(100),203(34),189(36);¹H-NMR(CDCl₃) δ :5.13(1H, t, $J=3.6$ Hz, H-12),4.51(1H, m, H-3),2.03(3H, s, COMe),0.80,0.82,0.88,0.90,0.93,0.99,1.01,1.09(3H $\times$ 8, s, Me, 23,24,25,26,27,28,30)。¹³C-NMR数据见表1。以上数据与文献报道的 α -香树脂醇乙酸酯一致^[3,4],故化合物I鉴定为 α -香树脂醇乙酸酯。

化合物II:无色针晶(石油醚-醋酸乙酯),mp 214~216 °C,¹H-NMR(CDCl₃) δ :4.69(1H, d, $J=3.0$ Hz, H-29),4.57(1H, dd, $J=3.0, 1.2$ Hz, H-29),4.47(1H, m, H-3),2.38(1H, ddd, $J=6, 12, 6, 16.8$ Hz, H-19),2.04(3H, s, COMe),0.79,0.84,0.85,0.86,0.94,1.03,1.6(3H $\times$ 7, s, Me-23,24,25,26,27,28,29,30)。¹³C-NMR数据见表1。以上数据与文献报道的羽扇豆醇乙酸酯一致^[5,6],故化合物