

粉反应呈阳性, α -萘酚反应呈阳性。分子式 $C_{21}H_{20}O_{12}$, 1H -NMR (MeOH, δ): 6.18 (1H, d, $J=2$ Hz, H-6), 6.39 (1H, d, $J=2$ Hz, H-8), 7.58 (1H, d, $J=2$ Hz, H-2'), 6.83 (1H, d, $J=9$ Hz, H-5'), 7.59 (1H, d, $J=9$ Hz, H-6'), 5.46 (1H, d, $J=7$ Hz, G-1); ^{13}C -NMR (MeOH) δ : 157.2 (C-2), 134.4 (C-3), 178.4 (C-4), 161.7 (C-5), 99.6 (C-6), 164.6 (C-7), 94.7 (C-8), 157.4 (C-9), 105.2 (C-10), 122.8 (C-1'), 116.3 (C-2'), 145.3 (C-3'), 149.2 (C-4'), 117.2 (C-5'), 122.4 (C-6'), 102.2 (G-1), 75.1 (G-2), 77.2 (G-3), 70.4 (G-4), 77.8 (G-5), 61.8 (G-6)。以上数据与文献报道一致^[2], 确定该化合物为异槲皮苷。

References:

- [1] Wang X R, Wan Z Q, Li Y. Study on chemical components of *Abelmoschus manihot* L. Medic [J]. Acta Bot Sin, 1981, 23(3): 222-227.
- [2] Wang X R, Zhou Z Y, Du A Q, et al. Study on flavonoid of *Abelmoschus manihot* L. [J]. Chin J Nat Med, 2002, 2(2): 91-93.
- [3] Kojimah H, Sato N, Akiko H, et al. Sterol glucoside from *Prunella vulgaris* [J]. Phytochemistry, 1990, 29(7): 2351-2355.
- [4] Lu J H, Huang Q A, Zhao Y Y, et al. Study on chemical components of *Buddleja lindleyana* Fort [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2001, 32(4): 296-298.
- [5] The Sadtler Standard Proton NMR Spectra [S]. 1597c.
- [6] Xiao Z H. Chemistry of Chinese Traditional Drugs (中草药化学) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1997.

巴戟天不同部位脂溶性成分的 GC-MS 分析

白成科, 张 媛, 马瑜娟, 王喆之

(陕西师范大学生命科学学院 教育部药用植物资源与天然药物化学重点实验室, 陕西 西安 710062)

巴戟天 *Morinda officinalis* How 又名鸡眼藤、三角藤和黑藤钻等, 为茜草科多年生攀援木质藤本植物, 生于山谷、溪边、山地疏林下或栽培, 主要分布在广东、广西、福建、江西和海南等地。巴戟天以干燥肉质根入药, 始载于《神农本草经》, 其性味甘、辛, 微温, 归肾、肝经, 主要用于补肾、强筋骨、祛风湿, 治阳痿遗精、宫冷不孕、风湿痹痛等^[1,2]。已报道的巴戟天的化学成分主要为蒽醌类^[3,4]、环烯醚萜苷类^[5]、有机酸、低聚糖^[3,6]、氨基酸及其他成分^[7]。近年来刘文炜等^[8]对巴戟天挥发性成分进行了研究, 但有关巴戟天根的脂溶性成分, 特别是根皮和根芯的脂溶性成分的对比研究尚未见详细报道。本实验采用 GC-MS 联用技术对巴戟天根皮和根芯的脂溶性成分进行了分析和鉴定, 旨在为巴戟天的开发利用提供参考依据。

1 材料与仪器

1.1 主要试剂: 氢氧化钾, 石油醚 (沸程 60~90 °C)、甲醇、苯和丙酮均为分析纯, 水为超纯水。

1.2 实验材料: 干燥的巴戟天根购自西安市药材市场, 经陕西师范大学生命科学学院任毅教授鉴定为茜草科的巴戟天。将供试巴戟天根分为两部分: 一部分抽取根芯, 另一部分剥取根皮, 然后分别剪切为

0.5 cm 左右的小段备用。

1.3 主要仪器: 日本 Shimadzu 公司 QP2010 型气相色谱-质谱联用仪。

2 实验方法

2.1 巴戟天根皮和根芯脂溶性成分的提取: 30 °C 干燥至恒重的根皮和根芯材料分别粉碎后过 40 目筛, 准确称取各 20.00 g 置于索氏提取器中, 以石油醚为溶剂回流提取 8 h, 旋转蒸馏回收溶剂, 分别得到亮黄色具特殊气味的清亮油状液体 0.37 g 和 0.55 g, 得率分别为 1.9% 和 2.8%。

2.2 脂肪酸的甲酯化: 采用氢氧化钾-甲醇直接酯化法。分别取巴戟天根皮和根芯的提取物 50 mg 置于 20 mL 试管中, 加入 4 mL 苯-石油醚 (1:1) 混合溶剂使之溶解, 再加入 0.4 mol/L 氢氧化钾-甲醇溶液 4 mL, 振荡混匀, 40 °C 恒温水浴 30 min, 再加入 10 mL 超纯水, 静置, 待分层清晰后取上清液, 丙酮稀释 10 倍后作为色谱分析试样。

2.3 GC-MS 分析条件: GC 条件 RTX-5MS 5% diphenyl-95% dimethyl polysiloxane 型弹性石英毛细管 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μ m); 柱前压 99.8 kPa; 载气为高纯度氦气 (99.999%); 柱内载气流量 1.46 mL/min; 分流比为 20:1; 升温程序: 从 200 °C

收稿日期: 2006-08-05

基金项目: 国家“十五”科技攻关项目 (2004BA701A35); 陕西师范大学博士启动基金 (999088)

作者简介: 白成科 (1976—), 男, 博士, 讲师, 目前主要从事中草药种质资源收集及其评价和天然成分方面的研究。 Tel: 13228015884

E-mail: baichengke@snnu.edu.cn

开始,先以1℃/min升至220℃,保留2min后,以10℃/min升至280℃;汽化室温度为250℃,进样量为2μL。MS条件:EI源,离子源温度200℃;接口温度250℃;电子能量70eV;倍增器电压0.9kV;溶剂延时4min;扫描范围40~600amu。

2.4 巴戟天根皮和根芯的脂溶性成分分析:对总离子流图中的各峰经质谱扫描后得到质谱图,经人工解析及LCsolution工作站标准质谱图库NIST-NIST27和NIST147检索定性(各化合物相似度均在80%以上),鉴定各化合物,按峰面积归一化法计算各化合物相对百分量。

3 结果与分析

3.1 巴戟天根皮的脂溶性成分分析:从巴戟天根皮的气质色谱中共检测出50个峰,鉴定了其中31个峰,并按峰面积归一化法得到相对量,所鉴定的31个化合物的量占样品总量的90.19%,其中有15种脂肪酸和16种非脂肪酸成分,结果见表1。15种脂

肪酸占总含量的83.65%,包括8种饱和脂肪酸(31.47%),以棕榈酸(19.51%)和硬脂酸(9.06%)为主;7种不饱和脂肪酸(52.18%),以单不饱和脂肪酸油酸(32.74%)和多不饱和脂肪酸亚油酸(17.57%)为主。16种非脂肪酸占总含量的6.53%,包括8种烃类化合物(3.10%)、4种酮类(1.71%)、3种芳香族化合物(1.44%)和1种醛类(0.31%)。

3.2 巴戟天根芯的脂溶性成分分析:按照上述方法从巴戟天根芯的气质色谱中共鉴定出27种脂溶性成分,见表1。占样品总量的74.27%,包括7种脂肪酸和20种非脂肪酸成分。7种脂肪酸占总含量的23.21%,主要以1,2-苯二甲酸二异辛酯(10.58%)、邻苯二甲酸二丁酯(8.00%)、5-羟基-2,4-二丁基苯基戊酸甲酯(2.42%)和1,1-二甲基丙基戊酸酯(1.87%)为主。20种非脂肪酸占总含量的51.60%,包括10种烷烃类化合物(28.49%)、8种酮类化合物(6.72%)和2种醇类化合物(11.45%)。

表1 巴戟天不同部位的脂肪酸及其脂溶性成分

Table 1 Fatty acids and fat-soluble components in different parts of *M. officinalis*

序号	根皮部		根芯部	
	化合物名称	质量分数/%	化合物名称	质量分数/%
1	3,3-二乙基-4,5-二甲基-4-己烯-2-酮	0.35	3,3-二甲基己烷	1.96
2	1,4-二甲基-2-(2-甲基丙基)环己胺	0.21	2-甲基-4-二丙基甲酮	0.71
3	1-甲基-3-丙基环辛烷	0.34	2-丙烯基丁酸甲酯	0.58
4	2,5,5-三甲基-1-己烯	0.21	3-乙基-3-甲基-癸烷	1.89
5	1-异丁基-2,5-二甲基环己胺	0.34	5-(2-甲基丙基)-壬烷	4.11
6	1,2-二乙基-3-甲基环己胺	0.59	3,5-二甲基-4-甲基乙基酮	0.57
7	1,5-二乙基-2,3-二甲基环己胺	0.34	2,2-二甲基-3-己酮	1.27
8	1-甲基十一烷基-苯	0.50	2,5-二甲基-3-己酮	1.73
9	1,1-二甲基丁基-苯	0.69	2,4,4-三甲基己烷	1.34
10	2,4-双(1,1-二甲基乙基)苯酚	0.25	3,7-二甲基壬烷	2.51
11	3,8-二甲基十一烷	0.21	4,4-二甲基十一烷	1.17
12	十四酸甲酯	0.43	1,1-二甲基丙基戊酸酯	1.87
13	十五酸甲酯	0.30	3-乙基-3-甲基庚烷	5.04
14	顺-7-十六烯酸甲酯	0.23	5-羟基-2,4-二丁基苯基戊酸甲酯	2.42
15	顺-9-十六烯酸甲酯	0.70	2-甲基-4-庚酮	1.46
16	十六酸甲酯(棕榈酸甲酯)	19.51	2-甲基-3-庚酮	0.63
17	邻苯二甲酸二丁酯	0.23	2,5-二甲基-3-己酮	1.23
18	十七酸甲酯	0.24	4,6-二甲基十二烷	5.46
19	顺-9,顺-12-十八烯酸甲酯(亚油酸甲酯)	17.57	3-甲基-4-庚酮	1.10
20	顺-9-十八烯酸甲酯(油酸甲酯)	32.74	1,2-二苯基-1,2-己二醇	1.73
21	十八酸甲酯(硬脂酸甲酯)	9.06	5-甲基-5-丙基壬烷	2.35
22	顺-3-辛基环氧乙烷-辛酸甲酯	0.28	戊酸甲酯	0.50
23	二十酸甲酯	1.07	邻苯二甲酸二丁酯	8.00
24	2-十九烷酮	0.82	双(2-乙基己基)-己二酸酯	1.68
25	1,2-苯二甲酸二异辛酯	0.43	1,2-苯二甲酸二异辛酯	10.58
26	3-羟基-2-十四烷基-十八碳酸甲酯	0.37	8-己基-8-戊基十六烷	2.66
27	2-十五烷酮	0.29	3-十七烷醇	9.72
28	二十四酸甲酯	0.49		
29	十六烷醛	0.31		
30	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	0.25		
31	2,6,10,15,19,23-六甲基-2,6,10,14,18,22-二十四碳六烯	0.86		

4 讨论

从上述分析结果可以看出,根皮的脂肪酸量高达 83.65%,主要以棕榈酸、硬脂酸、油酸和亚油酸为主,其他 16 种非脂肪酸成分总量只有 8.29%,而且各个化合物量均未超过 1%。根芯中 7 种脂肪酸仅占总量的 23.21%,而且除邻苯二甲酸二丁酯和 1,2-苯二甲酸二异辛酯 2 种脂肪酸与根皮中的脂肪酸相同外,其余 5 种成分也完全不同;22 种非脂肪酸成分总量高达 51.60%,而且与根皮中的非脂肪酸成分完全不同,主要以烃类化合物和醇类为主。以上结果表明巴戟天根皮和根芯中的脂溶性成分差别较大。

医学研究表明,不饱和脂肪酸有明显降低血清胆固醇的作用,进而降低高血压、心脏病及中风等疾病的发病率^[9,10]。巴戟天根皮中含有较高的不饱和脂肪酸油酸和亚油酸,具有较高的医疗保健作用,但是根芯中却不含这些不饱和脂肪酸,这表明传统中药巴戟天的根皮部相对具有较高的应用前景和开发价值。因此,在巴戟天的开发和利用中,可根据所需成分考虑通过部位提取来提高提取效率。

References:

- [1] State Administration of Traditional Chinese Medicine Traditional Chinese Medicine Board *Traditional Chinese Medicine* (中华本草) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Press, 1999.
- [2] National Group prepared Chinese Traditional Herb Drug Medicine Series. *National Chinese Traditional Herb Drugs Series* (全国中草药汇编) [M]. Beijing: People's Medical Press, 1975.
- [3] Zhou F X. Studies on the chemical constituents of *Morinda officinalis* How. [J]. *Bull Chin Mater Med* (中药通报), 1986, 11(9): 554.
- [4] Wang Y F, Wu Z H, Zhou X Y, et al. Chemical constituents of *Morinda officinalis* How. [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1986, 28(5): 556.
- [5] Yoshikawa M, Yamaguchi S, Nishisaka H, et al. Chemical constituents of Chinese natural medicine, *Orindae Radix*, dried roots of *Morinda officinalis* How; structures of morindolide and morofficaloside [J]. *Chem Pharm Bull*, 1995, 43(9): 1462.
- [6] Cui C B, Yang M, Yao Z W, et al. Studies on the antidepressant active constituents in the roots of *Morinda officinalis* How. [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1995, 20(1): 36.
- [7] Li S. Studies on the chemical constituents of Chinese medicine *Morinda officinalis* How. [J]. *Chin Tradit Pat Med* (中成药), 1988, 10(10): 33.
- [8] Liu W W, Gao Y Q, Liu J H, et al. Determination of chemical constituents of the volatile oil from *Radix Morindae Officinalis* [J]. *Biotechnology* (生物技术), 2005, 15(6): 59-61.
- [9] Wu G X, Li Y X, Chen M Y, et al. Determination of fatty acid composition in *Phyllanthus emblica* seed oil by GC-MS [J]. *J Chin Med Pharmacol* (中医学报), 2003, 31(6): 21-24.
- [10] Zheng J X. *The Production of Functional Food* (功能性食品) [M]. Beijing: China Light Industry Press, 1995.

Fusarium sacchari 转化三七茎叶皂苷的稀有抗肿瘤成分

韩颖¹, 姜彬慧¹, 胡筱敏¹, 赵余庆^{2*}

(1. 东北大学资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110004; 2. 沈阳药科大学, 辽宁 沈阳 110016)

大量现代药理研究证实,五加科植物如人参、三七、西洋参等的摄入对抑制肿瘤的生长具有明显的作用,且这些植物的抗癌活性是通过其体内含有的特殊活性成分——达玛烷型三萜皂苷中的稀有次生皂苷成分实现的^[1,2],如人参皂苷 Rg₃、人参皂苷 Rh₂、人参皂苷 C-K 和原人参二醇等。利用生物转化技术对人参皂苷的结构进行转化,既可以保持原有皂苷母核的结构不变,又可以获得活性更高的次生皂苷。本研究已经从种植人参的土壤中分离、筛选出一种活性菌株,经鉴定为芽孢杆菌,三七叶皂苷经其转化后可生成人参皂苷 C-K 和少量的 20(S)-原人参

二醇^[3]。在近期的实验中又获得一种稀有菌种和活性菌株,经中国科学院微生物研究所张向民研究员鉴定为 *Fusarium sacchari*,其对三七茎叶皂苷具有极强的转化作用。转化后的产物通过硅胶、凝胶及制备液相色谱进行分离,得到 4 个单体化合物,通过理化常数测定和光谱数据分析,分别鉴定为 20(S)-原人参二醇(PPD, I)、20(S)-原人参二醇-20-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(C-K, II)、20(S)-原人参二醇-20-O-β-D-吡喃木糖苷(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷(Mx, III)、20(S)-原人参二醇-20-O-α-L-呋喃阿拉伯糖基(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷(Mc, IV),均为达玛烷型

收稿日期:2007-01-26

基金项目:辽宁省自然科学基金资助项目(20062031,20062069)

* 通讯作者 赵余庆 Tel:(024)23986522 E-mail:zyq4885@126.com

巴戟天不同部位脂溶性成分的GC-MS分析

作者：[白成科](#), [张媛](#), [马瑜娟](#), [王喆之](#)
作者单位：[陕西师范大学生命科学学院, 教育部药用植物资源与天然药物化学重点实验室, 陕西, 西安, 710062](#)
刊名：[中草药](#) [ISTIC](#) [PKU](#)
英文刊名：[CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS](#)
年, 卷(期): 2007, 38 (6)
被引用次数: 5次

参考文献(10条)

1. Editorial Board of China Herbal State Administration of Traditional Chinese Medicine China [中华本草](#) 1999
2. National Group prepared Chinese Traditional Herb Drug Medicine Series [全国中草药汇编](#) 1975
3. Zhou F X [Studies on the chemical constituents of Morinda officinalis How](#) 1986 (09)
4. Wang Y F;Wu Z H;Zhou X Y [Chemical constituents of Morinda officinalis How](#) 1986 (05)
5. Yoshikawa M;Yamaguchi S;Nishisaka H [Chemical constituents of Chinese natural medicine, Orindae Radix, dried roots of Morinda officinalis How:structures of morindolide and morofficinaloside](#)[外文期刊] 1995 (09)
6. Cui C B;Yang M;Yao Z W [Studies on the antidepressant active constituents in the roots of Morinda officinalis How](#) 1995 (01)
7. Li S [Studies on the chemical constituents of Chinese medicine Morinda officinalis How](#) 1988 (10)
8. Liu W W;Gao Y Q;Liu J H [Determination of chemical constituents of the volatile oil from Radix Morindae Officinalis](#)[期刊论文]-[生物技术](#) 2005 (06)
9. Wu G X;Li Y X;Chen M Y [Determination of fatty acid composition in Phyllanthus embilica seed oil by GC-MS](#)[期刊论文]-[中医药学报](#) 2003 (06)
10. Zheng J X [功能性食品](#) 1995

引证文献(5条)

1. 鲍蕾蕾, 秦路平, 卞俊, 焦磊, 吴岩斌, 韩婷, 张巧艳 [巴戟天甲基异茜草素对破骨细胞性骨吸收的影响](#)[期刊论文]-[解放军药学报](#) 2009 (6)
2. 何宗明, 李慧敏, 曹光球, 张敏, 叶义全, 沈锦松 [巴戟天优良材料茎段组织培养污染率控制方法](#)[期刊论文]-[安徽农学通报](#) 2009 (13)
3. 周鸿立, 李秀梅, 马明式, 闫丹, 杨晓红 [气相色谱法测定玉米须中邻苯二甲酸二丁酯](#)[期刊论文]-[吉林化工学院学报](#) 2009 (3)
4. 吕建伟, 潘革卉 [巴戟天质量标准的研究](#)[期刊论文]-[淮海医药](#) 2009 (6)
5. 吴凌凤, 曾令杰 [巴戟天化学成分与质量控制研究进展](#)[期刊论文]-[广东药学院学报](#) 2012 (1)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200706012.aspx