

C₇H₆O₄。化合物XV的ESI-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR光谱数据与文献报道的原儿茶酸数据一致^[7]。

化合物XV：无色针晶(甲醇)；mp 224~225℃；C₁₆H₁₈O₉，ESI-MS：*m/z* 355 [M+H]⁻；¹H-NMR (DMSO-d₆) δ：6.31 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-3)，7.15 (1H, s, H-8)，7.31 (1H, s, H-5)，7.94 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-4)。¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ：56.1 (OCH₃)，60.7 (C-6')，69.7 (C-4')，73.1 (C-2')，77.2 (C-5')，76.8 (C-3')，99.6 (C-1')，103.0 (C-8)，109.7 (C-5)，112.3 (C-10)，113.3 (C-3)，144.3 (C-4)，145.9 (C-6)，148.9 (C-9)，150.0 (C-7)，160.4 (C-2)。以上数据与文献报道的东莨菪苷一致^[8]。

References:

- [1] Ch P (中国药典) [S]. Vol 1. 2005.
- [2] Li J S, Cai S Q. Research progress on constituents and pharmacology of Xuelianhua [J]. *Chin Pharm J* (中国药杂志), 1998, 33(8): 449-452.
- [3] Yuan J Q, Yang J S, Miao J H. Chemical constituents of *Eupatorium odoratum* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2005, 36(12): 1771-1773.
- [4] Xing J B, Li H J, Li P, et al. Studies on chemical constituents in dried buds of *Lonicera japonica* Thunb. [J]. *Chin New Drugs J* (中国新药杂志), 2002, 11(11): 856-859.
- [5] Qu F L, Ding Q L, Zhang H M. Study on the chemical composition in *Euonymus fortunei* [J]. *J Nanjing Mil Med Coll* (南京军医学院学报), 2001, 23(4): 221-226.
- [6] Chai X Y, Dou J, He Q H, et al. Studies on the phenolic acid compounds from *Lonicera confusa* DC. [J]. *Chin J Nat Med* (中国天然药物), 2004, 2(6): 339-340.
- [7] Li Y L, Su M X, Cen Y Z, et al. Study on the chemical constituents of *Ardisia chinensis* [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 2006, 29(4): 331-333.
- [8] Zhang G N, Zhang C F, Luo Y, et al. Chemical constituents of *Dendrobium thyrsiflorum* Rehb. F (I) [J]. *Chin J Nat Med* (中国天然药物), 2005, 3(5): 287-290.

苦石莲脂肪酸及挥发油成分的气相色谱-质谱分析研究

袁经权^{1,2}, 冯 洁³, 杨峻山^{4*}, 缪剑华^{1,2}

(1. 广西药用植物研究所, 广西南宁 530023; 2. 中国医学科学院药用植物研究所广西分所, 广西南宁 530023; 3. 广西桂林医学院药学院, 广西桂林 541004; 4. 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)

苦石莲为豆科植物喙荚云实(南蛇勒) *Caesalpinia minax* Hance 的种子, 性凉、味苦, 有清热化湿、散瘀止痛功效, 主治风热感冒、痢疾、淋浊、痢肿等症, 主要分布于广西、广东、福建等省^[1]。在民间为治疗流感和肝炎等病的常用药, 已被《广西中药材标准》^[2] 记载。近年来, 余旭亚等^[3,4] 从苦石莲中分离出对黑色素瘤细胞 K1735M2 增殖有抑制作用的南蛇勒蛋白(CMP), 香港 JIANG Ren-wang 等^[5,6] 从苦石莲中分离鉴定了多个具有抗病毒活性的新二萜类化学成分, 而苦石莲中含大量的油脂和挥发油类成分则尚未见报道。本实验首次应用气相色谱-质谱分析技术对苦石莲脂肪酸和挥发油化学成分进行分析, 为进一步开发苦石莲提供科学依据。

1 仪器、试剂、样品

Trace GC-MS 气质联用仪(美国 Finnigan 公司); 石油醚、乙醚、苯、甲醇和氢氧化钠等均为北京化工厂分析纯产品。苦石莲 2004 年 8 月购于广西南宁一心药业公司, 经广西药用植物研究所资源室余丽莹鉴定为豆科植物喙荚云实 *C. minax* Hance 的种子, 标本存放于该所标本室。

2 实验方法

2.1 油脂提取和甲酯衍生化处理: 称取干燥苦石莲粉末 50 g, 用 12 倍量石油醚常温下渗漉提取, 合并提取液, 回收溶媒, 浓缩得棕色油脂 10.5 g。取少量油脂于小瓶中, 加入 2 mL 的乙醚-苯(1:1)混合溶剂使之溶解, 加入 0.4 mol/L 氢氧化钠-甲醇溶液摇匀, 于室温下放置, 振摇, 30 min 后加入蒸馏水, 待分层后取上清液做色谱分析试样。

2.2 油脂的 GC-MS 联用分析

2.2.1 GC-MS 条件: DB 石英毛细管柱(0.25 mm×30 m, 0.25 μm); 进样口温度 260℃; 程序升温 80℃→150℃(8℃/min)→210℃(5℃/min, 保持 3 min)→230℃(4℃/min)→250℃(5℃/min, 保持 5 min); 载气为高纯氮气, 体积流量 1.0 μL/min; 进样量 0.3 μL; 分流比 40:1; 气化室温度 270℃; EI 电离源 70 eV; 离子源温度 220℃; 加速电压 200 eV; 扫描质量范围 40~550 amu。

2.2.2 苦石莲种子脂肪酸和挥发油化学成分分析: 对总离子流图中各峰经质谱扫描后得到质谱图, 通过 Xcalibur 工作站 NIST 标准谱图库进行检索, 确

收稿日期: 2007-04-20

基金项目: 广西科学研究与技术开发计划资助(桂科能 0443002-2)

作者简介: 袁经权(1967-), 男, 硕士, 主要从事天然药物化学研究。

* 通讯作者 杨峻山 Tel: (010)62899707 Fax: (010)62898425

E-mail: junshanyang@hotmail.com

认各化合物;通过 Xcalibur 工作站数据处理系统, 数,见表 1。

按峰面积归一化法计算各脂肪酸和挥发油的质量分 3 结果与讨论

表 1 苦石莲挥发油和脂肪酸甲酯化产物 GC-MS 检出的化学成分及其质量分数

Table 1 GC-MS Analysis of essential oils and fatty acids products from seeds of *C. minax*

序号	化合物名称	质量分 数/%	序号	化合物名称	质量分 数/%	序号	化合物名称	质量分 数/%
1	1,2-二甲基-苯	0.03	21	4-乙烯基-1,2-二甲基苯	0.04	43	邻-苯二甲酸-4-羟基丁酯	0.07
2	己酸甲酯	0.02	22	萘	0.07	44	十四碳酸甲酯	0.06
3	(反)-2-庚烯醛	0.01	23	2,3-二氢-1,6-二甲基-1H-茛	0.02	45	十六碳环氧乙烷	0.04
4	异丙基-苯	0.02	24	2-乙基-2,3-二氢-1H-茛	0.02	46	十五碳酸甲酯	0.06
5	1,2,3-三甲基-苯	0.01	25	2,3-二氢-4,7-二甲基-1H-茛	0.02	47	(顺)-9-十六烯酸甲酯	0.28
6	癸烷	0.04	26	五甲基苯	0.02	48	棕榈酸甲酯	14.68
7	3-甲基-乙苯	0.02	27	1H-亚乙基-茛	0.05	49	十六碳酸乙酯	0.43
8	6-庚烯酸甲酯	0.02	28	2,4-癸二烯醛	0.01	50	十七碳酸甲酯	0.22
9	庚酸甲酯	0.02	29	2-甲基萘	0.02	51	(反,反)9,12-十八碳二烯酸 甲酯	2.41
10	1,3,5-三甲基-苯	0.02	30	10-十一碳烯酸甲酯	0.03	52	亚油酸甲酯	40.41
11	2-丙烯基-苯	0.03	31	1,5-二甲基-萘	0.02	53	油酸甲酯	24.02
12	邻-甲基-丙基-苯	0.01	32	1,4-二甲基-萘	0.02	54	硬脂酸甲酯	9.53
13	1,2-二乙基苯	0.02	33	1,2-二甲基-萘	0.02	55	油酸乙酯	0.28
14	1S-(1 α ,3 α ,6 α)-3,7,7-三 甲基-双环[4.1.0]庚-4- 烯-3-醇	0.03	34	十六烷	0.02	56	十九碳酸甲酯	0.02
15	对-甲基-异丙基-苯	0.01	35	4-甲基-1,1'-联苯	0.02	57	6,9,12-十八碳三烯酸甲酯	0.02
16	间-甲基-异丙基-苯	0.02	36	2,3,6-三甲基-萘	0.02	58	11-二十碳酸甲酯	0.60
17	辛酸甲酯	0.09	37	壬二酸二甲酯	0.03	59	二十碳酸甲酯	0.80
18	1,2,4,5-四甲基苯	0.02	38	7-壬烯酸甲酯	0.03	60	3,6-十二碳二烯酸甲酯	0.05
19	1,3-二甲基-2-乙基苯	0.03	39	2-甲基-1,1'-联苯	0.03	61	二十二碳酸甲酯	0.58
20	2,3-二氢-5-甲基-1H-茛	0.02	40	癸二酸二甲酯	0.02	62	二十三碳酸甲酯	0.09
			41	1,2,3,4-四甲基-萘	0.02	63	二十四碳酸甲酯	0.29
			42	二十烷	0.02			

3.1 从苦石莲油脂中共检出 174 个色谱峰,鉴定出其中的 63 个化合物,占油脂总量的 96%,其中,28 个脂肪酸酯化衍生物占 95.13%,其他 35 个挥发油成分占 0.87%。在 28 个脂肪酸衍生物所对应的植物原成分中,亚油酸(40.14%)、油酸(24.02%)、棕榈酸(14.68%)和硬脂酸(9.53%)为主要成分,共占总油脂量的 88.64%。脂肪酸衍生物所对应的 4 个次要成分为 9,12-十八碳二烯酸、二十碳酸、11-二十碳烯酸和二十二碳酸。表中其他衍生物对应的脂肪酸均为微量成分。在 28 个脂肪酸中,有 11 个是不饱和脂肪酸,占油脂总量的 76.71%,说明不饱和脂肪酸类化合物是苦石莲油脂的主要化学成分。

3.2 不饱和脂肪酸类化合物有明显降低血清胆固醇作用,进而降低高血压、心脏病及中风等疾病的发病率。油酸在降低血清低密度脂蛋白胆固醇(LDL)的同时还会升高高密度脂蛋白胆固醇(HDL),促进脂质的正常代谢,有安全脂肪酸之称^[7];美国学者最新研究结果表明^[8],油酸可降低乳腺癌细胞 ErbB2 癌基因的表达,并与乳腺癌治疗药曲妥珠单抗(trastuzumab)有协同作用。亚油酸是人体重要的必要脂肪酸(EFA),有良好的生物活性,对新陈代谢有重要作用,对由高血脂引起的心脑血管疾病有较好的预防和治疗作用,在消退动脉粥样硬化

病和抗血栓形成方面有较好疗效^[7],为复合亚油酸胶囊的主要成分;亚油酸也能抑制肺癌细胞生长和促进大脑的发育。

致谢:北京大学医药卫生分析中心杨秀伟教授、陶海燕老师指导 GC-MS 研究。

References:

- [1] State Administration of Chinese Materia Medica of State Administration of Traditional Chinese Medicine. *Chinese Herb* (中华本草) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1998.
- [2] Guangxi Department of Health. Guangxi standard of the traditional Chinese medicinal materials (广西中药材标准) [M]. Nanning: Guangxi Science & Technology Press, 1992.
- [3] Yu X Y, Xie L P, Zhang Y, et al. Multiple suppressive effects of a protein from *Caesalpinia minax* on murine melanoma cells [J]. *Tsinghua Sci Technol*, 2002, 7(6): 88-91.
- [4] Yu X Y, Li T, Lin L B. Effects of a protein from *Caesalpinia minax* on cell proliferation and differentiation of murine melanoma cells [J]. *Chin J Biochem Pharm* (中国生化药物杂志), 2004, 25(5): 40-42.
- [5] Jiang R W, Paul P H But, Ma S C, et al. Furanoditerpenoid lactone from the seeds of *Caesalpinia minax* Hance [J]. *Phytochemistry*, 2001, 57: 517-521.
- [6] Jiang R W, Paul P H But, Ma S C, et al. Structure and antiviral properties of macrocaesalmin, a novel cassane furanoditerpenoid lactone from the seeds of *Caesalpinia minax* Hance [J]. *Tetrahedron Lett*, 2002, 43: 2415-2418.
- [7] Du J M, Hou X L, Qi Y Q, et al. Analysis of fatty acids in the seeds of *Elaeagnus mollis* and study their physical-chemistry properties [J]. *Chin Tradit Pat Med* (中成药), 2005, 27(9): 1070.
- [8] Roxanne Nelson. Oleic acid suppresses overexpression of ERBB2 oncogene [J]. *Lancet Oncol*, 2005, 6(2): 69.

苦石莲脂肪酸及挥发油成分的气相色谱-质谱分析研究

作者: [袁经权](#), [冯洁](#), [杨峻山](#), [缪剑华](#)
作者单位: [袁经权, 缪剑华\(广西药用植物研究所, 广西, 南宁, 530023; 中国医学科学院药用植物研究所广西分所, 广西, 南宁, 530023\)](#), [冯洁\(广西桂林医学院, 药学院, 广西, 桂林, 541004\)](#), [杨峻山\(中国医学科学院, 中国协和医科大学药用植物研究所, 北京, 100094\)](#)
刊名: [中草药](#) **ISTIC** **PKU**
英文刊名: [CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS](#)
年, 卷(期): 2007, 38(12)
被引用次数: 3次

参考文献(8条)

1. [State Administration of Chinese Materia Medica of State Administration of Traditional Chinese Medicine](#) [中华本草](#) 1998
2. [Guangxi Department of Health](#) [广西中药材标准](#) 1992
3. [Yu X Y;Xie L P;Zhang Y](#) [Multiple suppressive effects of a protein from Caesalpinia minax on murine melanoma cells](#)[期刊论文]-[Tsinghua Science and Technology](#) 2002(06)
4. [Yu X Y;Li T;Lin L B](#) [Effects of a protein from Caesalpinia minax on cell proliferation and differentiation of murine melanoma cells](#)[期刊论文]-[中国生化药物杂志](#) 2004(05)
5. [Jiang R W;Paul P H But;Ma S C](#) [Furanoditerpenoid lactone from the seeds of Caesalpinia minax Hance](#) [外文期刊] 2001(4)
6. [Jiang R W;Paul P H But;Ma S C](#) [Structure and antiviral properties of macrocaesalmin, a novel cassane furanoditerpenoid lactone from the seeds of Caesalpinia minax Hance](#)[外文期刊] 2002(13)
7. [Du J M;Hou X L;Qi Y Q](#) [Analysis of fatty acids in the seeds of Elaeagnus mollis and study their physical-chemistry properties](#) 2005(09)
8. [Roxanne Nelson](#) [Oleic acid suppresses overexpression of ERBB2 oncogene](#) 2005(02)

本文读者也读过(10条)

1. [黄明培](#), [陈燕丹](#), [魏道智](#), [HUANG Ming-jie](#), [CHEN Yan-dan](#), [WEI Dao-zhi](#) [苦石莲微量元素含量及溶出率研究](#)[期刊论文]-[泰山医学院学报](#)2009, 30(10)
2. [郭建军](#), [周英](#), [GUO Jian-jun](#), [ZHOU Ying](#) [苦石莲脂溶性成分的GC-MS分析](#)[期刊论文]-[化学与生物工程](#)2011, 28(5)
3. [黄明培](#), [陈燕丹](#), [魏道智](#) [苦石莲化学成分及药理活性研究进展](#)[期刊论文]-[中国现代中药](#)2010, 12(1)
4. [邹忠杰](#), [龚梦鹃](#), [ZOU Zhong-jie](#), [GONG Meng-juan](#) [苦石莲提取物抗炎镇痛作用的实验研究](#)[期刊论文]-[时珍国医国药](#)2009, 20(12)
5. [何正春](#) [苦石莲种子在白族民间入药方剂4例](#)[期刊论文]-[中国民族民间医药杂志](#)2001(5)
6. [中药饮片标准\(连载\)](#) [期刊论文]-[首都医药](#)2005, 12(1)
7. [张如兰](#), [徐梦丹](#) [苦石莲与石莲子的品种鉴别](#)[期刊论文]-[时珍国医国药](#)2000, 11(9)
8. [何顺志](#), [He Shunzhi](#) [云实属药用植物开发利用概况](#)[期刊论文]-[中草药](#)2000, 31(3)
9. [霍昕](#), [刘文炜](#), [袁月玲](#), [丁丽娜](#), [杨迺嘉](#), [HUO Xin](#), [LIU Wen-wei](#), [YUAN Yue-ling](#), [DING Li-na](#), [YANG Nai-jia](#) [苦石莲普通粉仁挥发性成分研究](#)[期刊论文]-[生物技术](#)2008, 18(3)
10. [许娜](#) [苦石莲的化学成分研究](#)[学位论文]2010

引证文献(3条)

1. [张倩](#) [成俊辉](#), [常星](#), [康文艺](#) [紫丁香种子脂肪酸成分的GC-MS分析](#)[期刊论文]-[河南大学学报\(医学版\)](#) 2009(1)

2. [黄明培, 陈燕丹, 魏道智](#) [苦石莲化学成分及药理活性研究进展](#)[期刊论文]-[中国现代中药](#) 2010(1)
3. [赵波, 佟继铭](#) [中草药中有机酸类成分的提取分离及测定方法研究进展](#)[期刊论文]-[承德医学院学报](#) 2009(2)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200712012.aspx