

表 2 算盘子硅胶柱色谱粗分离组分 LC/ Q TOF 分析结果

Table 2 Result of LC/ Q TOF analysis for extract from *G. puberum* by silica gel column chromatography

序号	m/z	离子	分子式	Mass	Calc Mass	Difference	DBE
1	227. 176 72	[M + 2H] ⁺ 2	C ₂₅ H ₄₀ N ₈	452. 338 88	452. 337 59	- 2. 84	10
	453. 345 6	[M + H] ⁺	C ₂₅ H ₄₀ N ₈	452. 338 32	452. 337 59	- 1. 61	10
	475. 328 1	[M + H] ⁺	C ₂₅ H ₃₉ N ₈ Na	474. 320 81	474. 319 54	- 2. 69	10
2	283. 719 27	[M + 2H] ⁺ 2	C ₃₅ H ₅₅ N ₃ O ₃	565. 423 99	565. 424 34	0. 62	10
	566. 430 46	[M + H] ⁺	C ₃₅ H ₅₅ N ₃ O ₃	565. 423 18	565. 424 34	2. 06	10
	588. 413 03	[M + H] ⁺	C ₃₅ H ₅₄ N ₃ NaO ₃	587. 405 75	587. 404 07	- 1. 85	9
3	340. 261 14	[M + 2H] ⁺ 2	C ₄₀ H ₇₀ O ₈	678. 507 72	678. 507 07	- 0. 96	6
	679. 514 65	[M + H] ⁺	C ₄₀ H ₇₀ O ₈	678. 507 37	678. 507 07	- 0. 45	6
	701. 496 93	[M + H] ⁺	C ₄₀ H ₆₉ NaO ₈	700. 489 65	700. 489 01	- 0. 91	6
4	396. 803 08	[M + 2H] ⁺ 2	—	—	—	—	—
	792. 600 01	[M + H] ⁺	—	—	—	—	—
5	453. 344 94	[M + 2H] ⁺ 2	—	—	—	—	—
	464. 336 95	[M + 2H] ⁺ 2	—	—	—	—	—
6	228. 233 21	[M + H] ⁺	C ₁₄ H ₂₉ NO	227. 225 93	227. 224 91	- 4. 47	1
	509. 889 25	[M + 2H] ⁺ 2	—	—	—	—	—
7	228. 233 5	[M + H] ⁺	C ₁₄ H ₂₉ NO	227. 226 23	227. 224 91	- 5. 77	1
	185. 117 71	[M + H] ⁺	C ₁₀ H ₁₆ O	184. 110 43	184. 109 94	- 2. 63	3
	299. 113 93	[M + H] ⁺	C ₁₅ H ₁₄ N ₄ O ₃	298. 106 65	298. 106 59	- 0. 22	11

究畚药算盘子的活性成分和其相关药理作用提供了一定的物质依据。

参考文献：

[1] 雷后兴,李水福. 中国畚族医药学 [M]. 北京: 中国中医药出版社, 2007.
[2] 丁水平,丁水生,李涵志. 算盘子对溃疡性结肠炎大鼠细胞

因子的影响 [J]. 医药导报, 2002, 21(2): 76-77.
[3] 张 桢,刘光明,任艳丽,等. 算盘子的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20: 447-449.
[4] 吴冬梅. 闪式提取器在中药研究中的应用 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2006, 12(7): 34-37.
[5] 葛惠清,刘昌孝. 微量分析用液质联用(LC-MSⁿ)系统——日立 M 8000 LC-3QDMS 简介 [J]. 中草药, 2000, 31(8): 15.

线叶蓟的化学成分研究

刘学杰,仲 英*,王 姣
(山东省医学科学院药物所,山东 济南 250062)

摘 要:目的 研究线叶蓟化学成分。方法 采用色谱技术进行分离、纯化,通过波谱解析结合理化性质鉴定化合物结构。结果 从线叶蓟中共分离得到 9 个化合物,分别为正十七醇()、豆甾醇葡萄糖()、β-谷甾醇()、豆甾醇苷()、乙基-β-D-吡喃果糖苷()、胡萝卜苷()、槲皮素()、正丁基-β-D-吡喃果糖苷()、KCl()。结论 化合物 ~ 均为首次从该植物中分离得到。
关键词:线叶蓟;化学成分;结构鉴定
中图分类号:R284. 1 文献标识码:A 文章编号:0253-2670(2009)06-0874-03

线叶蓟 *Cirsium lineare* (Thunb.) Sch.-Bip. 又名山红花、野红花,为菊科蓟属多年生草本植物,主要生长在向阳丘陵、低山坡疏林下、郊野路边、水沟边等,主要分布在浙江、山东、云南等地,日本、韩国等国也有分布。该药材具有活血散瘀、消肿解毒之功效,主要用于治疗痛经、闭经、月经不调、不孕等病症,亦有用来治疗毒蛇咬伤者,在民间有着广泛的

应用基础,已被收录在《浙江民间常用草药》^[1]中。目前尚未发现有关线叶蓟化学成分系统研究的报道,本实验从线叶蓟的石油醚、二氯甲烷、丙酮、甲醇部位分离得到了 9 个化合物,运用波谱解析,结合理化性质,查阅相关文献并与对照品对照,分别鉴定为正十七醇(1-heptadecanol,)、豆甾醇(stigmasterol,)、β-谷甾醇(β-sitosterol,)、豆甾醇葡萄糖苷

* 收稿日期:2008-08-06
作者简介:刘学杰(1982-),男,山东蓬莱人,在读硕士研究生,从事天然药物化学研究。
Tel: (0531) 82629232 E-mail: liuxuejie-111@163.com
*通讯作者 仲 英 Tel: (0531) 82629232 Fax: (0531) 82629232

(stigmasteryl-3-O- β -D-glucopyranoside,)、乙基- β -D-吡喃果糖苷(ethyl- β -D-fructopyranoside,)、胡萝卜苷(β -sitosterol-3-O- β -D-glucopyranoside,)、槲皮素(quercetin,)、正丁基- β -D-吡喃果糖苷(*n*-butyl- β -D-fructopyranoside,)、KCl(), 所得化合物 ~ 均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Stuart smp3 型熔点测定仪; NICOLET AVATAR—330 型红外光谱仪; Bruker advanced 400 型核磁共振仪(内标 TMS); 色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品; 所用试剂均为分析纯。

2 提取与分离

取干燥的线叶蓟根大约 12 kg, 粉碎, 依次用石油醚、二氯甲烷、丙酮和甲醇采用索氏提取器回流提取, 浓缩成浸膏(其中甲醇部位用 70% 醇沉后的上清液用正丁醇萃取)。石油醚部位用石油醚-醋酸乙酯系统梯度洗脱, 二氯甲烷部位用石油醚-丙酮系统梯度洗脱, 丙酮部位和甲醇正丁醇萃取部位用氯仿-甲醇系统梯度洗脱, 反复经硅胶柱色谱分离, 所得样品经结晶、重结晶得到化合物 ~ 。

3 结构鉴定

化合物 : 白色粉末(无水乙醇)。mp 53 ~ 54, $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ : 63.0 (C-1), 33.5 (C-2), 31.9 (C-15), 29.6 (C-5 ~ C-13), 29.3 (C-4), 29.2 (C-14), 24.7 (C-3), 22.7 (C-16), 14.1 (C-17)。光谱数据与文献对照一致^[2], 样品与正十七醇对照品 Rf 值一致, 且混合后熔点不降低, 故鉴定该化合物为正十七醇。

化合物 : 无色针晶(丙酮)。mp 168 ~ 169, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 410, 2 950, 2 935, 2 865, 1 462, 1 380, 1 065。光谱数据与文献一致^[3], 与对照品比较 Rf 值一致, 且混合后熔点不下降, 故鉴定该化合物为豆甾醇。

化合物 : 无色针晶(石油醚)。mp 135 ~ 137, 样品与 β -谷甾醇对照品 Rf 值一致, 且混合后熔点不下降, 故鉴定该化合物为 β -谷甾醇。

化合物 : 白色粉末(DMF)。mp 268 ~ 270, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 405, 2 935, 1 463, 1 379, 其中 3 405 证明其中含有羟基, 1 463 处显示有双键的存在, 1 379 处裂分说明该处可能有异丙基的存在, 综合分析, 可知该化合物为甾醇类物质, 由 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中 δ 100.8, 76.7, 76.7, 73.5, 70.1, 61.1 一组信号, 可知该化合物中含有一分子的糖, 经水解后通过 TLC 检测为葡

萄糖。 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ : 140.4 (C-5), 138.2 (C-22), 128.8 (C-23), 121.2 (C-6), 100.8 (Glc-1), 76.8 (C-3), 76.7 (Glc-3, 5), 73.3 (Glc-2), 70.1 (Glc-4), 61.1 (Glc-6), 56.2 (C-14), 55.5 (C-17), 50.5 (C-9), 49.5 (C-24), 41.9 (C-13), 41.7 (C-4), 40.1 (C-20), 39.7 (C-12), 37.2 (C-1), 36.7 (C-10), 31.5 (C-8), 31.5 (C-7), 31.3 (C-25), 31.2 (C-2), 28.7 (C-16), 25.4 (C-28), 23.8 (C-15), 21.1 (C-11), 20.9 (C-21), 20.9 (C-27), 19.1 (C-19), 18.9 (C-26), 12.1 (C-8), 11.8 (C-29)。光谱数据与文献报道一致^[4], 样品与豆甾醇葡萄糖苷对照品 Rf 值一致, 且混合后熔点不降低, 故鉴定该化合物为豆甾醇葡萄糖苷。

化合物 : 无色片状结晶(丙酮)。mp 142 ~ 144, $^1\text{H-NMR}$ (C_3OD , 400 MHz) δ : 1.17 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-2), 3.56 (2H, m, H-1), 3.64 ~ 3.89 (7H, m, H-1, 3, 4, 5, 6); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100 MHz) δ : 57.31 (C-1), 15.80 (C-2), 63.50 (C-1), 101.74 (C-2), 71.55 (C-3), 71.10 (C-4), 70.54 (C-5), 65.16 (C-6)。光谱数据与文献报道一致^[5], 可鉴定此化合物为乙基- β -D-吡喃果糖苷。

化合物 : 白色粉末(80%乙醇), mp 289 ~ 291, Liebermann-Burchard 反应阳性。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 405, 1 640, 1 470, 1 370。光谱数据与文献报道基本一致^[6], 样品与胡萝卜苷对照品 Rf 值一致, 且混合熔点不降低, 因此可鉴定该化合物为胡萝卜苷。

化合物 : 黄色针状结晶(乙醇), mp 311 ~ 313, HCl-Mg 粉反应阳性, 硅胶薄层色谱置紫外灯下显黄绿色荧光, 喷洒 AlCl_3 -乙醇溶液显黄色。波谱数据与文献对照确定为 3, 5, 7, 3', 4'-五羟基黄酮^[7], 即槲皮素。

化合物 : 无色针晶(乙醇), mp 150 ~ 152, Molish 反应呈阳性, 用 HCl 水解后样品与果糖点于同一薄层板, Rf 值相同, 证明糖元部分为果糖。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz) δ : 0.93 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-4), 1.33 (2H, m, H-3), 1.46 (2H, m, H-2); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100 MHz) δ : 100.0 (C-2), 69.3 (C-4), 69.2 (C-3), 68.9 (C-5), 63.7 (C-6), 62.1 (C-1), 59.4 (C-1), 31.8 (C-2), 18.9 (C-3), 13.8 (C-4)。波谱数据与文献报道一致^[8], 故鉴定该化合物为正丁基- β -D-吡喃果糖苷。

化合物 : 无色粉末, 灼烧实验认为是无机盐, 焰色反应确定其中的阳离子为钾离子, 样品溶于水

中,加入 BaCl_2 溶液无明显现象,加入 AgNO_3 出现白色絮状沉淀,并且不溶于硝酸,故判断该阴离子为 Cl^- ,因此断定该无机盐为 KCl 。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院 中药大辞典 [M]. 上海:上海科学技术出版社,1977.
- [2] Al-Dulayymi J R, Mark S, Baird H M, et al. The synthesis of one enantiomer of the α -methyl-trans-cyclopropane unit of mycolic acids [J]. *Tetrahedron*, 2006, 62: 4851-4862.
- [3] 闫学斌,雷 萌,可 钰,等. 冬凌草的化学成分研究 [J].

化学研究,2006,17(3):80-81.

- [4] 陆江海,赵玉英,乔 梁,等. 醉鱼草化学成分研究 [J]. 中国中药杂志,2001,26(1):41-43.
- [5] 黄雪峰,罗 俊,张 勇,等. 石刁柏的化学成分 [J]. 中国天然药物,2006,4(3):181-184.
- [6] 武子敬,杨小生,朱海燕. 滇木姜子化学成分初步研究 [J]. 贵州化工,2007,32(1):15-16.
- [7] 于志斌,杨广义,吴 霞,等. 救心草的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发,2007,19:67-69.
- [8] 巢志茂,尚尔金,何 波,等. 牛膝水提取物化学成分的研究 [J]. 中国药理学杂志,1999,34(9):587-588.

固相微萃取-气相色谱/质谱法分析毛老虎叶中挥发性成分

马芝玉¹,黄克建²,潘智文³,许子竞¹,陈海燕¹,张怀泉¹,林翠梧^{1*}

(1. 广西大学化学化工学院,广西 南宁 530004; 2. 广西壮族自治区公安厅 物证鉴定中心,广西 南宁 530012;

3. 广西柳州市产品质量监督检验所,广西 柳州 545001)

毛老虎 *Hyptis suaveolens* (L.) Poit. 别名山薄荷、假藿香,为唇形科山香属植物。民间用于治感冒头痛、胃肠炎、痢疾、腹胀;外用治跌打肿痛、创伤出血、痈肿疮毒、虫蛇咬伤、湿疹、皮炎等疾病。毛老虎中的挥发油具有很高的活性,Olayinka 等^[1]曾报道毛老虎叶子挥发油有抗菌活性,能抗 2 种革兰阳性和 4 种革兰阴性细菌,而且叶子用来治疗腹痛、胃痛、发烧等疾病。毛老虎中的挥发油成分相当复杂,Pino 等^[2]提取毛老虎叶子挥发油经 GC-MS 分离鉴定出 109 种化合物;黄秀香等人分别用微波提取法^[3]和水蒸气蒸馏法^[4]提取了毛老虎中的挥发油,分离鉴定了 78 种成分。实验表明,本方法有简单、无需有机溶剂、环境友好等特点。与此同时,本方法鉴定的挥发性成分多于微波提取法和水蒸气蒸馏法,适用于分析植物中的易挥发成分。

1 实验部分

1.1 材料来源及处理:毛老虎采自广西壮族自治区合浦县,由广西中医学院刘寿养副教授鉴定。全草自然晾干后,将叶、茎分开备用。

1.2 挥发性成分的提取:取 1 g 晾干后的叶,将其剪碎(长度小于 0.5 cm),装于 10 mL 的顶空瓶中,置于顶空固相微萃取的加热块上,在 70℃ 下顶空萃取 4 h 后,直接经 GC-MS 分析。

1.3 仪器及分析条件:QP2010 气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司);CORNING 固相微萃取仪(美国 Supleo 公司)。

气相色谱条件:J & W DB-1 MS 石英毛细柱(30 m × 0.25 mm,0.5 μm);进样口温度:250℃;载气:He;线速度:44 cm/min;柱温:60℃ 保持 2 min,以 10℃/min 程序升温至 280℃,保持 12 min;进样方式:不分流进样。

质谱条件:EI 源;电子能量:70 eV;传输线温度:250℃;离子源温度:200℃;扫描方式:全扫描;质量扫描范围:40~500 m/z。

2 结果与分析

经 GC-MS 分析,得到毛老虎叶和茎中挥发成分的总离子流图,采用归一法求得挥发成分中各成分的相对质量分数,应用质谱对各组分进行分析,并与 NIST 标准质谱图进行对比,鉴定出 90 种化合物。结果见表 1。

由表 1 可知,毛老虎叶中挥发成分的主要成分为萜烯类化合物,占有分析物总量的 79.8%,其中单萜类 18.1%,倍半萜类 43.4%,二萜类 18.3%。单萜化合物中以 α -蒎烯和桉树脑为主,分别占分析物总量的 2.5%和 9.1%;倍半萜类以石竹烯(6.33%)和氧化石竹烯(4.01%)为主;二萜类

* 收稿日期:2008-09-14

基金项目:药用植物化学成分提取与纯化新方法的研究(桂科攻 0480005)

作者简介:马芝玉(1983—),女,有机化学专业硕士研究生。

*通讯作者 林翠梧 Tel:(0771)3275878 E-mail:lincuiwu@gxu.edu.cn