

## 酸枣果肉资源化学成分研究

郭 盛, 段金廒\*, 赵金龙, 钱叶飞, 唐于平, 钱大玮

南京中医药大学 江苏省方剂高技术研究重点实验室, 江苏 南京 210046

**摘要:** 目的 研究酸枣 *Ziziphus jujuba* var. *spinosa* 果肉的化学成分, 为其资源开发提供依据。方法 利用各种色谱方法进行化学成分分离, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从酸枣果肉中分离鉴定了 14 个化合物, 分别为大枣皂苷 I (1)、大枣皂苷 II (2)、苹果酸 (3)、苹果酸乙酯 (4)、水杨酸 (5)、豆甾醇-3-O-β-D-葡萄糖苷 (6)、胡萝卜苷 (7)、D-葡萄糖 (8)、芦丁 (9)、二十二烷酸 (10)、硬脂酸 (11)、棕榈酸 (12)、油酸 (13)、棕榈油酸 (14)。结论 所有化合物均为首次从酸枣果肉中分离得到, 其中化合物 1~6 为首次从酸枣植物中分离得到, 研究结果为酸枣果肉及酸枣资源的综合利用提供了基础。

**关键词:** 酸枣; 大枣皂苷 I; 苹果酸乙酯; 豆甾醇-3-O-β-D-葡萄糖苷; 棕榈油酸; 资源化学成分

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2012)10-1905-05

## Resource chemical constituents from sarcocarp of *Ziziphus jujuba* var. *spinosa*

GUO Sheng, DUAN Jin-ao, ZHAO Jin-long, QIAN Ye-fei, TANG Yu-ping, QIAN Da-wei

Jiangsu Key Laboratory for High Technology Research of TCM Formulae, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210046, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents in the sarcocarp of *Ziziphus jujuba* var. *spinosa* and provide the reference for resource development. **Methods** The constituents were isolated by column chromatography and their structures were elucidated by physicochemical properties and spectroscopic analysis. **Results** Fourteen compounds were isolated from the sarcocarp of the plant and identified as zizyphus saponin I (1), zizyphus saponin II (2), malic acid (3), 4-ethyl-2-hydroxysuccinate (4), salicylic acid (5), stigmasterol-3-O-β-D-glucopyranoside (6), daucosterol (7), D-glucose (8), rutin (9), docosanoic acid (10), stearic acid (11), palmitic acid (12), oleic acid (13), and palmitoleic acid (14). **Conclusion** All the compounds are obtained from the sarcocarp of *Z. jujuba* var. *spinosa* for the first time and compounds 1—6 are isolated from this plant for the first time. The results are helpful for the comprehensive utilization of *Z. jujuba* var. *spinosa* resource.

**Key words:** *Ziziphus jujuba* Mill. var. *spinosa* (Bunge) Hu ex H. F. Chow; zizyphus saponin I; 4-ethyl-2-hydroxysuccinate; stigmasterol-3-O-β-D-glucopyranoside; palmitoleic acid; resource chemical constituents

酸枣 *Ziziphus jujuba* Mill. var. *spinosa* (Bunge) Hu ex H. F. Chow 系鼠李科枣属植物, 广泛分布于我国北方广大地区, 其中尤以河北、山西、陕西、河南、山东等地的低山丘陵区为多。其干燥成熟种子酸枣仁为常用中药, 始载于《神农本草经》, 列为上品, 后在历代本草中多有阐述, 其味甘、酸, 性平, 具养心补肝、宁心安神、敛汗生津之功效。现代临床常用于治疗虚烦不眠、惊悸多梦、体虚多汗、津伤口渴等症。此外, 本草尚记载酸枣果肉、花、叶、棘刺、树皮及根均可药用。其中, 酸枣果肉具止血止泻之功, 主治出血、腹泻等症<sup>[1]</sup>。目前对酸

枣的研究多集中于其种子部分, 并发现与酸枣仁宁心安神功效发挥密切相关的物质基础可能为其所含有的三萜皂苷类、黄酮类及环肽类生物碱等化学成分<sup>[1-3]</sup>。相对于酸枣仁而言, 对酸枣其他组织器官的研究报道较少。由于中医临床多用其干燥种子作为药用, 因此在药材采收加工过程中, 除少量酸枣果肉作食品应用外, 每年约有近 10 万吨酸枣果肉资源作为酸枣药用植物的废弃组织被丢弃, 造成资源浪费。为了综合利用酸枣资源, 揭示酸枣植物各组织器官的物质基础, 挖掘其可利用价值, 本课题组基于中药资源化学的研究思路<sup>[4-5]</sup>, 前期已对酸枣果

收稿日期: 2012-03-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30672678); 江苏高校优势学科建设工程资助项目(ysxk-2010)

作者简介: 郭 盛, 博士研究生, 主要从事中药资源化学研究。E-mail: gsh916@163.com

\*通讯作者 段金廒, 教授, 博士生导师。Tel: (025) 85811116 E-mail: dja@njutcm.edu.cn

肉、酸枣叶化学成分进行了分析鉴定<sup>[6-7]</sup>, 并从酸枣果肉中分离得到系列三萜类化合物<sup>[8]</sup>。本研究又从酸枣果肉中分离得到了 14 个化合物, 分别鉴定为大枣皂苷 I(zizyphus saponin I, **1**)、大枣皂苷 II(zizyphus saponin II, **2**)、苹果酸(malic acid, **3**)、苹果酸乙酯(4-ethyl-2-hydroxysuccinate, **4**)、水杨酸(salicylic acid, **5**)、豆甾醇-3-O-β-D-葡萄糖苷(stigmasterol-3-O-β-D-glucopyranoside, **6**)、胡萝卜苷(daucosterol, **7**)、D-葡萄糖(D-glucose, **8**)、芦丁(rutin, **9**)、二十二烷酸(docosanoic acid, **10**)、硬脂酸(stearic acid, **11**)、棕榈酸(palmitic acid, **12**)、油酸(oleic acid, **13**)、棕榈油酸(palmitoleic acid, **14**)。所有化合物均为首次从酸枣果肉中分离得到, 其中化合物**1~6**为首次从酸枣植物中分离得到。

## 1 仪器与材料

Bruker AV—500 或 Bruker AV—300 型核磁共振光谱仪(TMS 为内标); Synapt<sup>TM</sup> Q-TOF 质谱仪(Waters 公司); WRS—1B 型数字熔点仪; 薄层色谱及柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂); D-101 大孔吸附树脂(河北沧州宝恩化工有限公司); 其余试剂均为分析纯或色谱纯。

酸枣果实于 2008 年 9 月采自宁夏银川市, 经南京中医药大学段金廒教授鉴定为鼠李科枣属植物酸枣 *Ziziphus jujuba* Mill. var. *spinosa* (Bunge) Hu ex H. F. Chow 的干燥成熟果实, 凭证标本(NJUTCM-20080901)保存于南京中医药大学标本馆。

## 2 提取与分离

除去果核的干燥酸枣果肉 20 kg, 加 80%乙醇回流提取 2 次, 每次 2 h, 减压回收溶剂后加水至 10 L, 混悬后, 分别用醋酸乙酯、水饱和正丁醇萃取, 各萃取 5 次, 每次 10 L, 合并萃取液, 回收溶剂后分别得到醋酸乙酯萃取物 558 g 和正丁醇萃取物 881 g。

醋酸乙酯萃取物经硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱(50:1→0:100)得到 10 个组分(Fr. 1~10), Fr. 1 再经硅胶柱色谱反复分离, 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱(50:1→10:1), 得到化合物**11**(15 mg)、**12**(52 mg)、**13**(38 mg)、**14**(120 mg); Fr. 5 经硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱(4:1→1:1), 结合制备薄层法纯化得到化合物**6**(10 mg); Fr. 7 和 Fr. 9 分别经硅胶柱色谱反复分离, 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱(3:1→0:1), 分别得化合物**5**(12 mg)和**7**(20 mg)。正丁

醇萃取物经 D-101 大孔吸附树脂柱分离, 分别用水、30%、50%、95%乙醇洗脱, 得 30%乙醇洗脱组分(180 g)、60%乙醇洗脱组分(37 g)和 95%乙醇洗脱组分(58 g)。30%乙醇洗脱组分再经硅胶柱色谱反复分离, 醋酸乙酯-甲醇-水梯度洗脱(10:1:0.1→1:10:0.1), 得到化合物**3**(25 mg)、**4**(120 mg)和**9**(520 mg); 60%乙醇洗脱组分聚酰胺柱色谱分离, 20%~40%乙醇梯度洗脱, 得化合物**10**(125 mg); 95%乙醇洗脱组分经硅胶柱色谱反复分离, 醋酸乙酯-甲醇梯度洗脱(10:0→1:10), 得到化合物**1**(10 mg)、**2**(22 mg)和**8**(230 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物**1**: 白色粉末(甲醇), mp 269~271 °C。ESI-MS *m/z*: 911 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 5.32(1H, brs, 6-deoxy-Tal-H-1), 5.09(1H, brd, *J*=8.0 Hz, H-24), 4.92(1H, d, *J*=4.9 Hz, Ara-H-1), 4.31(1H, d, *J*=6.1 Hz, Glc-H-1), 1.66(3H, brs, H-26), 1.60(3H, brs, H-27), 1.06(3H, d, *J*=6.0 Hz, 6-deoxy-Tal-CH<sub>3</sub>), 1.03, 1.02, 0.92, 0.78, 0.75(各 3H, s, 5×-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR(75 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) δ: 40.2(C-1), 28.1(C-2), 89.2(C-3), 41.0(C-4), 57.6(C-5), 19.6(C-6), 37.3(C-7), 38.6(C-8), 54.3(C-9), 38.6(C-10), 23.1(C-11), 29.8(C-12), 38.8(C-13), 55.1(C-14), 38.2(C-15), 111.9(C-16), 55.3(C-17), 19.6(C-18), 17.7(C-19), 69.9(C-20), 31.4(C-21), 46.8(C-22), 69.9(C-23), 128.5(C-24), 135.4(C-25), 26.9(C-26), 20.2(C-27), 29.2(C-28), 17.9(C-29), 67.1(C-30), 106.5(Ara-C-1), 76.2(Ara-C-2), 84.9(Ara-C-3), 69.7(Ara-C-4), 67.1(Ara-C-5), 106.5(Glc-C-1), 76.2(Glc-C-2), 79.9(Glc-C-3), 72.8(Glc-C-4), 79.9(Glc-C-5), 64.0(Glc-C-6), 103.3(6-deoxy-Tal-C-1), 73.3(6-deoxy-Tal-C-2), 69.2(6-deoxy-Tal-C-3), 75.4(6-deoxy-Tal-C-4), 68.5(6-deoxy-Tal-C-5), 18.7(6-deoxy-Tal-C-6)。综合该化合物光谱数据, 经与文献报道比较<sup>[9-10]</sup>, 鉴定化合物**1**为大枣皂苷 I。

化合物**2**: 白色粉末(甲醇), mp 266~268 °C。ESI-MS *m/z*: 911 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 5.10(1H, brs, Rha-H-1), 5.09(1H, brd, *J*=8.0 Hz, H-24), 4.91(1H, d, *J*=4.8 Hz, Ara-H-1), 4.30(1H, d, *J*=6.1 Hz, Glc-H-1), 1.66(3H, brs, H-26), 1.60(3H, brs, H-27), 1.06(3H, d, *J*=6.0 Hz, Rha-CH<sub>3</sub>), 1.03, 1.02, 0.92, 0.78, 0.75(各 3H, s, 5×-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR(75 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) δ: 40.2(C-1),

28.1 (C-2), 89.4 (C-3), 41.1 (C-4), 57.6 (C-5), 19.6 (C-6), 37.3 (C-7), 38.6 (C-8), 54.3 (C-9), 38.6 (C-10), 23.1 (C-11), 29.8 (C-12), 38.8 (C-13), 55.1 (C-14), 38.5 (C-15), 111.9 (C-16), 55.3 (C-17), 19.6 (C-18), 17.7 (C-19), 69.9 (C-20), 31.4 (C-21), 46.8 (C-22), 69.9 (C-23), 128.5 (C-24), 135.4 (C-25), 26.9 (C-26), 20.2 (C-27), 29.3 (C-28), 18.1 (C-29), 67.1 (C-30), 106.5 (Ara-C-1), 76.3 (Ara-C-2), 83.7 (Ara-C-3), 69.7 (Ara-C-4), 66.2 (Ara-C-5), 106.5 (Glc-C-1), 76.3 (Glc-C-2), 79.6 (Glc-C-3), 72.8 (Glc-C-4), 79.9 (Glc-C-5), 64.0 (Glc-C-6), 103.3 (Rha-C-1), 73.9 (Rha-C-2), 73.9 (Rha-C-3), 75.3 (Rha-C-4), 71.4 (Rha-C-5), 19.9 (Rha-C-6)。综合该化合物光谱数据, 经与文献报道比较<sup>[9-11]</sup>, 鉴定化合物**2**为大枣皂苷II。

**化合物3:** 白色片晶(甲醇), mp 100~102 °C。ESI-MS *m/z*: 133 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.37 (2H, brs, 2×-COOH), 5.40 (1H, s, 2-OH), 4.26 (1H, dd, *J* = 4.9, 7.7 Hz, H-2), 2.61 (1H, dd, *J* = 4.9, 15.7 Hz, H-3a), 2.44 (1H, dd, *J* = 7.7, 15.7 Hz, H-3b)。与苹果酸对照品对照, 在 TLC 中的 R<sub>f</sub> 值及显色行为一致, 且混合后熔点不下降, 故鉴定化合物**3**为苹果酸。

**化合物4:** 浅黄色油状物(甲醇)。ESI-MS *m/z*: 161 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.14 (1H, brs, -COOH), 5.61 (1H, s, 2-OH), 4.32 (1H, m, H-2), 4.09 (2H, q, *J* = 7.0 Hz, H-2'), 2.62 (1H, dd, *J* = 5.0, 15.5 Hz, H-3a), 2.48 (1H, dd, *J* = 7.5, 15.5 Hz, H-3b), 1.20 (3H, t, *J* = 7.0 Hz, H-1'); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 172.8 (C-1), 171.5 (C-4), 67.1 (C-2), 60.2 (C-2'), 39.1 (C-3), 13.9 (C-1')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物**4**为苹果酸乙酯。

**化合物5:** 无色针晶(醋酸乙酯), mp 157~159 °C。ESI-MS *m/z*: 137 [M-H]<sup>-</sup>。溴甲酚绿反应和三氯化铁反应均呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 7.83 (1H, dd, *J* = 7.7, 1.8 Hz, H-6), 7.52 (1H, ddd, *J* = 7.7, 7.0, 1.8 Hz, H-4), 6.93 (2H, m, H-3, 5)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[13]</sup>, 经与水杨酸对照品对照, 在 TLC 中的 R<sub>f</sub> 值及显色行为一致, 且混合后熔点不下降, 故鉴定化合物**5**为水杨酸。

**化合物6:** 白色粉末(甲醇), mp 268~270 °C。ESI-MS *m/z*: 573 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 5.33 (1H, brs, H-6), 5.15 (1H, dd, *J* =

8.4, 15.0 Hz, H-22), 5.01 (1H, dd, *J* = 8.4, 15.0 Hz, H-23), 4.22 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, Glc-H-1), 3.42 (1H, m, H-3), 0.96 (3H, s, H-19), 0.74~0.91 (12H, m, H-21, 26, 27, 29), 0.67 (3H, s, H-18); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 36.8 (C-1), 31.2 (C-2), 76.9 (C-3), 41.7 (C-4), 140.4 (C-5), 121.2 (C-6), 31.4 (C-7), 31.4 (C-8), 50.6 (C-9), 36.2 (C-10), 21.1 (C-11), 39.1 (C-12), 41.8 (C-13), 56.2 (C-14), 23.8 (C-15), 28.7 (C-16), 55.3 (C-17), 12.1 (C-18), 19.1 (C-19), 40.1 (C-20), 20.9 (C-21), 138.0 (C-22), 128.8 (C-23), 49.6 (C-24), 31.3 (C-25), 18.8 (C-26), 19.7 (C-27), 25.5 (C-28), 11.8 (C-29), 100.8 (Glc-C-1), 73.4 (Glc-C-2), 76.7 (Glc-C-3), 70.1 (Glc-C-4), 76.7 (Glc-C-5), 61.1 (Glc-C-6)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物**6**为豆甾醇-3-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖苷。

**化合物7:** 白色粉末(甲醇), mp 288~290 °C。ESI-MS *m/z*: 575 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 5.34 (1H, brs, H-6), 4.24 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, Glc-H-1), 3.43 (1H, m, H-3), 0.97 (3H, s, H-19), 0.74~0.91 (12H, m, H-21, 26, 27, 29), 0.65 (3H, s, H-18); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 36.8 (C-1), 29.2 (C-2), 76.9 (C-3), 40.0 (C-4), 140.4 (C-5), 121.2 (C-6), 31.3 (C-7), 31.4 (C-8), 49.6 (C-9), 36.2 (C-10), 20.6 (C-11), 38.3 (C-12), 41.8 (C-13), 56.2 (C-14), 23.8 (C-15), 27.8 (C-16), 55.4 (C-17), 11.6 (C-18), 19.1 (C-19), 35.5 (C-20), 18.6 (C-21), 33.3 (C-22), 25.5 (C-23), 45.1 (C-24), 28.7 (C-25), 18.9 (C-26), 19.7 (C-27), 22.6 (C-28), 12.1 (C-29), 100.8 (Glc-C-1), 73.4 (Glc-C-2), 76.7 (Glc-C-3), 70.1 (Glc-C-4), 76.7 (Glc-C-5), 61.1 (Glc-C-6)。综合该化合物波谱数据, 经与文献报道比较<sup>[15]</sup>, 鉴定化合物**7**为胡萝卜苷。

**化合物8:** 无色方晶(甲醇), mp 147~148 °C。Molish 反应阳性。ESI-MS *m/z*: 179 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O) δ: 5.17 (1H, d, *J* = 3.6 Hz,  $\alpha$ -D-Glc-H-1), 4.58 (1H, d, *J* = 7.9 Hz,  $\beta$ -D-Glc-H-1), 3.15~3.86 (12H, m)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[15]</sup>, 且与 D-葡萄糖对照品对照, 在 TLC 中的 R<sub>f</sub> 值及显色行为一致, 且混合后熔点不下降, 故鉴定化合物**8**为 D-葡萄糖。

**化合物9:** 黄色针晶(甲醇), mp 181~183 °C。三氯化铝反应阳性, 盐酸-镁粉反应阳性。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (nm): 256, 356 nm。ESI-MS *m/z*: 609 [M-

$\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.58 (1H, dd,  $J$ =8.6, 1.9 Hz, H-6'), 7.54 (1H, d,  $J$ =1.9 Hz, H-2'), 6.86 (1H, d,  $J$ =8.6 Hz, H-5'), 6.40 (1H, d,  $J$ =1.8 Hz, H-8), 6.19 (1H, d,  $J$ =1.8 Hz, H-6), 5.34 (1H, d,  $J$ =7.6 Hz, Glc-H-1), 4.51 (1H, brs, Rha-H-1), 0.99 (3H, d,  $J$ =6.6 Hz, Rha-H-6)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[16]</sup>, 且与芦丁对照品对照, 在 TLC 中的 Rf 值及显色行为一致, 且混合后熔点不下降, 故鉴定化合物 9 为芦丁。

**化合物 10:** 白色片状结晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 69~71 °C。溴酚蓝反应显黄色。ESI-MS  $m/z$ : 339 [ $\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 2.35 (2H, t,  $J$ =7.4 Hz, H-2), 1.62 (2H, m, H-3), 1.25~1.30 (36 H, m, H-4~21), 0.88 (3H, t,  $J$ =6.3 Hz, H-22)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定化合物 10 为二十二烷酸。

**化合物 11:** 白色片状结晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 65~67 °C。溴酚蓝反应显黄色。ESI-MS  $m/z$ : 283 [ $\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 11.2 (1H, brs, -COOH), 2.35 (2H, t,  $J$ =7.6 Hz, H-2), 1.64 (2H, m, H-3), 1.25~1.30 (28 H, m, H-4~17), 0.88 (3H, t,  $J$ =6.8 Hz, H-18)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[18]</sup>, 故鉴定化合物 11 为硬脂酸。

**化合物 12:** 白色针晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 57~59 °C。ESI-MS  $m/z$ : 255 [ $\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 2.34 (2H, t,  $J$ =7.5 Hz, H-2), 1.61 (2H, m, H-3), 1.25~1.30 (24H, m, H-4~15), 0.88 (3H, t,  $J$ =7.0 Hz, H-16)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[19]</sup>, 故鉴定化合物 12 为棕榈酸。

**化合物 13:** 无色油状液体(石油醚-醋酸乙酯)。ESI-MS  $m/z$ : 281 [ $\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 5.35 (2H, m, H-9, 10), 2.34 (2H, t,  $J$ =7.4 Hz, H-2), 2.01 (4H, m, H-8, 11), 1.62 (2H, m, H-3), 1.22~1.40 (20 H, m, H-4~7, 12~17), 0.88 (3H, t,  $J$ =6.7 Hz, H-18)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[20]</sup>, 且与油酸对照品对照, 在 TLC 中的 Rf 值及显色行为一致, 故鉴定化合物 13 为油酸。

**化合物 14:** 无色油状液体(石油醚-醋酸乙酯)。ESI-MS  $m/z$ : 253 [ $\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 5.34 (2H, m, H-9, 10), 2.34 (2H, t,  $J$ =7.5 Hz, H-2), 2.01 (4H, m, H-8, 11), 1.62 (2H, m, H-3), 1.22~1.40 (16H, m, H-4~7, 12~15), 0.89 (3H, t,  $J$ =6.9 Hz, H-16)。与棕榈油酸对照品对照, 在 TLC

中的 Rf 值及显色行为一致。综合以上数据, 鉴定化合物 14 为棕榈油酸。

#### 4 讨论

据报道, 枣属药用植物中含有的三萜皂苷类成分, 多具有镇静催眠、抗抑郁、甜味抑制等多种药理作用<sup>[21-22]</sup>, 本研究显示酸枣成熟果肉中同样含有该类成分, 提示有利用酸枣成熟果肉资源用于具有镇静催眠、抗抑郁及甜味抑制剂等保健产品的开发, 研究结果为酸枣果肉资源的综合开发与利用提供了依据。

致谢: 化合物 NMR 数据由中国药科大学分析测试中心陈东军高级工程师测定。

#### 参考文献

- 王建忠, 杨劲松. 酸枣仁中三萜皂苷的分离和结构研究 [J]. 有机化学, 2008, 28(1): 69-72.
- Cheng G, Bai Y J, Zhao Y Y, et al. Flavonoids from *Ziziphus jujuba* Mill var. *spinosa* [J]. *Tetrahedron*, 2000, 56: 8915-8920.
- Han B H, Park M H, Han Y N. Cyclic peptide and peptide alkaloids from seeds of *Zizyphus vulgaris* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(10): 3315-3319.
- 段金廒, 宿树兰, 钱大伟, 等. 中药资源化学研究思路方法与进展 [J]. 中国天然药物, 2009, 7(5): 333-340.
- 段金廒, 吴启南, 宿树兰, 等. 中药资源化学学科的建立与发展 [J]. 中草药, 2012, 43(9): 1665-1671.
- Guo S, Duan J A, Tang Y P, et al. Characterization of triterpenic acids in fruits of *Ziziphus* species by HPLC-ELSD-MS [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(10): 6285-6289.
- Guo S, Duan J A, Tang Y P, et al. Simultaneous qualitative and quantitative analysis of triterpenic acids, saponins and flavonoids in the leaves of two *Ziziphus* species by HPLC-PDA-MS/ELSD [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2011, 56(2): 264-270.
- Guo S, Duan J A, Tang Y P, et al. Triterpenoids from the fruits of *Ziziphus jujuba* var. *spinosa* [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2011, 39(4/6): 880-882.
- Okamura N, Nohara T, Yagi A, et al. Studies on the constituents of *Zizyphi Fructus* III. Structures of dammarane-type saponins [J]. *Chem Pharm Bull*, 1981, 29(3): 676-683.
- Yoshikawa K, Shimono N, Arihara S. Antisweet natural products VI. Jujubasaponins IV, V and VI from *Ziziphus jujuba* Mill. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40(9): 2275-2278.
- Kurihara Y, Ookubo K, Tasaki H, et al. Studies on the

- taste modifiers I. Purification and structure determination of sweetness inhibiting substance in leaves of *Ziziphus jujuba* [J]. *Tetrahedron*, 1988, 44(1): 61-66.
- [12] Yang X L, Jiang M Y, Hsieh K L, et al. Chemical constituents from the seeds of *Morinda citrifolia* [J]. *Chin J Nat Med*, 2009, 7(2): 119-122.
- [13] 邵加春, 何翠红, 雷 婷, 等. 瑶药扁担藤化学成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2010, 45(21): 1615-1617.
- [14] 刘学杰, 仲 英, 王 娴. 线叶蔚的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(6): 874-876.
- [15] 史高峰, 孙浩冉, 赵艳芳, 等. 脱脂亚麻籽的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20(1): 60-62.
- [16] 冯卫生, 王彦志, 郑晓珂. 中药化学成分结构解析 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [17] 张忠立, 左月明, 徐 璐, 等. 三白草黄酮类化学成分的研究 [J]. 中草药, 2011, 42(8): 1490-1493.
- [18] 刁义平, 束晓云, 唐于平. 槐叶化学成分研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(6): 89-92.
- [19] 陈 超, 胡 钰, 孙家祥, 等. 野核桃叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(11): 2177-2180.
- [20] 焦 威, 鲁 璐, 邓美彩, 等. 千金子化学成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(2): 181-187.
- [21] 梅文莉, 戴好富, 吴大刚. 肥牛木根化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2006, 18(2): 243-245.
- [22] 陈百泉, 杜钢军, 许启泰. 酸枣仁皂苷的镇静催眠作用 [J]. 中药材, 2002, 25(6): 429-430.
- [23] Yoshikawa K, Shimono N, Arihara S, et al. Antisweet substances, jujubasaponins I—III from *Zizyphus jujuba* revised structure of ziziphin [J]. *Tetrahedron Lett*, 1991, 32(48): 7059-7062.

### 《中草药》杂志获国家自然科学基金出版基金资助

8月17日, 2012年度国家自然科学基金申请项目评审结果公布, 《中草药》杂志喜获重点学术期刊项目资助。

国家自然科学基金委员会在2012年度项目申请集中接收期间共接收各类项目申请170 792项, 经初步审查受理165 651项。根据《国家自然科学基金条例》、国家自然科学基金相关类型项目管理办法的规定和专家评审意见, 决定资助面上项目、重点项目、优秀青年科学基金项目、青年科学基金项目、地区科学基金项目、海外及港澳学者合作研究基金项目、国家基础科学人才培养基金项目、重大国际(地区)合作研究项目、科学仪器基础研究专款项目、国家重大科研仪器设备研制专项自由申请项目、部分联合基金项目和重点学术期刊项目合计34 779项。

《中草药》杂志以“新”——选题新、发表成果创新性强, “快”——编辑出版速度快, “高”——刊文学术水平和编辑质量高为办刊特色, 载文覆盖面广、信息量大、学术水平高, 近年屡获大奖, 如中国出版政府奖期刊奖、国家期刊奖、新中国60年有影响力的期刊及期刊人、百种中国杰出学术期刊、中国精品科技期刊等。《中草药》杂志将以此为契机, 进一步提高期刊的学术水平, 扩大影响力, 并带动中草药杂志社的整体发展, 走集团化道路, 把中草药杂志社做大做强。同时, 将竭力打造中草药英文版——*Chinese Herbal Medicines*, 积极推进其国际化进程, 为中药现代化、国际化做出更大的贡献!