

(续表)

15	14.45	十九烷	95	4.76	14.43	十九烷	96	0.11
16	14.72	14-甲基-十六烷酸甲酯	91	0.3	14.65	十六醛	94	0.13
17	15.23	十六烷酸	98	1.49	15.01	Z-11-十六烯酸	86	0.29
18	15.45	二十烷	96	3.42	15.26	十六酸(棕榈酸)	99	22.21
19	16.26	二十一烷	92	30.29	16.14	十七酸	97	1.31
20	16.4	2,6,10,14-四甲基十六烷	95	1.09	16.36	二十一烷	89	0.33
21	16.88	9,12-十八二烯酸(Z,Z亚油酸)	96	4.13	16.9	9,12-十八二烯酸(Z,Z)(亚油酸)	99	30.21
22	17.07	十八酸(硬脂酸)	90	6.3	17.07	十八酸(硬脂酸)	99	8.84
23	17.32	二十二烷	98	16.7	18.29	2,4,6,10-四甲基十九烷	95	0.37
24	17.96	N-苯基-1-萘胺	84	2.31	19.04	4,8,12,16-四甲基-十七烷-4-交酯	96	0.33
25	19.36	二十三烷	98	4.99	19.53	二十四烷	96	0.23
26	19.66	二十四烷	98	4.88	21.08	二十五烷	93	0.93
27	21.62	2,4-二(1-甲基-1-苯乙基)苯酚	91	2.43	22.09	邻苯二甲酸 2-乙基己酯	91	0.37
28	22.19	二十六烷	95	4.07	23.88	十八醛(硬脂醛)	91	0.3

### 3 讨论

3.1 玉米须柱头鉴定的化合物占脂肪油总量 96.85%，总数 83.72%，花柱鉴定的化合物占脂肪油总量 98.78%，总数 85.00%。

3.2 花柱和柱头相同的化合物有 13 个，大部分为烷烃类，但种类不完全一样，与文献报道的一致<sup>[4]</sup>，柱头占 75.56%，花柱占 29.21%；脂肪酸及其酯柱头占 12.51%，花柱占 63.43%，说明两个部位化学成分的相对含量有很大差异。本文与任顺成报道脂肪油提取物衍生化后分析鉴定的主要成分基本一致，其长链有机酸有软脂酸、硬脂酸、山萘酸、油酸、亚油酸，其质量分数分别为 31.16%、13.32%、9.43%、7.82% 和 17.31%<sup>[5]</sup>；含量的差异是否和地域有关有待进一步考查。

3.3 玉米须花柱中亚油酸的含量高达 30.21%，柱头为 4.13%。亚油酸在人体内可转化为花生四烯酸和亚麻酸，是人体必需的脂肪酸，但是人体不能合成，只能在食物或药物

中摄取。建议作为药用时摘取花柱，晒干或鲜用。本实验的研究结果可为玉米须的综合利用提供科学依据。

### 参考文献：

- [1] 王应平,李向高.玉米须的化学成分和药理作用研究进展[J].特产研究,2004,2:42-46.
- [2] 汤鲁宏,丁霄霖,尤丽芬.玉米须生物活性成分的初步研究-玉米须多糖及其免疫增强作用[J].无锡轻工大学学报,1995,14(4):319-324.
- [3] 吕有权.玉米须抗肿瘤作用的实验研究[J].营养学报,2005,27(6):498-501.
- [4] Miller S S. Long chain alkanes in silk extracts of maize genotypes with varying resistance to *Fusarium graminearum*[J]. *J Agri Food Chem*, 2003, (51):6702-6708.
- [5] 任顺成,丁霄霖.气相色谱-质谱法分析玉米须中的有机酸[J].无锡轻工大学学报,2003,22(6):89-91.

## 柘木化学成分研究

张国明, 徐晓英, 奚静芳  
(上海市中药研究所, 上海 201203)

关键词:柘木;化学成分;黄酮苷

中图分类号:R284.1

文献标识码:B

文章编号:1001-1528(2008)05-0771-01

柘木为桑科柘属植物 *Cudrania tricuspidata* (Carr.) Bun. 落叶灌木或小乔木,广泛分布于华东、华南、西南以及河北以南地区,亚洲的日本与韩国也有分布。柘木根及茎具有清热凉血功能,治血痕疮癣,近代民间用于消化道肿瘤治疗<sup>[1]</sup>。70年代,国内先后开发了柘木糖浆剂和注射剂,目前仍有生

产的品种仅为柘木糖浆,该品种收载于部颁药品标准(第17分册)(WS<sub>3</sub>-B-3275-98)。近年,丁红华<sup>[2]</sup>等报道了柘木糖浆治疗胃癌疗效观察,结果治疗后生活质量得到明显提高(69.23%),临床症候有所改善(61.54%),对病人的细胞免疫功能有所保护,未发现严重的不良反应,认为该药作为胃

收稿日期:2007-08-10

作者简介:张国明(1958~),男,硕士,高级工程师,研究方向:中药与天然药物,联系电话:021-58956278。

癌化疗的辅助用药,安全、有效。

为了提高柘木制剂产品质量,了解其化学成分分布情况,对柘木糖浆所用的提取物,特别是水溶性部分,进行了成分的探索研究,从柘木水提取物中分离得到二个黄酮苷化合物杨属苷(I)和槲皮黄苷(II),经质谱、氢谱和碳谱等综合光谱分析,化合物I和II分别是山奈酚-7-O-β-D-葡萄糖苷和槲皮素-7-O-β-D-葡萄糖苷。

### 1 仪器与试剂

微量熔点仪:Yanaco MP-(温度计未校正);紫外分光光度仪:Shimadzu UV2100;质谱仪:Einnigan LCQ-Deca;核磁共振仪:Bruker DPX-300, Varian Inova 600。HPD-100 大孔树脂:河北沧洲宝恩化工有限公司;200~300 目硅胶:青岛海洋化工厂分厂;30~60 目聚酰胺:中国医药(集团)上海化学试剂公司;凝胶(Sephadex LH-20) Pharmacia;预制硅胶板:烟台市芝罘黄务硅胶开发试验厂;甲醇、乙醇和醋酸乙酯:均系分析纯;紫外分析仪:北京市新技术应用研究所;分离用原料:取自于上海雷允上药业有限公司生产的柘木糖浆提取浓缩液。

### 2 提取与分离

取大生产的柘木提取浓缩液,直接过一已处于水相的大孔树脂柱,经水洗脱后,以30%~95%乙醇溶液梯度洗脱,对收集的30%~50%乙醇流份部分,经浓缩后,上一硅胶柱,以醋酸乙酯-甲醇(0~10%甲醇)梯度洗脱,洗脱液以TLC法为检测手段,收集含化合物I和II的流份,浓缩后再上聚酰胺柱,以60%乙醇洗脱,分别收集主含I和II的流份;最后分别过凝胶柱,用甲醇作洗脱液,收集欲分离的I和II。硅胶TLC的展开条件:醋酸乙酯-丙酮-甲酸-水(5:3:0.5:0.5),显色条件:喷洒AlCl<sub>3</sub>乙醇液,薄板挥干后在365nm荧光下检视欲分离成分。

### 3 鉴定

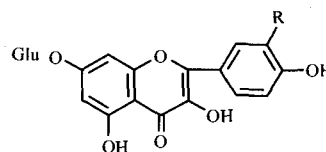
化合物I:淡黄色粉末(MeOH),mp. 259~261℃,紫外吸收λ<sub>max</sub>(MeOH):252、265和369nm。质谱:EI M/Z 286(强峰,苷元离子峰),448(微弱,分子离子峰),ESI(M-1)/Z 447.2(最强峰),(M+1)/Z 449.0(最强峰),理论分子量448.37。核磁共振:<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)δ(ppm):5.11(1H,苷键上质子)、6.38(1H,d,C<sub>6</sub>-H)、6.77(1H,d,C<sub>8</sub>-H)、6.90(2H,d,C<sub>3</sub>-H,C<sub>5</sub>-H)、8.04(2H,d,C<sub>2</sub>-H,C<sub>6</sub>-H)、9.53(1H,C<sub>3</sub>-OH)、10.13(1H,C<sub>4</sub>-OH)、12.45(1H,C<sub>5</sub>-OH);<sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)δ(ppm)数据见表1。I的紫外吸收、质谱以及氢、碳核磁共振数据与山奈酚-7-O-β-D-葡萄糖苷文献值均对应吻合,其中碳谱的数据高度一致<sup>[3,4]</sup>。I的结构见图1。

化合物II:淡黄色粉末(MeOH),mp. 219~223℃,紫外吸收λ<sub>max</sub>(MeOH):208、257和375nm。质谱:ESI(M-1)/Z 463.24(最强峰),理论分子量464.37。核磁共振:<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)δ(ppm):5.15(1H,d,苷键上质子)、6.41(1H,d,C<sub>6</sub>-H)、6.76(1H,d,C<sub>8</sub>-H)、6.91(1H,d,C<sub>3</sub>-H)、7.55(1H,dd,C<sub>2</sub>-H)、7.71(1H,d,C<sub>5</sub>-H)、9.10(3H,m,C<sub>3</sub>、C<sub>3</sub>'、C<sub>4</sub>'-OH)、12.47(1H,s,C<sub>5</sub>-OH);<sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)δ(ppm)数据见表1。II的质谱以及氢、碳核磁共振数据与槲皮素-7-O-β-D-葡

萄糖苷文献值均对应吻合,其中碳谱的数据也高度一致<sup>[3,4]</sup>。II的结构见图1。

表1 化合物I和II的<sup>13</sup>C-NMR化学位移数据(ppm)

C-位	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	147.5	136.1	176.1	160.4	98.8	162.7	94.4	155.8	104.7
II	147.9	136.1	176.0	160.4	98.8	162.7	94.3	155.8	104.7
C-位	1'	2'	3'	4'	5'	6'			
I	121.6	129.7	115.5	159.4	115.5	129.7			
II	121.8	115.7	145.1	147.6	115.4	120.1			
C-位	1"	2"	3"	4"	5"	6"			
I	99.9	73.1	76.5	69.6	77.2	60.6			
II	99.9	73.2	76.4	69.6	77.2	60.6			



I: R = H

II: R = OH

图1 化合物I和II的结构

### 4 讨论

柘木的化学成分主要为山酮、黄酮、木脂素、生物碱、香豆素及多糖化合物,有关抗肿瘤的有效成分一般认为是黄酮<sup>[5]</sup>和多糖<sup>[6]</sup>成分,这与柘木糖浆等制剂所含有的抗肿瘤有效成分基本吻合的。

黄酮类成分普遍具有抑制肿瘤作用,用水溶性化合物山奈酚-7-O-β-D-葡萄糖苷或槲皮素-7-O-β-D-葡萄糖苷可以作为柘木及其制剂的定性和定量指标成分。

在测定本研究所涉及黄酮苷分子量时,传统的电子轰击质谱EI有一定的局限性,不易获得确认的分子量信息。如化合物I的EI质谱中信号最强的是苷元山奈酚286,而其分子离子峰信号很微弱,影响了分子量值的确定。

电喷雾(ESI)质谱以其常态低能量电离方式,确保样品分子态离子较多存在,从而能获得正确、可靠的分子量信息。化合物I和II的一价负电离子峰分别为447.20和463.24,并且其信号强度在各自的M/Z扫描图谱中均最大,因而能方便地确定样品的分子量。

### 参考文献:

- [1] 张月华,任婉薇,万树文,等. 柘木化学成分研究[J]. 医药工业,1980,(3):15.
- [2] 丁红华,陈栋辉,朱莉菲,等. 柘木糖浆治疗胃癌疗效观察[J]. 中成药,2001,23(2):151-153.
- [3] 张晓峰,胡伯林,周丙南. 藏药熏倒牛的活性物质研究[J]. 药学学报,1995,30(3):211-214.
- [4] Markham K R, Ternal B, Stanley R, et al. carbon-13 NMR studies of flavonoids-III[J]. Tetrahedron, 1978,34:1389-1397.
- [5] 宋耐宝,杨学东,王义明,等. 柘木化学成分及药理活性研究现状[J]. 中成药,2005,27(3):335-337.

- [6] 宫丽华,汪海霞,王先磊,等. 柘木根多糖对小鼠腹腔巨噬细胞活性的影响及其抑瘤作用[J]. 山东中医药大学学报, 2002, 56(2): 145-146.

## 正交设计优选痛经丸提取工艺条件的研究

钟华林

(广州陈李济药厂, 广东 广州 510290)

关键词: 痛经丸; 正交试验; 提取工艺; 丹参素

中图分类号: R284.2

文献标识码: B

文章编号: 1001-1528(2008)05-0773-02

痛经丸由当归、白芍、川芎、熟地黄、丹参等中药制备而成, 具有温经活血, 调经止痛的功效。用于下焦寒凝血瘀所致的痛经、月经不调, 症见经期错后、经量少、有血块、行经小腹冷痛、喜暖<sup>[1]</sup>。丹参的水溶性成分主要以丹参素、原儿茶醛为代表的酚酸类成分, 是丹参药材中的有效成分。本试验以提取液中丹参素的提取量、干膏得率为指标, 采用正交设计法对痛经丸的水提工艺条件进行了优化。

### 1 仪器与试剂

Waters 2695 液相色谱仪; Waters 2487 紫外检测器; 色谱柱: Zorbax Eclipse XDB-C<sub>18</sub>, 4.6 mm × 250 mm, 5 μm; 丹参素钠对照品(中国药品生物制品检定所, 批号: 110855-200506); 甲醇为色谱纯, 其余试剂均为分析纯。

### 2 方法与结果

#### 2.1 样品的测定方法

##### 2.1.1 丹参素的含量测定方法

色谱条件与系统适用性试验: ZORBAX Eclipse XDB-C<sub>18</sub> (4.6 mm × 250 mm, 5 μm) 柱; 甲醇-0.5% 醋酸(6:94) 为流动相; 检测波长为 280 nm。理论板数按丹参素峰计算应不低于 2 000<sup>[2,3]</sup>。

对照品溶液的制备: 精密称取丹参素钠对照品适量, 加 50% 甲醇使溶解, 制成每 1 mL 含 0.08 mg 的溶液, 作为对照品溶液。

供试品溶液的制备: 精密量取提取液 10 mL, 置于 25 mL 量瓶中, 加水至刻度, 摇匀, 滤过, 取续滤液, 即得。

测定法: 分别精密吸取对照品溶液与供试品溶液各 10 μL, 注入液相色谱仪, 测定峰面积, 以外标法计算含量, 即得。对照品与供试品溶液的液相色谱图见图 1、2。

2.1.2 干膏得率的测定 精密量取提取液 20 mL, 置已干燥至恒重的蒸发皿中, 在水浴上蒸干后, 于 105℃ 干燥 3 h, 置干燥器中冷却 30 min, 迅速精密称定重量, 按下式计算干膏得率。

$$\text{干膏得率}(\%) = \frac{WV}{20W_0} \times 100\%$$

W 为 20 mL 药液的干膏重量; V 为提取液的体积; W<sub>0</sub> 为药材重量。

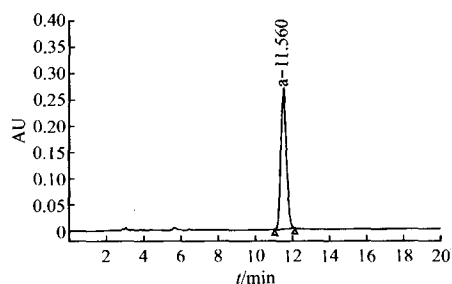


图 1 丹参素钠对照品液相色谱图

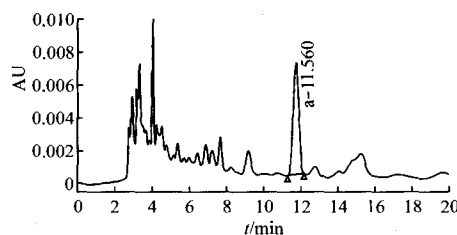


图 2 供试品溶液液相色谱图

2.2 水提工艺的正交设计 采用 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 正交设计表, 以提取液中丹参素的提取量、干膏得率为指标, 以浸泡时间、加水量、提取时间三因素, 每个因素取三水平进行考察, 通过正交试验确定最佳工艺条件。正交试验因素水平见表 1。

表 1 正交试验因素水平表

水平	因素		
	浸泡时间(A)/h	加水量(B)/倍	提取时间(C)/h
1	0	9,7	1.0,0.5
2	0.5	12,10	1.5,1.0
3	1.0	15,13	2.0,1.5

2.3 正交试验结果及方差分析 按处方比例, 称取益母草、茺蔚子、丹参和熟地黄共 9 份, 按 1~9 号试验条件进行提

收稿日期: 2007-08-11

作者简介: 钟华林(1974~), 男, 硕士, 工程师, 主要从事中药新药的研究工作, 电话: 020-84288931。