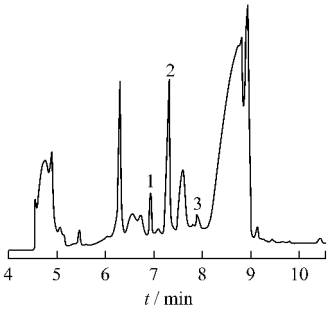
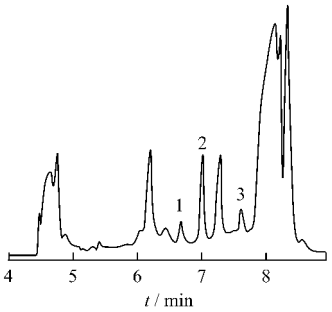
离的影响。结果表明,当分离电压低于 15 kV 时,电流减小,谱峰展宽;电压为 20 kV,电流稳定,分离效果良好;同时柱温考察结果表明,25 ℃柱温较为理想,大于或小于此温度,各组分对照品的 CZE 峰不能达到完全基线分离。




A 供试品 2 电泳图




B 供试品 3 电泳图

**图 2**

1. 芦丁 2. 金丝桃苷 3. 槲皮素

通过 CZE 分离条件的优化,本实验选择缓冲体系为 10 mmol/L 的 $Na_2B_4O_7$-20 mmol/L 的 $NaH_2PO_4$(pH8.30),电压 20 kV,柱温 25 ℃的 CZE 分离体系,能得到较理想的分离效果。

## 4 结论

本实验在优化的电泳条件下对天山花楸中的黄酮类成分(芦丁、金丝桃苷及槲皮素)进行了含量测定。结果表明,不同采集年份的天山花楸中黄酮类成分的含量存在一定的差异,2007 年采集的天山花楸中金丝桃苷含量最高。采用毛细管电泳法测定天山花楸中黄酮类成分具有简便、快速、准确、低耗等特点,适合于天山花楸中黄酮类组分的含量测定。

## 参考文献:

[1] 艾买提江,开丽曼,陈 坚. 花楸属药用植物的自然资源初探[J]. 中国民族医药杂志,2004,6(5):38-40.
[2] 李迪民,陈 坚,王 岩. 天山花楸水煎提取液药理学研究[J]. 中草药,1996,26(6):302-305.
[3] 李迪民,陈 坚. 天山花楸醇提物药理学研究[J]. 西北药学杂志,1998,13(2):10-11.
[4] 杨玲玲,常军民,姚 军. HPLC 法测定天山花楸中的苦杏仁苷[J]. 华西药学杂志,2007,22(5):589-590.
[5] 郁韵秋,龚祎珈,李 端,等. 高效液相色谱法同时测定罗布麻浸膏粉中金丝桃苷、异槲皮苷、槲皮素的含量[J]. 复旦学报,2007,46(3):417-420.
[6] 李景庄,胡君萍,杨建华,等. HPLC-UV 法测定天山花揪中金丝桃苷和芦丁的含量[J]. 药物分析杂志,2009,29(2):310-312.
[7] 胡君萍,杨建华,张 煊. 反相高效液和色谱法同时测定新疆贯叶连翘中芦丁和金丝桃苷的含量[J]. 药物分析杂志,2003,23(5): 363-364.
[8] 李 乐,李 鹏,张 芹,等. HPLC 法测定天山花楸中芦丁的含量[J]. 四川中医,2008,26,(9):51-52.
[9] 张 芹,唐 辉. 天山花楸中总黄酮和槲皮素的测定[J]. 石河子大学学报(自然科版),2006,24 (6): 359.
[10] 郑春英,刘松梅,李宏涛,等. 毛细管电泳法同时检测刺五加叶中的芦丁和金丝桃苷含量[J]. 中国药学杂志,2008,43(10):784-785.
[11] 徐两军. 毛细管电泳-紫外检测益母草中的黄酮类化合物[J]. 福州大学学报,2006,34(6):909-911.
[12] 孟美佳,曾海松,李 静,等. 毛细管电泳法测定不同产地罗布麻叶中的 5 种黄酮类化合物[J]. 2010,30(3):405-408.

# 藏药川西千里光中黄酮类成分的分离和结构鉴定

杨爱梅, 李笑颜, 李玉兰, 杨中铎, 杨明俊
(兰州理工大学生命科学与工程学院,甘肃 兰州 730050)

关键词:千里光属; 川西千里光; 黄酮苷; 分离

摘要:目的:对藏药川西千里光 *Senecio solidagineus* Hand.-Mazz. 全草化学成分进行分离鉴定。方法:利用现代色谱方法

收稿日期:2010-04-01
基金项目:甘肃省自然科学基金项目;兰州理工大学优秀青年教师资助计划(Q200808);国家自然基金资助项目(20802031)
作者简介:杨爱梅(1976-),女,博士,副教授,主要从事天然药物化学研究。Tel:(0931)2976703。



© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(硅胶柱色谱、聚酰胺柱色谱)等方法进行分离、纯化,并利用现代波谱技术超导核磁共振(NMR)、质谱(MS)确定其结构。结果:从川西千里光乙醇提取物的极性部位分离鉴定了 3 个为黄酮苷类化合物,其结构为:5,7,4'-三羟基-黄酮-3-O-β-D-葡萄糖苷(I),5,7,3',4'-四羟基-黄酮-3-O-β-D-葡萄糖苷(II),5,7,3',4'-四羟基-黄酮-3-O-β-D-葡萄糖基-(6→1)-O-鼠李糖苷(III)。结论:这 3 个化合物均为首次从该植物中分离得到。

中图分类号:R284.2 文献标识码:B 文章编号:1001-1528(2011)03-0536-03

藏药川西千里光系菊科千里光属植物,多年生草本,产西藏(拉萨、朗县、米林、波密、八宿、松宗、则当、隆子)、四川西南部(巴塘、道孚、茂县)、云南(德钦)。生于海拔 2 900-3 900 m 开旷阳坡。藏药名叶格兴,具有清热解毒治疮、接骨,清肝胆诸热等功效,花序或全草入药,主治伤口发炎、肿胀、急性结膜炎、皮炎、疮疖、跌打损伤等症[1-2]。本实验对川西千里光的化学成分首次进行了研究,经过反复硅胶柱色谱及聚酰胺柱色谱分离,获得 3 个黄酮苷类化合物,经波谱方法鉴定,确定其结构分别为:5,7,4'-三羟基-黄酮-3-O-β-D-葡萄糖苷(山奈酚-3-O-β-D-葡萄糖苷)(I),5,7,3',4'-四羟基-黄酮-3-O-β-D-葡萄糖苷(槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷)(II),5,7,3',4'-四羟基-黄酮-3-O-β-D-葡萄糖基-(6→1)-O-鼠李糖苷(芦丁)(III)。

## 1 仪器与材料

XT-4 数显微熔点仪;Nicolet Avatar 360 FT-IR 型红外光谱仪;Varian INOVA-400MHz 核磁共振仪;Bruker ZAB-HS 型质谱仪;柱层析硅胶(200 ~ 300 目)、薄层层析硅胶(GF254)均为青岛海洋化工厂产品。大孔吸附树脂(型号 AB-8)为天津欧瑞生物科技有限公司产品;聚酰胺粉(100 ~ 200 目)为台州市路桥四甲生化塑料厂产品。藏药川西千里光购自青海塔尔寺藏医院,植物标本由兰州大学生命科学院张国梁教授鉴定为 *Senecio solidagineus* Hand.-Mazz.,标本(2006-02)保存于兰州理工大学生命科学与工程学院天然药物研究室。

## 2 提取与分离

川西千里光(3.6 kg),粉碎,用 95% 乙醇室温提取 3 次,减压浓缩,得乙醇浸膏 350 g;乙醇浸膏加热水分散,用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇进行萃取,得到石油醚浸膏 114 g,乙酸乙酯浸膏 30 g,正丁醇浸膏 60 g。正丁醇浸膏用大孔吸附树脂(型号 AB-8,800 g)除糖,分别用水和 95% 乙醇洗脱,得除糖后浸膏 28 g,进行硅胶(200 ~ 300 目,500 g)柱色谱分离,湿法上柱,氯仿-甲醇梯度洗脱,得到多个部分(Fr. 1 ~ Fr. 3)。Fr. 1 部分(1.36 g),200 ~ 300 目硅胶(40 g)柱层析,氯仿-甲醇(10∶1)洗脱,重复 3 次,析出黄色圆球状固体 0.23 g,为化合物 I 的粗品,再上聚酰胺(2 g)柱层析,水-甲醇(1∶1)洗脱,得黄色球状固体 I(80 mg);Fr. 2 部分(2 g),硅胶(60 g)柱层析,氯仿-甲醇(10∶1)洗脱,得化合物 II 粗品 0.6 g,再上聚酰胺(4 g)柱层析,水-甲醇(1∶1)洗脱,得黄色无定形粉末 II(mg)(380 mg);Fr. 3 部分(2.7 g),硅胶(80 g)柱层析,氯仿-甲醇(5∶1)洗脱,得化合物 III 粗品,经甲醇反复重结晶,析出黄色粉末状固体 III(585 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 I:黄色球状固体,FABMSmle:447 $[M-H]^+$,TLC 在 5% $H_2SO_4$-乙醇中加热显黄色,初步推测该化合物为黄酮类化合物。化合物 I 的氢谱($^1$H-NMR,400 MHz,DMSO-$d_6$)$\delta$:8.0(2H,d,$J$ = 8.8,H-2'6'),6.86(2H,d,$J$ = 8.8,H-3',5'),6.17(1H,brs,H-6),6.44(1H,brs,H-8),5.45(1H,d,$J$ = 7.2,H-1"");碳谱($^{13}$C-NMR,100 MHz,DMSO-d6):156.2(C-2),133.1(C-3),177.4(C-4),161.2(C-5),98.8(C-6),161.2(C-7),93.6(C-8),156.5(C-9),103.8(C-10),121.0(C-1'),130.9(C-2',6'),115.1(C-3',5'),160.4(C-4'),葡萄糖苷:101.4(C-1"),74.2(C-2"),76.4(C-3"),70.0(C-4"),77.5(C-5"),60.8(C-6"),以上数据与文献[3,4,5]对照,确定化合物 I 为 5,7,4'-三羟基-黄酮-3-O-β-D-葡萄糖苷。

化合物 II:黄色粉末,分子式 $C_{21}H_{20}O_{12}$,不饱和度 12。FABMSmle:463 $[M-H]^+$,TLC 在 5% $H_2SO_4$-乙醇中加热显黄色,初步推测该化合物为黄酮类化合物。化合物 II 的氢谱(1H-NMR,400 MHz,DMSO-$d_6$)$\delta$:7.63(1H,d,$J$ = 1.6,H-2'),7.50(1H,dd,$J$ = 1.6,8.0,H-6'),6.81(1H,d,$J$ = 8.4,H-5'),6.17(1H,brs,H-6),6.37(1H,brs,H-8),5.45(1H,d,J = 6.8,H-1"");碳谱信号如下:($^{13}$C-NMR,100 MHz,DMSO-d6):156.2(C-2),133.3(C-3),177.4(C-4),161.3(C-5),98.7(C-6),164.3(C-7),93.5(C-8),156.4(C-9),104.0(C-10),121.6(C-1'),116.0(C-2'),144.8(C-3'),148.5(C-4'),115.2(C-5'),121.2(C-6'),葡萄糖苷:101.0(C-1"),74.1(C-2"),76.5(C-3"),70.0(C-4"),77.5(C-5"),60.2(C-6"),以上数据与文献[3]839,[7]对照,确定化合物 II 为 5,7,3',4'-四羟基-黄酮-3-O-β-D-葡萄糖苷。

化合物 III:黄色粉末,mp:176 ℃ ~ 178 ℃;分子式 $C_{27}H_{30}O_{16}$,不饱和度 13。TLC 在 5% $H_2SO_4$-乙醇中加热显黄色,初步推测该化合物为黄酮类化合物。化合物 III 的氢谱($^1$H-NMR,400 MHz,DMSO-$d_6$)$\delta$:7.52(1H,brs,H-2'),7.50(1H,d,$J$ = 7.6,H-6'),6.80(1H,d,$J$ = 8.0,H-5'),6.16(1H,brs,H-6),6.35(1H,brs,H-8),5.31(1H,d,$J$ = 6.0,H-1"',Rha),4.36(1H,d,$J$ = 7.2,H-1",Glu),1.01(3H,d,H-6"');碳谱($^{13}$C-NMR,100 MHz,DMSO-$d_6$)$\delta$:156.4(C-2),133.3(C-3),177.4(C-4),161.2(C-5),98.7(C-6),164.0(C-7),93.6(C-8),156.6(C-9),104.0(C-10),121.2(C-1'),115.2(C-2'),144.7(C-3'),148.4(C-4'),116.2(C-5'),121.6(C-6'),葡萄糖:101.2(C-1"),74.1(C-2"),76.4(C-3"),70.4(C-4"),76.0(C-5"),67.0(C-6"),鼠李糖:100.8(C-1"'),70.4(C-2"'),70.6(C-3"'),71.9(C-4"'),68.2(C-5"'),17.7(C-6"')以上数据与文献



© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[7] 对照，确定化合物 III 为 5，7，3'，4'-四羟基-黄酮-3-O-β-D-葡萄糖基-(6→1)-O-鼠李糖苷(芦丁)。

**参考文献：**

[1] 中国植物志编委会. 中国植物志 [M]. 七十六卷. 北京：科学出版社，1979：55.
[2] 中国科学院西北高原生物研究所. 藏药志 [M]. 西宁：青海人民出版社，1991：322.
[3] 于德泉，杨俊山主编. 分析化学手册 [M]. 第七分册. 北京：化学工业出版社，1999：301.
[4] Ulubelen A，Kerr K M，Mabry T J，New 6-hydroxyflavonoids and their methyl ethers and glycosides from Neurolaena oaxacana [J]. *Phytochemistry*，1980，19(8)：19：1761-1766.
[5] Markham K R，Ternai B，Stanley R，*et al*. Carbon-13 NMR studies of flavonoids-III：Naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives [J]. *Tetrahedron*，1978，34(9)：1389-1397.
[6] 于德泉，杨俊山主编. 分析化学手册 [M]. 第七分册. 北京：化学工业出版社，1999：839.
[7] Wang K J，Yang C R，Zhang Y J，Phenolic antioxidants from *Chinese toon* (fresh young leaves and shoots of *Toona sinensis*) [J]. *Food Chemistry*，2007，101(1)：365-371.

# 对叶百部挥发性成分 GC-MS 分析

曾富佳[1]， 刘文炜[2]， 高玉琼， 刘建华[2*]， 位 宁[1]， 盛世昌[1]
(贵州大学生命科学院，贵州 贵阳 550025；贵州省生物技术研究开发基地，贵州 贵阳 550002)

**关键词：**对叶百部；有机溶剂-水蒸汽蒸馏；挥发性成分；气相色谱-质谱联用

**摘要：目的：**研究对叶百部的挥发性成分。**方法：**利用水蒸气蒸馏法提取对叶百部(*Stemona tuberose* Lour)挥发油，并通过气相色谱/质谱(GC-MS)联用技术进行测定，结合计算机检索技术对分离的化合物进行结构鉴定。**结果：**通过计算机检索，分离并鉴别出 50 个化学成分，用色谱峰面积归一化法计算各成分的相对百分含量占总挥发油的 95.21%。其中相对百分含量大于 2% 的分别确定为 1-辛烯-3-醇 7.879%、6，10，14-三甲基-2-十五烷酮 9.098%、$S_8$ 硫单质 15.035%、棕榈酸 4.882%、酞酸丁酯 3.144%、7，9-十八烷烯酮 2.264%、β-桉叶醇 2.968%、蓝木醇 3.087%。**结论：**为进一步开发利用百部资源提供了依据。

**中图分类号：**R284.1 **文献标识码：**B **文章编号：**1001-1528(2011)03-0538-03

中药百部为百部科植物直立百部 *Stemona sessilifolia* Miq，蔓生百部 *Stemona japonica* Miq 和对叶百部 *Stemona tuberosa* Lour 的干燥块根[1]。对叶百部生于向阴处灌木林下、溪边、路边及山谷和阴湿岩石上。主产湖北、广东、福建、四川、贵州[2]。性微温，味甘、苦。功效为润肺下气止咳，杀虫。主治用于新久咳嗽、肺劳咳嗽、百日咳；外用于头虱、体虱、蛲虫病、阴痒症[3]。目前对叶百部研究主要集中在根块中生物碱类化合物及其临床止咳运用[4-7]，而对对叶百部其他化学成分研究的报道较少，本实验采用有机溶剂-水蒸汽蒸馏法，提取对叶百部根块中的挥发油成分，NIST 标准质谱图库和 WILEY275 质谱图库鉴定化合物。用面积归一法计算各峰的相对含量，为合理开发利用对叶百部资源提供科学依据。

## 1 材料与仪器

1.1 **材料与试剂** 对叶百部药材采自贵州兴义，由贵州大学生物与科学学院生物系关平教授鉴定为百部科植物对叶百部 *Stemona tuberosa* Lour。取对叶百部药材粉碎，过 24 目筛备用。所用试剂正己烷(天津市富宇精细化工有限公司)、无水硫酸钠(天津市致远化学试剂有限公司)。

1.2 **仪器** BL150 型电子天平(赛多利斯，d = 0.01 g)；DFY-500 摇摆式高速中药粉碎机(温岭市大德中药机械有限公司)；HP-6890/HP5973(美国惠普公司)型气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)；挥发油提取器。

## 2 方法与结果

2.1 **样品前处理** 取对叶百部粗粉 20 g，加入2 000 mL水及 4 mL 正己烷，采用 2010 版一部《中国药典》挥发油提取装置[8]提取对叶百部挥发油，提取数小时收集上层油状物质并无水硫酸钠干燥作为供试品备用。

2.2 **对叶百部挥发性成分 GC-MS 分析** 精密吸取供试品溶液 1 μL，注入气相色谱仪中，进行 GC-MS 仪器分离测定。

气相色谱条件：HP-5MS5% Phenyl Methyl Siloxane(30 m ×250 μm ×0.25 μm)弹性石英毛细管柱；升温程序：柱温从

收稿日期：2010-03-11
基金项目：贵州中药民族药研制创新能力建设([2009]4010)
作者简介：曾富佳(1986-)，女，硕士，研究方向：中草药药理及制剂学。Tel：(0851)5713626
* 通讯作者：刘建华，男。E-mail：liujianhua58@yahoo.com.cn



© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net