

取胡柚皮中黄酮的提取率提高。其原因可能是表面活性剂具有特定的双亲结构,可降低胡柚皮细胞膜与水溶液间的界面张力,使水溶液更容易渗透进入细胞壁内,从而提高了它的浸出效能和提取率。因此,表面活性剂与微波在提取胡柚皮总黄酮的工艺中具有协同效应,可显著提高提取效果,用表面活性剂协同微波提取工艺比仅用微波法提取胡柚皮中黄酮的提取率增加了6.36%。由此可见,该法快速、简便,能降低成本同时提高提取率,值得进一步研究与开发。

## REFERENCES

- [1] ZHAO E F, FAN J F, ZHANG X Y. Enhancing of extraction of flavone from Sea-buckthorn leaves by combining surfactant with microwave technology [J]. China Surfactant Detergent Cosmetics(日用化学工业), 2009, 39(1): 22-24.
- [2] GONG S Z, CHENG J, YANG Z R. Effect of surfactant on microwave-assisted extraction of baicalin [J]. China Surfactant

- Detergent Cosmetics(日用化学工业), 2005, 35(1): 23-26.
  - [3] LI X, GAO X T, REN Y Z, et al. Study on intensification effects of surfactant on the extraction of dioscin from *Dioscorea zingiberensis* C.H. Wright [J]. Fine Chemicals(精细化工), 2009, 26(2): 122-125.
  - [4] CHEN J B, GUO L P, MENG J G. Study on the extraction of lycopene with surfactant and microwave [J]. Food Ferment Ind(食品与发酵工业), 2006, 32(12): 161-163.
  - [5] GAO H, LUO X P, LIANG S H, et al. Study on extraction of pigment from *Bauhinia aurea* Levl by combining surfactants with microwave technology [J]. Acta Agriculturae Boreali-Sinica(华东农学报), 2004, 19(1): 116-118.
  - [6] PANG F F, GAO J, CHEN J. Optimum flavonoids extraction from hawthorn fruits with surfactant [J]. China Mod Med(中国当代医药), 2011, 18(5): 136-138.
  - [7] YU Q, JIANG Y, ZHOU D Y. Content determination of active ingredients and flavonoids in extract from *Chrysanthemi Flos* [J]. Chin J Mod Appl Pharm(中国现代应用药学), 2011, 28(6): 530-532, 547.
  - [8] DAI J J, TAO H M, ZHU Q H, et al. Content determination of flavonoids and triterpenoids in *Viola diffusa* Ging [J]. Chin J Mod Appl Pharm(中国现代应用药学), 2012, 29(2): 166-169.
- 收稿日期: 2012-04-11

## 鹅绒藤地上部位化学成分研究

冯建勇<sup>1</sup>, 陈虹<sup>2</sup>, 孙燕<sup>1</sup>, 刘江云<sup>1\*</sup>, 敖桂珍<sup>1</sup> (1.苏州大学药学院, 江苏 苏州 215123; 2.石河子大学药学院, 新疆 石河子 832000)

**摘要:** 目的 研究鹅绒藤(*Cynanchum chinense* R. Br.)地上部位的化学成分。方法 采用AB-8大孔树脂柱, 硅胶柱色谱, LX2000树脂柱, Sephadex LH-20柱色谱等方法分离纯化; 利用核磁共振波谱技术鉴定化合物结构。结果 从鹅绒藤地上部位70%乙醇提取物中分离得到9个化合物, 分别鉴定为十六烷酸(I)、水杨酸(II)、 $\beta$ -谷甾醇(III)、 $\beta$ -胡萝卜苷(IV)、芹菜素(V)、山奈酚(VI)、山奈酚-3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(VII)、小麦黄素(VIII)、小麦黄素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖醛酸苷(IX)。结论 化合物V、VIII、IX为首次从本属植物中分离得到; 化合物I、II、V~IX为首次从本植物中分离得到。

**关键词:** 鹅绒藤; 芹菜素; 小麦黄素; 小麦黄素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖醛酸苷

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1007-7693(2013)03-0274-04

## Study on the Chemical Constituents of the Aerial Parts of *Cynanchum Chinense* R. Br.

FENG Jianyong<sup>1</sup>, CHEN Hong<sup>2</sup>, SUN Yan<sup>1</sup>, LIU Jiangyun<sup>1\*</sup>, AO Guizhen<sup>1</sup> (1.College of Pharmaceutical Science, Soochow University, Suzhou 215123, China; 2.School of Pharmacy, Shihezi University, Shihezi 832000, China)

**ABSTRACT: OBJECTIVE** To study the chemical constituents of the aerial parts of *Cynanchum chinense* R. Br. **METHODS** The compounds were extracted and purified by AB-8 macroporous resins, silica gel column chromatography, LX2000 resin and Sephadex LH-20 columns. Their structures were elucidated on the basis of physico-chemical properties and NMR spectral analysis. **RESULTS** Nine compounds were obtained from 70% aqueous ethanol extract of *Cynanchum chinense* and elucidated as n-hexadecanoic acid (I), salicylic acid (II),  $\beta$ -sitosterol (III),  $\beta$ -sitosterolglucoside (IV), apigenin (V), kaempferol (VI), kaempferol-3-O- $\beta$ -D-glucoside (VII), tricetin (VIII), and tricetin-7-O- $\beta$ -D-glucuronide (IX). **CONCLUSION** Compounds V, VIII and IX were obtained from this genus, and compounds I, II and V-IX were isolated from this plant for the first time.

**KEY WORDS:** *cynanchum chinense*; apigenin; tricetin; tricetin-7-O- $\beta$ -D-glucuronide

作者简介: 冯建勇, 男, 硕士生 Tel: 18862315026 E-mail: fjiyan-1314@163.com  
(0512)65884301 E-mail: liujiangyun@suda.edu.cn

\*通信作者: 刘江云, 男, 博士, 副教授 Tel:

鹅绒藤(*Cynanchum chinense* R. Br.)系萝藦科(Asclepiadaceae)鹅绒藤属植物,药用根及新鲜茎乳。根可祛风解毒、健胃止痛,乳汁外敷可治疗疣赘<sup>[1]</sup>,全草入蒙药<sup>[2]</sup>。文献报道鹅绒藤全草水提取物对试验动物具有抗惊厥、中枢抑制<sup>[3]</sup>和镇静催眠作用<sup>[4]</sup>。国内外对鹅绒藤属植物的化学成分研究工作主要集中在根部<sup>[5]</sup>,对鹅绒藤地上部位鲜有报道。笔者前期研究表明该植物地上部位具有一定的抗炎活性,且地上部位作为一种可再生利用的植物资源,具有开发应用潜力。本实验对鹅绒藤地上部位进行了化学成分研究,共分离得到9个化合物,分别鉴定为十六烷酸(I)、水杨酸(II)、 $\beta$ -谷甾醇(III)、 $\beta$ -胡萝卜苷(IV)、芹菜素(V)、山奈酚(VI)、山奈酚-3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(VII)、小麦黄素(VIII)、小麦黄素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖醛酸苷(IX)。其中化合物V、VIII、IX为首次从本属植物中分离得到;I、II、V~IX为首次从本植物中分离得到。

## 1 材料和仪器

XT-5显微熔点测定仪(北京科仪电光仪器厂);Brucker ACF-300、400核磁共振仪(美国布鲁克-道尔顿公司,TMS为内标);AB-8和LX 2000树脂购自西安蓝晓公司;硅胶(200-300目)、薄层硅胶板购自青岛海洋化工;凝胶 Sephadex LH-20 购自美国GE公司。其他试剂均为分析纯,购于国药集团。

鹅绒藤地上部分于2010年采自新疆维吾尔自治区石河子市郊,经苏州大学药学院刘春宇教授鉴定为鹅绒藤(*Cynanchum chinense* R. Br.)茎和叶,标本(CC20100901)存放于苏州大学药学院。

## 2 提取分离

鹅绒藤地上部位粗粉3 kg,经8倍量70%乙醇溶液回流提取(2 h $\times$ 3次),提取液合并,减压浓缩至4 L,过滤,滤液用乙酸乙酯萃取(4 L $\times$ 4次),萃取液合并、浓缩得乙酸乙酯部位(17 g);萃取后的水溶液上AB-8大孔树脂,依次用水和30%、50%、70%、95%乙醇(各5 L)洗脱,乙醇洗脱液减压浓缩依次获得A~D四个部位。乙酸乙酯部位经减压硅胶柱层析,石油醚-乙酸乙酯(50:1~1:1)、氯仿-甲醇(10:1~1:1)系统梯度洗脱,TLC检测合并相同流分,分别获得Fr. 1~11、Fr. 12~16流分。Fr. 6经氯仿重结晶得到化合物I(32 mg);Fr. 7经氯仿重结晶得到化合物III(32 mg);Fr. 8经甲醇重结晶得到化合物II(60 mg);Fr. 12上LX

2000树脂柱,经甲醇-水(3:7, 1:1, 7:3)梯度洗脱,50%甲醇洗脱部分经Sephadex LH-20柱甲醇洗脱,得到化合物V(15 mg)和化合物VI(12 mg);Fr. 13上LX 2000树脂柱,经甲醇-水(3:7, 1:1, 7:3)梯度洗脱,50%甲醇洗脱部位经甲醇重结晶得到化合物VIII(30 mg);Fr. 14经甲醇重结晶,得化合物IV(25 mg);Fr. 15上LX 2000树脂柱,甲醇-水(3:7, 1:1, 7:3)梯度洗脱,50%甲醇洗脱部位经Sephadex LH-20柱甲醇洗脱,得到化合物VII(15 mg)。C部位(12.1 g)上LX 2000树脂柱,甲醇-水(2:8, 3:7, 1:1, 7:3)梯度洗脱,50%甲醇洗脱部位结晶经甲醇重结晶得到化合物IX(30 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物I:白色粉末(氯仿),<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$ : 2.34(2H, t,  $J=7.5$  Hz, -CH<sub>2</sub>COOH), 1.63(2H, m, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH), 1.21~1.40(24H, brs, 12 $\times$ -CH<sub>2</sub>), 0.88(3H, t,  $J=6.6$  Hz, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)  $\delta$ : 180.5(COOH), 34.2-22.8(C-2~15), 14.3(C-16)。以上数据与文献[6]基本一致,鉴定为十六烷酸。

化合物II:白色针状结晶(甲醇),<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 300 MHz)  $\delta$ : 7.86(1H, dd,  $J=7.9, 1.7$  Hz, H-6), 7.45(1H, ddd,  $J=8.7, 7.3, 1.7$  Hz, H-4), 6.91(1H, m, H-5), 6.86(1H, d,  $J=7.3$  Hz, H-3)。 <sup>13</sup>C-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 75 MHz)  $\delta$ : 171.7(COOH), 161.4(C-2), 134.7(C-4), 129.7(C-6), 118.2(C-5), 116.3(C-3), 112.1(C-1)。以上数据与文献[7]基本一致,鉴定为水杨酸。

化合物III:无色针状结晶(氯仿), mp 136~137 $^{\circ}$ C。TLC上10%硫酸乙醇显紫红色,经与对照品共薄层R<sub>f</sub>值一致,鉴定为 $\beta$ -谷甾醇。

化合物IV:白色粉末(甲醇), mp 282~283 $^{\circ}$ C。TLC上10%硫酸乙醇显色为紫红色,经与对照品共薄层R<sub>f</sub>值一致,鉴定为 $\beta$ -胡萝卜苷。

化合物V:淡黄色针状结晶(甲醇),<sup>1</sup>H-NMR(DMSO, 400 MHz)  $\delta$ : 7.92(2H, d,  $J=8.5$  Hz, H-2', 6'), 6.93(2H, d,  $J=8.5$  Hz, H-3', 5'), 6.76(1H, s, H-3), 6.47(1H, s, H-8), 6.18(1H, s, H-6)。 <sup>13</sup>C-NMR(DMSO, 100 MHz)  $\delta$ : 182.1(C-4), 165.0(C-2), 164.1(C-7), 161.9(C-4'), 161.7(C-9), 157.8(C-5), 128.9(C-2', 6'), 121.5(C-1'), 116.4(C-3', 5'), 104.0(C-10), 103.2(C-3), 99.4(C-6), 94.4(C-8)。以上数据与文献[8]基本一致,鉴定为芹菜素。

表1 化合物名称、分子式和结构式

Tab 1 Name, formula and structure of compounds

化合物名称	分子式	结构式
十六烷酸(I)	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	
水杨酸(II)	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	
β-谷甾醇(III)	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	
β-胡萝卜苷(IV)	C <sub>36</sub> H <sub>62</sub> O <sub>5</sub>	
芹菜素(V)	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	
山奈酚(VI)	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	
山奈酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(VII)	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub>	
小麦黄素(VIII)	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub>	
小麦黄素-7-O-β-D-葡萄糖醛酸苷(IX)	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> O <sub>13</sub>	

化合物VI: 黄色针状结晶(甲醇), <sup>1</sup>H-NMR(DMSO, 400 MHz) δ: 12.44(1H, s, 5-OH), 10.72(1H, s, 7-OH), 10.03(1H, s, 4'-OH), 9.26(1H, s, 3-OH), 8.05(2H, d, *J*=8.9 Hz, H-2', 6'), 6.94(2H, d, *J*=8.9 Hz, H-3', 5'), 6.44(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), 6.19(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6)。<sup>13</sup>C-NMR

(DMSO, 100 MHz) δ: 175.8(C-4), 163.8(C-7), 160.6(C-5), 159.1(C-4'), 156.1(C-9), 146.8(C-2), 135.5(C-3), 129.4(C-2', 6'), 121.6(C-1'), 115.3(C-3', 5'), 102.9(C-10), 98.1(C-6), 93.4(C-8)。以上数据与文献[9]基本一致, 鉴定为山奈酚。

化合物VII: 黄色结晶(甲醇), Molish反应阳性, 薄层酸水解检出葡萄糖, <sup>1</sup>H-NMR(DMSO, 400 MHz) δ: 12.62(1H, s, 5-OH), 10.88(1H, brs, 7-OH), 10.20(1H, brs, 4'-OH), 8.03(2H, d, *J*=8.8 Hz, H-2', 6'), 6.87(2H, d, *J*=8.8 Hz, H-3', 5'), 6.43(1H, d, *J*=1.9 Hz, H-8), 6.20(1H, d, *J*=1.9 Hz, H-6), 5.46(1H, d, *J*=7.2 Hz, H-1'')。 <sup>13</sup>C-NMR(DMSO, 100 MHz) δ: 177.4(C-4), 164.2(C-7), 161.1(C-5), 159.8(C-4'), 156.3(C-9), 156.2(C-2), 133.2(C-3), 130.7(C-2', 6'), 120.4(C-1'), 115.0(C-3', 5'), 103.9(C-10), 100.9(C-1''), 98.6(C-6), 93.5(s, C-8), 74.2(C-2''), 76.4(C-3''), 77.3(C-5''), 69.9(C-4''), 60.8(C-6'')。以上数据与文献[9]基本一致, 鉴定为山奈酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物VIII: 黄色针晶(甲醇), <sup>1</sup>H-NMR(DMSO, 400 MHz) δ: 12.97(1H, s, 5-OH), 7.31(2H, s, H-2', 6'), 6.97(1H, s, H-3), 6.55(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), 6.20(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6), 3.88(6H, s, 2×-OCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR(DMSO, 100 MHz) δ: 181.8(C-4), 164.2(C-7), 163.7(C-2), 161.4(C-9), 157.4(C-5), 148.2(C-3', 5'), 139.8(C-4'), 120.4(C-1'), 104.3(C-2', 6'), 103.7(C-10), 103.6(C-3), 98.9(C-6), 94.2(C-8), 56.4(-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[10]基本一致, 鉴定为小麦黄素。

化合物IX: 黄色粉末(甲醇), <sup>1</sup>H-NMR(DMSO, 400 MHz) δ: 12.95(1H, s, 5-OH), 7.36(2H, s, H-2', 6'), 7.04(1H, s, H-3), 6.91(1H, d, *J*=2.1 Hz, H-8), 6.49(1H, t, *J*=2.1 Hz, H-6), 5.25(1H, d, *J*=7.2 Hz, H-1''), 3.89(6H, s, 2×-OCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR(DMSO, 100 MHz) δ: 181.9(C-4), 169.9(C-6''), 164.1(C-2), 162.5(C-7), 161.1(C-5), 156.8(C-9), 148.2(C-3', 5'), 140.2(C-4'), 120.2(C-1'), 105.4(C-10), 104.7(C-2', 6'), 103.8(C-3), 99.4(C-6), 99.3(C-1''), 95.0(C-8), 75.7(C-5''), 75.2(C-3''), 72.8(C-2''), 71.2(C-4''), 56.4(-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[11]基本一致, 鉴定为小麦黄素-7-O-β-D-葡萄糖醛酸苷。

## REFERENCES

- [1] GOU Z P, YANG Y J. Survey of resources of medicinal plants of *Cynanchum* L. in Gansu province [J]. Chin Tradit Herb Drug(中草药), 2001, 32(1): 70-71.
- [2] JIANG Y, LI B T. Flora Rep Pop Sin(中国植物志) [M]. Vol 63. Beijing: Science Press, 1977: 314.
- [3] PENG X D, YAN Q S, YAN L. Anticonvulsant efficacy of Chinese materia medica *Cynanchum chinese* R. Br in mice [J]. J Fourth Mil Med Univ(第四军医大学学报), 2009, 30(4): 340-343.
- [4] PENG X D, YAN Q S, WANG R. Hypnotic effect of Chinese material medica *Cynanchum chinese* in mice [J]. China J Chin Mater Med(中国中药杂志), 2007, 32(17): 1174-1176.
- [5] WU Y, ZHOU H L. Advances study on chemical constituents of *Cynanchum* plants [J]. Cent South Pharm(中南药学), 2006, 4(5): 371-375.
- [6] XU W Q, GONG X J, ZHOU X. Chemical constituents from *Kalimeris indica* [J]. Chin Tradit Herb Drug(中草药), 2010, 41(7): 1065-1060.
- [7] XIE Y F, LIANG Y, DU Q T. Study on the chemical constituents from *Melicope ptelefolia* [J]. J Chin Med Mater(中药材), 2011, 34(3): 386-388.
- [8] HU H, WU Y X, HE X J. Flavonoids from the roots of *Marsdenia sinensis* Hemsl [J]. Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发), 2011, 23: 1045-1048.
- [9] WENG Y X, LIU X H, CHEN Z H. Phytochemical studies on the constituents of *Lespedeza davurica* [J]. J Anhui Agric Sci(安徽农业科学), 2011, 39(25): 15281-15282.
- [10] WU H F, SONG Z J, ZHU H J. Chemical constituents of *Meconopsis punicea* [J]. Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发), 2011, 23: 202-207.
- [11] YIN J G, YUAN C S, JIA Z J. A new iridoid and other chemical constituents from *Pedicularis kansuensis* forma *albiflora* Li. [J]. Arch Pharm Res, 2007, 30(4): 431-435.

收稿日期: 2012-05-23

## ICP-OES 测定不同产地浙贝母中的 18 种微量元素含量

蔡伟<sup>1,2</sup>, 熊耀康<sup>1\*</sup>, 盛振华<sup>1</sup>, 夏苗芬<sup>2</sup>, 崔明超<sup>2</sup>(1.浙江中医药大学药学院, 杭州 310053; 2.浙江医药高等专科学校中药系, 浙江 宁波 315100)

**摘要:** 目的 建立电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定浙贝母中微量元素的方法, 比较不同产地浙贝母中 Ag、As、B、Ba、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Hg、In、Mn、Ni、Pb、Tl 和 Zn 18 种元素的含量。方法 用微波消解法预处理浙贝母, 采用 ICP-OES 测定样品中的微量元素。结果 各种元素在其线性范围内线性关系良好,  $r$  在 0.999 3~0.999 9 之间, 平均回收率在 95.0%~103.2%之间, RSD<10%( $n=6$ ), 符合微量分析要求。结论 微波消解法操作简便、快速, 样品消解完全, 空白值低, 选择性好。ICP-OES 可同时测定多种微量元素, 方便快捷。

**关键词:** 浙贝母; 电感耦合等离子体发射光谱; 微量元素

中图分类号: R917 文献标志码: B 文章编号: 1007-7693(2013)03-0277-04

### Determination of Eighteen Trace Elements in Fritillaria from Different Places by ICP-OES

CAI Wei<sup>1,2</sup>, XIONG Yaokang<sup>1\*</sup>, SHENG Zhenhua<sup>1</sup>, XIA Miaofen<sup>2</sup>, CUI Mingchao<sup>2</sup>(1.College of Pharmacy, Zhejiang Chinese Medical University, Hangzhou 310053, China; 2.Department of Traditional Chinese Medicine, Zhejiang Pharmaceutical College, Ningbo 315100, China)

**ABSTRACT: OBJECTIVE** To establish a method for determination of trace elements in *Fritillariae Thunbergii* Bulbus by ICP-OES, and compare 18 trace elements content of *Fritillaria* from different places, such as Ag, As, B, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, In, Mn, Ni, Pb, Tl, Zn. **METHODS** Microwave digestion procedure was applied under optimized conditions for digesting *Fritillaria*. Concentrations of elements were determined by ICP-OES. **RESULTS** Experimental results showed that linear relationship was good,  $r$  was between 0.999 3 and 0.999 9. Average recovery rate was between 95.0% and 103.2%, RSD was less than 10%( $n=6$ ). The results met requirement of microanalysis. **CONCLUSION** Microwave digestion is a simple and rapid method. It digests completely with low blank value and the measurement result is satisfactory. ICP-OES method is rapid, accurate and convenient, can be used to determine various trace elements.

**KEY WORDS:** *Fritillariae Thunbergii* Bulbus; ICP-OES; trace elements

作者简介: 蔡伟, 男, 博士生, 讲师 Tel: 15067441899 E-mail: caiwei-0129@163.com \*通信作者: 熊耀康, 教授, 博导 Tel: (0571)86633118 E-mail: xiongyaokang@126.com