

# 皂角籽化学成分的研究\*

龚宁<sup>1</sup>, 董玉山<sup>2</sup>, 赵海双<sup>1</sup>, 王宁<sup>3</sup>, 董旭俊<sup>1</sup>, 傅建熙<sup>1</sup>

(1 西北农林科技大学 生命科学学院, 陕西 杨陵 712100; 2 河南省林业科学研究所, 河南 郑州 450002;

3 青海省林业科学研究所, 青海 西宁 810016)

**[摘要]** 对皂角籽化学成分的初步研究表明, 皂角籽中含有皂甙、黄酮、生物碱、挥发油、油脂、糖类、氨基酸、蛋白质及矿物质等化学成分。对氨基酸、矿质元素和多糖的进一步分析表明, 皂角籽中含有17种氨基酸, 总含量为126.82 g/kg; 含有Sr、K等9种矿质元素; 多糖和脂肪的含量分别为83.3和29.7 g/kg。

**[关键词]** 皂角; 生物碱; 皂甙; 黄酮

**[中图分类号]** Q946; Q949.751.9

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1671-9387(2002)05-0128-03

皂角籽系豆科皂荚属植物皂角(*Gleditsia sinensis* L. am.)的种子。皂角树在我国南北各地均有栽培, 其果实皂荚可用于治疗中风和癫痫痰涎壅塞、颈淋巴结核、急性乳腺炎、便秘等, 其刺针有搜风拔毒、消肿排脓的功能。而皂荚籽能润燥通便、祛风消肿, 对大便燥结、肠风下血、下痢里急后重、疝气、瘰疬、肿毒、疮癣等有一定疗效<sup>[1]</sup>。经研究<sup>[2]</sup>证实, 皂角果实中含鞣质、三萜皂甙、皂角皂甙、皂角甙, 皂角刺中含有黄酮甙、酚类、氨基酸。但迄今为止尚未见到皂角籽化学成分的研究报道, 为了进一步合理开发这一中药资源, 本研究对皂角籽的化学成分做了初步的研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

皂角籽 来自河南焦作市太行山区, 经鉴定为皂角属皂角植物种子, 晾干后粉碎。

试剂 体积分数95%乙醇, 乙醚, 甲醇, 氯仿, 吡啶, 正丁醇, 茛三酮, 酒石酸钾钠, 白明胶, 对硝基苯胺, 苦味酸, 亚硝基铁氰化钠, 盐酸羟胺, Mg(Ac)<sub>2</sub>, 冰HAc, 浓HCl, HAc, HgCl<sub>2</sub>, KI, BNO<sub>3</sub>, PbO, PbAc, FeCl<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub>, NaCl, 浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, SbCl<sub>5</sub>, NaOH, 以上试剂均为分析纯。

仪器 Beckmen 121 MB 氨基酸分析仪, 日立180-80型原子吸收分光光度计, 上海751型分光光度计, 索氏提取器。

### 1.2 方法

1.2.1 供试样品的制备 (1)水提取液。称取10g

样品, 加水100 mL, 室温浸泡过夜, 滤取20 mL作为冷水提取液, 剩余物在60℃水浴中加热1 h, 过滤, 得水提取液; (2)乙醇提取液。称取10 g样品, 加入100 mL体积分数为95%的乙醇, 水浴加热回流1 h, 过滤得乙醇提取液; (3)酸性乙醇提取液。量取40 mL乙醇提取液, 减压浓缩成浸膏, 加20 mL质量分数为2%的盐酸溶液, 振荡, 过滤得酸性乙醇提取液; (4)乙醚提取液。称取5 g样品, 加乙醚50 mL, 水浴加热回流20 min, 过滤, 将滤液浓缩至5 mL, 即为乙醚提取液; (5)甲醇提取液。将乙醚提取过的滤渣, 加20 mL甲醇, 水浴回流20 min, 趁热过滤即得甲醇提取液。

以上提取液均用活性炭去色素。

1.2.2 皂角籽化学成分的系统预试检测<sup>[3,4]</sup> (1)皂甙的检测(热水提取液)。泡沫试验, 有多量蜂窝状泡沫, 放置10 min以上未见减少; 醋酐-浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>试验, 有紫色环产生; 氯仿-浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>试验, 氯仿层显红色。(2)生物碱检测酸性(乙醇提取液)。取供试液10 mL, 用体积分数5% NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O调至中性, 水浴上蒸干, 加3 mL体积分数5%硫酸溶液溶解残渣, 过滤后滤液作试液。碘化铋钾试验, 生成橙红色沉淀; 碘化碘钾试验, 有棕色沉淀生成; 硅钨酸试验, 有浅黄色沉淀生成。(3)黄酮及其甙类检测(乙醇提取液)。盐酸-镁粉试验, 有红色; 醋酸铅沉淀反应, 有黄色沉淀。(4)鞣质检测(水提液)。FeCl<sub>3</sub>试验, 没有出现明显颜色变化; NaCl-白明胶试验, 无白色沉淀; 石灰水试验, 为白色絮状沉淀; 醋酸铅试验, 为絮状

\* [收稿日期] 2001-09-10

[作者简介] 龚宁(1970-), 女, 广西玉林市人, 讲师, 主要从事天然产物化学及分析化学的研究。

沉淀; 鞣红试验, 未产生絮状沉淀。(5) 内酯、香豆素及其甙类的检测(甲醇提取液)。异羟肟酸铁试验, 无橙红色或紫红色出现; 重氮化试验显红色。(6) 甙类成分检测(乙醇提取液)。冰醋酸-浓硫酸试验溶液颜色变化为黄 蓝 棕色; 氯仿-浓硫酸试验, 硫酸层为黄色浑浊, 氯仿层为黄色。(7) 蒽醌及其甙类检测(甲醇提取液)。碱性试验, 产生黄色, 加热后为红色; 醋酸镁试验无红色; 升华试验无现象。(8) 强心甙检测(甲醇提取液)。3,5-二硝基苯甲酸试验, 未见红色或紫色反应; 碱性苦味酸试验出现黄色沉淀; FeCl<sub>3</sub>-冰醋酸试验, 在两相交界处显棕色, 并没有浅绿、蓝色等变化。(9) 糖、多糖及甙类成分检测(水提液)。碱性酒石酸铜试验, 为砖红或棕红色 Cu<sub>2</sub>O 沉淀; α-萘酚试验, 出现红色环。(10) 氨基酸、多肽和蛋白质检测(水提液)。酸致沉淀试验出现浑浊; 双缩脲反应为蓝色; 茚三酮试验, 加热冷却后为蓝紫色。(11) 氰甙检测。取植物粗粉 0.5 g, 加入 3~5 mL 体积分数 5% 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液, 摇匀。在管口放一湿润的苦味酸钠试纸, 塞紧, 将试管在沸水中加热 10 min, 纸条颜色无变化。(12) 挥发油、油脂类的检测。挥发油的检测: (a) 将乙醚提取液 1 mL 在室温下挥发掉乙醚后, 有油状残渣, 并有特殊气味, 受热时油状物减少; (b) 取 30 g 样品, 加 300 mL 水进行水蒸气蒸馏, 馏分静置 2 h 可观察到上层有薄层油状物。油脂的检测: 将乙醚提取液 1 mL 在室温下挥发掉乙醚后, 再将油状残渣与无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 一起加热, 有白色气体生成。

1.2.3 氨基酸含量的测定 称取样品 40 mg, 加 6 mol/L HCl, 100 mL 水解 22 h 后, 将水解液定容至 25 mL, 用移液管吸取 1 mL, 蒸干溶剂, 残留物用 pH

值为 2.2 的缓冲溶液溶解并定容为 25 mL, 用 Beckmen 121 MB 氨基酸分析仪测氨基酸的含量<sup>[5]</sup>。

1.2.4 矿物元素含量的测定 称取样品 3.000 g 经干灰化法处理后, 用 0.1 mol/L HCl 定容, 原子吸收分光光度计测定矿物元素的种类和含量<sup>[5]</sup>。

1.2.5 多糖含量的测定 (1) 多糖的提取。称取 10 g 样品, 加水 100 mL, 用索氏提取器提取 12 h 后, 将提取液减压浓缩至 20 mL, 加体积分数 95% 乙醇至乙醇含量达 85%, 析出沉淀, 抽滤, 用无水乙醇洗涤 3 次, 抽干溶剂, 滤渣真空干燥至恒重, 得土灰色粉末即为粗多糖。(2) 多糖含量的测定。配制质量浓度为 0~20 mg/L 的葡萄糖标准溶液, 再称取上述粗多糖粉末 20 mg, 加蒸馏水定容至 50 mL, 量取 2.00 mL 该溶液, 再加蒸馏水定容到 50 mL, 用蒽酮试剂显色后进行比色测多糖含量<sup>[6]</sup>。

1.2.6 脂肪含量的测定 称取 10.10 g 样品, 加乙醚 50 mL, 用索氏提取器提取 10 h, 蒸去提取液中的乙醚, 将浸膏真空干燥至恒重, 称量即得脂肪含量。

## 2 试验结果

### 2.1 皂角的化学成分

皂角籽化学成分的初步检测表明, 皂角籽中含有生物碱、黄酮及其甙类、皂甙、挥发油及油脂、氨基酸和蛋白质类。不含有鞣质、强心甙、氰甙。不能肯定是否有甙类、内酯、香豆素类和蒽醌类的存在。

### 2.2 氨基酸含量测定

测定结果(表 1)表明, 皂角籽中共含有 19 种氨基酸, 总含量为 126.82 g/kg。

表 1 皂角籽中氨基酸含量

Table 1 Quantity ratios of amino acids in the seeds of *Gleditsia sinensis* Lam. g/kg

种类 Type	含量 Quantity ratios	种类 Type	含量 Quantity ratios
天冬氨酸(A sp.)	10.95	苯丙氨酸(Phe)	5.69
蛋氨酸(Met)	1.15	甘氨酸(Gly)	8.70
苏氨酸(Thr)	3.73	赖氨酸(Lys)	9.97
异亮氨酸(Ile)	7.13	丙氨酸(Ala)	6.23
丝氨酸(Ser)	4.13	组氨酸(His)	4.21
亮氨酸(Leu)	1.15	胱氨酸(Cys)	3.60
谷氨酸(Glu)	27.43	精氨酸(Arg)	13.01
酪氨酸(Tyr)	3.54	缬氨酸(Val)	10.46
脯氨酸(Pro)	5.74	-	-

### 2.3 矿质元素含量测定

测定表明, 皂角籽中含共含 9 种矿质元素, 它们的种类及含量分别为: K 12.88 mg/g, Na

6.11 mg/g, Ca 6.47 mg/g, Mg 2.28 mg/g, Cu 14.3 μg/g, Zn 49.2 μg/g, Fe 63.9 μg/g, Mn 8.13 μg/g, Sr 6.75 μg/g。

#### 2.4 多糖含量测定

试验得粗多糖粉末 1.68 g, 经比色测定, 皂角籽中多糖的含量为 83.3 g/kg。

#### 2.5 脂肪含量测定

干燥至恒重的乙醚浸膏的质量为 0.30 g, 经计算脂肪的含量为 29.7 g/kg。

证明其中含有生物碱、黄酮及其甙类、皂甙等成分。并确定了皂角籽中含 17 种氨基酸, 总含量达 126.82 g/kg, 含多糖 83.3 g/kg, 含脂肪 29.7 g/kg, 并含有 K, Na, Ca, Mg, Cu, Zn, Fe, Mn, Sr 等 9 种矿物元素。

### 3 结 论

通过对皂角籽化学成分的系统预试, 可以初步

#### [参考文献]

- [1] 中国医学科学院药物研究所编 中药志(第 1 册)[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1979.
- [2] 中国医学科学院药用植物资源开发研究所编 中药植物原色图鉴[M]. 北京: 中国农业出版社, 1999.
- [3] 肖崇厚 中药化学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1997.
- [4] 肖崇厚 中药鉴定原理[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1981.
- [5] 宋治军, 纪重光 现代分析仪器及测试方法[M]. 西安: 西北大学出版社, 1994.
- [6] 蔡武城, 袁厚积 生物物质常用化学分析法[M]. 北京: 科学出版社, 1982.

## A preliminary study on the chemical constituents of the seeds of *Gleditsia sinensis* Lam.

GONG Ning<sup>1</sup>, DONG Yu-shan<sup>2</sup>, ZHAO Hai-shuang<sup>1</sup>,  
WANG Ning<sup>3</sup>, DONG Xu-jun<sup>1</sup>, FU Jian-xi<sup>1</sup>

(1 College of Life Sciences, Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China;

2 Research Institute of Forestry of Henan, Zhengzhou, Henan 450002, China;

3 Agricultural Science Institute of Qinghai, Xining, Qinghai 810016, China)

**Abstract:** The chemical constituents of the seeds of *Gleditsia sinensis* Lam. have been studied. It is found that the seeds contain alkaloids, saponarins, flavonoids, carbohydrates, amino acids, proteins, fat and volatile oils and mineral elements. The seeds also contain 17 types amino acids and the quantity ratios is 126.82 g/kg, quantity ratios of carbohydrates is 83.3 g/kg, of fat is 29.7 g/kg, for the more, there are 9 kinds of mineral elements in these seeds.

**Key words:** *Gleditsia sinensis* Lam.; alkaloid; saponin; flavonoids