绵头雪莲的化学成分研究

李良波^{1,2}, 何 翊¹, 温秀萍¹, 甘凤琼¹, 任 洁², 黄荣韶^{1*}, 朱华结²

(1. 广西大学农学院, 广西南宁 650204;

2. 中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南昆明 650204)

摘要:目的 研究产自西藏的绵头雪莲化学成分。方法 对绵头雪莲地上部分的甲醇提取物进行色谱分离, 用波谱方法和理化性质鉴定各化合物的结构。结果 分离得到 11 个化合物, 分别为: 紫丁香苷 (1), 异落叶松脂素 (2), lyoniresinol (3), 环橄榄树脂素 (4), 牛蒡子苷元 (5), 松脂酚 (6), 8 α -hydroxypinoresinol (7), (+)-丁香树脂醇 (8), methyl 3-(2,4-dihydroxyphenyl) propanoate (9), 4-hydroxyacetophenone (10), 琥珀酸 (11)。结论 2~9、11 等 9 个化合物为首次从该植物中分离得到。

关键词: 绵头雪莲; 紫丁香苷

DOI 标识: doi: 10.3969/j.issn.1008-0805.2013.01.003

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 1008-0805(2013)01-0005-02

Study on Chemical Constituents of *Saussurea laniceps* Hand - Mazz.

LI Liang-bo^{1,2}, HE Yi¹, WEN Xiu-ping¹, GAN Feng-qiong¹, REN Jie², HUANG Rong-shao^{1*}, ZHU Hua-jie²

(1. Agricultural College of Guangxi University, Nanning 530004, China; 2. State key laboratory of Phytochemistry and Plant Resources of West of China, Kunming Institute of Botany, Academy of Sciences, Kunming Yunnan 650204, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Saussurea laniceps* from Tibet. **Methods** Column chromatography techniques were applied for the isolation and purification of the methanol extract of the aerial parts of *Saussurea laniceps* Hand - Mazz. The structures were elucidated by their physicochemical properties and spectral data. **Results** Eleven compounds were isolated and identified as syringin (1), isolariciresinol (2), lyoniresinol (3), cyclooolivil (4), arctigenin (5), pinoresinol (6), 8 α -hydroxypinoresinol (7), (+)-syringaresinol (8), methyl-3-(2,4-dihydroxyphenyl) propanoate (9), 4-hydroxyacetophenone (10), succinic acid (11). **Conclusion** Nine compounds (2~9 and 11) were isolated from the species for the first time.

Key words: *Saussurea laniceps* Hand - Mazz.; Syringin

绵头雪莲花 *Saussurea laniceps* Hand - Mazz. 属菊科 (Compositae) 凤毛菊属 (*Saussurea* DC.) 植物, 别名: 绵头雪兔子、麦朵刚拉 (西藏) 是中国西部高山地区特有的多年生草本药用观赏植物, 为我国典型的高山植物和具有重要药用价值的名贵中草药^[1], 多分布于我国四川、云南 (贡山、德钦、中甸、丽江) 和西藏 (错那、察隅) 等省区, 于海拔 3 200 ~ 5 280 m 的高山流石滩^[2]。常被用作生药的雪莲植物有 12 个种和 1 个变种, 目前已有学者对雪莲植物雪兔子、新疆雪莲等进行化学成分及其活性研究^[3], 证明雪莲植物含有黄酮类、生物碱、倍半萜内酯、甾醇、香豆素、木脂素、多糖及挥发油等多种成分, 但是绵头雪莲的研究较少。为了进一步研究雪莲植物的化学成分, 本文对绵头雪莲成分进行分离纯化, 得到 11 个化合物, 分别为: 紫丁香苷 (1), 异落叶松脂素 (2), lyoniresinol (3), 环橄榄树脂素 (4), 牛蒡子苷元 (5), 松脂酚 (6), 8 α -hydroxypinoresinol (7), (+)-丁香树脂醇 (8), methyl 3-(2,4-dihydroxyphenyl) propanoate (9), 4-hydroxyacetophenone (10), 琥珀酸 (11)。9 个化合物为首次从该植物中分离得到。

收稿日期: 2012-02-28; 修订日期: 2012-09-28

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 81060330)

作者简介: 李良波 (1980-), 男 (汉族), 湖北仙桃人, 现任广西大学农学院讲师, 博士学位, 主要从事药用植物化学成分及活性研究工作。

* 通讯作者简介: 黄荣韶 (1964-), 男 (汉族), 广西平南人, 现任广西大学农学院教授, 博士学位, 主要从事中药材 GAP 研究工作。

1 仪器与药材

质谱 (MS) 用 VGA Autospec - 3000 型质谱仪测定; 核磁共振谱用 Bruker AM - 400 和 DRX - 500 超导核磁共振仪测定, TMS 为内标, δ 单位为 ppm, J 为 Hz; 旋光经 JASCO DIP - 370 和 OA AA - 55 型数字旋光仪测定; 柱层析用硅胶 (200 - 300 目) 硅胶 H 和制备、分析薄层色谱 (GF - 254) 用青岛海洋化工和青岛美高公司生产; Sephadex LH - 20 为 Pharmacia 公司生产; RP - 18 柱层析用材料为 YMC 和 Merck 公司生产; MCI CHP 20P 材料购自为日本三菱化工公司。

绵头雪莲花 (20.0 kg) 于 2007 年 10 月采自西藏自治区, 植物标本由西藏高原生物所蒋思萍研究员鉴定, 标本保存于西藏高原生物所标本室。

2 方法与结果

2.1 提取分离 晒干、粉碎的绵头雪莲全草 20 kg, 用 95% 的甲醇回流提取 3 次, 3h/次, 过滤液浓缩至小体积, 加水悬浮, 分别用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取, 减压蒸馏得到乙酸乙酯部分 (230 g)。将乙酸乙酯部分 (230 g) 通过 200 ~ 300 目硅胶, 用氯仿 - 甲醇 (100: 0 ~ 0: 100) 梯度洗脱, 得到 5 个流分。Fr. 2 以石油醚 - 丙酮 (95: 5 ~ 60: 40) 经反复正相硅胶柱层析, 得到化合物 9 (20 mg), 10 (42 mg); Fr. 3 经正相硅胶、反相硅胶、Sephadex LH - 20 层析, 分别以石油醚 - 丙酮 (10: 1 ~ 1: 1), 甲醇 - 水 (30% ~ 75%), CHCl₃: MeOH (1: 1) 洗脱, 得到化合物 2 (35 mg), 3 (27 mg), 4 (12 mg), 5 (28 mg), 6 (48 mg), 7 (50 mg), 8 (80 mg); Fr. 4 经 RP - 18、Sephadex LH - 20 层析, 分别以

甲醇-水(30%~75%),甲醇洗脱得到化合物1(100 mg),11(20 mg)。

2.2 结构鉴定

2.2.1 化合物1 白色针状晶体(甲醇) $C_{17}H_{24}O_7$,ESI⁺-MS: 373[M+1]⁺; ¹H NMR(500 MHz,CD₃OD) δ: 3.76(6H,s,2×OCH₃),4.09(2H,d,J=6.0 Hz,H-3'),4.88(1H,d,J=5.5 Hz,H-1'),6.32(1H,dt,J=5.0,16.0 Hz,H-2'),6.45(1H,d,J=16.0 Hz,H-1'),6.72(2H,s,H-3,5); ¹³C NMR(125 MHz,CD₃OD) δ: 128.4(s,C-1),104.4(d,C-2,6),152.7(s,C-3,5),132.5(s,C-4),133.8(d,C-1'),130.1(d,C-2'),60.9(t,C-3'),102.5(d,C-1''),74.1(d,C-2''),76.5(d,C-3''),69.9(d,C-4''),77.2(d,C-5''),61.4(t,C-6''),56.3(q,2×OCH₃)。以上数据与文献[4]报道基本一致,故鉴定化合物1为紫丁香苷。

2.2.2 化合物2 淡黄色粉末 $C_{20}H_{24}O_6$,ESI⁺-MS m/z: 383[M+Na]⁺; ¹H NMR(400 MHz,CD₃OD) δ: 1.76(1H,m,H-8),2.00(1H,m,H-8'),2.76(2H,d,J=7.7 Hz,H-7'),3.39(1H,dd,J=4.1,11.3 Hz,H-9α),3.65(1H,overlap,H-9β),3.65(2H,overlap,H-9'),3.76(3H,s,3-OCH₃),3.79(3H,s,3'-OCH₃),3.79(1H,d,J=10.0 Hz,H-7),6.18(1H,s,H-5'),6.60(1H,dd,J=1.9,8.0 Hz,H-6),6.64(1H,s,H-2'),6.67(1H,d,J=1.9 Hz,H-2),6.73(1H,d,J=8.0 Hz,H-5); ¹³C NMR(100 MHz,CD₃OD) δ: 138.0(s,C-1),113.5(d,C-2),148.0(s,C-3),145.1(s,C-4),116.0(d,C-5),123.2(d,C-6),47.2(d,C-7),47.2(d,C-8),61.3(t,C-9),129.0(s,C-1'),112.4(d,C-2'),146.2(s,C-3'),144.6(s,C-4'),117.3(d,C-5'),134.1(s,C-6'),33.0(t,C-7'),39.1(d,C-8'),65.1(t,C-9'),56.0(q,3-OCH₃),56.0(q,3'-OCH₃)。以上数据与文献[5]报道基本一致,故鉴定化合物2为异落叶松脂素。

2.2.3 化合物3 白色固体 $C_{22}H_{28}O_8$,ESI⁺-MS m/z: 443[M+Na]⁺; ¹H NMR(400 MHz,CD₃OD) δ: 1.62(1H,m,H-8),1.96(1H,m,H-8'),2.56(1H,dd,J=11.5,15.1 Hz,H-7ax),2.69(1H,dd,J=15.1,6.0 Hz,H-7eq),3.38(3H,s,H-OCH₃),3.48(2H,overlap,H-9'),3.48(1H,overlap,H-9b),3.58(1H,dd,J=10.8,5.2 Hz,H-9a),3.73(6H,s,H-OCH₃×2),3.86(3H,s,H-OCH₃),6.58(1H,s,H-2),6.37(2H,s,H-2',6'); ¹³C NMR(100 MHz,CD₃OD) δ: 130.7(s,C-1),108.5(d,C-2),149.2(s,C-3),139.3(s,C-4),148.2(s,C-5),126.8(s,C-6),34.0(t,C-7),41.2(d,C-8),67.3(t,C-9),139.3(s,C-1'),107.4(d,C-2'),149.2(s,C-3'),135.1(s,C-4'),149.2(s,C-5'),107.4(d,C-6'),42.8(d,C-7'),50.1(d,C-8'),60.7(t,C-9'),57.2(q,C-OCH₃),57.3(q,C-OCH₃×2),60.7(q,C-OCH₃)。以上数据与文献[6]报道基本一致,故鉴定化合物3为lyoniresinol。

2.2.4 化合物4 白色固体 $C_{22}H_{28}O_8$,ESI⁺-MS m/z: 399[M+Na]⁺; ¹H NMR(400 MHz,CD₃OD) δ: 2.03(1H,dt,J=11.6,2.6 Hz,H-8),2.60(1H,dd,J=16.5 Hz,H-7'b),3.21(1H,d,J=16.5 Hz,H-7'a),3.55(1H,m,H-9'b),3.59(2H,overlap,H-9),3.77(3H,s,H-OCH₃),3.80(3H,s,H-OCH₃),3.85(1H,m,H-9'a),4.01(1H,d,J=11.6 Hz,H-7),6.18(1H,s,H-5'),6.62(1H,s,H-2'),6.66(1H,dd,J=1.5,7.9 Hz,H-6),6.69(1H,d,J=1.5 Hz,H-2),6.75(1H,d,J=7.9 Hz,H-5); ¹³C NMR(100 MHz,CD₃OD) δ: 138.5(s,C-1),114.5(d,C-2),

149.2(s,C-3),146.1(s,C-4),116.0(d,C-5),123.8(d,C-6),44.9(d,C-7),47.8(d,C-8),60.8(t,C-9),133.6(s,C-1'),113.4(d,C-2'),147.2(s,C-3'),144.6(s,C-4'),117.2(d,C-5'),126.4(s,C-6'),39.8(t,C-7'),75.1(s,C-8'),69.7(t,C-9'),56.4(q,C-OCH₃×2)。以上数据与文献[7]报道基本一致,故鉴定化合物4为环橄榄树脂素。

2.2.5 化合物5 淡黄色粉末 $C_{21}H_{24}O_6$,ESI⁺-MS m/z: 395[M+Na]⁺; ¹H NMR(400 MHz,CD₃OD) δ: 2.44-2.50(3H,overlap,H-7,8'),2.60(1H,dd,J=2.4,8.0 Hz,H-8),2.77(1H,dd,J=7.2,14.0 Hz,H-7'α),2.86(1H,dd,J=5.2,14.0 Hz,H-7'β),3.73(3H,s,H-OCH₃),3.76(6H,s,H-OCH₃×2),3.88(1H,dd,J=7.2,11.5 Hz,H-9α),4.12(1H,t,J=7.2 Hz,H-9β),3.65(2H,overlap,H-9'),3.79(1H,d,J=10.0 Hz,H-7),6.54-6.57(3H,overlap),6.65(1H,d,J=2.0 Hz,H-2),6.69(1H,d,J=8.4 Hz,H-6),6.78(1H,d,J=8.4 Hz,H-5); ¹³C NMR(100 MHz,CD₃OD) δ: 132.8(s,C-1),113.5(d,C-2),150.4(s,C-3),146.4(s,C-4),116.1(d,C-5),123.0(d,C-6),35.4(t,C-7),42.6(d,C-8),181.5(s,C-9),130.7(s,C-1'),112.9(d,C-2'),149.2(s,C-3'),148.6(s,C-4'),113.8(d,C-5'),122.1(s,C-6'),38.8(t,C-7'),47.7(d,C-8'),72.9(t,C-9'),56.3(q,OCH₃),56.4(q,OCH₃×2)。以上数据与文献[8]报道基本一致,故鉴定化合物5为牛蒡子苷元。

2.2.6 化合物6 无色油状液体 $C_{20}H_{22}O_6$,EI-MS m/z: 358[M]⁺,327,312,257,299,205,163,151; ¹H NMR(500 MHz,CDCl₃) δ: 3.30(2H,m,H-8,8'),3.98(2H,d,J=9.0 Hz,H-9β,9β),4.21(2H,d,J=4.9 Hz,H-7,7'),4.68(2H,dd,J=8.0,9.0 Hz,H-9α,9'α),6.49-6.96(6H,m,aromatic H); ¹³C NMR(125 MHz,CDCl₃) δ: 133.9(s,C-1,1),111.0(d,C-2,2),148.9(s,C-3,3),147.2(C-4,4),116.0(C-5,5),120.0(C-6,6),87.3(C-7,7),55.3(C-8,8),72.5(C-9,9),56.4(q,C-OCH₃)。以上数据与文献[9]报道基本一致,故鉴定化合物6为松脂酚。

2.2.7 化合物7 无色油状液体 $C_{20}H_{22}O_7$,EI-MS m/z: 374[M]⁺,356,343,213,299,205,163,151; ¹H NMR(500 MHz,CDCl₃) δ: 3.11(1H,m,H-8),3.90(1H,dd,J=9.0,6.0 Hz,H-9),3.98(1H,d,J=9.0 Hz,H-9),4.08(1H,d,J=9.0 Hz,H-9),4.53(1H,dd,J=8.0,9.0 Hz,H-9),4.86(1H,s,H-7),4.87(1H,d,J=4.9 Hz,H-7'),6.68-7.06(6H,m,aromatic H); ¹³C NMR(125 MHz,CDCl₃) δ: 127.3(s,C-1),109.6(d,C-2),146.9(s,C-3),145.7(s,C-4),114.5(d,C-5),19.8(d,C-6),88.0(d,C-7),60.3(d,C-8),75.0(t,C-9),132.6(s,C-1),109.3(d,C-2),147.2(s,C-3),146.3(s,C-4),114.9(d,C-5),119.9(d,C-6),86.0(d,C-7),91.9(s,C-8),71.9(t,C-9),56.2(q,C-OCH₃),56.1(q,C-OCH₃)。以上数据与文献[10]报道基本一致,故鉴定化合物7为8α-hydroxypinoresinol。

2.2.8 化合物8 无色粉末 $C_{22}H_{26}O_9$,ESI⁺-MS m/z: 415[M+H]⁺; ¹H NMR(400 MHz,CD₃COCD₃) δ: 3.10(2H,m,H-8,8'),3.90(12H,s,H-OCH₃),3.90-3.95(2H,m,H-9,9'),4.30(2H,m,H-9,9'),4.75(2H,d,J=4.3 Hz,H-7,7'),6.60(4H,s,H-2,2',6,6'),¹³C NMR(100 MHz,CD₃COCD₃) δ: 132.1(s,C-1,1),102.7(d,C-2,2',6,6'),147.1(s,C-3,3',5,5'),134.3(s,C-4,4),86.0(d,C-

-7, 7), 71.8 (d, C-8, 8), 54.3 (t, C-9, 9), 56.4 (q, C-OCH₃)。以上数据与文献[11]报道基本一致,故鉴定化合物 8 为(+)-丁香树脂醇。

2.2.9 化合物 9 黄色油状液体, ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 2.67 (2H, t, J = 6.8 Hz), 2.82 (2H, t, J = 6.8 Hz), 3.68 (3H, s, H-OCH₃), 6.36 (1H, dd, J = 2.5, 8.2 Hz, H-5), 6.39 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-3), 6.90 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-6); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 131.2 (s, C-1), 155.6 (s, C-2), 104.4 (d, C-3), 155.2 (s, C-4), 108.0 (d, C-5), 119.5 (d, C-6), 24.0 (t, C-7), 35.2 (t, C-8), 176.3 (s, C-9), 52.3 (q, OCH₃)。以上数据与文献[12]报道基本一致,故鉴定化合物 9 为 methyl 3-(2,4-dihydroxyphenyl)propanoate。

2.2.10 化合物 10 无色针状晶体(丙酮), ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.90, 6.90 (2H, d, J = 8.8 Hz), 2.57 (3H, s, COCH₃); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 128.6 (s, C-1), 130.5 (d, C-2, C-6), 115.4 (d, C-3, C-5), 160.8 (s, C-4), 197.1 (s, C-7), 26.3 (q, C-8)。以上数据与文献[13]报道基本一致,故鉴定化合物 10 为 4-hydroxyacetophenone。

2.2.11 化合物 11 无色针状晶体(甲醇), ¹H NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 2.51 (4H, m, H-2, 3); ¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 176.1, 29.8。以上数据与文献[14]报道基本一致,故鉴定化合物 11 为琥珀酸。

参考文献:

[1] 中国植物志编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社,

1999.

- [2] 吴征镒. 全国中草药汇编[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1997.
- [3] 袁晓凡, 赵兵, 王玉春. 雪莲的研究进展[J]. 中草药, 2004, 35(12): 1414.
- [4] 陈日道, 邵建华, 贾景明, 等. 天山雪莲悬浮细胞培养物中紫丁香苷的分离及含量测定[J]. 药学学报, 2009, 44(4): 436.
- [5] 刘卓伟, 阙兆麟, 叶志文, 等. 毛鸡骨草地上部分的化学成分[J]. 中国天然药物, 2008, 6(6): 415.
- [6] 舒诗会, 张莉, 杜冠华, 等. 苏木的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19(1): 63.
- [7] 郑训海, 孔令义. 朝鲜淫羊藿化学成分研究[J]. 中草药, 2002, 19(11): 964.
- [8] 徐朝晖, 赵爱华, 高先富, 等. 具降糖活性的牛蒡子提取物的化学成分[J]. 中国天然药物, 2006, 4(6): 444.
- [9] 冯卫生, 陈辉, 郑晓珂. 中华卷柏的化学成分研究[J]. 中草药, 2008, 39(5): 654.
- [10] 张毅, 徐丽珍, 杨世林. 甘松化学成分的研究[J]. 中草药, 2006, 37(2): 181.
- [11] Tsukamoto H, Hisada S, Nishibe S. Lignans from bark of Fraxinus mandshurica var. japonica and F. japonica [J]. Chem Pharm Bull, 1984, 32(11): 4482.
- [12] 陈艳, 徐必学, 梁光义, 等. 隔山消化学成分的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20(6): 1012.
- [13] 达娃卓玛, 周燕, 白央, 等. 绵头雪莲花的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(9): 1032.
- [14] 王晓玲, 李启发, 丁立生. 天山雪莲的化学成分研究[J]. 中草药, 2007, 38(12): 1795.

金钗石斛多糖对高糖诱导的大鼠肾系膜细胞氧化应激的影响

张艳磊, 何晓然, 刘园园, 李小琼, 唐彦萍*
(遵义医学院, 贵州 遵义 563003)

摘要:目的 观察金钗石斛多糖对高糖作用下大鼠肾小球系膜细胞(HBZY-1)氧化应激的影响。方法 采用水提醇沉法进行多糖的提取并经过 DEAE-FF 对提取粗多糖进行分离纯化; 鉴定方法包括红外光谱分析该多糖的特征性吸收峰; 紫外分光光度法对多糖纯度进行判定; 苯酚-硫酸法进行多糖含量测定。后将 HBZY-1 细胞分为 6 组, 对照组(NC)、高糖作用组(HG)、NAC 组(NAC)、金钗石斛多糖低(LD)、中(MD)、高(HD)剂量干预组, 药物作用时间 24h, ABTS 法检测各组细胞的总抗氧化能力; 流式细胞术检测细胞内活性氧的变化; WST-1 法检测各组细胞的增殖情况。结果 经水提醇沉及阴离子交换柱纯化得到金钗石斛多糖组分 FDPI, 测得金钗石斛多糖相对含量为 98.1%。与对照组相比, 高糖作用组细胞的总抗氧化能力下降, 而 ROS 表达明显增加($P < 0.05$)。金钗石斛多糖干预组与高糖作用组相比, 增加 ROS 生成。高糖作用组较正常组细胞的增殖速度加快($P < 0.05$), 金钗石斛多糖各剂量组对高糖诱导的细胞增殖无影响。结论 金钗石斛多糖 FDPI 具有抑制高糖诱导下的 HBZY-1 细胞总抗氧化能力的下降、ROS 生成的增加, 对高糖诱导下细胞氧化应激损伤有保护作用。

关键词: 金钗石斛多糖; HBZY-1; 氧化应激

DOI 标识: doi: 10.3969/j.issn.1008-0805.2013.01.004

中图分类号: R285.5; R587.1 文献标识码: A 文章编号: 1008-0805(2013)01-0007-02

Study on the effect of Dendrobium Nobile polysaccharides on oxidative stress in rat glomerular mesangial cells cultured in high glucose

ZHANG Yan-lei, HE Xiao-ran, LIU Yuan-yuan, LI Xiao-qiong, TANG Yan-ping*

收稿日期: 2012-06-01; 修订日期: 2012-10-29

基金项目: 国家自然科学基金(No. 30960509)

作者简介: 张艳磊(1986-), 男(汉族), 山东聊城人, 现任深圳合壹康生物科技公司技术员, 硕士学位, 主要从事药物分子生物学研究工作。

* 通讯作者简介: 唐彦萍(1953-), 女(汉族), 贵州遵义人, 现任遵义医学院教授, 主要从事药物分子生物学研究工作。