

油茶根正丁醇萃取部位的化学成分研究^Δ

汪风华^{1*},任琦²,胡寿荣²,付辉政^{2#}(1.南昌大学第四附属医院药学部,南昌 330003;2.江西省药品检验检测研究院/江西省药品与医疗器械质量工程技术研究中心,南昌 330029)

中图分类号 R284.1;R284.2 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2019)17-2369-05
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2019.17.13

摘要 目的:研究油茶根正丁醇萃取部位的化学成分,为阐明其抗肿瘤的药效物质基础提供参考。方法:以95%乙醇为溶剂对油茶根进行提取得到醇提取物,依次用乙酸乙酯、水饱和正丁醇溶液萃取醇提取物后得到正丁醇萃取部位,然后利用D101大孔树脂柱以及硅胶柱色谱、常压反相柱色谱、葡聚糖凝胶SephadexLH-20柱色谱和制备液相色谱等方法对油茶根正丁醇萃取部位的化学成分进行分离、纯化,并通过理化常数测定以及电喷雾-质谱、核磁共振氢谱、核磁共振碳谱等波谱分析鉴定所得化合物的结构。结果:从油茶根正丁醇萃取部位中分离得到8个化合物,分别鉴定为槲皮素-3'-O-β-D-葡萄糖苷(化合物1)、芹菜素-7-O-β-D-葡萄糖苷(化合物2)、(+)-南烛木树脂酚-3α-O-β-D-葡萄糖苷(化合物3)、甜叶悬钩子苷(化合物4)、杜尔可昔B(化合物5)、4-羟基-3-甲氧基苯酚1-O-β-D-[6-O-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲酰基)]-吡喃葡萄糖苷(化合物6)、3,4,5-三甲氧基苯基-6-O-紫丁香酰基-β-D-葡萄糖苷(化合物7)和gordonoside P(化合物8)。结论:化合物1~8均为首次从油茶中分离得到。本研究结果不仅丰富了该属植物的化学成分,并且为该部位抗肿瘤药效物质的阐明提供了参考。

关键词 油茶根;正丁醇萃取部位;化学成分;分离;鉴定

Study on Chemical Constituents of *n*-Butanol Part from the Roots of *Camellia oleifera*

WANG Fenghua¹, REN Qi², HU Shourong², FU Huizheng²(1.Dept. of Pharmacy, the Fourth Affiliated Hospital of Nanchang University, Nanchang 330003, China; 2.Jiangxi Provincial Institute for Drug Control/Jiangxi Provincial Engineering Research Center for Drug and Medical Device Quality, Nanchang 330029, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To study the chemical constituents of *n*-Butanol part from the roots of *Camellia oleifera*, and to provide reference for elucidating the pharmacodynamic substance basis of it's anti-tumor effect. METHODS: The ethanol extracts

- [4] 邹初霞.谈连翘的止呕功效[J].山东中医药大学学报, 1998,22(4):261-262.
- [5] 左艇.连翘对化疗小鼠的止呕作用研究[J].中医学报, 2015,30(10):1400-1401.
- [6] 马洪新,卢燕,林艳艳,等.连翘对水貂呕吐模型止呕作用的研究[J].中药药理与临床,2011,27(3):74-75.
- [7] 赵永娟,吉中强,张向农,等.生半夏、姜半夏对水貂呕吐作用的研究[J].中国中药杂志,2005,30(4):277-279.
- [8] 杜秀伟,聂克.小半夏汤对化疗呕吐模型大鼠膈下迷走神经放电的影响[J].山东中医药大学学报,2017,41(2):170-173.
- [9] 魏晋宝,杨光义,陈欢,等.连翘苷的提取方法、药理毒理及药动学研究进展[J].中国药师,2015,18(12):2144-2148.
- [10] 谢雪艳,魏玉好,李天珍,等.连翘苷对脂多糖介导乳腺上皮细胞分泌炎症因子的影响[J].中南药学,2018,16(10):1379-1383.
- [11] 王越,赵鸿飞,林创鑫,等.连翘苷对LPS刺激的BV2小胶质细胞炎症反应的抑制作用[J].中风与神经疾病杂志,2016,33(4):338-341.
- [12] 程广东,岳丽红,吕冬云,等.连翘酯苷A抗LPS介导大鼠类风湿性关节炎机制研究[J].东北农业大学学报,2014,45(6):103-108.
- [13] 程广东,闫清波,陈俭清,等.连翘酯苷A抑制LPS诱导的鸡法氏囊中炎症因子表达[J].东北农业大学学报,2013,44(12):52-57.
- [14] 颜礼有,刘明娟,闫慧如,等.连翘苷抗小鼠衰老作用的研究[J].中国药房,2015,26(1):37-39.
- [15] 张恬,聂克.止呕中药防治化疗性恶心呕吐与其抗炎作用研究[J].山东中医杂志,2018,37(7):611-614.
- [16] 刘许媛,寇立朝,寇随林,等.感冒退热颗粒中连翘苷稳定性的研究[J].中成药,2010,32(1):149-151.
- [17] 赵咏梅,王雷.连翘苷的提取及其稳定性研究[J].陕西农业科学,2016,62(5):21-23.

Δ 基金项目:江西省青年科学基金项目(No.20142BAB-215062)

* 主管药师,硕士。研究方向:临床药学。E-mail:526958920@qq.com

通信作者:副研究员,博士。研究方向:天然产物活性成分及质量标准。E-mail:fhzhz620@sohu.com

(收稿日期:2019-02-15 修回日期:2019-04-22)

(编辑:刘萍)

were obtained by using 95% ethanol as extraction solvent to extract the roots of *C. oleifera*, and the *n*-Butanol part was obtained after the extracts were extracted with ethyl acetate and water-saturated *n*-butanol solution in turn. The chemical constituents of *n*-butanol part were isolated and purified by D101 macroporous resin column, silica gel, atmospheric pressure reversed phase column chromatography, sephadex gel SephadexLH-20 column chromatogram and preparative HPLC. The structure of the compounds was identified by spectroscopic analysis of physicochemical constants, electrospray ionization mass spectrometry, ¹H-NMR and ¹³C-NMR. RESULTS: Eight compounds were isolated from the roots of *C. oleifera* and elucidated as quercetin 3'-*O*- β -*D*-glucoside (compound 1), apigenin-7-*O*- β -*D*-glucoside (compound 2), (+)-lyoniresinol-3 α -*O*- β -*D*-glucopyranoside (compound 3), rubusoside (compound 4), dulcoside B (compound 5), 4-hydroxy-3-methoxyphenol 1-*O*- β -*D*-[6-*O*-(4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzoate)-glucopyranoside (compound 6), 3,4,5-trimethoxyphenyl-6-*O*-syringoyl- β -*D*-glucopyranoside (compound 7), gordonoside P (compound 8). CONCLUSIONS: Compounds 1-8 were isolated from this plant for the first time. This not only enriches the chemical constituents of this genus, but also provides a reference for elucidating the anti-tumor bioactive substances in this part.

KEYWORDS *Camellia oleifera*; *n*-Butanol part; Chemical constituents; Separate; Identify

油茶(*Camellia oleifera* Abel.)为常绿灌木或小乔木,属于山茶科山茶属植物,主要分布在热带及亚热带地区,我国的产区主要集中在西南部和东南部,如江西、福建、重庆等地区^[1],是我国基本的木本食用油料树种。油茶的根(油茶根)、叶(油茶叶)、花(油茶花)、果实的脂肪油(茶油)及其渣滓(茶饼)均可供药用,其中茶油已收录在2015年版《中国药典》(一部)中^[2]。据文献报道,油茶中主要含有三萜及三萜皂苷、黄酮、木脂素、鞣质、脂肪酸、甾体等化学成分,其中的三萜皂苷以齐墩果烷型五环三萜皂苷为主,黄酮类成分主要是槲皮素、山柰酚以及芹茶素等为母核的黄酮醇类,具有诸如抗肿瘤、抗菌、抗炎、抗突变等多种药理活性^[3-10]。油茶皂苷的抗肿瘤效果非常显著^[7-9]。例如谭珍媛等^[11]通过MTT法观察油茶皂苷在体外对肿瘤细胞及人肾小管上皮细胞HK-2的影响,并建立S180荷瘤小鼠模型,证实了油茶皂苷的抗肿瘤作用,阐明了其抗肿瘤作用机制是通过增强荷瘤小鼠免疫功能,增加肿瘤坏死因子 α (TNF- α)和白细胞介素2(IL-2)的释放。

为了寻找油茶抗肿瘤的有效成分,阐明其药效物质基础,更好地开发利用该植物资源,本课题组在前期对油茶茎和茶饼研究基础上^[12-16],采用MTT法评价了油茶根粗提取物对人胃癌细胞BGC-823、人卵巢癌细胞A2780、人肺腺癌细胞A549、人结肠癌细胞HCT-8、人肝癌细胞Bel7402这5种肿瘤细胞的细胞毒活性,结果表明油茶根95%乙醇提取物正丁醇部位对上述5种肿瘤细胞显示出非选择性的细胞毒活性,半数抑制浓度(IC₅₀)范围为2.78~12.44 μ mol/L,显示出较好的抗肿瘤活性,但其具体的抗肿瘤药效物质基础尚不明确。为了探明油茶抗肿瘤药效物质基础,以为其开发应用提供较好的理论支持,笔者采用有机溶剂提取及分级萃取法,利用多种色谱和波谱技术对油茶根抗肿瘤活性部位进行了系统的化学成分研究,以期对油茶根在抗肿瘤方面的药理活性研究提供参考。

1 材料

1.1 仪器

UNITY INOVA 500型超导核磁共振仪(美国瓦里安公司);ZabSpec型质谱仪(美国Micromass公司);1260型液相色谱仪、1200型制备液相色谱仪(美国Agilent科技有限公司);Buchi型中压液相制备色谱仪(瑞士Buchi有限公司);BP211D型十万分之一电子天平(德国Sartorius集团);Autopol IV-T/V型旋光仪(美国鲁道夫公司);SB-1000型旋转蒸发仪、A-1000 S型循环水真空泵(日本东京理化器械株式会社)。

1.2 药品与试剂

油茶药材采自江西省上饶市广丰区,由本文通信作者所在单位的袁桂平主任中药师鉴定为山茶科山茶属植物油茶*C. oleifera* Abel.的根,标本保存在该单位的中药标本室;葡聚糖凝胶Sephadex LH-20(瑞典Amersham Biosciences公司,批号:0180106,粒径:18~111 μ m);C₁₈反相填料(批号:12372,粒径:10 μ m)、制备型色谱柱(规格:250 mm \times 20 mm,10 μ m)均购自日本YMC公司;D101大孔树脂(安徽三星树脂科技有限公司,批号:20180618);柱色谱硅胶(批号:0180052、0180167、0180614,规格:100~200、200~300、300~400目)、薄层色谱硅胶G预制板(批号:20180503)均为青岛海洋化工厂生产;氘代甲醇(CD₃OD,批号:LN50S112)、氘代吡啶(C₅D₅N,批号:11050)、氘代二甲基亚砜(DMSO-*d*₆,批号:PR-28498/12196DM2)均购自美国剑桥公司;色谱甲醇和色谱乙腈均购自美国赛莫飞世尔科技有限公司;乙酸乙酯、正丁醇、二氯甲烷、甲醇、乙腈、95%乙醇等均购自国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯;水为娃哈哈纯净水。

2 方法与结果

2.1 化合物的提取、分离

取常温干燥油茶根10.3 kg,粉碎(粒度 \leq 355 μ m),然后用4倍量的95%乙醇加热回流提取3次,每次2 h,

合并提取液并浓缩至适量。依次用乙酸乙酯、水饱和正丁醇溶液萃取,萃取液分别减压浓缩至干,得到乙酸乙酯萃取部位(40.5 g)和正丁醇萃取部位(90.7 g)。将正丁醇萃取部位用适量水溶解,过滤,滤液经过D101大孔树脂柱,依次用水和30%、50%、70%乙醇洗脱,分别得水洗脱部位(40.8 g)、30%乙醇洗脱部位(22.3 g)、50%乙醇洗脱部位(18.5 g)和70%乙醇洗脱部位(12.2 g)。将70%乙醇洗脱部位经正相硅胶柱色谱分离,二氯甲烷-甲醇(7:3、7:4、2:1、6:4, *V/V*)系统梯度洗脱,然后经薄层色谱检视,根据比移值合并相近的组分后,得到12个组分(Fr.1~Fr.12)。将组分Fr.9(2.4 g)再经过常压反相(OAS)色谱柱,以乙腈-水(20:80、25:75、30:70、35:65、40:60、45:55、50:50, *V/V*)为流动相系统进行梯度洗脱,经高效液相色谱检测后,合并相同组分,即得到10个流份(Fr.9-1~Fr.9-10)。将流份Fr.9-2(45.7 mg)以甲醇-水(38:62, *V/V*)为流动相,经高效液相色谱分析和反相高效制备液相色谱纯化后,得到化合物1[12.5 mg, 保留时间(t_R)=76 min]、化合物2(7.6 mg, t_R =87 min)和化合物3(18 mg, t_R =103 min);将流份Fr.9-4(25.8 mg)以乙腈-0.05%三氟乙酸(36:64, *V/V*)为流动相,经高效液相色谱分析和反相高效制备液相色谱纯化后,得到化合物4(3.4 mg, t_R =62 min)和化合物5(6.1 mg, t_R =75 min);将流份Fr.9-7(156.2 mg)以乙腈-水(37:63, *V/V*)为流动相,经高效液相色谱分析和反相高效制备液相色谱纯化后,得到化合物6(33.7 mg, t_R =93 min)和化合物7(16.3 mg, t_R =114 min);将Fr.9-9(17.4 mg)以乙腈-0.05%三氟乙酸(38:62, *V/V*)为流动相,经高效液相色谱分析和反相高效制备液相色谱纯化后,得到化合物8(4.8 mg, t_R =105 min)。

2.2 化合物的结构鉴定

采用电喷雾离子源-质谱(ESI-MS)、核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)、核磁共振碳谱($^{13}\text{C-NMR}$)等波谱技术对分离得到的化合物进行结构鉴定。

化合物1:淡黄色粉末(甲醇)。ESI-MS 质荷比(m/z)487 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 465 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 500 MHz) δ : 7.50(1H, d, $J=2.1$ Hz, H-2'), 7.47(1H, dd, $J=8.5, 2.1$ Hz, H-6'), 7.30(1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 6.55(1H, d, $J=1.7$ Hz, H-8), 6.15(1H, d, $J=1.7$ Hz, H-6), 4.93(1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 150.1(C-2), 137.2(C-3), 183.0(C-4), 159.8(C-5), 103.7(C-6), 165(C-7), 96.3(C-8), 157.6(C-9), 104.9(C-10), 122.2(C-1'), 118.5(C-2'), 157.0(C-3'), 149.8(C-4'), 115.4(C-5'), 127.8(C-6'), 105.2(C-1''), 75.2(C-2''), 78.0(C-3''), 71.7(C-4''), 78.9(C-5''), 62.8(C-6'')。以上数据与文献[17]报道数据进行比对,基本一致,因此鉴定化合物1为槲皮素-3'-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物2:淡黄色粉末(甲醇)。ESI-MS m/z : 1 197.8 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 500 MHz) δ : 12.92(1H, s, 5-OH), 10.40(1H, s, 4'-OH), 7.93(2H, d, $J=8.0$ Hz, H-2', 6'), 6.96(2H, d, $J=8.0$ Hz, H-3', 5'), 6.84(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.81(1H, s, H-3), 6.41(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.07(1H, d, $J=7.0$ Hz, 葡萄糖醛酸基-H-1''); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 125 MHz) δ : 163.3(C-2), 103.3(C-3), 181.5(C-4), 159.7(C-5), 99.4(C-6), 163.2(C-7), 95.4(C-8), 156.8(C-9), 105.6(C-10), 119.0(C-1'), 128.8(C-2', 6'), 117.3(C-3', 5'), 161.8(C-4'), 101.3(C-1''), 73.2(C-2''), 76.5(C-3''), 69.8(C-4''), 77.6(C-5''), 60.7(C-6'')。以上数据与文献[18]报道数据进行比对,基本一致,因此鉴定化合物2为芹菜素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物3:白色粉末(甲醇)。ESI-MS m/z : 605 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 500 MHz) δ : 6.56(1H, s, H-8), 6.35(2H, s, H-2', H-6'), 4.28(1H, d, $J=6.0$ Hz, H-4), 4.18(1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1''), 3.95(1H, m, H-3a), 3.78(3H, s, 7-OCH₃), 3.67(1H, dd, $J=11.4, 5.4$ Hz, H-2a), 3.66(6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.30(3H, s, 5-OCH₃), 3.04(2H, m, H-2a, H-3a), 2.65(1H, dd, $J=15.0, 4.2$ Hz, H-1), 2.56[1H, overlap(重叠), H-1], 1.94(1H, m, H-3), 1.52(1H, m, H-2); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 150 MHz) δ : 33.9(C-1), 40.5(C-2), 66.1(C-2a), 46.8(C-3), 71.5(C-3a), 42.9(C-4), 148.4(C-5), 138.5(C-6), 147.3(C-7), 107.6(C-8), 130.5(C-9), 126.6(C-10), 139.2(C-1'), 106.8(C-2'), 149.0(C-3'), 134.4(C-4'), 149.2(C-5'), 106.7(C-6'), 104.5(C-1''), 75.1(C-2''), 78.0(C-3''), 71.6(C-4''), 78.3(C-5''), 62.5(C-6''), 60.1(5-OCH₃), 56.5(7-OCH₃), 56.9(3'-OCH₃), 56.9(5'-OCH₃)。以上数据与文献[19]报道数据进行比对,基本一致,因此鉴定化合物3为(+)-南烛木树脂酚-3 α -*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物4:白色粉末(甲醇)。ESI-MS m/z : 641 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 665 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 500 MHz) δ : 6.13(1H, d, $J=7.5$ Hz, Glc-H-1'), 5.12(1H, d, $J=8.0$ Hz, Glc-H-1''), 5.51(1H, brs, H-17), 4.97(1H, brs, H-17), 1.24(3H, s, H-20), 1.23(3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 125 MHz) δ : 39.8(C-1), 19.4(C-2), 38.3(C-3), 44.0(C-4), 57.3(C-5), 21.3(C-6), 41.7(C-7), 42.4(C-8), 53.9(C-9), 40.7(C-10), 20.7(C-11), 37.3(C-12), 85.9(C-13), 44.5(C-14), 47.7(C-15), 154.5(C-16), 104.4(C-17), 28.3(C-18), 177.0(C-19), 15.6(C-20); δ : 95.9(C-1'), 74.0(C-2'), 79.3(C-3'), 71.1(C-4'), 79.1(C-5'), 62.1(C-6'); δ : 104.4(C-1''), 72.4(C-2''), 78.8(C-3''), 75.5(C-4''), 78.1(C-5''), 63.1(C-6'')。以上数据与文献[20]报道数据进行比对,基本一致,因此鉴定化合

物4为甜叶悬钩子苷。

化合物5:白色粉末(甲醇)。ESI-MS m/z : 949[M-H]⁻, 973[M+Na]⁺。¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 6.31(1H, $J=8.0$ Hz), 6.00(1H, d, $J=8.0$ Hz), 5.73(1H, brs, H-17), 5.14(1H, brs, H-17), 5.06(1H, d, $J=8.0$ Hz), 4.97(1H, d, $J=8.0$ Hz), 1.61(3H, d, $J=6.0$ Hz), 1.34(3H, s, H-20), 1.24(3H, s, H-18); ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ : 39.9(C-1), 20.5(C-2), 38.5(C-3), 43.9(C-4), 57.5(C-5), 22.0(C-6), 41.8(C-7), 42.2(C-8), 54.1(C-9), 40.7(C-10), 19.4(C-11), 38.4(C-12), 87.3(C-13), 48.6(C-14), 49.7(C-15), 152.9(C-16), 106.1(C-17), 28.1(C-18), 177.1(C-19), 15.3(C-20); δ : 96.1(C-1'), 74.0(C-2'), 78.9(C-3'), 70.7(C-4'), 78.7(C-5'), 62.0(C-6'); δ : 97.7(C-1''), 79.5(C-2''), 88.8(C-3''), 69.8(C-4''), 78.4(C-5''), 62.3(C-6''); δ : 104.2(C-1'''), 75.1(C-2'''), 77.4(C-3'''), 71.5(C-4'''), 77.4(C-5'''), 62.6(C-6'''); δ : 102.2(C-1'''), 72.0(C-2'''), 72.6(C-3'''), 74.2(C-4'''), 70.2(C-5'''), 18.8(C-6''')。以上数据与文献[21]报道数据进行比对,基本一致,因此鉴定化合物5为杜尔可昔B。

化合物6:白色粉末(甲醇)。ESI-MS m/z : 481[M-H]⁻, 505[M+Na]⁺。¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 7.16(2H, s, H-2'', 6''), 6.57(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 6.50(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5), 6.44(1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz, H-6), 4.76(1H, d, $J=8.0$ Hz, 葡萄糖醛酸基-H-1'), 3.75(6H, s, 3'', 5''-OCH₃), 3.62(3H, s, 3-OCH₃); ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 151.9(C-1), 102.6(C-2), 150.3(C-3), 145.1(C-4), 112.4(C-5), 106.3(C-6), 100.4(C-1'), 73.2(C-2'), 76.4(C-3'), 70.2(C-4'), 73.8(C-5'), 64.2(C-6'), 119.5(C-1''), 107.6(C-2'', 6''), 147.9(C-3'', 5''), 132.4(C-4''), 55.5(3-OCH₃), 56.3(3'', 5''-OCH₃)。以上数据与文献[22]报道数据进行比对,基本一致,因此鉴定化合物6为4-羟基-3-甲氧基苯酚1-*O*- β -D-[6-*O*-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲酰基)]-吡喃葡萄糖苷。

化合物7:白色粉末(甲醇)。ESI-MS m/z : 525[M-H]⁻, 549[M+Na]⁺。¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 7.14(2H, s, H-2'', 6''), 6.28(2H, s, H-2, 6), 4.93(1H, d, $J=7.5$ Hz, Glc-H-1'), 3.54(3H, s, 4-OCH₃), 3.58(6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.73(6H, s, 3'', 5''-OCH₃); ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 153.7(C-1), 94.2(C-2, 6), 153.2(C-3, 5), 100.3(C-1'), 73.2(C-2'), 76.3(C-3'), 70.3(C-4'), 74.0(C-5'), 64.1(C-6'), 119.3(C-1''), 107.2(C-2'', 6''), 147.8(C-3'', 5''), 132.6(C-4''), 55.7(3, 5-OCH₃), 60.1(4-OCH₃), 56.1(3'', 5''-OCH₃)。以上数据与文献[23]报道数据进行比对,基本一致,因此鉴定化

物7为3,4,5-三甲氧基苯基-6-*O*-紫丁香酰基- β -D-葡萄糖苷。

化合物8:白色粉末(甲醇)。ESI-MS m/z : 1093.4[M-H]⁻。¹H-NMR(C₅D₅N, 500 MHz) δ : 6.88(1H, d, $J=10.5$ Hz, H-21), 6.32(1H, d, $J=10.5$ Hz, H-22), 5.95(1H, q, $J=7.0$ Hz, 当归酰氧基-H-3'), 5.91(1H, q, $J=7.0$ Hz, 当归酰氧基-H-3''), 5.34(1H, d, $J=7.0$ Hz, 阿拉伯糖基-H-1), 5.43(1H, brs, H-12), 4.91(1H, d, $J=7.0$ Hz, 木糖基-H-1), 4.89(1H, d, $J=7.5$ Hz, 葡萄糖醛酸基-H-1), 4.49(1H, brs, H-16), 3.66(1H, d, $J=10.5$ Hz, Ha-28), 3.42(1H, d, $J=10.5$ Hz, Hb-28), 3.30(1H, dd, $J=11.0, 4.0$ Hz, H-3), 2.07(1H, d, $J=7.0$ Hz, 当归酰氧基-H-4'), 2.04(1H, d, $J=7.0$ Hz, 当归酰氧基-H-4''), 1.99, 1.89, 1.87, 1.33, 1.25, 1.10, 0.95, 0.86, 0.82(3H \times 9, s); ¹³C-NMR(C₅D₅N, 125 MHz) δ : 38.7(C-1), 26.5(C-2), 89.0(C-3), 39.4(C-4), 55.6(C-5), 18.4(C-6), 33.0(C-7), 40.0(C-8), 46.9(C-9), 36.7(C-10), 23.8(C-11), 123.1(C-12), 142.7(C-13), 41.6(C-14), 34.8(C-15), 68.6(C-16), 48.0(C-17), 40.0(C-18), 47.2(C-19), 36.3(C-20), 78.7(C-21), 73.6(C-22), 28.0(C-23), 16.8(C-24), 15.6(C-25), 16.8(C-26), 27.6(C-27), 63.5(C-28), 29.5(C-29), 20.3(C-30); δ : 167.7(C-1'), 128.9(C-2'), 137.1(C-3'), 15.8(C-4'), 21.0(C-5'); δ : 168.2(C-1''), 128.9(C-2''), 137.1(C-3''), 15.8(C-4''), 20.8(C-5''); δ : 106.0(C-1), 74.4(C-2), 86.5(C-3), 71.4(C-4), 77.4(C-5), 172.8(C-6); δ : 103.0(C-1), 81.6(C-2), 73.0(C-3), 68.6(C-4), 65.6(C-5); δ : 106.7(C-1), 73.4(C-2), 74.3(C-3), 69.3(C-4), 67.6(C-5)。以上数据与文献[24]报道数据进行比对,基本一致,因此鉴定化合物8为gordonoside P。

3 讨论

本研究利用多种色谱技术从油茶根95%乙醇提取物的正丁醇萃取部位中共分离得到8个化合物,通过多种波谱技术分别鉴定为槲皮素-3'-*O*- β -D-葡萄糖苷(化合物1)、芹菜素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷(化合物2)、(+)-南烛木树脂酚-3- α -*O*- β -D-葡萄糖苷(化合物3)、甜叶悬钩子苷(化合物4)、杜尔可昔B(化合物5)、4-羟基-3-甲氧基苯酚1-*O*- β -D-[6-*O*-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲酰基)]-吡喃葡萄糖苷(化合物6)、3,4,5-三甲氧基苯基-6-*O*-紫丁香酰基- β -D-葡萄糖苷(化合物7)、gordonoside P(化合物8),其中2个为黄酮苷类化合物,1个为木脂素类化合物,2个为二萜苷类化合物,2个为酚苷类化合物,1个为三萜皂苷类化合物。并且这些化合物中多个化合物显示出良好的生物活性,如化合物1具有抑制B16黑色素瘤细胞中黑色素形成和抗氧化活性^[25];化合物2具有抗

肿瘤、抗氧化、降糖等作用^[26-28]；化合物3具有强烈的1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)自由基清除作用^[29]；化合物4显示出良好的降糖作用^[30]。上述药理结果表明，化合物1和2可能为油茶根的抗肿瘤活性成分，此研究结果为油茶根抗肿瘤活性提供了化学成分方面的依据。

另外，由于油茶中三萜皂苷类成分极性较大，且显示末端吸收，紫外吸收波长在205 nm左右，在对该类成分进行分析时，选择210 nm作为其检测波长，流动相中有机相用乙腈的分离效果优于甲醇，同时加适量的三氟乙酸，有利于改善峰形。

参考文献

[1] 鄢庆伟.油茶化学成分研究[D].南昌:南昌大学,2016.

[2] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:一部[S].2015年版.北京:中国医药科技出版社,2015:411.

[3] 范康福,吴雪辉.油茶果壳制备活性炭的工艺研究[J].现代食品科技,2013,29(2):339-341,375.

[4] 朱彬,钟海雁,曹清明,等.油茶活性成分研究进展与展望[J].经济林研究,2010,28(3):140-145.

[5] 陈景斯,李奕彤,王晓佳,等.油茶果壳多糖乙醇提取工艺的优化及其吸湿保湿性能[J].中成药,2019,41(5):970-974.

[6] 佟小静,陈重,李夏,等.油茶根化学成分的研究[J].中草药,2011,42(10):1936-1938.

[7] 马丽媛,李林,唐玲,等.油茶的粕、果皮和叶的抗肿瘤活性研究[J].华西药学杂志,2012,27(1):8-12.

[8] LI X, ZHAO J, PENG C, et al. Cytotoxic triterpenoid glycosides from the roots of *Camellia oleifera*[J]. *Planta Med*, 2014, 80(7):590-598.

[9] 吴江平.油茶根中皂苷类化学成分及其抗肿瘤[D].苏州:苏州大学,2016.

[10] 宋昱,史丽颖,卢轩,等.山茶属植物的化学成分及药理活性研究[J].中国药房,2018,29(15):2143-2148.

[11] 谭珍媛,黄慧学,梁秋云,等.油茶皂苷抗肿瘤作用研究[J].中药材,2015,38(1):143-146.

[12] 鄢庆伟,钟瑞建,周国平,等.油茶茎化学成分研究[J].中药材,2015,38(10):2102-2104.

[13] YAN QW, FU HZ, LUO YH, et al. Two new triterpenoid glycosides from the stems of *Camellia oleifera* Abel[J]. *Nat Prod Res*, 2016, 30(13):1484-1492.

[14] 焦玉兰,付辉政,周国平,等.油茶茎中1个新的三萜皂苷[J].中草药,2016,47(15):2592-2596.

[15] 熊磊,付辉政,鄢庆伟.油茶枯饼中1个新的三萜皂苷[J].中草药,2017,48(21):4375-4380.

[16] FU HZ, WAN KH, YAN QW, et al. Cytotoxic triterpenoid saponins from the defatted seeds of *Camellia oleifera* Abel [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2017, 20(5):412-422.

[17] KAJJOUT M, ROLANDO C. Regiospecific synthesis of quercetin *O*- β -*D*-glucosylated and *O*- β -*D*-glucuronidated isomers[J]. *Tetrahedron*, 2011. DOI: 10.1016/j.tet.2011.03.110.

[18] 刘可越,刘海军,曲伟红,等.款冬花多酚类化学成分的研究[J].中成药,2009,31(10):1582-1584.

[19] 聂田田,赵焕新,白虹.光叶海桐根化学成分研究[J].中国天然药物,1983,22(1):215-218.

[20] OHTAN K, AIKAWA Y, KASAI R, et al. Minor diterpene glycosides from sweet leaves of *Rubus suavissimus* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(5):1553-1559.

[21] KOBAYASHI M, HORIKAWA S, DEGRANDI I, et al. Dulcosides A and B, new diterpene glycosides from *Stevia rebaudiana*[J]. *Phytochemistry*, 1977, 16(9):1405-1408.

[22] 张艳玲,甘茂罗,李帅,等.大叶水团花茎枝的化学成分研究[J].中国中药杂志,2010,35(10):1261-1271.

[23] PAN H, LUNDGREN LN. Rhododendrol glycosides and phenyl glucoside esters from inner bark of *Betula pubescens*[J]. *Phytochemistry*, 1994, 36(1):79-83.

[24] 于磊.黄药大头茶和铁篱笆果的活性成分研究[D].北京:北京协和医学院,2009.

[25] ARUNG EK, FURUTA S, ISHIKAWA H, et al. Melanin biosynthesis inhibitory and antioxidant activities of quercetin-3'-*O*- β -*D*-glucoside isolated from *Allium cepa*[J]. *Z Naturforsch C*, 2011, 66(5/6):209-214.

[26] 昌妍希.破痞去滞蒙药特穆日-敖日阳古生物活性成分及抗肿瘤机制研究[D].呼和浩特:内蒙古医科大学,2017.

[27] 朱玲玲.白鹃梅中黄酮类物质的分离纯化和生物活性研究[D].广州:暨南大学,2016.

[28] 张鑫.水杨梅化学成分及生物活性研究[D].西安:陕西科技大学,2013.

[29] MIN BS, LEE JP, NA MK, et al. A new naphthopyrone from the root of *Pleuropterus ciliinervis*[J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(11):1322-1324.

[30] 胡楠.甜叶悬钩子苷的分离纯化及功能研究[D].长沙:湖南农业大学,2013.

(收稿日期:2019-04-26 修回日期:2019-06-05)

(编辑:林静)