

# 瑶药糯米风醇提物的化学成分研究<sup>Δ</sup>

梁爽<sup>1\*</sup>, 马雯芳<sup>1</sup>, 梁可文<sup>2</sup>, 赵立春<sup>1</sup>, 邓刚<sup>1#</sup>, 谢冬养<sup>3</sup>(1. 广西中医药大学药学院, 南宁 530001; 2. 广西健丰药业有限公司, 南宁 530104; 3. 桂林纽泰生物科技有限公司, 广西桂林 541004)

中图分类号 R284.1 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2019)20-2835-05  
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2019.20.19

**摘要** 目的: 研究瑶药糯米风醇提物的化学成分。方法: 采用硅胶柱、SephadexLH-20 凝胶柱、AB-8 大孔树脂柱等对糯米风 75% 乙醇提取物的石油醚、乙酸乙酯和正丁醇部位进行分离纯化, 根据理化性质和波谱(质谱、氢谱、碳谱)数据分析鉴定所得化合物的结构。结果与结论: 从糯米风 75% 乙醇提取物中共分离鉴定出 12 个化合物, 其中从石油醚部位获得 $\beta$ -谷甾醇(I)、豆甾醇(II), 从乙酸乙酯部位获得对羟基苯甲酸(III)、 $\beta$ -胡萝卜素(IV)、原儿茶酸(V)、6 $\beta$ -羟基-艾里莫芬-7(11)-烯-12,8 $\beta$ -内酯(VI)、10 $\beta$ -羟基-7(11)-烯-8,12-艾里莫酚内酯(VII)、10 $\beta$ -羟基-7(11),8(9)-二烯-8,12-艾里莫酚内酯(VIII)、槲皮素(IX)、金丝桃苷(X)、4 $\alpha$ -hydroxy-eudesman-11-ene(XI), 从正丁醇部位获得槲皮素-3-O-洋槐糖苷(XII)。化合物 I~XII 均为首次从该植物中分离得到。本研究可为糯米风的药理活性研究提供物质基础。

**关键词** 糯米风; 化学成分; 分离鉴定; 结构鉴定

## Study on Chemical Constituents of Ethanol Extract from Yao Medicine *Cissampelopsis spelaeicola*

LIANG Shuang<sup>1</sup>, MA Wenfang<sup>1</sup>, LIANG Kewen<sup>2</sup>, ZHAO Lichun<sup>1</sup>, DENG Gang<sup>1</sup>, XIE Dongyang<sup>3</sup>(1. College of Pharmacy, Guangxi University of TCM, Nanning 530001, China; 2. Guangxi Jianfeng Pharmaceutical Co., Ltd., Nanning 530104, China; 3. Guilin Niutai Biological Technology Co., Ltd., Guangxi Guilin 541004, China)

**ABSTRACT** OBJECTIVE: To study the chemical constituents of ethanol extract from Yao medicine *Cissampelopsis spelaeicola*. METHODS: The petroleum ether, ethyl acetate and *n*-butanol fraction from 75% ethanol extract of *C. spelaeicola* were isolated and purified by silica gel, SephadexLH-20 gel column and AB-8 macroporous resin column, etc. The structures of the compounds were analyzed and identified by physicochemical properties and spectral data (mass spectrometry, hydrogen spectrum, carbon spectrum). RESULTS & CONCLUSIONS: Twelve compounds were isolated and identified from 75% ethanol extract of *C. spelaeicola*.  $\beta$ -sitosterol (I) and Stigmasterol (II) were isolated from petroleum ether fraction; *p*-hydroxybenzoic acid (III),  $\beta$ -daucosterol (IV), protocatechuic acid (V), 6 $\beta$ -hydroxyeremophi-7(11)-en-12,8 $\beta$ -olide (VI), 10 $\beta$ -hydroxyeremophil-7(11)-en-8,12-olide (VII), 10 $\beta$ -hydroxyeremophi-7(11),8(9)-dien-8,12-olide (VIII), Quercetin (IX), Hyperin (X) and 4 $\alpha$ -hydroxy-eudesman-11-ene (XI) were isolated from ethyl acetate fraction; quercetin-3-O-robinobioside (XII) was isolated from *n*-butanol fraction. Compounds I-XII are isolated from *C. spelaeicola* for the first time. The study can lay material foundation for activity study of *C. spelaeicola*.

**KEYWORDS** *Cissampelopsis spelaeicola*; Chemical constituents; Isolation and identification; Structure identification

糯米风又称岩穴藤菊, 为菊科植物岩穴千里光[*Cissampelopsis spelaeicola* (Vant) C. Jeffrey et Y. L. Chen] 的干燥地上部分, 主要分布于广西、四川、贵州、云南等地, 主产于广西瑶族地区, 为传统瑶药<sup>[1]</sup>。糯米风在民间使

<sup>Δ</sup> 基金项目: 广西自然科学基金资助项目(No.2016GXNS-FAA380066); 广西壮族自治区科学技术厅重点实验室项目(No.桂科基字[2014]32号); 广西协同创新中心建设项目(No.桂教科研[2014]13号); 广西高校壮医药基础与应用研究重点实验室科研课题(No.桂教科研[2016]6号 zyfy201605); 广西壮族自治区食品药品监督管理局《广西壮族自治区瑶药材质量标准(第二卷)》质量评价与标准研究项目

\* 助理研究员, 博士研究生。研究方向: 中药、民族药活性成分。电话: 0771-4953513。E-mail: 1160666186@qq.com

# 通信作者: 讲师, 硕士。研究方向: 中药、民族药研究与开发。E-mail: 13096979@qq.com

用的历史悠久, 较早被收录于《广西瑶族习用药材质量标准》中。其味辛、微苦, 性微温, 具祛风除湿、通经活络之功, 可用于风湿痛、类风湿性关节炎、肌腱痉挛、小儿高热抽搐、小儿麻痹、小儿麻痹后遗症及跌打损伤等症的治疗<sup>[1]</sup>。本课题组前期研究发现, 糯米风 75% 乙醇提取物得率最高, 故为了解其化学成分、挖掘其药理作用的物质基础, 本研究采用硅胶柱色谱、SephadexLH-20 凝胶柱色谱、重结晶、大孔树脂柱色谱等方法, 对糯米风 70% 乙醇提取物的成分进行分离、纯化及鉴定, 以期为该药材的进一步开发利用提供依据。

## 1 材料

### 1.1 仪器

1100 型液相色谱仪(美国 Agilent 公司); Eaquire

HCT型质谱仪、AVANCE-500 MHz型超导核磁共振波谱仪(美国 Bruker Daltonics 公司);YRT-3型熔点仪(天津市精拓仪器科技有限公司);RE-52AA型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器有限公司)。

## 1.2 药材与试剂

糯米风药材于2014年10月采于广西凭祥市,经广西健丰药业有限公司梁可文副研究员鉴定为菊科植物岩穴千里光[*C. spelaicola* (Vant) C. Jeffrey et Y. L. Chen]的地上部分。标本保存于桂林益天成生物科技有限公司。

SephadexLH-20凝胶(18~111  $\mu\text{m}$ ,美国 Pharmacia 公司);硅胶(100~200、200~300目,青岛海洋化工厂);AB-8大孔树脂(0.3~1.25 mm,大连美仑生物科技有限公司);聚酰胺(30~60、80~100目,国药集团化学试剂有限公司); $\beta$ -胡萝卜素对照品(批号:474-58-8,纯度:98%)、 $\beta$ -谷甾醇对照品(批号:83-46-5,纯度:98%)均购自上海广锐生物科技有限公司;其余试剂均为分析纯,水为纯化水。

## 2 提取与分离

取干燥的糯米风药材10 kg,粉碎,加入10倍量(L/kg)75%乙醇回流提取3次,每次2 h,过滤,合并提取液,减压回收溶剂,得醇提物浸膏1 035 g。浸膏加水搅拌、混悬,依次用石油醚(60~90  $^{\circ}\text{C}$ ,下同)、乙酸乙酯、正丁醇各萃取3次,分别合并各萃取部位,回收溶剂,得石油醚部位185 g、乙酸乙酯部位235 g、正丁醇部位126 g。

取石油醚部位100 g,拌样于200 g硅胶(100~200目),经硅胶柱(200~300目,下同)色谱分离,以石油醚-丙酮(10:1,8:1,4:1,6:4,1:1, *V/V*)梯度洗脱,经薄层色谱法(TLC)鉴别后合并,得5个流分(即S1~S5)。其中,流分S2有白色结晶析出,将其以石油醚反复重结晶,得化合物I(22 mg);流分S4经硅胶柱色谱,以石油醚-乙酸乙酯(50:1, *V/V*)洗脱,得化合物II(19 mg)。

取乙酸乙酯部位150 g,拌样于200 g硅胶(100~200目),经硅胶柱色谱分离,以石油醚-丙酮(100:0,50:1,20:1,8:1,5:1,1:1, *V/V*)梯度洗脱,经TLC鉴别后合并,得12个流分(即H1~H12)。取流分H3(750 mg)经硅胶柱色谱,以石油醚-乙酸乙酯(50:1~5:1, *V/V*)梯度洗脱,得72个流分,经TLC鉴定后合并,得浸膏92 mg;将上述浸膏经硅胶柱色谱,以乙酸乙酯-甲醇(50:1~3:1, *V/V*)梯度洗脱,其中以乙酸乙酯-甲醇(5:1, *V/V*)洗脱得化合物III(16 mg)。流分H4(900 mg)经硅胶柱色谱,以氯仿-甲醇(50:1~5:1, *V/V*)梯度洗脱,经TLC鉴定后合并,回收溶剂,得亚流分C1~C4;亚流分C2经硅胶柱色谱,以乙酸乙酯-甲醇(1:1, *V/V*)洗脱,得化合物IV(17 mg);亚流分C3经硅胶柱色谱,以乙酸乙酯-甲醇(5:1, *V/V*)洗脱,得化合物V(12 mg)。流分H5(670 mg)经 Sephadex LH-20柱色谱,以氯仿-甲醇(1:1, *V/V*)洗脱,得

亚流分A1~A5;亚流分A1经硅胶柱色谱,以石油醚-乙酸乙酯(6:1, *V/V*)洗脱,得化合物VI(13 mg)和化合物VII(20 mg);亚流分A3经聚酰胺薄层色谱,以氯仿-甲醇(8:1, *V/V*)为展开剂,得化合物VIII(9 mg)。流分H6(1 200 mg)经硅胶柱色谱,以氯仿-甲醇(50:1~1:1, *V/V*)梯度洗脱,得亚流分M1~M4;亚流分M2经 Sephadex LH-20柱色谱,以氯仿-甲醇(1:1, *V/V*)洗脱,得化合物IX(15 mg);亚流分M2经聚酰胺柱色谱,以二氯甲烷-甲醇(100:0~3:1, *V/V*)梯度洗脱,其中二氯甲烷-甲醇(20:1, *V/V*)洗脱液中析出淡黄色结晶,经甲醇重结晶后,得化合物X(17 mg)。流分H8(700 mg)经 Sephadex LH-20柱色谱,以氯仿-甲醇(1:1, *V/V*)洗脱,洗脱组分再经硅胶柱色谱,以氯仿-甲醇(100:1~1:1, *V/V*)梯度洗脱,得亚流分D1~D3;亚流分D3经硅胶柱色谱,以石油醚-丙酮(20:1, *V/V*)洗脱,再经聚酰胺薄层色谱,以乙醇-水-甲酸(4:1:0.1)为展开剂,得化合物XI(18 mg)。

取正丁醇部位100 g,经AB-8大孔树脂柱色谱,以水和95%乙醇依次洗脱以除糖,得浸膏46 g。将上述浸膏经硅胶柱色谱,以氯仿-甲醇(100:1~0:1, *V/V*)梯度洗脱,经TLC鉴别后合并,得7个流分(即D1~D7)。其中,流分D2(900 mg)经硅胶柱色谱,以氯仿-甲醇(8:1, *V/V*)洗脱,洗脱液析出淡黄色结晶(106 mg),该结晶再进聚酰胺薄层色谱,以甲醇-甲酸(100:2, *V/V*)为展开剂,得化合物XII(10 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物I~XII的结构见图1。

化合物I:白色结晶(石油醚),熔点(mp):136~137  $^{\circ}\text{C}$ 。分子式: $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$ ,电喷雾质谱(ESI-MS): $m/z$  413.3[M-H]<sup>-</sup>。Liebermen-Buchard反应呈阳性,与 $\beta$ -谷甾醇对照品共行TLC,经3种不同极性展开系统[石油醚-乙酸乙酯(4:1, *V/V*)、石油醚-二氯甲烷-丙酮(10:1:1, *V/V*)、石油醚-二氯甲烷-乙酸乙酯(6:1:1, *V/V*)]展开后比移值(Rf)均一致,混合后mp不下降,故鉴定该化合物为 $\beta$ -谷甾醇。

化合物II:白色粉末(石油醚),mp:144~145  $^{\circ}\text{C}$ 。分子式: $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}$ ,ESI-MS: $m/z$  413[M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR( $\text{CDCl}_3$ ,500 MHz) $\delta$ :3.53(1H, m, H-3),5.14(1H, m, H-6),0.66(3H, s, 13- $\text{CH}_3$ ),1.01(3H, s, 20- $\text{CH}_3$ ),0.98(3H, s, 10- $\text{CH}_3$ ),5.15(1H, dd,  $J=15.2, 7.8$  Hz, H-22),5.01(1H, dd,  $J=15.2, 7.8$  Hz, H-23),0.84~0.81(6H, m, H-26, 27),0.83(3H, t,  $J=7.2$  Hz, H-29)。<sup>13</sup>C-NMR( $\text{CDCl}_3$ ,125 MHz) $\delta$ :37.2(C-1),31.7(C-2),71.8(C-3),42.2(C-4),140.6(C-5),121.7(C-6),31.7(C-7),31.9(C-8),50.1(C-9),36.6(C-10),21.0(C-11),39.7(C-12),42.3(C-13),56.9(C-14),24.3(C-15),28.7(C-16),56.4(C-17),12.1(C-18),19.2(C-19),40.3(C-20),19.8(C-21),138.3(C-22),129.2(C-23),51.1(C-24),31.6

(C-25), 19.5 (C-26), 18.8 (C-27), 25.2 (C-28), 12.3 (C-29)。以上数据与文献[2]基本一致,故鉴定该化合物为豆甾醇。

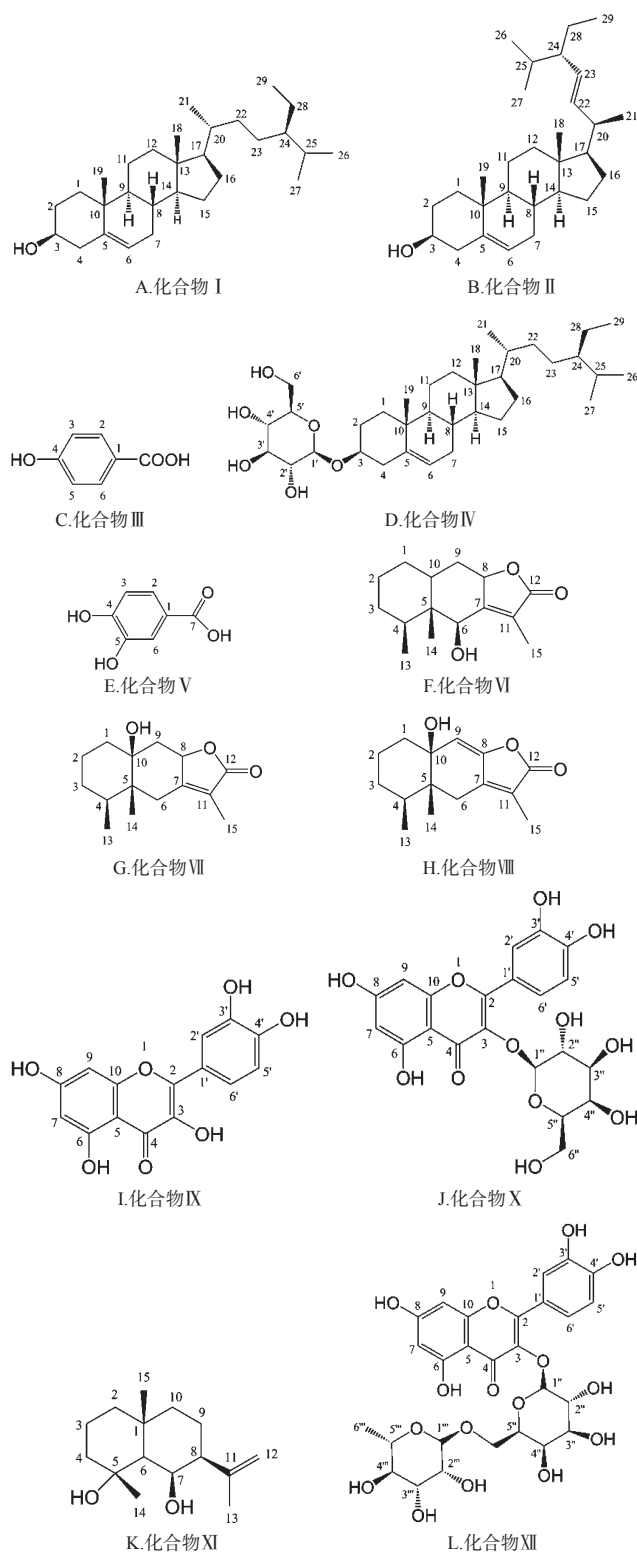


图1 化合物 I ~ XII 的结构

Fig 1 Structures of compound I - XII

化合物 III: 白色结晶(丙酮), mp: 213~214 °C。分子式:  $C_7H_6O_3$ , ESI-MS:  $m/z$  121[M - OH]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz)  $\delta$ : 7.96 (2H, d,  $J=8.0$  Hz, H-2, 6),

6.94 (2H, d,  $J=8.0$  Hz, H-3, 5)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 125 MHz)  $\delta$ : 122.9 (C-1), 163.7 (C-4), 131.6 (C-2, 6), 115.8 (C-3, 5), 169.4 (C=O)。以上数据与文献[3]基本一致,故鉴定该化合物为对羟基苯甲酸。

化合物 IV: 白色粉末(吡啶), mp: 286~287 °C。分子式:  $C_{35}H_{60}O_6$ ,  $m/z$ : 577[M+H]<sup>+</sup>。Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, 与 $\beta$ -胡萝卜素对照品共行 TLC, 经 3 种不同极性展开系统[氯仿-甲醇(10:1, V/V)、二氯甲烷-甲醇(6:1, V/V)、乙酸乙酯-甲醇(7:1, V/V)]展开后 Rf 值均一致, 混合后 mp 不下降, 故鉴定该化合物为 $\beta$ -胡萝卜素。

化合物 V: 白色粉末(甲醇), mp: 200~201 °C。分子式:  $C_7H_6O_4$ , ESI-MS:  $m/z$  153[M - H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz)  $\delta$ : 7.43 (1H, d,  $J=1.8$  Hz, H-2), 7.51 (1H, dd,  $J=8.0, 1.5$  Hz, H-6), 6.77 (1H, d,  $J=8.4$  Hz, 5-OH)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 125 MHz)  $\delta$ : 123.9 (C-1), 117.5 (C-2), 147.1 (C-3), 152.5 (C-4), 117.1 (C-5), 124.3 (C-6), 169.6 (C-7)。以上数据与文献[4]基本一致, 故鉴定该化合物为原儿茶酸。

化合物 VI: 无色结晶(石油醚-乙酸乙酯), mp: 177~178 °C。分子式:  $C_{15}H_{22}O_3$ , ESI-MS:  $m/z$  251[M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz)  $\delta$ : 4.93 (1H, s, H-6), 4.91 (1H, m, H-8), 1.96 (3H, s, H-13), 0.91 (3H, s, H-14), 1.06 (3H, d,  $J=6.5$  Hz, H-15)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 125 MHz)  $\delta$ : 28.1 (C-1), 19.5 (C-2), 28.3 (C-3), 32.1 (C-4), 45.1 (C-5), 71.1 (C-6), 162.9 (C-7), 77.5 (C-8), 35.2 (C-9), 35.4 (C-10), 122.9 (C-11), 176.0 (C-12), 9.1 (C-13), 20.4 (C-14), 15.0 (C-15)。以上数据与文献[5]基本一致, 故鉴定该化合物为 6 $\beta$ -羟基-艾里莫芬-7(11)-烯-12, 8 $\beta$ -内酯。

化合物 VII: 无色结晶(石油醚-乙酸乙酯), mp: 170~171 °C。分子式:  $C_{15}H_{22}O_3$ , ESI-MS:  $m/z$  251[M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz)  $\delta$ : 1.80 (3H, s, H-13), 0.92 (3H, s, H-14), 0.81 (3H, d,  $J=6.0$  Hz, H-15), 2.65 (1H, d,  $J=14.6$  Hz, H-6a), 2.48 (1H, d,  $J=14.6$  Hz, H-6b), 2.09 (1H, dd,  $J=7.0, 12.3$  Hz, H-9a), 1.88 (1H, dd,  $J=10.9, 13.8$  Hz, H-9b)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 125 MHz)  $\delta$ : 36.1 (C-1), 22.6 (C-2), 28.7 (C-3), 33.0 (C-4), 45.2 (C-5), 30.8 (C-6), 161.9 (C-7), 78.5 (C-8), 41.3 (C-9), 74.7 (C-10), 121.2 (C-11), 174.6 (C-12), 8.8 (C-13), 14.2 (C-14), 16.5 (C-15)。以上数据与文献[6]基本一致, 故鉴定该化合物为 10 $\beta$ -羟基-7(11)-烯-8, 12-艾里莫芬内酯。

化合物 VIII: 无色粉末(石油醚-乙酸乙酯), mp: 169~171 °C。分子式:  $C_{15}H_{20}O_3$ , ESI-MS:  $m/z$  249[M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz)  $\delta$ : 1.78 (2H, m, H-1), 1.24 (2H, m, H-2), 2.09 (2H, m, H-3), 4.11 (2H, m, H-6), 1.61 (1H, m, H-4), 2.32 (1H, brd,  $J=13.2$  Hz, H-6b), 2.38



(1H, d,  $J=13.2$  Hz, H-6a), 1.69 (3H, s, H-15), 0.88 (3H, s, H-13), 0.93 (3H, s, H-14)。 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz)  $\delta$ : 27.1 (C-1), 30.9 (C-2), 32.6 (C-3), 44.4 (C-4), 47.1 (C-5), 36.2 (C-6), 147.2 (C-7), 149.3 (C-8), 120.5 (C-9), 77.6 (C-10), 123.7 (C-11), 170.9 (C-12), 7.9 (C-13), 15.8 (C-14), 17.3 (C-15)。以上数据与文献[6]基本一致,故鉴定该化合物为10 $\beta$ -羟基-7(11),8(9)-二烯-8,12-艾里莫酚内酯。

化合物IX:黄色结晶(甲醇),mp:313~315  $^{\circ}\text{C}$ 。分子式: $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$ ,ESI-MS: $m/z$  303[M+H] $^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz)  $\delta$ : 6.15 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, 6-OH), 6.35 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, 8-OH), 7.69 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-2'), 7.71 (1H, d,  $J=8.2$  Hz, H-5'), 7.59 (1H, dd,  $J=8.4, 2.0$  Hz, H-6')。 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz)  $\delta$ : 147.3 (C-2), 175.2 (C-4), 156.7 (C-5), 99.2 (C-6), 164.5 (C-7), 93.8 (C-8), 160.3 (C-9), 104.1 (C-10), 122.3 (C-1'), 116.4 (C-2'), 145.2 (C-3'), 147.9 (C-4'), 115.1 (C-5'), 121.8 (C-6')。以上数据与文献[7]基本一致,故鉴定该化合物为槲皮素。

化合物X:黄色粉末(甲醇),mp:225~226  $^{\circ}\text{C}$ 。分子式: $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$ ,ESI-MS: $m/z$  465[M+H] $^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz)  $\delta$ : 6.19 (1H, d,  $J=1.8$  Hz, 6-OH), 6.38 (1H, d,  $J=1.8$  Hz, 8-OH), 7.54 (1H, d,  $J=1.8$  Hz, H-2'), 6.82 (1H, d,  $J=8.2$  Hz, H-5'), 7.66 (1H, dd,  $J=8.2, 2.0$  Hz, H-6'), 5.22 (1H, d,  $J=7.3$  Hz, H-1'')。 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz)  $\delta$ : 157.1 (C-2), 135.7 (C-3), 179.2 (C-4), 160.5 (C-5), 100.5 (C-6), 166.3 (C-7), 94.3 (C-8), 158.2 (C-9), 105.5 (C-10), 123.3 (C-1'), 116.2 (C-2'), 145.6 (C-3'), 150.1 (C-4'), 117.9 (C-5'), 123.7 (C-6'), 104.3 (C-1''), 72.9 (C-2''), 75.2 (C-3''), 70.5 (C-4''), 77.3 (C-5''), 61.8 (C-6'')。以上数据与文献[8]基本一致,故鉴定该化合物为金丝桃苷。

化合物XI:白色结晶(石油醚-乙酸乙酯),mp:181~183  $^{\circ}\text{C}$ 。分子式: $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{O}_2$ ,ESI-MS: $m/z$  240[M+H] $^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz)  $\delta$ : 4.66 (1H, brs, H-12a), 4.68 (1H, brs, H-12b), 1.74 (3H, s, H-13), 1.16 (3H, s, H-14), 0.88 (3H, s, H-15)。 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz)  $\delta$ : 41.5 (C-1), 19.5 (C-2), 42.8 (C-3), 72.6 (C-4), 54.4 (C-5), 25.7 (C-6), 46.5 (C-7), 26.2 (C-8), 44.1 (C-9), 35.2 (C-10), 150.6 (C-11), 110.2 (C-12), 21.8 (C-13), 23.1 (C-14), 18.1 (C-15)。以上数据与文献[9]基本一致,故鉴定该化合物为4 $\alpha$ -hydroxy-eudesman-11-ene。

化合物XII:棕黄色结晶(甲醇),mp:193~200  $^{\circ}\text{C}$ 。分子式: $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{16}$ ,ESI-MS: $m/z$  611[M+H] $^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz)  $\delta$ : 7.87 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-2'), 7.60 (1H, dd,  $J=8.2, 2.0$  Hz, H-6'), 6.83 (1H, d,  $J=8.2$  Hz, H-5'), 6.17 (1H, d,  $J=1.6$  Hz, 6-OH), 6.36 (1H, d,  $J=1.6$

Hz, 8-OH), 5.05 (1H, d,  $J=7.0$  Hz, H-1'')。 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz)  $\delta$ : 158.6 (C-2), 136.9 (C-3), 177.3 (C-4), 160.9 (C-5), 99.3 (C-6), 165.1 (C-7), 94.0 (C-8), 156.8 (C-9), 105.2 (C-10), 123.7 (C-1'), 116.1 (C-2'), 145.1 (C-3'), 149.6 (C-4'), 116.7 (C-5'), 122.7 (C-6'), 104.7 (C-1''), 73.4 (C-2''), 75.1 (C-3''), 70.7 (C-4''), 74.6 (C-5''), 67.0 (C-6''), 101.6 (C-1'''), 71.3 (C-2'''), 72.1 (C-3'''), 73.7 (C-4'''), 70.3 (C-5'''), 18.5 (C-6''')。以上数据与文献[10]基本一致,故鉴定该化合物为槲皮素-3-*O*-洋槐糖苷。

## 4 讨论

瑶药糯米风所含成分复杂,目前对其活性成分及药理作用的研究尚未见相关报道。有文献指出,千里光属为菊科植物最大的属,该属植物主要含有萜类、生物碱类、酚酸类、黄酮类等化合物,其中以倍半萜和生物碱类化合物为主要活性成分;另外,该属植物具有抗菌、抗病毒、抗肿瘤、抗炎、抗氧化、清除自由基、增强免疫力等作用,可用于眼部疾病、皮肤病、肠炎、痢疾、上呼吸道感染、泌尿生殖系统等疾病的临床治疗<sup>[6,11]</sup>。本研究对瑶药糯米风75%乙醇提取物的化学成分进行了分析,共分离得到12个化合物,分别鉴定为 $\beta$ -谷甾醇(I)、豆甾醇(II)、对羟基苯甲酸(III)、 $\beta$ -胡萝卜素(IV)、原儿茶酸(V)、6 $\beta$ -羟基-艾里莫芬-7(11)-烯-12,8 $\beta$ -内酯(VI)、10 $\beta$ -羟基-7(11)-烯-8,12-艾里莫酚内酯(VII)、10 $\beta$ -羟基-7(11),8(9)-二烯-8,12-艾里莫酚内酯(VIII)、槲皮素(IX)、金丝桃苷(X)、4 $\alpha$ -hydroxy-eudesman-11-ene(XI)、槲皮素-3-*O*-洋槐糖苷(XII)。上述成分分别属于萜类、酚酸类、黄酮类等,与该属化合物的基本特征相符<sup>[6,11-12]</sup>。此外,药理学研究指出,豆甾醇具有抗肿瘤、抗炎、抗氧化、降低胆固醇和改善记忆等作用<sup>[13]</sup>,金丝桃苷具有抗急性肝损伤、抗抑郁、抗炎、抗血栓、抗肿瘤、抗菌等药理作用<sup>[14]</sup>,后续药理学研究可以此为参考展开。本研究所得化合物I~XII均为首次从该植物中分离得到,可为瑶药糯米风抗炎、抗病毒等药理活性的研究提供物质基础。

## 参考文献

- [1] 广西壮族自治区食品药品监督管理局.广西瑶族习用药材质量标准:第1卷[M].南宁:广西科学技术出版社,2014:157.
- [2] 何达海,梁天宇,丁克毅,等.黄苞南星的化学成分研究[J].西南民族大学学报(自然科学版),2017,43(3):263-267.
- [3] 林建斌,赵立春,郭建忠,等.金荞麦地上部分化学成分的研究[J].中草药,2016,47(11):1841-1844.
- [4] 靳鑫,时圣明,张东方,等.穿心莲化学成分的研究:II[J].中草药,2014,45(2):164-169.
- [5] 苏日娜.药用植物菊状千里光化学成分研究[D].北京:中央民族大学,2012.

# HPLC法同时测定半枝莲饮片中4种黄酮类成分的含量及主成分分析<sup>Δ</sup>

夏云岭<sup>1\*</sup>,张振凌<sup>1#</sup>,张洪坤<sup>2,3</sup>,林钦贤<sup>4</sup>,梁伟龙<sup>4</sup>,路丽<sup>3</sup>(1.河南中医药大学药学院,郑州 450046;2.亳州市沪  
淮药业有限公司,安徽亳州 236800;3.广州市中芝源中药有限公司,广州 510925;4.广州市香雪制药股份有  
限公司,广州 510663)

中图分类号 R283 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2019)20-2839-06

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2019.20.20

**摘要** 目的:建立同时测定半枝莲饮片中野黄芩苷、野黄芩素、木犀草素、芹菜素等4种黄酮类成分含量的方法,并进行主成分分析。方法:采用高效液相色谱法。色谱柱为Agilent ZOXDB-C<sub>18</sub>,流动相为甲醇-乙腈(80:20, V/V)-1%醋酸水溶液(梯度洗脱),流速为1.0 mL/min,检测波长为335 nm,柱温为30 ℃,进样量为10 μL。采用SPSS 20.0、SIMCA-P 13.0软件进行主成分分析。结果:野黄芩苷、野黄芩素、木犀草素、芹菜素进样量的线性范围分别为0.131~1.446 μg( $r=0.999\ 0$ )、0.031~0.345 μg( $r=0.999\ 7$ )、0.005~0.055 μg( $r=0.999\ 2$ )、0.024~0.268 μg( $r=0.999\ 2$ );定量限分别为1.178 8、0.602 9、0.744 1、1.079 1 ng,检测限分别为0.353 6、0.106 1、0.223 2、0.323 7 ng;精密性、稳定性、重复性试验的RSD均小于2%;加样回收率分别为99.38%~100.56% (RSD=0.44%,  $n=6$ )、91.01%~96.81% (RSD=2.43%,  $n=6$ )、91.44%~97.34% (RSD=2.59%,  $n=6$ )、96.21%~99.26% (RSD=1.23%,  $n=6$ )。主成分分析结果显示,主成分1和主成分2是影响样品质量评价的主要因子,2个主成分的累积方差贡献率为92.573%(>80%);S14-3样品综合评分最高,整体质量相对较好,S14-2、S14-1次之,这3批样品均系半枝莲种植基地药材加工产品,质量稳定。结论:本方法简单、快速,可用于同时测定半枝莲饮片中4种黄酮类成分的含量;主成分分析可为半枝莲饮片的质量控制提供参考。

**关键词** 半枝莲;野黄芩苷;野黄芩素;木犀草素;芹菜素;高效液相色谱法;含量测定;主成分分析

## Content Determination and Principle Components Analysis of 4 Kinds of Flavones in *Scutellaria barbata* Decoction Pieces by HPLC

XIA Yunling<sup>1</sup>, ZHANG Zhenling<sup>1</sup>, ZHANG Hongkun<sup>2,3</sup>, LIN Qinxian<sup>4</sup>, LIANG Weilong<sup>4</sup>, LU Li<sup>3</sup>(1. School of Pharmacy, Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China; 2. Bozhou Hujiao Pharmaceutical Co., Ltd., Anhui Bozhou 236800, China; 3. Guangzhou Zhongzhiyuan Traditional Chinese Medicine Co., Ltd., Guangzhou 510925, China; 4. Guangzhou Xiangxue Pharmaceutical Co., Ltd., Guangzhou 510663, China)

**ABSTRACT** OBJECTIVE: To establish the method for simultaneous determination of 4 kinds of flavones such as sutellarin, sutellarein, luteolin and apigenin in *Scutellaria barbata* decoction pieces, and to conduct principle component analysis. METHODS: HPLC method was adopted. The determination was performed on Agilent ZOXDB-C<sub>18</sub> column with mobile phase consisted of methanol-acetonitrile (80:20, V/V)-1% acetic acid solution (gradient elution) at the flow rate of 1.0 mL/min. The

- [6] 李笑颜.藏药川西千里光化学成分研究[D].兰州:兰州理工大学,2010.
- [7] 李运,王晓丽,宋家玲,等.梔子叶化学成分[J].中国实验方剂学杂志,2016,22(13):68-70.
- [8] 徐方辉,丁宇翔,王强.黄海棠乙酸乙酯部位的化学成分研究[J].中药材,2016,39(2):322-325.
- [9] 魏宏博.菊科植物密齿千里光化学成分研究[D].兰州:兰州大学,2013.

- [10] 李汝鑫,程锦堂,焦梦娇,等.钩藤叶化学成分研究[J].中草药,2017,48(8):1499-1505.
- [11] 卢鹏.3种民族地区菊科植物的化学成分研究[D].北京:中央民族大学,2010.
- [12] 陶金华,段金彪,钱大玮,等.菊属药用植物资源化学研究进展[J].中国现代中药,2016,18(9):1212-1219,1229.
- [13] 周志远,卢群,刘洋,等.豆甾醇的研究及开发进展[J].中国当代医药,2015,22(24):15-17.
- [14] 李锦松,陈剑鸿,孟民杰.金丝桃苷药理作用及其作用机制的研究进展[J].广东药学院学报,2015,31(2):269-272.

Δ 基金项目:国家中药标准化项目(No.ZYBZH-Y-AH-03)

\* 硕士研究生。研究方向:中药饮片研究与开发。E-mail: 940793931@qq.com

# 通信作者:教授,博士生导师。研究方向:中药炮制及中药饮片标准化。E-mail: zhangzl6758@163.com

(收稿日期:2019-02-01 修回日期:2019-08-01)

(编辑:张元媛)