

· 基础研究 ·

亚贡叶化学成分分离与鉴定[△]王晓彤¹, 冉小库¹, 徐煜彬¹, Khin Khin Win Aung¹, 薛凡亲¹, 窦德强^{1*}, 董锋²

(1. 辽宁中医药大学, 辽宁 大连 116600; 2. 珍奥集团股份有限公司, 辽宁 大连 116600)

[摘要] 目的: 对亚贡叶的化学成分进行研究。方法: 采用硅胶、ODS 和 LH-20 等柱色谱以及半制备 HPLC 对亚贡叶的乙醇提取物进行分离纯化。结果: 分离得到 4 个化合物, 经谱学数据鉴定为亚麻酸甲酯 [(9Z, 12Z, 15Z)-methyloctadeca-9, 12, 15-trienoate, **1**], 邻苯二甲酸二丁酯 (dibutylphthalate, **2**), 沼菊素 (Enhydrin, **3**) 和 Polymatin B (**4**)。结论: 化合物 **1** 和 **2** 为首次从亚贡叶中分离得到。

[关键词] 亚贡叶; 亚麻酸甲酯; 邻苯二甲酸二丁酯; 沼菊素

Phytochemical Study on *Smallanthus sonchifolius* LeavesWANG Xiaotong¹, RAN Xiaoku¹, XU Yubin¹, Khin Khin Win Aung¹, XUE Fanqin¹, DOU Deqiang^{1*}, DONG Feng²

(1. Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, Dalian 116600, China;

2. Zhen'ao Group Limited by Share Ltd, Dalian 116600, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of *Smallanthus sonchifolius* leaves. **Methods:** Silica gel, ODS and Sephadex LH-20 column chromatographies and semipreparative HPLC were used to separate and purify the ethanol extract of the leaves. **Results:** Four compounds were obtained and identified as (9Z, 12Z, 15Z)-methyloctadeca-9, 12, 15-trienoate (**1**), dibutylphthalate (**2**), enhydrin (**3**) and polymatin B (**4**). **Conclusion:** Compounds **1** and **2** were isolated from *S. sonchifolius* leaves for the first time.

[Keywords] *Smallanthus sonchifolius*; (9Z, 12Z, 15Z)-methyloctadeca-9, 12, 15-trienoate; dibutylphthalate; enhydrin

doi:10.13313/j.issn.1673-4890.2016.9.006

亚贡 *Smallanthus sonchifolius* 为菊科 (Compositae) 菊薯属 (*Smallanthus*) 多年生草本植物^[1]。研究表明亚贡叶具有降血糖、降血压、抗氧化、抑菌等作用, 对高血压、动脉粥样硬化、消化道和循环系统疾病以及结肠癌都有一定的治疗作用^[2-6]。亚贡已经引种到我国海南、台湾、云南、江苏、辽宁等地, 并在多地已经形成了大规模的种植基地, 在商场目前已有亚贡根茎作为食品销售, 而亚贡叶往往作为废弃物被丢弃在田间, 因此为了亚贡叶的广泛利用, 我们对亚贡叶进行了化学成分的研究, 从亚贡叶的乙醇提取物中, 利用硅胶、ODS 和 LH-20 等柱色谱以及半制备 HPLC 等方法, 分离得到 4 个化合物。通过¹H-和¹³C-NMR, GC-MS 等谱学数据和文献对照分析, 确定这些化合物分别是亚麻酸甲酯 [(9Z, 12Z, 15Z)-methyloctadeca-9, 12, 15-trienoate, **1**],

邻苯二甲酸二丁酯 (dibutylphthalate, **2**), 沼菊素 (enhydrin, **3**) 和 polymatin B (**4**), 其中化合物 **1** 和 **2** 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

BRUKER-ARX-500 核磁共振波谱仪 (德国); ODS (富吉, 日本); Agilent1260 高效液相色谱系统 (配有 DAD 检测器、在线脱气机、自动进样器, 美国安捷伦 Agilent 科技公司); 890/5975C 气相色谱/质谱联用仪 (美国 Agilent 公司), HITACHI7100 制备型高效液相色谱仪 (日本); YMC-PackODS-A 色谱柱 (250 mm × 10 mm, 5 μm, 日本); 柱色谱及 TLC 所用硅胶 (青岛海洋化工厂); FA-1004 电子天平 (上海精科天平厂); 液相用甲醇为色谱纯 (天津市大茂化学试剂厂)。其他试剂均为分析纯。

[△] [基金项目] 辽宁省高等学校创新团队课题 (LT2013020); 辽宁省教育厅一般项目 (L2013364); 辽宁中医药大学 2015 年度大学生创新创业训练计划 (201510162000057)

* [通信作者] 窦德强, 教授, 博士, 研究方向: 天然药物的研究与开发; Tel: (0411)85890143, E-mail: deqiangdou@126.com

亚贡叶于2012年采自辽宁省大连市开发区得胜镇,经辽宁中医药大学药学院康廷国教授鉴定为菊科植物亚贡 *Smallanthus sonchifolius* 的叶。

2 提取与分离

取干燥的亚贡叶(5.0 kg),粉碎成粗粉,以10倍量95%乙醇浸泡2 h,60℃水浴回流提取,过滤,药渣继续加乙醇10倍量提取,过滤,合并两次滤液,回收乙醇,旋转蒸发仪悬至近干,置真空干燥箱干燥。

取上述所得干燥浸膏,加甲醇溶解,以100~200目硅胶拌样,以200~300目硅胶柱分离,以二氯甲烷-甲醇梯度洗脱,得到6个馏分,将第1个和第2个馏分分别通过ODS和LH-20柱色谱以及半制备HPLC,最终从第1个馏分中分离并鉴定得到化合物1,从第2个馏分分离并鉴定得到化合物2~4。

3 结构鉴定

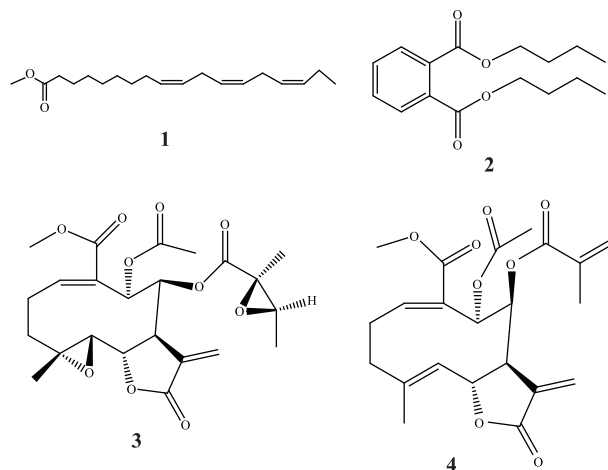
化合物1:无色油状液体。¹³C-NMR(CDCl₃, 125 MHz): δ 174.3(C-1), δ 132.0(C-16), δ 130.3(C-9), δ 128.3(C-11), δ 128.3(C-12), δ 127.8(C-14), δ 127.1(C-10), δ 51.4(OCH₃), δ 34.1(C-2), δ 29.6(C-7), δ 29.1(C-6), δ 29.1(C-5), δ 29.1(C-4), δ 27.2(C-8), δ 25.6(C-11), δ 25.5(C-14), δ 24.9(C-3), δ 20.6(C-17), δ 14.3(C-18); ¹H-NMR(CDCl₃, 600 MHz): δ 5.31(6H, m, H-9, 10, 12, 13, 15, 16), δ 3.67(3H, s, OCH₃), δ 2.04(4H, t, 5.4 Hz, H-8, H-17), δ 1.6(2H, m, H-3), δ 1.28~1.31(8H, brs, H-4, 5, 6, 7), δ 0.97(3H, t, *J* = 7.5 Hz, H-18; GC-MS, *m/z* 292.3 [M]⁺, 277.1 [C₁₈H₂₉O₂]⁺, 261.1, 236.2, 223.2, 204.1, 191.2, 177.2, 163.1, 149.1, 135.1, 121.1, 108.1, 95.1, 79.1, 55.1, 41.1, 27.1。通过GC-MS数据库匹配结果以及谱学数据与文献对照基本一致,确定化合物1为(9*Z*, 12*Z*, 15*Z*)-methyloctadeca-9, 12, 15-trienoate(亚麻酸甲酯)^[7]。化学结构见图1。

化合物2:白色粉末。¹³C-NMR(CDCl₃, 125 MHz): δ 167.8(C-1), δ 132.3(C-2), δ 130.9(C-3), δ 128.9(C-4), δ 65.6(C-1'), δ 30.6(C-2'), δ 19.2(C-3'), δ 13.7(C-4'); ¹H-NMR(CDCl₃, 600 MHz): δ 7.74(2H, d, 5.5 Hz, H-3), δ 7.55(2H, d, 5.5 Hz, H-4), δ 4.32(4H, t, 6.72 Hz,

H-1'), δ 1.74(4H, m, 6.84 Hz, H-2'), δ 1.47(4H, m, 7.44 Hz, H-3'), δ 0.99(6H, t, 7.44 Hz, H-4')。经文献检索发现,该化合物碳谱与氢谱数据与文献基本一致^[8],该化合物高度对称,因此碳数目为碳谱给出数据的2倍,确定化合物邻苯二甲酸二丁酯。化学结构见图1。

化合物3:白色无定形粉末。¹³C-NMR(CDCl₃, 125 MHz): δ 149.5(C-1), δ 24.7(C-2), δ 35.4(C-3), δ 59.3(C-4), δ 62.8(C-5), δ 76.0(C-6), δ 60.0(C-7), δ 71.3(C-8), δ 70.4(C-9), δ 130.1(C-10), δ 133.4(C-11), δ 168.0(C-12), δ 123.0(C-13), δ 165.5(C-14), δ 17.5(C-15), δ 168.4(C-1'), δ 59.4(C-2'), δ 45.5(C-3'), δ 13.6(C-4'), δ 19.1(C-5'), δ 170.4(Ac), δ 20.9(-COCH₃), δ 52.6(-OCH₃)。将该化合物谱学数据与文献对照^[9],鉴定该化合物为已知化合物沼菊素(enhydrin)。化学结构见图1。

化合物4:白色粉末。¹³C-NMR(CDCl₃, 125 MHz): δ 148.2(C-1), δ 26.1(C-2), δ 37.0(C-3), δ 138.6(C-4), δ 126.3(C-5), δ 75.5(C-6), δ 51.1(C-7), δ 69.2(C-8), δ 71.3(C-9), δ 130.7(C-10), δ 134.6(C-11), δ 169.4(C-12), δ 121.7(C-13), δ 166.0(C-14), δ 17.0(C-15), δ 170.1(C-OAc), δ 20.8(-COCH₃), δ 166.3(C-1'), δ 126.9(C-2'), δ 139.4(C-3'), δ 15.7(C-4'), δ 20.4(C-5'), δ 52.3(-OCH₃)。经文献检索,发现该化合物碳谱数据与文献基本一致^[10],因此确定该化合物为polymatin B。化学结构见图1。



注:1. 亚麻酸甲酯;2. 邻苯二甲酸二丁酯;3. 沼菊素;4. polymatin B

图1 化合物1~4的化学结构

参考文献

- [1] Valentová K, Frec J, Ulrichová J. Yacon (*Smallanthus sonchifolius*) and maca (*Lepidium meyenii*), traditional andean crops as new functional foods on the european market[J]. Feedback, 1997, 91:594.
- [2] 金文闻, 余龙江, 孟思进, 等. 亚贡的植物学及其药理作用研究概况[J]. 中草药, 2006, 37(4):633-636.
- [3] Habib N C, Honoré S M, Genta S B, et al. Hypolipidemic effect of *Smallanthus sonchifolius* (yacon) roots on diabetic rats: Biochemical approach [J]. Chem-Biol Interactions, 2011, 194(1):31-39.
- [4] Oliveira G O, Braga C P, Fernandes AAH. Improvement of biochemical parameters in type 1 diabetic rats after the roots aqueous extract of yacon [*Smallanthus sonchifolius* (Poepp. & Endl.)] treatment [J]. Food Chem Toxicol, 2013, 59: 256-260.
- [5] Dwivedi S, Sahrawat K, Puppala N, et al. Plant prebiotics and human health: Biotechnology to breed prebiotic-rich nutritious food crops [J]. Electronic J Biotechnol, 2014, 17(5):238-245.
- [6] Satoh H, Kudoh A, Hasegawa K, et al. Yacon supplementation reduces serum free fatty acids and tumor necrosis factor alpha concentrations in patients with type 2 diabetes [J]. Diabetol Int, 2014, 5(3):165-174.
- [7] 曾浩洋, 阿布拉江·克依木, 刘艳, 等. 宽裂龙蒿地上部分化学成分研究[J]. 中草药, 2013, 44(9):1096-1100.
- [8] 蓝鸣生, 罗超, 谭昌恒, 等. 山风乙酸乙酯部位的化学成分研究[J]. 中药材, 2012, 35(2):229-231.
- [9] Tak H, Fronczek F R, Vargas D, et al. Assignments of the ¹³C-NMR spectra of enhydrin and 2',3'-dehydromelnerin A and the molecular structure of enhydrin [J]. Spectrosc Lett, 1994, 27(10):1481-1488.
- [10] Inoue A, Tamogami S, Kato H, et al. Antifungal melampolides from leaf extracts of *Smallanthus sonchifolius* [J]. Phytochemistry, 1995, 39(4):845-848.

(收稿日期 2015-12-10)

(上接第1102页)

制备样品。其中丹参饮片样品加适量水煎煮1 h 是为了保证其中的水溶性成分能够有效溶出。标准煎剂是按照国家中医药管理局关于印发医疗机构中药煎药室管理规范的通知(国中医药发〔2009〕3号)中第四章煎药操作方法制备。丹参配方颗粒是以水为溶媒,经现代技术提取、浓缩、干燥、制粒等工艺制备而成。三者的制备方法有差异,但是本质上都是水溶液。

参考文献

- [1] 杨晓日,孙巍. 中药配方颗粒探讨[J]. 中国药业, 2007, 16(14):60.
- [2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 北京:中国医药科技出版社, 2010.
- [3] 杨小英,马泽通,党宏万,等. 丹参配方颗粒中有效成分的比较[J]. 中国医院药学杂志, 2011, 31(4):289-292.
- [4] 贾晓斌,陈彦,施亚芳,等. HPLC法测定丹参配方颗粒中丹参素的含量[J]. 现代中药研究与实践, 2003, 17(3):43-44.
- [5] 吴志军,秦绪江,催嘉,等. 丹参药材 HPLC 指纹图谱研究[J]. 黑龙江医药, 2010, 23(4):537-538.
- [6] 宋敏,杭太俊,张正行. 丹参水溶性成分 HPLC 指纹图谱指纹对照品对照法的研究[J]. 中草药, 2005, 36(3):360-364.
- [7] 韦红言,温庆伟,陆东,等. 虎杖饮片、水煎剂、配方颗粒高效液相色谱特征图谱相关性研究[J]. 中国药业, 2014, 23(18):37-40.

(收稿日期 2015-09-15)