

1"), 4.05 (3H, s, 3-OCH₃), 4.25 (3H, s, 3'-OCH₃).
¹³C-NMR (C₅D₅N) δ: 114.8 (C-1), 142.4 (C-2),
142.8 (C-3), 152.6 (C-4), 112.9 (C-5), 113.1 (C-6),
159.0 (C-7), 113.9 (C-1'), 141.3 (C-2'), 141.8
(C-3'), 154.4 (C-4'), 111.7 (C-5'), 113.0 (C-6'),
159.2 (C-7'), 61.9 (3-OCH₃), 61.3 (3'-OCH₃).
102.9 (C-1"), 74.9 (C-2"), 79.2 (C-3"), 71.0 (C-4"),
78.5 (C-5"), 62.3 (C-6"). 以上波谱数据与文献报
道^[14]的3,3'-二甲氧基-鞣花酸-4-葡萄糖苷一致,因此
鉴定化合物Ⅶ为3,3'-二甲氧基-鞣花酸-4-葡萄糖苷。

化合物Ⅷ: 无色粉末,与胡萝卜苷对照品共硅胶
薄层,10% H₂SO₄加热显色,呈红色单一斑点,故鉴
定为胡萝卜苷。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典(上册) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1998.
- [2] Chumbalov T K, Bikbulatova T U, Il'yadova M I, et al. Polyphenols of *Myricaria alopecuroides* I flavonoid aglycones [J]. *Khim Priir Soedin*, 1975, 11(2): 282-283.
- [3] Chumbalov T K, Bikbulatova T U, Il'yadova M I. Polyphenols of *Myricaria alopecuroides* I. [J]. *Khim Priir Soedin*, 1974, 10(3): 421.
- [4] Jetter R. Long-chain alkanedids from *Myricaria germanica* leaf cuticular waxes [J]. *Phytochemistry*, 2000, 55(2): 169-176.
- [5] Li S, Dai S J, Chen R Y, et al. Triterpenoids from the stems of *Myricaria paniculata* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2005, 7(3): 253-257.
- [6] 李 帅, 陈若芸, 于德泉. 三春水柏枝化学成分的研究 I [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(5): 403-406.
- [7] 李应勤, 陆蕴茹, 魏璐雪. 白射干黄酮类成分的研究 [J]. 药理学学报, 1986, 21(11): 836-841.
- [8] Grande M, Piera F, Cuenca A, et al. Flavonoids from *Inula viscosa* [J]. *Planta Med*, 1985, 51(4): 414-419.
- [9] Oscar B, Juan F S, Juan S P, et al. Further flavonol glycosides from *Anthyllis onobrychioides* [J]. *Phytochemistry*, 1986, 25(11): 2361-2365.
- [10] Hildebert W, Vedantha M C, Tohann S. ¹³C-NMR spektren natürllich vorkommender flavonoide [J]. *Tetrahedron Lett*, 1976, 21: 1799-1802.
- [11] Duc D K, Sung T V, Angela M C, et al. Ellagic compounds from *Diplopanax stachyanthus* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(1): 251-256.
- [12] Grzegorz P, Jaromir B. Ellagic acid derivatives and naphthoquinones of *Dionaea muscipula* from *in vitro* cultures [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(3): 775-778.
- [13] Yoshikazu Y, Hillis W E. Polyphenols of *Eucalyptus globules*, *E. regnans* and *E. deglupta* [J]. *Phytochemistry*, 1976, 15(7): 1180-1182.
- [14] Duc D K, Sung T V, Angela M C. Ellagic compounds from *Diplopanax stachyanthus* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(1): 251-256.

转基因西洋参冠瘿组织化学成分研究

朱建华^{1,2}, 李卫民², 于荣敏^{1*}

(1. 暨南大学药学院, 广东 广州 510632; 2. 广州中医药大学, 广东 广州 510006)

摘 要:目的 研究转基因西洋参 *Panax quinquefolium* 冠瘿组织中的化学成分。方法 用大孔树脂、硅胶柱色谱等方法对西洋参冠瘿组织乙醇提取物进行分离, 根据其理化性质及波谱数据对分离所得的化合物进行结构鉴定。结果 分离并鉴定了9个化合物, 分别为: 20(R)-拟人参皂苷-RT₅(I)、人参皂苷 Rh₂(II)、胡萝卜苷(III)、棕榈酸甲酯(N)、亚麻油酸甲酯(V)、邻苯二甲酸二丁酯(VI)、9,12-十八碳二烯酸(VII)、棕榈酸(VIII)和β-谷甾醇(X)。结论 9个化合物均为首次从转基因西洋参冠瘿组织中分离得到。

关键词: 西洋参; 冠瘿组织; 拟人参皂苷-RT₅; 人参皂苷 Rh₂

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)10-1461-03

冠瘿组织(crown gall)是由根癌农杆菌(*Agrobacterium tumefaciens*)侵染植株受伤组织而形成。在根癌农杆菌侵染植物的过程中, 该菌所含Ti质粒上的一段转移DNA(Transferred DNA, T-DNA)被整合到植物细胞的基因组中, 其中的生长素和细胞分裂素基因过量表达植物激素而形成冠瘿

组织。冠瘿组织具有生长迅速、激素自主等优点^[1]。本研究组利用植物转基因技术将根癌农杆菌中Ti质粒上的一段DNA插入西洋参植物细胞核基因组而得到其表现型——冠瘿组织。本实验在前期工作的基础上^[2~5], 又从西洋参冠瘿组织培养物中分离得到2个微量皂苷及7个脂溶性成分。经理化方法测

收稿日期: 2008-02-26

基金项目: 国家教育部科技计划重点项目(104180); 广东省自然科学基金项目(31891); 广东省中医药局科研项目(103041)

作者简介: 朱建华(1982-), 博士研究生, 主要从事中药及天然药物方面的研究。

* 通讯作者 于荣敏 Tel: (020)85220386 E-mail: tyrm@jnu.edu.cn

试、波谱学方法解析及GC-MS等方法,分别鉴定为20(R)-拟人参皂苷-RT₅(I)、人参皂苷Rh₂(II)、胡萝卜苷(III)、棕榈酸甲酯(IV)、亚麻油酸甲酯(V)、邻苯二甲酸二丁酯(VI)、9,12-十八碳二烯酸(VII)、棕榈酸(VIII)和β-谷甾醇(IX),以上9个化合物均为首次从转基因西洋参冠瘿组织中分离得到。

1 仪器与试剂

熔点用SGW X-4型显微熔点仪测定;ESI-MS用Bruker esquire 2000 mass spectrometer测定;NMR用Bruker AV2400 NMR spectrometer测定(TMS为内标);柱色谱硅胶采用青岛海洋化工厂硅胶,TLC用青岛海洋化工厂生产的硅胶H预制薄板和Merck HP RP-8F254预制薄板;大孔树脂D101购自安徽三星大孔树脂有限公司;其余有机溶剂均为天津化工厂分析纯试剂;GC-MS用美国菲尼根公司生产的TRACE METM型气相色谱-质谱联用仪测定。

西洋参冠瘿组织为本研究组转导和培养所得,系由胭脂碱型根癌农杆菌C₅₈菌株感染诱导西洋参茎,获得冠瘿组织,并经多年筛选驯化形成稳定、优良的培养体系。培养条件为MS固体培养基,25℃培养28 d,采收,55℃烘干,备用。

2 提取与分离

取转基因西洋参冠瘿组织100 g,用70%乙醇超声提取3次,每次30 min。提取液浓缩至干,加水溶解,水溶液上大孔树脂D101柱,分别用水,20%、40%、60%、80%和95%乙醇洗脱。回收80%、95%乙醇洗脱部分,分别得样品A(6.8 g)和B(3.6 g)。样品A经硅胶柱色谱,以不同比例的氯仿-甲醇洗脱,得3个组分,组分1经硅胶柱色谱,用展开剂乙醚-醋酸乙酯-甲醇-水(6:20:1:5上层)洗脱,得化合物I、II、III;样品B经硅胶柱色谱,以不同比例的石油醚-醋酸乙酯洗脱,得2个组分,2个组分分别上硅胶柱,以石油醚-醋酸乙酯(丙酮)洗脱,得化合物IV~IX。

3 结构鉴定

化合物I:无色针状结晶,mp 227~230℃。ESI-MS m/z : 677为[M+Na]⁺峰;ESI-MS m/z : 653为[M-H]⁻峰,因此推断化合物I的相对分子质量为654。¹H-NMR(pyridine-d₅, 400 MHz)δ: 5.0(1H, d, $J=7.7$ Hz)提示可能有一个β-D-葡萄糖。δ 0.74, 0.99, 1.18, 1.23, 1.23, 1.40, 1.58, 2.05提示在18, 19, 21, 26, 27, 28, 29, 30位分别连有甲基。¹³C-NMR(pyridine-d₅, 100 MHz)δ: 39.5(C-1), 27.8(C-2), 78.0(C-3), 40.3(C-4), 61.4(C-5),

79.9(C-6), 45.0(C-7), 40.9(C-8), 50.4(C-9), 39.5(C-10), 32.3(C-11), 71.1(C-12), 48.3(C-13), 52.0(C-14), 31.5(C-15), 25.3(C-16), 49.3(C-17), 17.9(C-18), 16.9(C-19), 86.6(C-20), 27.0(C-21), 32.6(C-22), 28.6(C-23), 85.5(C-24), 70.2(C-25), 27.0(C-26), 27.5(C-27), 31.5(C-28), 16.1(C-29), 17.9(C-30), 105.9(C-1'), 75.3(C-2'), 79.5(C-3'), 71.8(C-4'), 78.4(C-5'), 63.0(C-6')。其中δ 85.5为C-24的化学位移值。根据文献报道^[6]可知:奥克提罗型二萜C-24位差向异构体化学位移差别有如下经验规律,即C-24位化学位移在较高场(δ 85)为R构型,在较低场(δ 88)为S构型。化合物I的C-24位化学位移较低(δ 85.5),提示为R构型。¹H-NMR及¹³C-NMR数据与文献报道^[7]一致,故将化合物I鉴定为20(R)-拟人参皂苷-RT₅。

化合物II:无色针状结晶,mp 224~226℃。ESI-MS m/z : 621为[M-H]⁻峰,459为[M-162-H]⁻峰,因此推断化合物II的相对分子质量为622。¹H-NMR(pyridine-d₅, 400 MHz)δ: 0.78, 0.97, 0.99, 1.14, 1.32, 1.42, 1.62, 1.64为原人参二醇苷元结构甲基质子信号,4.96(1H, d, $J=7.8$ Hz)提示可能有一个β-D-葡萄糖。¹³C-NMR(pyridine-d₅, 100 MHz)δ: 39.2(C-1), 26.9(C-2), 88.8(C-3), 39.8(C-4), 56.5(C-5), 18.5(C-6), 35.8(C-7), 37.2(C-8), 50.5(C-9), 39.7(C-10), 32.1(C-11), 71.0(C-12), 48.0(C-13), 51.8(C-14), 31.4(C-15), 26.9(C-16), 54.9(C-17), 16.7(C-18), 16.4(C-19), 73.0(C-20), 27.0(C-21), 36.0(C-22), 23.1(C-23), 126.1(C-24), 130.8(C-25), 25.9(C-26), 17.3(C-27), 28.2(C-28), 16.0(C-29), 17.4(C-30), 106.8(C-1'), 75.8(C-2'), 78.4(C-3'), 71.7(C-4'), 78.3(C-5'), 63.0(C-6')。以上数据与文献报道^[8]对照一致,因此,将化合物II鉴定为人参皂苷Rh₂。

化合物III:白色无定形粉末,mp 298~300℃。化合物III的理化性质及¹H-NMR(pyridine-d₅, 400 MHz)和¹³C-NMR(pyridine-d₅, 100 MHz)数据与文献报道^[9]对照一致,因此鉴定化合物III为胡萝卜苷。

化合物IV:无色油状液体,EI-MS m/z : 270, 239, 227, 199, 185, 171, 143, 129, 101, 87, 74, 55, 43, 符合棕榈酸甲酯裂解规律。经NIST98标准谱库的检索,确定化合物IV为棕榈酸甲酯。

化合物V:白色蜡状结晶,mp 68~70℃。EI-MS m/z : 292, 236, 173, 163, 135, 121, 108, 95, 93,

79, 67, 55, 41, 符合亚麻油酸甲酯裂解规律。经NIST98标准谱库的检索, 确定化合物V为亚麻油酸甲酯。

化合物VI: 白色蜡状结晶, mp 70~72 °C。EI-MS m/z : 278, 223, 149, 104, 76, 41, 符合邻苯二甲酸二丁酯裂解规律。经NIST98标准谱库的检索, 确定化合物VI为邻苯二甲酸二丁酯。

化合物VII: 白色蜡状结晶, mp 55~57 °C。EI-MS m/z : 280, 222, 182, 137, 124, 110, 95, 81, 67, 55, 41。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 444, 3 009, 2 919, 2 851, 1 705。经NIST98标准谱库的检索, 确定化合物VII为9,12-十八碳二烯酸。

化合物VIII: 白色片状结晶, mp 56~58 °C。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 443, 2 918, 2 850, 1 702。¹H-NMR (pyridine- d_5 , 400 MHz) δ : 0.84 (3H, t), 1.29 (24H, br, s), 1.79 (2H, m), 2.51 (2H, t)。¹³C-NMR (pyridine- d_5 , 100 MHz) δ : 14.2, 22.9, 25.6, 29.5~29.8, 32.0, 34.8, 176.4。以上数据结合标准谱库的检索, 确定化合物VIII为棕榈酸。

化合物IX: 无色针状结晶, mp 136~137 °C。化合物IX的理化性质及¹H-NMR (pyridine- d_5 , 400

MHz)和¹³C-NMR (pyridine- d_5 , 100 MHz)数据与文献报道^[10]对照, 确定化合物IX为 β -谷甾醇。

参考文献:

- [1] 张丽华, 李建国. 植物冠瘿生长调控及相关基因研究进展[J]. 西北植物学报, 2002, 22(5): 1282-1288.
- [2] 于荣敏, 金钱星, 孙 辉, 等. The growth characteristics and ginsenosides isolation of suspension-cultured crown gall of *Panax quinquefolium* (英文)[J]. 生物工程学报, 2005, 21(5): 754-758.
- [3] 于荣敏, 金钱星, 赵 昱. 西洋参冠瘿组织悬浮培养及其人参总皂苷的含量测定[J]. 中药材, 2006, 29(7): 650-652.
- [4] 张 章, 陈敏青, 任胜芳, 等. 转基因西洋参冠瘿组织生物合成熊果苷的研究[J]. 中草药, 2006, 37(5): 759-761.
- [5] 宋永波, 徐珍霞, 金钱星, 等. 西洋参转基因冠瘿组织培养及人参总皂苷含量[J]. 中药材, 2005, 28(3): 165-167.
- [6] Tanaka O, Yahara S. Demmarane saponins of leaves of *Panax pseudoginseng* subsp *himalaicus* [J]. *Phytochemistry*, 1978, 17: 1353-1358.
- [7] 苏 健, 李海舟, 杨崇仁. 吉林产西洋参的皂苷成分研究[J]. 中国中药杂志, 2003, 28(9): 831-833.
- [8] 姜永涛, 陈继水, 马双刚, 等. 西洋参总皂苷碱降解产物的分离及结构鉴定[J]. 烟台大学学报, 2006, 19(2): 142-147.
- [9] 陈封政, 赵卫权, 何永华, 等. 川滇蔷薇和多苞蔷薇化学成分的研究[J]. 应用与环境生物学报, 2000, 6(4): 334-336.
- [10] 李泓波, 胡 军, 陈剑超, 等. 江西青胆的化学成分[J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(2): 125-127.

水菖蒲的化学成分研究

肖昌钱, 翁林佳, 张相宜, 赵 霞, 周长新*

(浙江大学药学院 现代中药研究所, 浙江 杭州 310058)

摘 要:目的 研究水菖蒲 *Acorus calamus* 的化学成分。方法 应用硅胶、Sephadex LH-20 等色谱技术进行分离纯化, 采用MS、NMR 等波谱技术解析结构。结果 从水菖蒲中共分离得到9个化合物, 分别鉴定为: 表水菖蒲酮 (epishyobunone, I)、 β -细辛醚 (β -asarone, II)、棕榈酸 (palmitic acid, III)、异水菖蒲酮 (isoshyobunone, IV)、异水菖蒲二醇 (isocalammendiol, V)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, VI)、5-羟基-7,8,3',4'-四甲氧基黄酮 (5-hydroxy-7,8,3',4'-tetramethoxyflavone, VII)、5,4'-二羟基-7,8-二甲氧基黄酮 (5,4'-dihydroxy-7,8-dimethoxyflavone, VIII)、 β -胡萝卜苷 (β -daucosterol, IX)。结论 化合物VI和VII为首次从菖蒲属植物中分离得到。

关键词: 水菖蒲; 菖蒲属; 黄酮

中图分类号: R284

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)10-1463-03

水菖蒲 *Acorus calamus* Linn. 系天南星科菖蒲属多年生水生草本, 根入药。别名兰芥、地心、泥菖蒲、水八角草、土菖蒲等。原产欧洲和亚洲西部, 在我国主产于湖南、湖北、辽宁等地^[1,2]。水菖蒲作药用由来已久, 其根茎是中药菖蒲的来源之一。菖蒲始载于

《神农本草经》, 列为上品。李时珍释其名曰: “菖蒲, 乃蒲类之昌盛者, 故曰菖蒲。”水菖蒲入药具有开窍、益智、宽胸、豁痰、散风、活血等功能。可用于治疗各种神经、精神疾患, 还可以作为催吐、利尿、轻泻、胃肠气胀及疟疾、痢疾、炎症的治疗药, 另外也是良好

收稿日期: 2008-04-26

作者简介: 肖昌钱 (1982—), 男, 浙江温州人, 浙江大学药学院现代中药研究所硕士研究生, 研究方向为天然药物化学。

Tel: (0571) 87987373-5229 E-mail: xiaochangqian@163.com

* 通讯作者 周长新 Tel: (0571) 88208547 E-mail: zhoucx10@163.com

转基因西洋参冠瘿组织化学成分研究

作者：[朱建华](#)，[李卫民](#)，[于荣敏](#)
作者单位：[朱建华\(暨南大学药学院, 广东, 广州, 510632;广州中医药大学, 广东, 广州, 510006\)](#)，[李卫民\(广州中医药大学, 广东, 广州, 510006\)](#)，[于荣敏\(暨南大学药学院, 广东, 广州, 510632\)](#)
刊名：[中草药](#) **ISTIC** **PKU**
英文刊名：[CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS](#)
年，卷(期)：2008, 39(10)
被引用次数：2次

参考文献(10条)

1. [张丽华;李建明](#) 植物冠瘿生长调控及相关基因研究进展[期刊论文]-[西北植物学报](#) 2002(05)
2. [于荣敏;金钱星;孙辉](#) The growth characteristics and ginsenosides isolation of suspension-cultured crown gall of Panax quinquefolium(英文)[期刊论文]-[生物工程学报](#) 2005(05)
3. [于荣敏;金钱星;赵昱](#) 西洋参冠瘿组织悬浮培养及其人参总皂苷的含量测定[期刊论文]-[中药材](#) 2006(07)
4. [张章;陈敏青;任胜芳](#) 转基因西洋参冠瘿组织生物合成熊果苷的研究[期刊论文]-[中草药](#) 2006(05)
5. [宋永波;徐珍霞;金钱星](#) 西洋参转基因冠瘿组织培养及人参总皂苷含量[期刊论文]-[中药材](#) 2005(03)
6. [Tanaka O;Yahara S](#) Demmarane saponins of leaves of Panax pseudoginseng subsp himalaicus[外文期刊] 1978
7. [苏健;李海舟;杨崇仁](#) 吉林产西洋参的皂苷成分研究[期刊论文]-[中国中药杂志](#) 2003(09)
8. [姜永涛;陈继永;马双刚](#) 西洋参总皂苷碱降解产物的分离及结构鉴定[期刊论文]-[烟台大学学报（自然科学与工程版）](#) 2006(02)
9. [陈封政;赵卫权;何永华](#) 川滇蔷薇和多苞蔷薇化学成分的研究[期刊论文]-[应用与环境生物学报](#) 2000(04)
10. [李泓波;胡军;陈剑超](#) 江西青年胆的化学成分[期刊论文]-[天然产物研究与开发](#) 2005(02)

本文读者也读过(10条)

1. [陈艳芬.王春怡.李卫民.高英.吴清和.叶雪兰](#) 古方黄芪散降糖作用的实验研究[期刊论文]-[广东药学院学报](#) 2010, 26(1)
2. [严优苟.李卫民.高英.李其凤.伍淑华](#) HPLC法测定益母草不同制剂中水苏碱[期刊论文]-[中草药](#)2006, 37(1)
3. [蜜炼鲜西洋参补液化学成分的研究](#)[期刊论文]-[特产研究](#)2009, 31(3)
4. [郑友兰.李向高.鲍建才.张崇禧.ZHENG You-lan.LI Xiang-gao.BAO Jian-cai.ZHANG Chong-xi](#) 西洋参芦头化学成分研究[期刊论文]-[中国药学杂志](#)2005, 40(11)
5. [杨日丽.刘慧.任宏](#) 多指标考察三七皂苷的大孔树脂法纯化工艺[期刊论文]-[云南中医中药杂志](#)2007, 28(2)
6. [张爱丰.朱建华.于荣敏.ZHANG Ai-feng.ZHU Jian-hua.YU Rong-min](#) 转基因西洋参冠瘿组织培养基中人参皂苷类成分的分离鉴定[期刊论文]-[暨南大学学报（自然科学与医学版）](#) 2008, 29(3)
7. [仝燕.李先端.王锦玉.马振山.王琳.王元瑜](#) 复方三七脊复康胶囊提取精制工艺的研究[期刊论文]-[中国实验方剂学杂志](#)2006, 12(2)
8. [王丽君.李平亚.赵春芳.李铤.Wang Lijun.Li Pingya.Zhao Chunfang.Li Xian](#) 西洋参果化学成分的研究[期刊论文]-[中草药](#)2000, 31(10)
9. [井玥.赵余庆.Jing Yue.Zhao Yuqing](#) 西洋参果化学成分的研究[期刊论文]-[中国现代中药](#)2007, 9(6)
10. [李庆国.张延敏.李卫民.胡家敏.郭秋平.LI Qingguo.ZHANG Yanmin.LI Weimin.HU Jiamin.GUO Qiuping](#) AB-8大孔吸附树脂吸附母皂苷动力学研究[期刊论文]-[广州中医药大学学报](#)2008, 25(2)

引证文献(2条)

1. [石效健](#), [朱建华](#), [杨丽](#), [于荣敏](#) [转基因西洋参冠瘿组织化学成分研究\(II\)](#) [期刊论文] - [中草药](#) 2011 (5)
2. [朱建华](#), [王文琼](#), [唐乐](#), [孙一蕊](#), [于荣敏](#) [西洋参冠瘿组织与西洋参药材人参皂苷含量比较研究](#) [期刊论文] - [中药材](#) 2009 (5)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200810007.aspx