

表 2 草乌芽中的脂类生物碱

Table 2 Lipoalkaloids in dried seedling of *A. kusnezofii*

脂类生物碱	母核离子	中性离子	子离子
8-棕榈酰-苯甲酰中乌头原碱(8-pal-benzoylmesaconine)	828	256	
8-亚油酰-苯甲酰中乌头原碱(8-lino-benzoylmesaconine)	852	280	572
8-十九-1-烯酰-苯甲酰中乌头原碱(8-ndr-benzoylmesaconine)	868	296	
8-棕榈酰-苯甲酰乌头原碱(8-pal-benzoylaconine)	842	256	
8-O-亚油酰-苯甲酰乌头原碱(8-O-lino-benzoylaconine)	866	280	586
8-O-十九-1-烯酰-苯甲酰乌头原碱(8-O-ndr-benzoylaconine)	882	296	

5 结论

利用电喷雾质谱直接分析草乌芽中二萜类生物碱混合物,它们的二级串联质谱丢失中性脂肪酸的特征可以用来推测其结构,为该药材的快速鉴定提供了一种有效的方法。该方法样品处理简单,分析速度快且灵敏度高,充分发挥了串联质谱适合做混合物分析鉴定的优点。

参考文献:

[1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会.《中华本草》(蒙药卷)[M].上海:上海科学技术出版社,1999.
[2] Isao K, Masayuki Y, Zhao L C, et al. 4Newlipo-alk aloids from aconiti tuber [J]. Chem Pharm Bull, 1982, 30 (2):

758-761.

[3] 任玉琳,黄兆宏,贾世山.蒙药草乌花中三酯型二萜生物碱的分离和鉴定[J].药学报,1999,34(11):873-876.
[4] Sun W X, Liu S Y, Liu Z Q, et al. A study of aconitum alkaloids from aconite roots in *Aconitum carmichaeli* Debx using matrixassisted laser desorption/ionization mass spectrometry [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 1998, 12 (13): 821-824.
[5] 周远鹏,陈迪华,刘文化,等.乌头碱及其类似物的毒性和对心脏收缩功能的影响[J].药学报,1984,19(9):641-646.
[6] Sun W X, Song F R, Cui M, et al. Simultaneous determination of Lipo-Alk aloids extracted from *Aconitum carmiechaeli* using electrospray ionization mass spectrometry and multiple tandem mass spectrometry [J]. Planta Med, 1999, 65: 432.

柽柳抗肿瘤萜类成分研究

王 斌¹,姜登钊²,李国强²,管华诗^{2*}

(1. 浙江海洋学院食品与药学院、医学院,浙江 舟山 316004; 2. 中国海洋大学 医药学院,山东 青岛 266003)

摘要:目的 对柽柳 *Tamarix chinensis* 抗肿瘤化学成分进行分离和鉴定。方法 使用硅胶、Sephadex L H-20、ODS 和 HPLC 分离、纯化,利用 NMR 技术确定结构。采用 MTT 法和 SRB 法测定了所得化合物的抗肿瘤活性。结果 分离鉴定了 10 个萜类化合物,分别为白桦脂醇(betulin,)、白桦脂酸(betulinic acid,)、羽扇豆醇(lupeol,)、24-亚甲基环阿尔廷醇(24-methylene-cycoartanol,)、杨梅二醇(myricadiol,)、异杨梅二醇(isomyricadiol,)、异油桐醇酸(isoaleuritolic acid,)、isoaleuritolic acid 3-*p*-hydroxycinnamate()、20-羟基齐墩果酸(maslinic acid,)和植醇(phytol,)。结论 化合物 、 和 首次从柽柳属中分离得到,其他化合物均为首次从该种中得到。体外抗肿瘤活性实验显示在 50 μg/ mL 下,化合物 ~ 、 和 对人肺癌细胞 A-549,化合物 对人肝癌细胞株 BEL-7402 显示有意义的细胞毒性。

关键词:柽柳;萜类;抗肿瘤活性

中图分类号:R284.1 文献标识码:A 文章编号:0253-2670(2009)05-0697-05

柽柳,又名西河柳,本草记载始于《日华子》,名赤柽木。以柽柳为名则见于《本草图经》“柳华”条下,云:“杰柽木,生河西沙地,皮赤,叶细,即是今所谓柽柳者,又名春柳。”其作为药材,是指柽柳科植物柽柳 *Tamarix chinensis* Lour. 的嫩枝叶,于未开花时采收、阴干。柽柳味甘、辛,性平,归肺、胃、心经。有疏风、解表、透疹之功效。主治麻疹不透,风湿痹

痛^[1]。柽柳煎剂灌胃给药,对四氯化碳诱发的急性肝炎小鼠有保肝作用^[2]。另有报道,柽柳 70%乙醇提取物具有解热、镇痛之功效^[3]。柽柳主产于辽宁、河北、河南、山东、江苏。此外,分布于内蒙古、宁夏、甘肃、青海等地的多枝柽柳 *T. ramosissima* Ledeb.,在产地亦作柽柳使用^[4]。文献报道^[5,6],从该种植物中分离得到了山柽酚-4-⁴甲醚、槲皮素-3',

* 收稿日期:2008-07-23
基金项目:国家海洋局 908 专项(908-01-ST12,908-02-05-04);863 重点项目(2007AA091701)
作者简介:王 斌(1977—),男,博士,讲师。Tel:15957099697 E-mail:binwang4159@hotmail.com

4'-二甲醚、山柰酚-7,4'-二甲醚、槲皮素、没食子酸、异鼠李素、没食子酸甲酯-3-甲醚和 2-羟基-4-甲氧基肉桂酸 8 个化合物,但未见其关于萜类化合物的相关报道。本实验首次对采自黄河三角洲滨海湿地柽柳的化学成分进行分析,从中分离得到了 10 个萜类化合物,分别为白桦脂醇(betulin,)、白桦脂酸(betulinic acid,)、羽扇豆醇(lupeol,)、24-亚甲基环阿尔廷醇(24-methylene-cycloartanol,)、杨酶二醇(myricadiol,)、异杨梅二醇(isomyricadiol,)、异油桐醇酸(isoaleuritolic acid,)、isoaleuritolic acid 3-*p*-hydroxycinnamate()、20 α -羟基齐墩果酸(maslinic acid,)和植醇(phytol,)。其中化合物 、 和 首次从柽柳属中分离得到。体外抗肿瘤活性实验表明部分化合物显示较强的细胞毒活性。

1 仪器与材料

核磁共振谱用日本 JEOL JNM-ECP600 型核磁共振仪测定;Sephadex LH-20 和色谱用硅胶 H 分别为 Pharmacia 公司和青岛海洋化工厂产品。

柽柳原植物于 2005 年 5 月采于山东省东营市黄河三角洲国家级自然保护区大汶流管理站,种属由山东中医药大学周凤琴教授鉴定,标本存放于中国海洋大学医药学院。

肿瘤细胞株 P388(人白血病细胞株)、A-549(人肺腺癌细胞株)和 BEL-7402(人肝癌细胞株)为中国海洋大学医药学院分子药理室所有。MTT(购自 Amresco 公司),Dulbecco's Modified Eagle Medium(购自 Gibco 公司)。SRB(sulfurhodamine B,黄基罗丹明 B,购自 Sigma 公司)。

2 方法

2.1 提取和分离:柽柳枝干(7.2 kg)甲醇渗漉提取,减压浓缩得浸膏 800 g,悬浮于 1 500 mL 水中,分别用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取。石油醚萃取液减压浓缩得浸膏 40 g,醋酸乙酯萃取液减压浓缩得浸膏 50 g,两部分浸膏合并用 200~300 目硅胶柱色谱,以石油醚(60~90)-丙酮梯度洗脱,经硅胶柱、LH-20、ODS 和 HPLC 分离纯化,得化合物 ~ 。

2.2 抗肿瘤活性实验方法

2.2.1 MTT 法:按细胞生长速率,将一定数量处于对数生长期的细胞 90 μ L/孔,接种于 96 孔微量培养板内,培养 24 h 后加入待测样 10 μ L/孔,每个细胞株,每个浓度均为 3 个复孔。细胞在 37 、5% CO₂ 条件下培养 48 h 后,加 MTT 液 5 mg/mL 用生理盐水配制 20 μ L/孔;继续培养 4 h,加入三联液

(10% SDS-5% 异丁醇 - 0.01 mol/L HCl) 50 μ L/孔,于 CO₂ 培养箱中过夜。然后用酶标仪在最适合波长 570 nm 测每孔吸光度(A)值。按下列公式计算待测样对细胞抑制的影响。

细胞抑制率 = [(对照组 A 值 - 加药组 A 值)/对照组 A 值] $\times$ 100 %

2.2.2 SRB 法:按细胞生长速率,将一定数量处于对数生长期的细胞 90 μ L/孔,接种于 96 孔微量培养板内,培养 24 h 后加入待测样 10 μ L/孔,每个细胞株,每个浓度均为 3 个复孔。细胞在 37 、5% CO₂ 条件下培养 48 h,每孔加入 4 预冷的 80% TCA 50 μ L,静置片刻,将 96 孔板移入 4 冰箱放置 1 h,取出以去离子水冲洗培养板 5 遍,自然干燥至无湿痕,每孔再加 50 μ L 0.4% SRB(以 1%醋酸配制)染 30 min,以 1%醋酸冲洗 5 遍,自然干燥至无湿痕,最后每孔加入 10 mm 无缓冲 Tris 液(pH 10) 100 μ L,微型振荡器振荡 10 min,于酶标仪在最适合波长 490 nm 测每孔 A 值。

3 结构鉴定

化合物 :分子式 C₃₀H₅₀O₂,白色晶体(甲醇),mp 260~261 。10% 硫酸显色显红色,Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR(600 MHz, CDCl₃)显示 6 个甲基信号: δ_{H} 0.76(3H, s, CH₃-23), 0.82(3H, s, CH₃-24), 0.96(3H, s, CH₃-25), 0.98(3H, s, CH₃-26), 1.02(3H, s, CH₃-27), 1.68(3H, s, CH₃-30), 2 个环外末端亚甲基信号 δ_{H} 4.58 和 4.68(2H, dd, *J* = 11.0, 4.5 Hz), 结合低场的甲基信号 δ_{H} 1.68 推测化合物为羽扇豆烷型二萜。 δ_{H} 3.33 和 3.80(2H, d, *J* = 3.4 Hz, H-28)为羟甲基的质子信号, 3.17(1H, dd, *J* = 11.0, 4.5 Hz, H-3)为三萜典型 3 位羟基取代次甲基质子信号。¹³C-NMR(DEPT)显示 30 个碳信号(表 1),其中 6 个 CH₃, 12 个 CH₂, 6 个 CH, 6 个季 C。化合物的理化性质和波谱数据与文献对照一致^[7],鉴定为白桦脂醇。

化合物 :分子式 C₃₀H₄₈O₃,无色针晶(丙酮);mp 290~292 ;茴香醛-浓硫酸显色呈红色,Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR(表 1)数据与文献对照一致^[7],鉴定化合物 为白桦脂酸。

化合物 :白色针晶(甲醇),mp 213~215 ,茴香醛-浓硫酸显色呈红色,Liebermann-Burchard 反应呈阳性。化合物的理化性质和波谱数据(¹³C-NMR 见表 1)与文献对照一致^[8],故鉴定为羽扇豆醇。

表 1 化合物 ~ 的¹³C-NMR数据(150 MHz,CDCl₃)
Table 1 ¹³C-NMR Data of compounds — (150 MHz, CDCl₃)

序号										
1	38.8	39.0	38.7	31.9	37.5	32.7	32.2	33.1	48.2	22.7
2	27.3	28.2	27.5	30.3	27.9	25.0	25.1	22.7	68.6	28.0
3	79.0	78.8	79.0	78.8	79.0	76.2	76.2	78.2	83.8	39.5
4	38.7	40.8	38.9	40.4	40.3	37.5	37.3	36.7	39.9	24.8
5	55.4	55.4	55.3	47.0	55.5	48.8	48.8	50.6	55.9	37.4
6	18.2	18.4	18.3	21.1	18.7	18.7	18.8	18.6	18.9	32.9
7	34.1	34.3	34.3	28.1	35.9	41.2	40.8	40.8	33.2	37.5
8	41.2	40.5	40.9	48.0	39.0	40.3	39.2	39.2	39.8	24.6
9	50.5	50.9	50.5	19.9	44.8	49.2	49.2	49.0	47.8	37.5
10	37.4	37.3	37.3	26.0	37.7	37.3	38.1	38.0	38.6	32.8
11	20.9	21.0	21.0	26.0	17.3	17.3	17.2	17.3	23.7	36.8
12	25.2	25.5	25.2	35.5	30.7	32.2	33.4	33.4	122.5	25.3
13	37.3	38.4	38.0	45.2	38.0	38.0	37.2	37.3	144.9	39.9
14	42.6	42.7	42.9	48.7	159.2	159.3	160.8	160.9	42.0	139.9
15	27.1	29.3	27.5	32.8	115.6	115.5	116.6	116.7	28.3	123.4
16	29.0	32.1	35.6	26.4	32.7	30.8	31.3	31.4	24.0	59.4
17	47.9	55.6	43.0	52.2	38.7	39.2	51.5	51.5	46.5	22.6
18	47.9	49.1	48.0	18.0	49.1	44.8	41.4	41.4	42.2	19.8
19	48.6	47.0	48.3	29.9	41.3	35.8	35.3	35.3	46.7	19.8
20	150.8	151.5	150.9	36.1	28.6	28.6	29.3	29.3	31.0	16.2
21	29.9	29.9	29.9	18.2	33.4	33.5	33.7	33.7	34.2	
22	34.5	37.5	40.0	34.9	28.3	27.9	30.7	30.7	33.2	
23	28.1	28.2	28.2	31.2	28.0	28.2	28.2	27.9	29.4	
24	15.4	15.6	15.3	156.9	16.4	22.1	22.3	21.8	17.7	
25	16.1	15.7	16.1	33.7	15.4	15.2	15.4	15.4	16.9	
26	16.3	16.6	16.0	21.8	29.8	29.8	26.3	26.3	17.5	
27	14.8	14.7	14.6	21.9	26.1	26.2	22.4	22.5	26.2	
28	60.2	178.9	18.0	19.3	65.5	65.5	184.1	183.7	180.2	
29	109.6	109.8	19.3	25.4	21.6	21.5	31.8	31.9	33.3	
30	19.3	19.4	109.3	14.0	33.5	33.5	28.6	28.7	23.8	
1'				105.8				127.4		
2'								129.9		
3'								115.8		
4'								157.5		
5'								116.4		
6'								129.3		
7'								144.0		
8'								116.9		
9'								167.1		

化合物 :分子式C₃₁H₅₂O,白色晶体(甲醇),10 %硫酸显色显红色,Liebermann-Burchard 反应阳性。¹H-NMR(600 MHz,CDCl₃)显示7个甲基信号,其中4个为单峰甲基归属为δ_H 0.97(6H,s,CH₃-18,29),0.90(3H,d,J=6.4 Hz,CH₃-21),0.89(3H,s,CH₃-28),0.81(3H,s,CH₃-30),而双峰δ_H 0.94(3H,d,J=6.2 Hz)为边链21位甲基信号,出现在δ_H 1.03(3H,d,J=6.8 Hz,CH₃-26)和1.02(3H,d,J=6.8 Hz,CH₃-27)为末端2个异丙基型双峰甲基;δ_H 3.28(1H,t,J=2.2 Hz,H-3)为三萜类化合物典型的3位羟基取代次甲基质子信号,δ_H 4.66(1H,brs,H-31a),4.72(1H,brs,H-31b)为末端烯双键质子信号;特征的高场区氢信号δ_H 0.55,0.33(各1H,d,J=4.0 Hz,H-19)提示化合物为环阿尔廷醇类三萜。¹³C-NMR(DEPT)共给出31个碳信号,7个甲基,12个亚甲基,6个次甲基,5个季碳。两个末端烯碳信号出现在δ_C 156.9

(C-24)和105.8(C-31),一个连氧次甲基信号δ_C 78.8(C-3)。综合¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献^[9]对照鉴定化合物为24-亚甲基环阿尔廷醇。

化合物 :分子式C₃₀H₅₀O₂,白色晶体(甲醇),10 %硫酸显色显红色,Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR(600 MHz,CDCl₃) (表2)显示7个单峰甲基信号:δ_H 0.86,0.89,0.93,0.94,0.96,0.96,1.06(7×3H,s),一个羟甲基信号δ_H 3.13和3.29(各1H,d,J=11.0 Hz),一个3位羟基取代次甲基质子信号δ_H 3.20(1H,t,J=2.2 Hz,H-3),一个烯质子信号δ_H 5.49(1H,dd,J=8.0,3.3 Hz,H-15),提示化合物为齐墩果烷型三萜。¹³C-NMR(DEPT)给出30个碳信号(表1),其中两个三取代烯碳信号δ_C 159.2(C-14)和115.6(C-15),一个氧取代次甲基碳信号δ_C 79.0(C-3),一个羟甲基碳信号δ_C 65.5(C-28)。化合物的理化性质和波谱数据与文献^[10]对照鉴定化合物为杨梅二醇。

化合物 :分子式 $C_{30}H_{50}O_2$,白色晶体(甲醇),10%硫酸显色显红色,Liebermann-Burchard 反应呈阳性。与化合物 相比(表2),化合物 的3位质子和2 β 位质子的化学位移差别较大,而其他质子基本相同,推测可能化合物 的3位羟基的构型不同于化合物 。化合物 的 ^{13}C -NMR谱显示30个碳信号(表1),与化合物 比较,除A环和B环碳信号 $C_1 \sim C_{10}$ 显示较大差别外,其他所有碳化学位移基本相同,进一步证实化合物 不同于化合物 可能是H-3的构型所致,即化合物 的3位羟基可能为 α 型。以上分析与文献对照^[10,11]鉴定化合物 为异杨梅二醇。

表2 化合物 和 的部分 1H -NMR(600 MHz, $CDCl_3$)

Table 2 1H -NMR Data of compound and (600 MHz, $CDCl_3$)

序号	myricadiol	isomyricadiol
	0.83 (3H, s)	0.86 (3H, s)
	0.89 (3H, s)	0.89 (3H, s)
	0.92 (3H, s)	0.93 (3H, s)
CH ₃	0.95 (3H, s)	0.94 (3H, s)
	0.95 (3H, s)	0.96 (3H, s)
	0.97 (3H, s)	0.97 (3H, s)
	1.06 (3H, s)	1.06 (3H, s)
2 β	2.05 (1H, tm, $J=15.0$ Hz)	1.92 (1H, tm, $J=15.0$ Hz)
3	3.23 (1H, t, $J=2.2$ Hz)	3.41 (1H, tm, $J=2.2$ Hz)
7 β	1.93 (1H, dm, $J=12.1$ Hz)	1.93 (1H, dm, $J=12.1$ Hz)
15	5.51 (1H, dd, $J=8.0, 3.3$ Hz)	5.49 (1H, dd, $J=8.0, 3.3$ Hz)
16	1.74 (1H, dd, $J=15.0, 2.6$ Hz)	1.75 (1H, dd, $J=15.0, 2.6$ Hz)
	2.10 (1H, dd, $J=16.0, 8.0$ Hz)	2.10 (1H, dd, $J=16.0, 8.0$ Hz)
19	1.03 (1H, dd, $J=13.2, 3.7$ Hz)	1.02 (1H, dd, $J=13.2, 3.7$ Hz)
	1.41 (1H, t, $J=13.2, 8.2$ Hz)	1.41 (1H, t, $J=13.2$ Hz)
28	3.14 (1H, d, $J=11.0$ Hz)	3.13 (1H, d, $J=11.0$ Hz)
	3.29 (1H, d, $J=11.0$ Hz)	3.29 (1H, d, $J=11.0$ Hz)

化合物 :白色固体,硫酸显色显红色,Liebermann-Burchard 反应呈阳性。 1H -NMR(600 MHz, $CDCl_3$)显示7个单峰甲基信号: δ_H 0.96 (3H, s, CH_3 -23), 0.94 (9H, s, CH_3 -30, 27, 26), 0.93 (3H, s, CH_3 -24), 0.91 (3H, s, CH_3 -29), 0.87 (3H, s, CH_3 -25), 1个烯质子信号 δ_H 5.57 (1H, dd, $J=8.0, 3.0$ Hz, H-15)和连氧次甲基质子信号 δ_H 4.70 (1H, t, $J=2.7$ Hz, H-3)提示为三萜类化合物。 ^{13}C -NMR给出30个碳信号(表1),其中,两个烯碳信号出现在 δ_C 160.8 (C-14)和116.6 (C-15),一个连氧次甲基信号 δ_C 76.2 (C-3)和一个羰基信号 δ_C 184.1 (C-28)。化合物 的理化性质和波谱数据与文献对照一致^[12],故鉴定为异油酮醇酸。

化合物 :分子式 $C_{39}H_{54}O_5$,白色固体, mp 246~248 ;10%硫酸显色显粉红色,Liebermann-Burchard 反应呈阳性。 1H -NMR (600 MHz,

$CDCl_3$)显示7个单峰甲基信号: δ_H 1.01 (3H, s, CH_3 -23), 1.00 (6H, s, CH_3 -26, 27), 0.96 (3H, s, CH_3 -30), 0.95 (3H, s, CH_3 -24), 0.92 (3H, s, CH_3 -29), 0.88 (3H, s, CH_3 -25);3位连氧次甲基质子信号 δ_H 4.75 (1H, t, $J=2.7$ Hz, H-3)明显低场位移,提示化合物3位羟基发生取代;烯质子信号 δ_H 5.57 (1H, dd, $J=8.0, 3.0$ Hz)为典型齐墩果酸型三萜H-15信号。芳氢信号 δ_H 7.45 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.84 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H-3', 5'),反式烯双键质子信号 δ_H 7.61 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-7)和6.34 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-8)提示TC-12分子中含有具有对羟基肉桂酰结构片段, ^{13}C -NMR(表1)化学位移 δ_C 167.0 (C-9), 116.7 (C-8), 144.0 (C-7), δ_C 127.4 (C-1), 129.9 (C-2', 6'), 115.8 (C-3), 116.4 (C-5)和157.5 (C-4)证实了以上推测。综合化合物 理化性质和波谱数据与文献对照^[12],鉴定为 isoaleuritic acid 3- p -hydroxycinnamate。

化合物 :白色固体, mp 261~262 ;10%硫酸显色显红色,Liebermann-Burchard 反应呈阳性。 1H -NMR(600 MHz, $DMSO-d_6$)显示7个单峰甲基信号: δ_H 0.77, 0.82, 0.86, 0.88, 0.91, 0.93, 1.38 (7 $\times$ 3H, s, CH_3), 两个连氧次甲基质子信号 δ_H 3.38 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-3 α)和4.08 (1H, td, $J=11.5, 4.5$ Hz, H-2 β),烯双键质子信号 δ_H 5.46 (1H, t, $J=3.0$ Hz, H-12)和活泼氢信号 11.85 (1H, s, OH-3)。 ^{13}C -NMR(150 MHz, $DMSO-d_6$)谱显示30个碳信号(表1)。其中,两个连氧次甲基碳信号 δ_C 68.6 (C-2)和83.8 (C-3),烯双键信号 δ_C 122.5 (C-12)和144.9 (C-13),以及羰基信号 δ_C 180.2 (C-28)。化合物 的理化性质和波谱数据与文献对照基本一致^[13],故鉴定为2 α -羟基齐墩果酸。

化合物 :分子式 $C_{20}H_{40}O$,无色油状物,10%硫酸显色显红色,Liebermann-Burchard 反应阳性。 1H -NMR(600 MHz, $CDCl_3$)显示具有 δ_H 0.83~0.88 (12H, d, $J=6$ Hz, 4 $\times$ CH_3), 1.64 (3H, s, CH_3 -1)5个甲基信号,1个羟甲基质子 4.15 (2H, d, $J=6.4$ Hz)和1个烯双键质子 5.41 (1H, t, $J=6.4$ Hz)。 ^{13}C -NMR(DEPT)给出了20个碳信号(表1),其中5个甲基,10个亚甲基,4个次甲基和1个季碳信号, δ_C 139.9 (C-14)和123.4 (C-15)为烯双键信号, δ_C 59.4 (C-16)为羟甲基碳。碳谱中4个双峰甲基 δ_C 22.6 (C-17), 19.8 (C-18), 19.8 (C-19)和16.2 (C-20)提示化合物 TC-15为链状二萜结构。以上数据与文献对照^[14]鉴定化合物 为植醇(phytol)。

4 体外抗肿瘤活性实验

从柃柳 *T. chinensis* Lour. 中分离得到 10 个萜类化合物,采用 MTT 和 SRB 法,对所选的三种人体肿瘤细胞株 P388、A-549 和 BEL-7402 进行体外活性筛选实验,结果见表 3。

表 3 柃柳单体萜类化合物抗肿瘤活性

Table 3 Antitumor activity of terpenes from *T. chinensis*

化合物	$\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	细胞抑制率/%		
		P388	A-549	BEL-7402
	50	27.7	87.4	10.55
	50	11.4	89.7	—
	50	5.8	79.1	—
	50	22.2	74.0	7.2
	50	3.0	59.5	12.4
	50	26.0	46.7	—
	50	9.2	60.5	17.5
	50	—	88.2	—
	50	9.1	81.0	—
	50	—	—	88.01

—未测试

—no detected

5 结果与讨论

首次从传统药用植物柃柳中分离得到萜类化合物 ~, 体外抗肿瘤活性实验表明在 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 下, 化合物 ~、和 对人肺癌细胞 A-549、化合物 对人肝癌细胞株 Bel-7402 显示有意义的细胞毒活性。表 3 表明, 化合物 ~ 对不同的细胞株存在一定的选择性。因此, 在以后的研究中, 应增加多种细胞株, 进一步探讨其细胞毒选择性。另外, 柃柳主治风热感冒, 麻疹初起, 疹出不透, 风湿痹痛, 皮肤瘙痒, 因此, 后续实验将根据文献并结合植物的

药用情况, 进行抗病毒、抗菌、抗炎、抗氧化等活性研究, 为开发利用滨海湿地药用植物提供依据。

参考文献:

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2005.
- [2] Nasreen F, Navaid Z. Pharmacological and toxicological studies of Icterene, a herbal formulation of *Tamarix pakistanica*, prepared by Hamdard Laboratories (Waqf) Pakistan, in rodents [J]. *Proc Pakistan Congr Zool*, 1993, 13: 185-194.
- [3] 赵润洲, 孙仕银, 陈发奎, 等. 西河柳药理作用的研究 [J]. 中草药, 1995, 26(2): 85.
- [4] 牟欣, 许志, 刘安, 等. 柃柳研究现状及进展 [J]. 国医论坛, 2002, 17(1): 53-54.
- [5] 张秀尧, 凌罗庆, 毛泉明. 西河柳化学成分的研究 [J]. 中草药, 1989, 20(3): 4-5.
- [6] 张秀尧, 凌罗庆, 王惠康. 西河柳化学成分的研究() [J]. 中草药, 1991, 22(7): 299-300.
- [7] 吉力, 徐植灵, 潘炯光, 等. 西河柳挥发油化学成分 GC-MS 分析 [J]. 中国药理学杂志, 1997, 22(6): 360-362.
- [8] 陈书红, 杨峻山, 任风芝, 等. 香加皮的抗肿瘤活性成分研究() [J]. 中草药, 2006, 37(4): 519-520.
- [9] 浮光苗, 余伯阳, 朱丹妮. 月腺大戟化学成分的研究 [J]. 中国药科大学学报, 2003, 34(4): 377-379.
- [10] Shashi B M, Asish P K. ^{13}C -NMR spectra of pentacyclic triterpenoids—a complication and some salient features [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(6): 1517-1575.
- [11] Buddrus J, Mawwar M A M, Lamber J. A triterpene from the bark of *Tamarix aphylla* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(11): 4031-4032.
- [12] 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.
- [13] 杨军仁, 宋莉, 徐燕, 等. 光泡桐叶化学成分研究 [J]. 中药材, 2005, 28(10): 892-893.
- [14] Kojima H, Ogtla H. Configurational studies on hydroxy groups at C-2, 3 and 23 or 24 of olerlene and ursene-type triterpenes by NMR spectroscopy [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28: 1703-1710.

阔苞菊的化学成分研究

邱蕴绮, 漆淑华, 张 僇*, 李庆欣

(中国科学院南海海洋研究所, 广东省海洋药物重点实验室, 广东 广州 510301)

摘要:目的 研究阔苞菊 *Pluchea indica* 的化学成分。方法 利用各种柱色谱方法进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定其结构。结果 分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为 3-醛基吲哚()、槲皮素()、valene-1(10)-ene-8,11-diol()、豆甾醇()、豆甾醇葡萄糖苷()、豆甾醇-6-十六酸葡萄糖酯苷()、4-allyl-2,6-dimethoxy-phenyl glucoside()、3,5-二咖啡奎尼酸()、3,4-二咖啡奎尼酸()、3,4,5-三咖啡奎尼酸()、胆甾醇()。结论 其中化合物 ~ 为首次从该植物中分离得到。

关键词:阔苞菊; 豆甾醇葡萄糖苷; 抗菌活性

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)05-0701-04

* 收稿日期: 2008-08-23

基金项目: 重大基础研究前期研究专项项目 (2005CCA04800); 广东省团队基金项目粤科基 (2003.11)

作者简介: 邱蕴绮 (1978—), 女, 在读博士生, 从事海洋天然药物化学研究。E-mail: qiuyunqi@yahoo.cn

* 通讯作者 张 僇 Tel: (020) 89023103 E-mail: zhsimd@scsio.ac.cn