

## 卷丹甾体皂苷和酚类成分及其抗氧化活性研究

周中流<sup>1,2,4</sup>, 石任兵<sup>2</sup>, 刘斌<sup>2</sup>, 邹节明<sup>3</sup>, 尹文清<sup>4</sup>, 夏敬民<sup>1</sup>

1. 湛江师范学院化学科学与技术学院, 广东 湛江 524048

2. 北京中医药大学中药学院, 北京 100102

3. 桂林三金药业股份有限公司, 广西 桂林 541004

4. 广西师范大学化学化工学院 药用资源化学与药物分子工程教育部重点实验室, 广西 桂林 541004

**摘要:** 目的 对卷丹 *Lilium lancifolium* 的鳞茎进行甾体皂苷和酚类成分及其体外抗氧化活性研究。方法 应用多种柱色谱(包括正相、反相和凝胶柱色谱)分离和波谱分析方法对卷丹进行分离和结构鉴定, 采用 ABTS 自由基和 DPPH 自由基清除法对化合物的抗氧化活性进行筛选研究。结果 从卷丹中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为顺-1-*O*-对香豆酰基甘油酯(1)、反-1-*O*-对香豆酰基甘油酯(2)、咖啡酰基甘油酯(3)、3,4-二羟基苯甲醛(4)、邻羟基苯甲酸(5)、(25*R*,26*R*)-26 甲氧基螺甾烷-5-烯-3β-*O*-α-*L*-鼠李糖-(1→2)-[β-*D*-葡萄糖-(1→6)]-β-*D*-葡萄糖苷(6)、(25*R*,26*R*)-3β,17α-羟基-26 甲氧基螺甾烷-5-烯-3β-*O*-α-*L*-鼠李糖-(1→2)-[β-*D*-葡萄糖-(1→6)]-β-*D*-葡萄糖苷(7)、薯蓣皂苷元 3-*O*-{*O*-α-*L*-鼠李糖基-(1→2)-*O*-[β-*D*-木糖基(1→3)]-β-*D*-葡萄糖苷}(8)、(25*R*)-3β,17α-二羟基-5α-螺甾烷-6-酮-3-*O*-α-*L*-鼠李糖基-(1→2)-β-*D*-葡萄糖苷(9)、(25*R*)-3β-羟基-5α-螺甾烷-6-酮-3-*O*-α-*L*-鼠李糖基-(1→2)-β-*D*-葡萄糖苷(10)、(25*R*)-螺甾烷-5-烯-3β-*O*-α-*L*-吡喃鼠李糖-(1→2)-[β-*D*-吡喃葡萄糖-(1→6)]β-*D*-吡喃葡萄糖苷(11)。体外抗氧化活性实验结果显示酚类化合物 1~5 对 ABTS 和 DPPH 自由基清除作用较强, 抗氧化活性较强; 而甾体皂苷类抗氧化活性比酚类化合物弱。结论 化合物 1~5 和 9、10 为首次从该植物中分离得到。卷丹鳞茎中的酚类化合物和甾体化合物对不同自由基具有不同程度的清除作用, 有一定的抗氧化活性。

**关键词:** 卷丹; 甾体皂苷; 酚类成分; 抗氧化活性; 3,4-二羟基苯甲醛

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)01-0021-04

## Steroidal saponins and phenolic constituents from *Lilium lancifolium* and their anti-oxidant activities

ZHOU Zhong-liu<sup>1,2,4</sup>, SHI Ren-bing<sup>2</sup>, LIU Bin<sup>2</sup>, ZOU Jie-ming<sup>3</sup>, YIN Wen-qing<sup>4</sup>, XIA Jing-min<sup>1</sup>

1. School of Chemistry Science and Technology, Zhanjiang Normal University, Zhanjiang 524048, China

2. School of Chinese Materia Medica, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100102, China

3. Guilin Sanjin Pharmaceutical Co., Ltd., Guilin 541004, China

4. Key Laboratory for Chemistry and Molecular Engineering of Medicinal Resources, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China

**Abstract: Objective** To study the steroidal saponins and phenolic constituents in the bulbs of *Lilium lancifolium* and their anti-oxidant activities *in vitro*. **Methods** The constituents were isolated and purified by chromatographic technique and recrystallization, and their structures were identified by spectral methods together with physicochemical analyses. The anti-oxidant effects of these constituents on DPPH and ABTS were screened *in vitro*. **Results** Eleven constituents were isolated including seven first-found ones (1—5, 9, and 10) and four known compounds in this plant. They were *cis*-1-*O*-*p*-coumaroylglycerol (1), *trans*-1-*O*-*p*-coumaroylglycerol (2), caffeoyl glyceride (3), 3,4-dihydroxybenzaldehyde (4), salicylic acid (5), (25*R*,26*R*)-26-methoxyspirostan-5-ene-3β-*O*-α-*L*-rhamnopyranosyl-(1→2)-[β-*D*-glucopyranosyl-(1→6)]-β-*D*-glucopyranoside (6), (25*R*,26*R*)-3β,17α-dihydroxy-26-methoxyspirostan-5-ene-3β-*O*-α-*L*-rhamnopyranosyl-(1→2)-[β-*D*-glucopyranosyl-(1→6)]-β-*D*-glucopyranoside (7), diosgenin 3-*O*-{*O*-α-*L*-rhamnopyranosyl-(1→2)-*O*-[β-*D*-xylopyranosyl-(1→3)]-β-*D*-glucopyranoside} (8), (25*R*)-3β,17α-dihydroxy-5α-spirostan-6-one-3-*O*-α-*L*-rhamnopyranosyl-(1→2)-β-*D*-glucopyranoside (9), (25*R*)-3β-hydroxy-5α-spirostan-6-one-3-*O*-α-*L*-rhamnopyranosyl-(1→2)-β-*D*-glucopyranoside (10), and (25*R*)-spirost-5-ene-3β-*O*-α-*L*-rhamnopyranosyl-(1→2)-[β-*D*-glucopyranosyl-(1→6)]-β-*D*-glucopyranoside (11). Compounds 1—5 showed the favorable scavenging effects on DPPH and ABTS. **Conclusion** The study suggests that the phenolic constituents from the bulbs of *L. lancifolium* have the anti-oxidant effects.

**Key words:** *Lilium lancifolium* Thunb.; steroidal saponins; phenolic constituents; anti-oxidant activities; 3,4-dihydroxybenzaldehyde

收稿日期: 2010-07-08

基金项目: 博士启动基金(2010)

作者简介: 周中流(1981—), 男, 博士, 讲师, 研究方向为药物化学与天然药物化学。Tel: (0759) 3182455 E-mail: zhou110zhong99@sohu.com

卷丹 *Lilium lancifolium* Thunb. 为百合科多年生草本植物, 我国历版药典均有收载, 其地下鳞茎部分是中药百合的基源生药之一。卷丹鳞茎主要含有甾体皂苷、酚性甘油苷和多糖成分<sup>[1]</sup>。药理研究表明卷丹具有滋阴、润肺、补肺气、止咳、消炎、增强机体免疫功能等功效。其地下鳞茎部位可药食两用, 具有养阴润肺、清心安神等功效。据文献报道<sup>[2]</sup>, 百合中所含甾体皂苷和酚性化合物都具有较好的自由基清除作用, 表现出一定的抗氧化活性。笔者利用大孔树脂对药用百合卷丹中甾体皂苷和酚类化合物进行了富集, 从中分离得到 5 个酚类化合物和 6 个甾体皂苷类化合物, 其中 7 个化合物为首次从该植物中分离得到。本实验分别对分离得到的 11 个单体化合物进行了抗氧化活性研究, 结果显示酚类化合物和甾体皂苷类化合物都具有较好的抗氧化活性, 且酚类化合物的抗氧化能力较甾体皂苷更强。

### 1 仪器、试剂与药材

核磁共振谱用 DRX—500、DRX—400 和 DRX—600 型核磁共振仪测定, TMS 为内标; 熔点用 Kofler 显微测熔仪测定; RE—52A 型旋转蒸发仪 (上海亚荣生化仪器厂); Sartorius—BS124S 型电子分析天平 (德国赛多利斯股份有限公司); DN—9602G 型酶标仪 (北京艾普在线科技有限公司); DH—250 型电热恒温培养箱 (北京中兴伟业仪器有限公司); 柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂, 200~300 目, 300~400 目)。薄层色谱显色用 10% 浓硫酸-乙醇加热显色; 其他化学试剂均为分析纯。DPPH 试剂 (2,2-二苯基苦味酰基苯肼基自由基) 和 ABTS 试剂 (2,2'-连氨基-双-(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸) 二铵盐) (Sigma-Aldrich 公司), 维生素 C 和维生素 E (Sigma-Aldrich 公司); 大孔吸附树脂 (天津南开大学化工厂); 医用乙醇 (汇海科仪科技有限公司); 重蒸水。卷丹药材饮片来自湖南龙山天缘科技有限公司, 产地湖南, 经北京中医药大学中药学院生药系闫永红教授鉴定为百合科植物卷丹 *Lilium lancifolium* Thunb. 的干燥肉质鳞茎。

### 2 提取和分离

卷丹干燥鳞茎 7 kg, 70% 乙醇加热回流提取 3 次, 每次 3 h, 减压浓缩得浸膏约 500 g, 将浸膏分散于水中, 经大孔树脂吸附, 水、10%~95% 乙醇梯度洗脱, 40% 乙醇洗脱部位所得浸膏, 经硅胶柱色谱, 甲醇-氯仿-水 (1:9:0.1→5:5:1) 梯度洗脱, 甲醇-氯仿-水 (1:9:0.1) 洗脱部位进一步经过硅胶柱色谱分离, 得到化合物 1 (10 mg)、2 (10

mg)、3 (23 mg); 大孔树脂 80% 乙醇洗脱部位所得浸膏, 经硅胶柱色谱, 甲醇-氯仿 (1:80→1:1) 梯度洗脱, 甲醇-氯仿 (1:20) 洗脱部位, 经反复硅胶柱色谱, 得到化合物 4 (9 mg), 甲醇-氯仿 (1:40) 洗脱部位, 经反复硅胶柱色谱, 得到化合物 5 (5 mg), 甲醇-氯仿 (1:8→1:4) 洗脱部位, 经硅胶干柱色谱, 甲醇-氯仿-水 (15:65:10→35:65:10) 梯度洗脱, 并结合 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱 (甲醇-水洗脱), 得到化合物 6 (14 mg)、7 (17 mg)、8 (9 mg)、9 (15 mg)、10 (6 mg)、11 (16 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 1 和化合物 2 是 1-O-对香豆酰基甘油酯的一对同分异构体, 黄色油状物, 易溶于甲醇。FeCl<sub>3</sub> 反应呈阳性; ESI-MS  $m/z$ : 237 [M-H]<sup>+</sup>, 结合碳谱推测分子式为 C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>; 氢谱和碳谱信号都是两两成对出现, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.62 (1H, d,  $J$  = 16 Hz, H-5b), 6.32 (1H, d,  $J$  = 16 Hz, H-6b), 7.41 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-2b), 6.76 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-3b), 4.20 (2H, m, H-1'b), 3.82 (1H, m, H-2'b), 3.40~3.50 (4H, m, H-3'b, H-3'a), 6.83 (1H, d,  $J$  = 12.8 Hz, H-5a), 5.77 (1H, d,  $J$  = 12.8 Hz, H-6a), 7.59 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-2a), 6.70 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-3a), 4.10 (2H, m, H-1'a), 3.80 (1H, m, H-2'a); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 146.0 (C-5b), 114.9 (C-6b), 127.1 (C-1b), 131.0 (C-2b), 116.8 (C-3b), 161.0 (C-4b), 66.5 (C-1'b), 71.2 (C-2'b), 64.0 (C-3'b), 145.0 (C-5a), 116.3 (C-6a), 168.0 (C-7a), 127.6 (C-1a), 133.0 (C-2a), 115.8 (C-3a), 160.0 (C-4a), 66.2 (C-1'a), 71.1 (C-2'a), 64.0 (C-3'a)。以上氢谱和碳谱详细归属通过 HSQC、<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY、HMQC、HMBC 等谱图得以确认。

化合物 3: 白色粉末, mp 157 °C, UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  (nm): 327, 233, 221。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.17 (1H, d,  $J$  = 16 Hz, H-7), 6.42 (1H, d,  $J$  = 16 Hz, H-8), 7.34 (1H, d,  $J$  = 2 Hz, H-2), 7.22 (1H, dd,  $J$  = 8, 2 Hz, H-6), 7.01 (1H, d,  $J$  = 8 Hz, H-5), 4.43 (1H, dd,  $J$  = 11.0, 4.5 Hz, H-1'a), 4.31 (1H, dd,  $J$  = 11.5, 6.0 Hz, H-1'b), 4.05 (1H, m, H-2'), 3.72 (2H, dd,  $J$  = 6, 2 Hz, H-3')。上述波谱数据与文献报道的咖啡酰基甘油酯一致<sup>[3]</sup>。

化合物 4: 白色粉末, FeCl<sub>3</sub> 反应呈阳性, 提示该化合物为一酚类化合物; <sup>1</sup>H-NMR 谱  $\delta$  6.92 (1H, d,  $J$  = 8 Hz),  $\delta$  7.24 (1H, d,  $J$  = 1.8 Hz),  $\delta$  7.28 (1H, dd,  $J$  = 8.0, 1.8 Hz) 处的信号是苯环上质子 ABX 偶合体系存在的典型特征, 提示分子中存在一个 1, 3, 4

三取代苯环结构片断;<sup>13</sup>C-NMR 谱  $\delta$  100~160 处有 6 个碳信号同样提示分子中含有苯环;<sup>1</sup>H-NMR 谱低场显示两个活泼质子信号: $\delta$  9.58 (1H, br s),  $\delta$  10.07 (1H, br s), 归属为相邻酚羟基信号。<sup>1</sup>H-NMR 谱中还显示一醛基质子信号  $\delta$  9.72 (1H, s), <sup>13</sup>C-NMR 谱  $\delta$  191.5 处信号与之对应,进一步确认了醛基氢的存在;综上所述,化合物 4 的波谱常数和理化性质与文献报道的 3,4-二羟基苯甲醛一致<sup>[4]</sup>。

化合物 5: 白色针晶(甲醇-水), mp 159~160 °C。在硅胶薄层板上用不同溶剂体系展开,均为单点;喷 FeCl<sub>3</sub>-EtOH 试剂显红色。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) 谱显示一个邻二取代苯环信号  $\delta$ : 7.44 (1H, d, *J* = 7.5 Hz), 7.32 (1H, d, *J* = 8 Hz), 7.07 (1H, t, *J* = 7.5 Hz), 6.99 (1H, t, *J* = 7.5 Hz), 同时,<sup>1</sup>H-NMR 中  $\delta$  10.85 处有一酚羟基信号。以上波谱数据与文献一致<sup>[5]</sup>, 化合物 5 鉴定为邻羟基苯甲酸。

化合物 6: 白色无定形粉末, mp 235~237 °C。FAB-MS *m/z*: 912 [M-H]<sup>+</sup>, 结合 DEPT 谱, 其分子式为 C<sub>47</sub>H<sub>76</sub>O<sub>17</sub>; 10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色, Liebermann-Burchard 反应显墨绿色, Molish 反应呈阳性, 表明该化合物为甾体皂苷类化合物。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 6.253 (1H, br s, Rha-H-1), 5.53 (1H, br s) 为烯氢信号;<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 37.1 (C-1), 30.1 (C-2), 78.1 (C-3), 38.9 (C-4), 140.8 (C-5), 121.8 (C-6), 32.2 (C-7), 31.7 (C-8), 50.3 (C-9), 35.5 (C-10), 21.1 (C-11), 39.7 (C-12), 40.4 (C-13), 55.6 (C-14), 31.4 (C-15), 80.0 (C-16), 62.1 (C-17), 16.3 (C-18), 19.4 (C-19), 42 (C-20), 15 (C-21), 111.8 (C-22), 31.2 (C-23), 28.3 (C-24), 35.5 (C-25), 103.1 (C-26), 16.7 (C-27), 55.6 (OCH<sub>3</sub>), 归属为苷元上 27 个碳信号; 99.9 (Glc-1), 77.3 (Glc-2), 81.3 (Glc-3), 71.2 (Glc-4), 76.2 (Glc-5), 69.5 (Glc-6), 为葡萄糖上碳信号; 101.8 (Rha-1), 72.4 (Rha-2), 72.8 (Rha-3), 74.1 (Rha-4), 69.5 (Rha-5), 18.7 (Rha-6), 归属为鼠李糖上碳信号; 105.2 (Glc'-1), 74.9 (Glc'-2), 78.3 (Glc'-3), 72.4 (Glc'-4), 78.5 (Glc'-5), 62.0 (Glc'-6), 归属为另一个葡萄糖上碳信号。化合物 6 与文献报道的 (25*R*,26*R*)-26-甲氧基螺甾烷-5-烯-3 $\beta$ -*O*- $\alpha$ -*L*-鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)-[ $\beta$ -*D*-葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 6)]- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷一致<sup>[6]</sup>。

化合物 7: 白色粉末, 易溶于甲醇、吡啶等溶剂。FAB-MS *m/z*: 928 [M-H]<sup>+</sup>, 结合 DEPT 谱, 其分子式为 C<sub>47</sub>H<sub>76</sub>O<sub>18</sub>; 10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色, Liebermann-Burchard 反应显墨绿色, Molish 反

应呈阳性, 表明该化合物为甾体皂苷类化合物。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.36 (1H, d, *J* = 2.4 Hz), 为烯氢信号。5.18 (1H, d, *J* = 1.2 Hz), 4.46 (1H, d, *J* = 7.8 Hz), 4.34 (1H, d, *J* = 7.8 Hz), 归属为 2 个鼠李糖和 2 个葡萄糖的端基碳信号。 $\delta$  0.84 (3H, d, *J* = 6.6 Hz), 0.89 (3H, s), 0.99 (3H, d, *J* = 7.2 Hz), 1.01 (3H, s), 归属为甾体皂苷苷元上 4 个典型甲基信号。1.183 (3H, d, *J* = 6.6 Hz), 是鼠李糖末端甲基信号。<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 36.6 (C-1), 30.8 (C-2), 78.1 (C-3), 39.9 (C-4), 141.3 (C-5), 122.9 (C-6), 36.4 (C-7), 32.4 (C-8), 45.8 (C-9), 38.6 (C-10), 20.5 (C-11), 39.6 (C-12), 42.9 (C-13), 60.5 (C-14), 32.4 (C-15), 82.8 (C-16), 88.2 (C-17), 16.7 (C-18), 20.8 (C-19), 44.4 (C-20), 15.2 (C-21), 113.3 (C-22), 32.1 (C-23), 28.9 (C-24), 38.3 (C-25), 104.3 (C-26), 17.9 (C-27), 56.2 (OCH<sub>3</sub>), 归属为苷元上 27 个碳信号; 100.4 (Glc-1), 77.9 (Glc-2), 80.9 (Glc-3), 71.4 (Glc-4), 76.2 (Glc-5), 69.7 (Glc-6), 为葡萄糖上碳信号; 102.1 (Rha-1), 72.2 (Rha-2), 72.4 (Rha-3), 73.9 (Rha-4), 69.7 (Rha-5), 19.6 (Rha-6), 归属为鼠李糖上碳信号; 104.6 (Glc'-1), 75.1 (Glc'-2), 78.6 (Glc'-3), 72.4 (Glc'-4), 77.8 (Glc'-5), 62.5 (Glc'-6), 归属为另一个葡萄糖上碳信号。经检索文献, 发现该化合物与文献报道的 (25*R*,26*R*)-3 $\beta$ ,17 $\alpha$ -羟基-26-甲氧基螺甾烷-5-烯-3 $\beta$ -*O*- $\alpha$ -*L*-鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)-[ $\beta$ -*D*-葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 6)]- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷一致<sup>[6]</sup>。

化合物 8: 无定形粉末, 易溶于甲醇和吡啶。FAB-MS *m/z*: 853 [M-H]<sup>+</sup>; 10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色, Liebermann-Burchard 反应显墨绿色, Molish 反应呈阳性, 表明该化合物为甾体皂苷类化合物。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) 和 <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD) 谱信号与文献报道的薯蓣皂苷元 3-*O*-{*O*- $\alpha$ -*L*-鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*-[ $\beta$ -*D*-木糖基(1 $\rightarrow$ 3)]- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷} 波谱数据基本一致<sup>[7]</sup>。

化合物 9: 白色无定形粉末, 易溶于甲醇、吡啶等极性溶剂, FAB-MS *m/z*: 753 [M-H]<sup>+</sup>, 结合 DEPT 谱, 其分子式为 C<sub>39</sub>H<sub>62</sub>O<sub>14</sub>; 10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色, Liebermann-Burchard 反应显墨绿色, Molish 反应呈阳性, 表明该化合物为甾体皂苷类化合物。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) 和 <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) 谱数据均与文献报道一致<sup>[8]</sup>, 所以, 化合物 9 鉴定为(25*R*)-3 $\beta$ ,17 $\alpha$ -二羟基-5 $\alpha$ -螺甾烷-6-酮-3-*O*- $\alpha$ -*L*-鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷, 是从卷丹中首次分离得到的甾体皂苷。

化合物 10: 白色无定形粉末, 易溶于甲醇、吡啶等极性溶剂; FAB-MS  $m/z$ : 737  $[M-H]^+$ , 结合 DEPT 谱, 其分子式为  $C_{39}H_{62}O_{13}$ ; 10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色, Liebermann-Burchard 反应显墨绿色, Molish 反应呈阳性, 表明该化合物为甾体皂苷类化合物。 $^1H$ -NMR (500 MHz,  $DMSO-d_6$ ) 和  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $DMSO-d_6$ ) 数据均与文献报道一致<sup>[9]</sup>, 化合物 10 鉴定为 (25*R*)-3 $\beta$ -羟基-5 $\alpha$ -螺甾烷-6-酮-3-*O*- $\alpha$ -*L*-鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷, 是从卷丹中首次分离得到的甾体皂苷。

化合物 11: 白色无定形粉末, mp 235~237 °C; FAB-MS  $m/z$ : 883  $[M-H]^+$ ; 10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色, Liebermann-Burchard 反应显墨绿色, Molish 反应呈阳性, 表明该化合物为甾体皂苷类化合物。 $^1H$ -NMR (500 MHz,  $DMSO-d_6$ ) 和  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $DMSO-d_6$ ) 数据与文献报道基本一致<sup>[6]</sup>, 故该化合物鉴定为(25*R*)-螺甾烷-5-烯-3 $\beta$ -*O*- $\alpha$ -*L*-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 6)] $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖苷。

#### 4 抗氧化活性实验

称取上述化合物 1~11 适量, 用乙醇依次稀释成质量浓度为 2.0、1.0、0.5、0.25、0.125、0.062 5、0.031 25、0.015 625 mg/mL 的溶液。阳性对照品溶液与上述样品溶液质量浓度相同。

以维生素 E 为阳性对照, 计算样品对 ABTS 自由基的清除能力。每份样品平行操作 3 次, 取其平均值, 计算清除率和半数抑制率 ( $IC_{50}$ ) 值, 结果见表 1。

$$\text{清除率} = (A_C - A_S) / A_C \times 100\%$$

$A_C$  为 ABTS 溶液吸光度,  $A_S$  为 ABTS 溶液加入样品后吸光度

以维生素 C 为阳性对照, 计算样品对 DPPH 自由基的清除能力。每份样品平行操作 3 次, 取其平均值, 计算清除率和  $IC_{50}$ , 结果见表 2。

$$\text{清除率} = [1 - (A_i - A_j) / A_C] \times 100\%$$

$A_C$  为加入 DPPH 试剂后空白对照吸光度,  $A_i$  为加入 DPPH 试剂后样品液吸光度,  $A_j$  为未加入 DPPH 试剂时样品液吸光度

#### 5 讨论

从药用百合卷丹中分离得到的酚类化合物和甾体皂苷都具有一定的抗氧化活性, 酚类化合物活性比甾体皂苷强。化合物 3、4 都含有邻二酚羟基结构, 其对 ABTS 和 DPPH 自由基的清除能力比较接近阳性对照, 显示出很强的抗氧化活性; 化合物 1 和 2 含有肉桂酰基结构, 其对 ABTS 和 DPPH 自由基的清除能力比化合物 3、4 弱。甾体皂苷在糖链

表 1 维生素 E 及化合物 1~11 清除 ABTS 自由基能力  
Table 1 Scavenging effects of vitamin E and compounds 1—11 on ABTS

样品	$IC_{50}/(mg \cdot L^{-1})$	样品	$IC_{50}/(mg \cdot L^{-1})$
维生素 E	15.9	化合物 6	127.3
化合物 1	69.2	化合物 7	105.4
化合物 2	69.2	化合物 8	121.6
化合物 3	17.8	化合物 9	98.3
化合物 4	19.3	化合物 10	162.9
化合物 5	41.6	化合物 11	132.1

表 2 维生素 C 及化合物 1~11 清除 DPPH 自由基能力  
Table 2 Scavenging effects of vitamin C and compounds 1—11 on DPPH

样品	$IC_{50}/(mg \cdot L^{-1})$	样品	$IC_{50}/(mg \cdot L^{-1})$
维生素 C	95.9	化合物 6	210.6
化合物 1	123.6	化合物 7	195.3
化合物 2	123.6	化合物 8	223.3
化合物 3	102.1	化合物 9	182.1
化合物 4	98.7	化合物 10	310.2
化合物 5	108.5	化合物 11	281.4

相同的情况下, 苷元上极性基团 (例如羟基) 越多, 表现出对 ABTS 和 DPPH 自由基的清除能力越强, 但是活性都比阳性对照弱很多。本研究为药用百合卷丹的深入开发利用进行了有益的探索。

#### 参考文献

- [1] 李卫民, 孟宪舒. 中药百合的研究概况 [J]. 中草药, 1991, 22(6): 277-278.
- [2] 何纯莲, 陈腊生, 任凤莲. 药用百合提取液对羟自由基清除作用的研究 [J]. 理化检验: 化学分册, 2005, 41(8): 558-560.
- [3] 王伟, 丁怡, 邢东明, 等. 菠萝叶酚类成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(15): 1242-1244.
- [4] 罗娅君, 肖新峰, 王照丽. 大叶金花草化学成分的研究 (II) [J]. 中草药, 2009, 40(2): 190-192.
- [5] 李药兰, 苏妙贤, 岑颖洲, 等. 小紫金牛的化学成分研究 [J]. 中药材, 2006, 29(4): 331-332.
- [6] Mimaki Y, Satou T, Kuroda M, et al. Steroidal saponins from the bulbs of *Lilium candidum* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 51(4): 567.
- [7] Watanabe Y, Sanada S, Tada A, et al. Studies on the constituents of *Ophiopogon tuber*. IV. On the structures of ophiopogonin A, B', C, C', and D' [J]. *Chem Pharm Bull*, 1998, 46(11): 1829-1832.
- [8] Yoshihiro M, Naoko I, Ori K, et al. Steroidal glycosides from the bulbs of *Lilium dauricum* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(5): 1753-1758.
- [9] Abbas F A. Steroidal saponins from *Solanum unguiculatum* (A.) Rich. [J]. *Bull Fac Pharm*, 2000, 38(3): 147-153.