

玉簪抗炎活性部位及化学成分研究

瞿江媛¹, 王梦月¹, 王春明¹, 钟国跃^{2*}, 李晓波^{1*}

1. 上海交通大学药学院, 上海 200240

2. 重庆市中药研究院, 重庆 400065

摘要: **目的** 研究玉簪 *Hosta plantaginea* 的抗炎活性部位及其化学成分。 **方法** 萃取法制备不同极性部位, 醋酸致小鼠腹腔毛细血管通透性法、棉球致小鼠肉芽肿法筛选抗炎活性部位; 硅胶柱色谱等方法对活性部位进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据进行结构鉴定。 **结果** 醋酸乙酯部位能明显抑制小鼠腹腔毛细血管通透性增高以及棉球肉芽肿; 从醋酸乙酯部位分离并鉴定了 10 个化合物, 分别为二十二烷醇 (1)、 β -谷甾醇 (2)、豆甾醇 (3)、(25*R*)-2 α ,3 β -二羟基-5 α -螺旋甾烷-9(11)-烯-12-酮 (4)、胡萝卜苷 (5)、(25*R*)-2 α ,3 β -二羟基-5 α -螺旋甾烷-9(11)-烯-12-酮 3-*O*-{*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*-[β -D-吡喃木糖基-(1 $\rightarrow$ 3)]-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-吡喃半乳糖基} (6)、山柰酚 3-*O*-(2''-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基)- β -D-芸香糖苷 (7)、山柰酚 3-*O*- β -D-芸香糖苷-7-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基 (8)、(25*R*)-2 α ,3 β ,12 β -三羟基-5 α -螺旋甾烷 3-*O*-[*O*- α -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃半乳糖基] (9)、(25*R*)-2 α ,3 β -二羟基-5 α -螺旋甾烷 3-*O*-[*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-吡喃半乳糖基] (10)。 **结论** 醋酸乙酯部位为玉簪抗炎的活性部位; 化合物 1~10 均为首次从玉簪中分离得到, 其中化合物 10 为新的天然产物。

关键词: 玉簪; 抗炎作用; 活性部位; (25*R*)-2 α ,3 β -二羟基-5 α -螺旋甾烷 3-*O*-[*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-吡喃半乳糖基]; 豆甾醇

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2011)02-0217-05

Anti-inflammatory fraction and chemical constituents of *Hosta plantaginea*

QU Jiang-yuan¹, WANG Meng-yue¹, WANG Chun-ming¹, ZHONG Guo-yue², LI Xiao-bo¹

1. School of Pharmacy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

2. Chongqing Academy of Chinese Materia Medica, Chongqing 400065, China

Abstract: **Objective** To screen the active fraction with anti-inflammatory effect of *Hosta plantaginea* and study the chemical constituents of the active fraction. **Methods** Different polar fractions were prepared by extraction with organic solvents. Their anti-inflammatory effects were evaluated by mice models treated by acetic acid-induced celiac capillary permeability and cotton pellets-induced granuloma. The constituents of active fraction were purified by chromatographic methods and identified by physicochemical properties and spectral data. **Results** The ethyl acetate fraction could significantly inhibit the reinforce of celiac capillary permeability and the cotton pellets granuloma. Ten compounds were isolated from the ethyl acetate fraction and identified as docosanol (1), β -sitosterol (2), stigmasterol (3), (25*R*)-2 α ,3 β -dihydroxy-5 α -spirostane-9(11)-en-12-one (4), daucosterol (5), (25*R*)-2 α ,3 β -dihydroxy-5 α -spirostane-9(11)-en-12-one-3-*O*-{*O*- β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*-[β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)]-*O*- β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-galactopyranoside} (6), kaempferol 3-*O*-(2''-*O*- β -D-glucopyranosyl)- β -D-rutinoside (7), kaempferol 3-*O*- β -D-rutinoside-7-*O*- β -D-glucopyranoside (8), (25*R*)-2 α ,3 β ,12 β -trihydroxy-5 α -spirostane 3-*O*-{*O*- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-galactopyranoside} (9), and (25*R*)-2 α ,3 β -dihydroxy-5 α -spirostane 3-*O*-{*O*- β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-galactopyranoside} (10). **Conclusion** The ethyl acetate extract was the anti-inflammatory fraction of *H. plantaginea*. Compounds 1—10 were isolated from *H. plantaginea* for the first time, and compound 10 is a new natural product.

Key words: *Hosta plantaginea* (Lam.) Ascherson; anti-inflammatory effect; active fraction; (25*R*)-2 α ,3 β -dihydroxy-5 α -spirostane 3-*O*-[*O*- β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-galactopyranoside]

收稿日期: 2010-04-25

作者简介: 瞿江媛 (1983—), 女, 硕士研究生, 从事天然药物化学研究。

*通讯作者 钟国跃 Tel: (023)89029001 E-mail: zgy001@yahoo.cn

李晓波 Tel: (021)34204806 E-mail: xbli@sjtu.edu.cn

玉簪 *Hosta plantaginea* (Lam.) Ascherson 为重要的园艺观赏植物, 世界各地广泛栽培。其地下部分在唐代曾作为“鬼臼”的原植物之一^[1], “玉簪”之名始见于《本草纲目》^[2], 药用历史悠久。其全草、根、茎及花均可入药, 具有清热解毒、散结消肿之功效, 主要治疗乳痈、疮痈溃瘍、毒蛇咬伤等^[3]; 蒙古医学以花入药, 治疗咽喉肿痛、音哑、肺热^[4]。玉簪中含有苜基苯乙胺生物碱类^[5]、黄酮醇类成分^[4]。同属植物紫萼 *H. ventricosa* (Salisb.) Stearn 对早期、中期炎症均有较强的抑制作用^[6]。但目前尚未见有关玉簪抗炎药理作用的研究报道, 其药效物质基础也不明确。本实验首次对玉簪的抗炎活性部位进行了筛选, 并对活性部位的化学成分进行了研究, 为其临床应用以及进一步开发提供了科学依据。

1 仪器与材料

YD 6000 型电子天平; UV—754 型分光光度计; Agilent 1200 型高效液相色谱仪; Agilent 6410 型质谱仪; BrukerAM—500 型核磁共振仪 (TMS 为内标); 醋酸泼尼松 (上海医药集团信谊制药总厂, 批号 080201); 二甲苯 (国药集团化学试剂有限公司, 批号 F20050328); 伊文思蓝 (国药集团化学试剂有限公司, 批号 WC20080125); 水合氯醛 (国药集团化学试剂有限公司, 批号 T20060331); 薄层色谱硅胶和柱色谱硅胶 (青岛海洋化工有限公司); Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司)。

昆明种小鼠, 清洁级, 雄性, 体质量 18~22 g, 由复旦大学医学实验动物中心购买, 许可证号 SCXK (沪) 2008-0002。

玉簪药材由重庆市中药研究院提供, 经钟国跃研究员鉴定为玉簪 *Hosta plantaginea* (Lam.) Ascherson 的干燥叶。

2 方法与结果

2.1 供试样品的制备

玉簪叶 5.0 kg, 粉碎成粗粉, 以 70% 乙醇热回流提取 3 次, 每次 2 h, 提取液经滤过、减压回收溶剂得醇浸膏 (A, 1.7 kg)。将醇浸膏悬浮于 3 L 水中, 用石油醚去除叶绿素后, 依次用等体积的醋酸乙酯、正丁醇萃取 3 次, 减压回收溶剂, 得醋酸乙酯浸膏 (B, 115 g)、正丁醇浸膏 (C, 171 g) 和水溶性浸膏 (D, 546 g)。浸膏 A、B、C、D 均溶于蒸馏水, 作为供试样品。

2.2 抗炎活性部位筛选

2.2.1 醋酸致小鼠腹腔毛细血管通透性试验 100

只小鼠随机分组, 每组 10 只。以等体积蒸馏水为空白对照, 醋酸泼尼松 (25 mg/kg) 为阳性对照, 浸膏 A、B、C、D 高、低剂量 (相当于生药量 33.0、16.5 g/kg) 组分别 ig 给药 20 mL/kg, 连续给药 5 d。末次给药 1 h 后, 各鼠均尾 iv 0.5% 伊文思蓝生理盐水 0.2 mL/只, 立即 ip 0.6% 醋酸 0.2 mL/只, 20 min 后脱臼处死, ip 5 mL 生理盐水, 轻揉小鼠腹部, 剪开腹腔, 收集洗涤液, 3 000 r/min 离心 10 min, 取上清液于分光光度计 590 nm 比色, 以吸光度 (*A*) 表示小鼠腹腔毛细血管的通透性^[7], 采用 SPSS 16.0 软件进行单因素方差检验, 结果表明, 醇浸膏和醋酸乙酯浸膏高、低剂量组及水溶性浸膏高剂量组均能明显抑制小鼠毛细血管通透性增高, 醋酸乙酯组的活性最强, 见表 1。

表 1 玉簪乙醇浸膏及各极性部位对小鼠腹腔毛细血管通透性的影响 ($\bar{x} \pm s, n = 10$)

Table 1 Effects of ethanol extract and fractions from *H. plantaginea* on celiac capillary permeability in mice ($\bar{x} \pm s, n = 10$)

组 别	剂量/(g·kg ⁻¹)	<i>A</i>
空白	—	0.57 ± 0.14
A	16.5	0.45 ± 0.09*
	33.0	0.39 ± 0.12*
B	16.5	0.40 ± 0.12*
	33.0	0.31 ± 0.10**
C	16.5	0.52 ± 0.11
	33.0	0.46 ± 0.13
D	16.5	0.48 ± 0.08
	33.0	0.43 ± 0.10*
醋酸泼尼松	0.025	0.28 ± 0.07**

与空白组比较: **P* < 0.05 ***P* < 0.01, 表 2 同

P* < 0.05 *P* < 0.01 vs blank group, Table 2 is same

2.2.2 小鼠棉球肉芽肿试验 小鼠 100 只, 随机分组, 每组 10 只。分组及给药同“2.1.1”项。用 350 mg/kg 水合氯醛 0.2 mL 麻醉后, 腹部切口, 将已高压灭菌的 10 mg 小棉球植入小鼠腋窝皮下, 缝合皮肤后消毒。手术第 2 天, ig 给药, 连续 7 d。第 8 天脱臼处死小鼠, 取出小棉球, 剔除其上脂肪组织, 在 60 °C 烘箱中干燥至质量不变, 称质量, 减去原小棉球质量即为肉芽肿质量^[8]。由 SPSS 16.0 软件进行单因素方差检验, 结果见表 2。醇浸膏和醋酸乙酯浸膏均能显著抑制棉球肉芽肿, 且随剂量增加抑制效果增强; 正丁醇浸膏及水溶性浸膏无明显作用。

2.3 活性部位化学成分研究

表2 玉簪乙醇浸膏及各极性部位对小鼠棉球肉芽肿的影响 ($\bar{x} \pm s, n=10$)Table 2 Effects of ethanol extract and fractions from *H. plantaginea* on cotton pellets granuloma in mice ($\bar{x} \pm s, n=10$)

组别	剂量/(g·kg ⁻¹)	肉芽干质量/mg
空白	—	26.4±5.5
A	16.5	20.7±5.1*
	33.0	16.5±4.8**
B	16.5	19.6±3.4*
	33.0	15.3±4.2**
C	16.5	23.1±5.0
	33.0	21.6±4.3
D	16.5	23.6±3.9
	33.0	22.7±4.6
醋酸泼尼松	0.025	13.2±3.1**

2.3.1 分离纯化 醋酸乙酯部位 100 g 经硅胶柱色谱(氯仿-甲醇梯度洗脱), TLC 检测, 合并相同流份, 再经反复硅胶柱色谱(氯仿-甲醇洗脱)、凝胶柱色谱(甲醇、氯仿-甲醇洗脱)以及 RP-HPLC 制备(乙腈-水为流动相), 得化合物 **1** (8 mg)、**2** (12 mg)、**3** (15 mg)、**4** (435 mg)、**5** (18 mg)、**6** (500 mg)、**7** (281 mg)、**8** (9 mg)、**9** (220 mg)、**10** (130 mg)。

2.3.2 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末(石油醚)。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 0.89 (3H, t, $J=7.0$ Hz, H-22), 1.25 (38H, m, H-3~21), 1.57 (2H, m, H-2), 3.64 (2H, t, $J=6.5$ Hz, H-1)。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 61.1 (C-1), 34.8 (C-2), 21.7 (C-21), 14.6 (C-22)。EI-MS m/z : 326 [M]⁺, 311, 280, 251, 237, 195, 181, 167, 153, 125, 111, 裂解规律符合长链脂肪族化合物的特征。以上数据与文献基本一致^[9], 化合物 **1** 鉴定为二十二烷醇。

化合物 **2**: 白色针晶(氯仿), 紫外灯下无荧光, 10%硫酸-乙醇显色为红色, Libermann-Burchard 反应呈阳性, TLC 行为与 β -谷甾醇对照品一致。因此化合物 **2** 鉴定为 β -谷甾醇。

化合物 **3**: 白色针晶(丙酮), ESI-MS m/z : 412 [M]⁺。Libermann-Burchard 反应呈阳性, 10%硫酸-乙醇显色为紫红色。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) 谱数据与文献一致^[10], TLC 行为与豆甾醇对照品一致, 故化合物 **3** 鉴定为豆甾醇。

化合物 **4**: 白色针晶(甲醇), 在 254 nm 下有荧光。ESI-MS m/z : 443 [M-H]⁻。¹H-NMR (500

MHz, C₅D₅N) δ : 5.98 (1H, br s, H-11), 3.59 (1H, dd, $J=10.5, 3.4$ Hz, H-26a), 3.46 (1H, dd, $J=10.5, 10.5$ Hz, H-26b), 1.02 (3H, s, Me-18), 0.88 (3H, s, Me-19), 1.36 (3H, d, $J=6.8$ Hz, Me-21), 0.71 (3H, d, $J=5.0$ Hz, Me-27)。¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 44.9 (C-1), 72.6 (C-2), 75.8 (C-3), 36.5 (C-4), 44.1 (C-5), 27.7 (C-6), 32.0 (C-7), 36.5 (C-8), 170.6 (C-9), 40.9 (C-10), 119.8 (C-11), 204.0 (C-12), 51.2 (C-13), 52.5 (C-14), 31.6 (C-15), 79.9 (C-16), 54.3 (C-17), 15.8 (C-18), 19.4 (C-19), 42.8 (C-20), 13.6 (C-21), 109.2 (C-22), 31.8 (C-23), 28.9 (C-24), 30.3 (C-25), 66.7 (C-26), 17.0 (C-27)。化合物 **4** 鉴定为 (25*R*)-2 α ,3 β -二羟基-5 α -螺旋甾烷-9(11)-烯-12-酮。

化合物 **5**: 白色粉末(甲醇), 10%硫酸-乙醇显色为紫红色, Molish 反应呈阳性, 与胡萝卜苷对照品薄层色谱的 R_f 值一致。故化合物 **5** 鉴定为胡萝卜苷。

化合物 **6**: 白色针晶(甲醇), 在 254 nm 下有荧光。酸水解液中检出化合物 **4**、葡萄糖、木糖及半乳糖。ESI-MS m/z : 1 061 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ : 5.96 (1H, br s, H-11), 4.91 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1'), 5.18 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1''), 5.60 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'''), 5.27 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'''), 3.61 (1H, dd, $J=10.6, 3.0$ Hz, H-26a), 3.47 (1H, dd, $J=10.6, 10.6$ Hz, H-26b), 0.99 (3H, s, Me-18), 0.91 (3H, s, Me-19), 1.40 (3H, d, $J=6.7$ Hz, Me-21), 0.70 (3H, d, $J=5.7$ Hz, Me-27)。¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 43.5 (C-1), 69.9 (C-2), 83.8 (C-3), 33.9 (C-4), 42.8 (C-5), 27.9 (C-6), 32.7 (C-7), 36.3 (C-8), 171.0 (C-9), 40.1 (C-10), 118.9 (C-11), 203.7 (C-12), 51.6 (C-13), 53.3 (C-14), 31.9 (C-15), 79.3 (C-16), 54.5 (C-17), 15.5 (C-18), 19.2 (C-19), 42.8 (C-20), 13.4 (C-21), 108.5 (C-22), 31.9 (C-23), 29.8 (C-24), 30.8 (C-25), 66.0 (C-26), 17.1 (C-27), 102.4 (C-1'), 73.2 (C-2'), 75.8 (C-3'), 79.8 (C-4'), 75.7 (C-5'), 59.5 (C-6'), 103.3 (C-1''), 81.6 (C-2''), 88.1 (C-3''), 69.4 (C-4''), 77.6 (C-5''), 61.0 (C-6''), 103.1 (C-1'''), 76.3 (C-2'''), 78.1 (C-3'''), 71.1 (C-4'''), 78.5 (C-5'''), 61.3 (C-6'''), 105.1 (C-1'''), 75.4 (C-2'''), 78.7 (C-3'''), 70.3 (C-4'''), 67.0 (C-5''')。以上数据与文献基本一致^[11], 化合物 **6** 鉴定为 (25*R*)-2 α ,3 β -二羟基-5 α -螺旋甾烷-9(11)-烯-12-酮 3-*O*-{*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*-[β -D-吡喃木糖基-(1 $\rightarrow$ 3)]-*O*- β -D-吡

喃葡萄糖基-(1→4)-β-*D*-吡喃半乳糖苷}。

化合物 **7**: 黄色针晶 (甲醇), 在 254 nm 下有荧光。ESI-MS m/z : 755 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.03 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.21 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 7.94 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.86 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 5.38 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-1''), 4.36 (1H, s, H-1'''), 0.99 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Me-6'''), 4.56 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1''')。 ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.7 (C-2), 133.0 (C-3), 176.8 (C-4), 161.1 (C-5), 99.4 (C-6), 164.1 (C-7), 94.1 (C-8), 156.2 (C-9), 104.0 (C-10), 120.9 (C-1'), 130.7 (C-2', 6'), 159.9 (C-4'), 115.2 (C-3', 5'), 100.2 (C-1''), 86.5 (C-2''), 76.9 (C-3''), 70.3 (C-4''), 75.2 (C-5''), 66.6 (C-6''), 100.7 (C-1'''), 71.8 (C-2'''), 70.1 (C-3'''), 72.4 (C-4'''), 68.3 (C-5'''), 17.7 (C-6'''), 103.1 (C-1'''), 73.9 (C-2'''), 76.2 (C-3'''), 70.7 (C-4'''), 77.2 (C-5'''), 61.1 (C-6''')。以上数据与文献一致^[12], 化合物 **7** 鉴定为山柰酚 3-*O*-(2''-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖基)-β-*D*-芸香糖苷。

化合物 **8**: 黄色针晶 (甲醇), 在 254 nm 下有荧光。ESI-MS m/z : 755 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 7.96 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 5.48 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 5.03 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1'''), 4.45 (1H, s, H-1'''), 1.02 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, Me-6''')。 ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 157.0 (C-2), 133.0 (C-3), 177.6 (C-4), 159.9 (C-5), 98.2 (C-6), 162.8 (C-7), 94.6 (C-8), 156.2 (C-9), 104.9 (C-10), 120.8 (C-1'), 130.8 (C-2', 6'), 159.3 (C-4'), 115.1 (C-3', 5'), 101.4 (C-1''), 74.5 (C-2''), 76.4 (C-3''), 70.5 (C-4''), 75.2 (C-5''), 66.2 (C-6''), 100.7 (C-1'''), 70.7 (C-2'''), 69.5 (C-3'''), 71.7 (C-4'''), 68.9 (C-5'''), 17.3 (C-6'''), 100.0 (C-1'''), 73.5 (C-2'''), 76.1 (C-3'''), 69.0 (C-4'''), 76.5 (C-5'''), 60.1 (C-6''')。以上数据与文献一致^[12], 化合物 **8** 鉴定为山柰酚 3-*O*-β-*D*-芸香糖苷-7-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **9**: 白色针晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 755 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, C_5D_5N) δ : 5.04 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1'), 6.27 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, H-1''), 1.63 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, Me-6''), 3.59 (1H, dd, $J = 10.5, 2.5$ Hz, H-26a), 3.53 (1H, dd, $J = 10.5, 10.5$ Hz, H-26b), 1.09 (3H, s, Me-18), 0.90 (3H, s, Me-19), 1.47

(3H, d, $J = 6.1$ Hz, Me-21), 0.71 (3H, d, $J = 5.4$ Hz, Me-27)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, C_5D_5N) δ : 46.5 (C-1), 70.2 (C-2), 85.1 (C-3), 33.9 (C-4), 45.4 (C-5), 28.4 (C-6), 31.8 (C-7), 33.8 (C-8), 54.9 (C-9), 37.3 (C-10), 31.4 (C-11), 79.5 (C-12), 46.7 (C-13), 56.1 (C-14), 32.4 (C-15), 80.3 (C-16), 63.1 (C-17), 11.0 (C-18), 13.8 (C-19), 42.0 (C-20), 15.1 (C-21), 109.3 (C-22), 31.7 (C-23), 29.0 (C-24), 30.8 (C-25), 67.2 (C-26), 17.1 (C-27), 102.0 (C-1'), 76.1 (C-2'), 76.9 (C-3'), 70.7 (C-4'), 77.9 (C-5'), 60.4 (C-6'), 101.9 (C-1''), 72.8 (C-2''), 73.0 (C-3''), 74.1 (C-4''), 69.3 (C-5''), 18.7 (C-6'')。以上数据与文献一致^[13], 化合物 **9** 鉴定为 (25*R*)-2α,3β,12β-三羟基-5α-螺旋甾烷 3-*O*-[*O*-α-*L*-吡喃鼠李糖基-(1→2)-β-*D*-吡喃半乳糖苷]。

化合物 **10**: 白色针晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 755 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, C_5D_5N) δ : 4.90 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 5.24 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 3.60 (1H, dd, $J = 10.2, 3.7$ Hz, H-26a), 3.52 (1H, dd, $J = 10.2, 10.2$ Hz, H-26b), 0.84 (3H, s, Me-18), 0.73 (3H, s, Me-19), 1.15 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, Me-21), 0.70 (3H, d, $J = 5.8$ Hz, Me-27)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, C_5D_5N) δ : 45.9 (C-1), 70.7 (C-2), 85.1 (C-3), 34.6 (C-4), 45.0 (C-5), 28.3 (C-6), 32.5 (C-7), 34.0 (C-8), 54.9 (C-9), 36.1 (C-10), 21.8 (C-11), 39.9 (C-12), 40.4 (C-13), 56.7 (C-14), 32.7 (C-15), 81.4 (C-16), 63.1 (C-17), 16.9 (C-18), 13.8 (C-19), 42.5 (C-20), 14.8 (C-21), 109.6 (C-22), 32.0 (C-23), 29.0 (C-24), 31.1 (C-25), 66.5 (C-26), 17.1 (C-27), 101.5 (C-1'), 73.5 (C-2'), 76.0 (C-3'), 81.5 (C-4'), 76.3 (C-5'), 61.3 (C-6'), 107.0 (C-1''), 75.6 (C-2''), 78.4 (C-3''), 72.7 (C-4''), 78.0 (C-5''), 63.4 (C-6'')。以上数据与文献一致^[14], 化合物 **10** 鉴定为 (25*R*)-2α,3β-二羟基-5α-螺旋甾烷 3-*O*-[*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖基-(1→4)-β-*D*-吡喃半乳糖苷], 为新的天然产物。

3 讨论

目前, 从植物中寻找具有抗炎活性的天然化合物备受人们关注。玉簪为多年生草本植物, 多个部位均入药, 在民间及蒙药中广泛应用于乳痈、咽喉肿痛、肺热等多种炎症的治疗。本研究以抗炎作用为导向, 对玉簪叶的不同极性部位进行了筛选。实验表明, 玉簪乙醇浸膏对急性和慢性炎症模型均有明显的抑制作用, 各极性部位中只有醋酸乙酯部位对两个炎症模型均有显著抑制作用。因此, 醋酸乙

酯部位的化学成分值得进一步研究。

从醋酸乙酯部位分离鉴定了 10 个成分, 其中 (25*R*)-2 α ,3 β -二羟基-5 α -螺旋甾烷-9(11)-烯-12-酮、(25*R*)-2 α ,3 β -二羟基-5 α -螺旋甾烷-9(11)-烯-12-酮 3-*O*-{*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*-[β -*D*-吡喃木糖基-(1 $\rightarrow$ 3)]-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 4)- β -*D*-吡喃半乳糖苷}、山柰酚 3-*O*-(2"-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖基)- β -*D*-芸香糖苷、(25*R*)-2 α ,3 β ,12 β -三羟基-5 α -螺旋甾烷 3-*O*-[*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -*D*-吡喃半乳糖苷]和(25*R*)-2 α ,3 β -二羟基-5 α -螺旋甾烷 3-*O*-[*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 4)- β -*D*-吡喃半乳糖苷]的量较大, 为玉簪醋酸乙酯部位的主要成分。现代药理学研究表明, 皂苷和黄酮类化合物具有显著的抗炎活性^[15-16], 故上述 5 个成分可能为玉簪抗炎的活性成分, 其作用正在进一步研究中。

参考文献

- [1] 钟国跃, 徐珞珊, 徐国钧, 等. 日本正仓院药物“鬼臼”的生药学鉴定 [J]. 中国中药杂志, 2002, 27(2): 89-94.
- [2] 李时珍. 本草纲目 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1977.
- [3] 《中华本草》编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [4] 解红霞, 张金花, 张宏桂, 等. 蒙药玉簪花的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2009, 44(10): 733-735.
- [5] Wang Y H, Zhang Z K, Yang F M, *et al*. Benzylphenethylamine alkaloid from *Hosta plantaginea* with inhibitory activity tobacco mosaic virus and acetylcholinesterase [J]. *J Nat Prod*, 2007, 70(9): 1458-1461.
- [6] 钟国跃, 周华蓉, 禹志领, 等. 民间药物“玉簪”抗非特异性炎症活性的研究 [J]. 中国中药杂志, 2003, 28(10): 979-980.
- [7] 陈 奇. 中药药理研究方法学 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1993.
- [8] 徐叔云, 卞如濂, 陈 修. 药理实验方法学 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2002.
- [9] 林玉萍, 宗亚丽, 贺 辉, 等. 松叶防风地上部分的化学成分 [J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19(5): 798-800.
- [10] 何 轶, 赵 明, 宗玉英, 等. 伞花木化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(1): 36-39.
- [11] Mimaki Y, Kanmoto T, Kuroda M, *et al*. Steroidal saponins from the underground parts of *Hosta longipes* and their inhibitory activity on tumor promoter-induced phospholipid metabolism [J]. *Chem Pharm Bull*, 1995, 43(7): 1190-1196.
- [12] Budzianowski J. Kampferol glycosides from *Hosta ventricosa* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(11): 3643-3647.
- [13] Mimaki Y, Kuroda M, Kameyama A, *et al*. Steroidal saponins from the rhizomes of *Hosta sieboldii* and cytostatic activity on HL-60 cells [J]. *Phytochemistry*, 1998, 48(8): 1361-1369.
- [14] Mimaki Y, Kanmoto T, Kuroda M, *et al*. Steroidal saponins from *Hosta longipes* and their inhibitory activity on tumor promoter-induced phospholipid metabolism of Hela cells [J]. *Phytochemistry*, 1996, 42(4): 1065-1070.
- [15] 鲁科明, 袁 丁, 张长城. 皂苷抗炎活性研究进展 [J]. 时珍国医国药, 2008, 19(7): 1658-1660.
- [16] 朱海扬, 曾慧兰. 黄酮类化合物药理作用的研究进展 [J]. 山东医药, 2009, 49(17): 114-115.