

水芹的化学成分研究

张 俭, 李胜华, 谷荣辉

怀化学院 生命科学系, 民族药用植物资源研究与利用湖南省重点实验室, 湖南 怀化 418008

摘要:目的 研究水芹 *Oenanthe javanica* 全草的化学成分。方法 运用多种色谱进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从水芹全草 70%乙醇提取物中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为 β -谷甾醇 (1)、异欧前胡素 (2)、欧前胡素 (3)、二氢欧山芹素 (4)、芹菜素 (5)、6, 7-二羟基香豆素 (6)、阿魏酸-对羟基苯乙醇酯 (7)、5-反式香豆酰基奎宁酸 (8)、半月苔素 (9)、8-甲氧基-5-羟基补骨脂素 (10)、异鼠李素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷 (11)、东莨菪素 (12)。结论 所有化合物均为首次从该植物中得到。

关键词: 水芹; 欧前胡素; 二氢欧山芹素; 半月苔素; 东莨菪素

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2012)07-1289-04

Chemical constituents in *Oenanthe javanica*

ZHANG Jian, LI Sheng-hua, GU Rong-hui

Key Laboratory of Hunan Province for Study and Utilization of Ethnic Medicinal Plant Resources, Department of Life Sciences, Huaihua University, Huaihua 418008, China

Key words: *Oenanthe javanica* (Blume) DC.; imperatorin; columbianadin; lunularin; scopoletin

水芹为伞形科水芹属植物水芹 *Oenanthe javanica* (Blume) DC. 的全草, 又名水英、野芹菜等^[1]。其营养丰富, 含有多种人体内不可缺少的营养物质, 具有良好的食用价值^[2]。同时, 水芹在临床上对高血压病、高脂血症、心脑血管疾病、乙型肝炎具有防治作用^[3-5]。目前有关水芹的研究主要集中在栽培技术方面, 有关化学成分的报道甚少, 本实验就水芹全草的化学成分进行研究, 采用超声波辅助提取, 从其乙醇提取物中得到 12 个化合物, 分别鉴定为 β -谷甾醇(β -sitosterol, 1)、异欧前胡素(isoimperatorin, 2)、欧前胡素(imperatorin, 3)、二氢欧山芹素(columbianadin, 4)、芹菜素(apigenin, 5)、6, 7-二羟基香豆素(6, 7-dihydroxycoumarin, 6)、阿魏酸-对羟基苯乙醇酯(*p*-hydroxyphenylethanol ferulate, 7)、5-反式香豆酰基奎宁酸(5-*p*-trans-coumaroylquinic acid, 8)、半月苔素(lunularin, 9)、8-甲氧基-5-羟基补骨脂素(5, 8-dimethoxypsoralen, 10)、异鼠李素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷(isorhamnetin-3-*O*- β -D-glucopyranoside, 11)、东莨菪素(scopoletin, 12)。所有化合物均为首次从该植物中得到。

1 仪器和材料

超声波循环提取仪(北京恒祥隆有限公司); Sephadex LH-20(美国 Amersham Pharmacia Biotech 公司); 熔点仪为 XRC-1 型显微熔点仪, Valian Inova 500 MHz 核磁共振波谱仪; VG Auto Spec-3000 质谱仪; 柱色谱硅胶和薄层色谱硅胶(青岛海洋化工厂); 聚酰胺薄膜为浙江黄岩四青生化材料厂产品, 柱色谱聚酰胺为中国人民解放军 83305 部队 701 厂产品; 其他试剂均为分析纯。

样品采集于湖南省怀化市杨村, 经怀化学院伍贤进教授鉴定为伞形科水芹属植物水芹 *Oenanthe javanica* (Blume) DC. 的全草。

2 提取与分离

干燥水芹全草 15 kg, 粉碎过 100 目筛, 70%乙醇浸泡 24 h, 超声波循环辅助提取 45 min 后减压浓缩得浸膏 1 500 g, 将浸膏混悬于水中, 分别用氯仿、醋酸乙酯、正丁醇进行萃取, 回收溶剂后得到氯仿部分 146 g, 醋酸乙酯部分 830 g, 正丁醇部分 104 g。氯仿部分经反复硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 并结合 Sephadex LH-20 柱色谱最终得到化合

收稿日期: 2012-02-18

基金项目: 湖南省科技计划重点项目(2009FJ2008)

作者简介: 张 俭(1967—), 男, 副教授, 主要从事植物化学成分研究。E-mail: hhzhangjian@163.com

物 **1** (11 mg)、**2** (24 mg)、**3** (22 mg)、**4** (19 mg); 醋酸乙酯部分经硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 其中氯仿-甲醇 (4:1) 和 (3:1) 部分经反复反相柱分离及凝胶柱纯化得到化合物 **5** (16 mg)、**6** (70 mg)、**7** (34 mg)、**8** (18 mg)、**9** (23 mg)、**10** (24 mg)。正丁醇部分经硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 其中氯仿-甲醇 (2:1) 部分经反复反相柱分离及凝胶柱纯化得到化合物 **11** (20 mg) 和 **12** (15 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色针晶 (甲醇), mp 183~185 °C。与 β -谷甾醇对照品共薄层, 其 R_f 值完全一致, 混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **1** 为 β -谷甾醇。

化合物 **2**: 无色针晶 (醋酸乙酯), 紫外灯下呈黄绿色荧光。ESI-MS m/z : 301 [M+H]⁺, 推测分子式为 C₁₇H₁₆O₅。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.18 (1H, d, J = 9.7 Hz, H-4), 7.61 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-2'), 7.16 (1H, s, H-8), 6.98 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-3'), 6.29 (1H, d, J = 9.7 Hz, H-3), 5.55 (1H, m, H-2''), 4.94 (2H, d, J = 6.9 Hz, H-1''), 1.82 (3H, s, 4''-CH₃), 1.72 (3H, s, 5''-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 161.3 (C-2), 158.1 (C-7), 152.7 (C-9), 149.0 (C-5), 144.9 (C-2'), 139.8 (C-3'), 139.6 (C-4), 119.1 (C-2''), 114.2 (C-6), 112.5 (C-3), 107.5 (C-10), 105.1 (C-3''), 94.2 (C-8), 69.7 (C-1''), 25.8 (C-4''), 18.2 (C-5'')。与文献报道对照^[6], 鉴定化合物 **2** 为异欧前胡素。

化合物 **3**: 无色针状簇晶 (醋酸乙酯), 紫外 (365 nm) 灯下呈黄褐色荧光。ESI-MS m/z : 271 [M+H]⁺, 推测分子式为 C₁₆H₁₄O₄。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.79 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-4), 7.71 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2'), 6.84 (1H, s, H-5), 6.39 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-3), 5.63 (1H, m, H-2''), 5.03 (2H, d, J = 6.9 Hz, H-1''), 1.76 (3H, s, 3''-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 160.5 (C-2), 148.6 (C-7), 146.6 (C-2''), 144.3 (C-4), 143.8 (C-9), 139.8 (C-8), 131.7 (C-3''), 125.9 (C-6), 119.8 (C-2''), 116.5 (C-10), 114.7 (C-3), 113.2 (C-5), 106.7 (C-3'), 70.2 (C-1'), 25.8 (C-4''), 18.1 (C-5'')。经与文献报道对照^[7], 鉴定化合物 **3** 为欧前胡素。

化合物 **4**: 为白色针晶, mp 114~115 °C。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.21 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-3), 7.63 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-4), 7.27 (1H, d, J =

8.5 Hz, H-5), 6.74 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-6), 3.37 (2H, m, H-1'), 5.13 (1H, dd, J = 8.0, 10.0 Hz, H-2'), 1.60 (3H, s, H-4'), 1.64 (3H, s, H-5'), 5.97 (1H, m, H-3''), 1.89 (3H, dd, J = 1.0, 7.3 Hz, H-4''), 1.67 (3H, brs, H-5''); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 161.0 (C-2), 112.9 (C-3), 144.0 (C-4), 113.5 (C-4a), 128.8 (C-5), 106.6 (C-6), 164.0 (C-7), 112.1 (C-8), 151.2 (C-8a), 27.6 (C-1'), 89.2 (C-2'), 82.0 (C-3'), 22.3 (C-4'), 21.2 (C-5'), 167.1 (C-1''), 128.6 (C-2''), 137.6 (C-3''), 15.6 (C-4''), 20.5 (C-5'')。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为二氢欧山芹素。

化合物 **5**: 黄色粉末, mp 341~342 °C, HCl-Mg 粉反应呈阳性。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.79 (1H, s, H-3), 6.19 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.49 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 7.93 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 12.96 (5-OH), 10.82 (7-OH), 10.35 (4'-OH); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.1 (C-2), 102.8 (C-3), 181.8 (C-4), 161.4 (C-5), 98.8 (C-6), 163.7 (C-7), 93.9 (C-8), 157.2 (C-9), 103.7 (C-10), 121.1 (C-1'), 128.5 (C-2', 6'), 115.9 (C-3', 5'), 161.4 (C-4')。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为芹菜素。

化合物 **6**: 微褐色针晶 (醋酸乙酯), mp 263~265 °C。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.01 (1H, d, J = 9.2 Hz, H-4), 6.16 (1H, s, H-5), 6.00 (1H, s, H-8), 5.41 (1H, d, J = 9.2 Hz, H-3); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 160.9 (C-2), 149.7 (C-7), 148.3 (C-9), 143.7 (C-4), 142.3 (C-6), 111.6 (C-3), 111.0 (C-5), 110.2 (C-10), 102.0 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **6** 为 6, 7-二羟基香豆素。

化合物 **7**: 白色针晶 (甲醇), mp 90~95 °C, 三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 219, 292, 325。ESI-MS m/z : 337 [M+Na]⁺, 313 [M-H]⁻, 627 [2M-H]⁻。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.31 (1H, brs, H-2), 6.79 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 7.09 (1H, brd, J = 8.1 Hz, H-6), 7.53 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7), 6.44 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8), 7.07 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.69 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3', 5'), 2.83 (2H, t, J = 6.9 Hz, H-7'), 4.26 (2H, t, J = 6.9 Hz, H-8'), 3.81 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 125.6 (C-1), 111.2 (C-2), 147.9 (C-3), 149.4 (C-4), 114.4 (C-5), 123.2 (C-6), 145.1 (C-7), 115.5 (C-8), 166.6 (C-9), 128.0 (C-1'), 129.8 (C-2'),

115.2 (C-3'), 155.9 (C-4'), 115.2 (C-5'), 129.8 (C-6'), 33.7 (C-7'), 64.7 (C-8'), 55.7 (-OCH₃)。结合 HMBC 和溶剂效应, 参考文献报道^[11], 鉴定化合物 **7** 为阿魏酸-对羟基苯乙醇酯。

化合物 **8**: 灰色粉末 (甲醇), 三氯化铁-铁氰化钾反应显阳性, 溴酚蓝反应显阳性。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 232, 312。ESI-MS m/z : 361 [M+Na]⁺, 337 [M-H]⁻。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 1.78 (1H, dd, J = 9.1, 13.8 Hz, H-2a), 1.96 (1H, brd, J = 13.8 Hz, H-2b), 3.92 (1H, brd, J = 2.8 Hz, H-3), 3.56 (1H, brd, J = 9.2 Hz, H-4), 5.07 (1H, m, H-5), 2.00 (2H, m, H-6), 6.27 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8'), 7.49 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7'), 7.53 (2H, d, J = 8.3 Hz, H-3', 5'), 6.80 (2H, d, J = 8.3 Hz, H-2', 6'); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 73.6 (C-1), 37.2 (C-2), 70.5 (C-3), 70.9 (C-4), 68.2 (C-5), 36.4 (C-6), 175.0 (C-7), 159.8 (C-4'), 125.2 (C-1'), 130.3 (C-2', 6'), 115.8 (C-3', 5'), 144.6 (C-7'), 114.5 (C-8'), 165.8 (C-9')。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **8** 为 5-反式香豆酰基奎宁酸。

化合物 **9**: 白色针晶 (甲醇), 三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 204, 220, 274。ESI-MS m/z : 241 [M+Na]⁺。¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD) δ : 6.67 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2, 6), 6.96 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-3, 5), 6.60 (1H, s, H-2'), 6.61 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-4'), 7.03 (1H, t, J = 7.8 Hz, H-5'), 6.64 (1H, m, H-6'), 2.76 (4H, s, H-7, 8); ¹³C-NMR (75 MHz, CD₃OD) δ : 156.5 (C-1), 116.1 (C-2, 6), 130.5 (C-3, 5), 134.1 (C-4), 38.3 (C-7), 39.6 (C-8), 144.9 (C-1'), 116.5 (C-2'), 158.3 (C-3'), 113.8 (C-4'), 131.3 (C-5'), 121.0 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **9** 为半月苔素。

化合物 **10**: 无色针晶, ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 8.14 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4), 7.65 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2'), 6.98 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-3'), 6.29 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 5.85 (1H, brs, -OH), 4.14 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 160.1 (C-2), 112.5 (C-3), 139.9 (C-4), 142.2 (C-5), 115.5 (C-6), 145.9 (C-7), 124.9 (C-8), 138.8 (C-9), 107.2 (C-10), 145.5 (C-2'), 104.9 (C-3'), 61.2 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **10** 为 8-甲氧基-5-羟基补骨脂素。

化合物 **11**: 黄色粉末, 三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性, 提示化合物含有酚羟基; 盐酸-镁粉反应

和 Molish 反应呈阳性, 提示为黄酮苷类化合物。

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.62 (1H, s, 5-OH), 7.94 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2'), 7.48 (1H, dd, J = 1.8, 8.0 Hz, H-6'), 6.90 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-2'), 6.42 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6), 5.56 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1''), 3.83 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.3 (C-2), 133.0 (C-3), 177.5 (C-4), 161.3 (C-5), 98.8 (C-6), 164.4 (C-7), 93.7 (C-8), 156.5 (C-9), 104.0 (C-10), 121.1 (C-1'), 115.3 (C-2'), 149.5 (C-3'), 145.0 (C-4'), 113.5 (C-5'), 122.1 (C-6'), 100.8 (C-1''), 74.4 (C-2''), 76.5 (C-3''), 69.9 (C-4''), 77.5 (C-5''), 60.6 (C-6''), 55.7 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **11** 为异鼠李素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **12**: 白色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp 203~204 °C; 紫外 (365 nm) 灯下显亮蓝紫色荧光; ESI-MS m/z : 193.05 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.60 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-4), 6.91 (1H, s, H-5), 6.84 (1H, s, H-8), 6.16 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-3), 3.95 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 160.7 (C-2), 111.8 (C-3), 144.4 (C-4), 109.9 (C-5), 145.4 (C-6), 151.3 (C-7), 102.9 (C-8), 149.6 (C-9), 110.6 (C-10), 56.2 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **12** 为东莨菪素。

参考文献

- [1] 黄正明, 杨新波, 曹文斌. 水芹的本草考证 [J]. 中草药, 2001, 32(1): 59-62.
- [2] 黄正明, 杨新波, 曹文斌, 等. 中药水芹的现代研究与应用 [J]. 解放军药学报, 2001, 17(5): 266-269.
- [3] 蹇黎. 水芹和旱芹的营养成分分析 [J]. 北方园艺, 2008(2): 33-34.
- [4] 汪雪勇, 张海洋. 野生水芹的合理开发利用 [J]. 中国野生植物资源, 2006, 25(4): 31-32.
- [5] 黄正明, 杨新波, 曹文斌, 等. 中药水芹的药用研究 [J]. 中国药理通讯, 2003, 20(1): 25.
- [6] 卢嘉, 金丽, 金永生, 等. 中药杭白芷化学成分的研究 [J]. 第二军医大学学报, 2007, 28(3): 294-298.
- [7] 杨涓, 郑赞, 周在德, 等. 中药川白芷化学成分的研究 [J]. 化学应用与研究, 2002, 14(2): 227-230.
- [8] 杨郁, 于能江, 张杨, 等. 紫金砂化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2010, 45(17): 1320-1323.
- [9] 邹忠杰, 杨峻山, 鞠建华. 泥胡菜化学成分的研究 [J]. 中草药, 2006, 37(9): 1303-1305.
- [10] 谭俊杰, 蒋山好, 朱大元. 天山棱子芹化学成分的研究

- [J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(13): 267-271.
- [11] 邓京振, 赵守训. 粪箕笃地上部分非碱性成分的分离和鉴定 [J]. 中国药科大学学报, 1993, 24(2): 73.
- [12] Lu Y R, Sun Y, Foo L Y, *et al.* Phenolic glycosides of foragelegume *Onobrychis viciifolia* [J]. *Phytochemistry*, 2000, 55(1): 67-75.
- [13] Hirata T, Ashida Y, Mori H, *et al.* A 37-kDa peroxidase secreted from liverworts in response to chemical stress [J]. *Phytochemistry*, 2000, 55(3): 197-202.
- [14] Elgamal M H A, Elewa N H, Elkhisy E A M, *et al.* ^{13}C -NMR chemical shifts and carbon proton coupling of some furocoumarins and furochromones [J]. *Phytochemistry*, 1979, 18(1): 139-143.
- [15] Bracaa A, Biliab A R, Mendez J, *et al.* Three flavonoids from *Licania densiflora* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 51(8): 1125-1128.
- [16] 李胜华, 李爱民, 伍贤进. 接骨草化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(8): 1502-1504.

《中草药》杂志荣获第二届中国出版政府奖

2011年3月18日,“书香中国”第二届中国出版政府奖颁奖典礼在北京隆重举行。《中草药》杂志荣获第二届中国出版政府奖期刊奖,天津中草药杂志社总经理、《中草药》执行主编陈常青研究员代表《中草药》杂志参加了颁奖典礼。

中国出版政府奖是国家设立的新闻出版行业的最高奖,2007年首次开奖,每3年评选1次。第二届中国出版政府奖首次设立期刊奖。经期刊奖评委会办公室精心组织,认真评选,从全国1万多种期刊中评选出59种获奖期刊,其中期刊奖20种(科技类和社科类期刊各10种),提名奖39种(科技类期刊19种,社科类期刊20种)。

本届期刊奖评委会评委共40位,主要由期刊出版界专家、研究院所和高等院校各学科领域的著名专家学者及有关部门长期从事期刊管理的领导组成。本次评选组织工作充分体现了公平、公正、公开原则,获奖期刊代表了我国期刊业的最高水平,集中体现了我国期刊业近年来改革发展的突出成就,也体现出了党和政府对出版行业改革发展的高度重视和大力支持,体现了鼓励原创,激励创新,推动期刊实现跨越式发展的政策导向,必将激励更多的出版单位、出版人肩负责任,坚守阵地,与时俱进,勇于创新,多出精品力作。

《中草药》杂志于1970年创刊,40余年来,几代编辑工作者一直坚持“质量第一”,坚持普及与提高相结合的办刊方针。杂志以“新”——选题新、发表成果创新性强,“快”——编辑出版速度快,“高”——刊文学术水平和编辑质量高为办刊特色,载文覆盖面广、信息量大、学术水平高。严格遵守国家标准和国际规范,在此次评选中以优质的编校质量,广泛的品牌影响力获得了评委的一致好评,最终脱颖而出。这是《中草药》杂志继获得第二届国家期刊奖、第三届国家期刊奖提名奖、新中国60年有影响力的期刊、中国精品科技期刊、百种中国杰出学术期刊等奖项后取得的又一巨大荣誉!

衷心感谢广大读者、作者、编委和协作办刊单位长期以来对《中草药》杂志的关心和支持!让我们携起手来,与时俱进,开拓创新,继续攀登,把中草药杂志社办成“汇集知识的渊藪、传播真理的阵地、探索奥秘的殿堂”,为中药现代化、国际化做出更大贡献!

天津中草药杂志社