

# 纤花线纹香茶菜的水溶性化学成分

匡艳辉<sup>1</sup>, 林青<sup>1,2\*</sup>, 梁斯<sup>1</sup>, 姚小华<sup>1</sup>, 王智民<sup>2</sup>, 李楚源<sup>1</sup>

(1. 广州白云山和记黄埔中药有限公司, 广州 510515; 2. 中国中医科学院中药研究所, 北京 100700)

**[摘要]** 目的: 研究纤花线纹香茶菜 *Rabsodia lophanthoides* var. *graciliflora* 的水溶性化学成分。方法: 采用柱色谱分离技术进行分离纯化, 运用 MS 和 NMR 分析鉴定化合物结构。结果: 分得 5 个化合物, 分别鉴定为咖啡酸 (3,4-dihydroxycinnamic acid, **1**)、芹菜素-6,8-C-二-β-D-吡喃葡萄糖 (apigenin-6,8-C-di-β-D-glucopyranoside, **2**)、异夏佛托苷 (isoschaftoside, **3**)、夏佛托苷 (schaftoside, **4**) 和迷迭香酸 (rosmarinic acid, **5**)。结论: 其中化合物 **2~4** 为首次从该药用植物中分离鉴定。

**[关键词]** 纤花线纹香茶菜; 溪黄草; 黄酮

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)13-0110-03

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2014130110

**[网络出版地址]** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20140513.1510.011.html>

**[网络出版时间]** 2014-05-13 15:10

## Water-soluble Chemical Constituents from *Rabsodia lophanthoides*

KUANG Yan-hui<sup>1</sup>, LIN Qing<sup>1,2\*</sup>, LIANG Si<sup>1</sup>, YAO Xiao-hua<sup>1</sup>, WANG Zhi-min<sup>2</sup>, LI Chu-yuan<sup>1</sup>

(1. Hutchison Whampoa Guangzhou Baiyunshan Chinese Medicine Co. Ltd., Guangzhou 510515, China;  
2. Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China)

**[Abstract]** **Objective:** To clarify the water-soluble chemical constituents of *Rabsodia lophanthoides* var. *graciliflora*, one of the original plants of *R. serra*, a Chinese herbal medicine with protective effects on liver and gallbladder. **Method:** The aqueous extract of the whole plant was separated by various chromatographic methods and the compounds and their structures were identified by MS and NMR analyses. **Result:** Five compounds were isolated, their structures were identified as 3, 4-dihydroxycinnamic acid (**1**), apigenin-6, 8-C-di-β-D-glucopyranoside (**2**), isoschaftoside (**3**), schaftoside (**4**) and rosmarinic acid (**5**) by spectroscopic data. **Conclusion:** Compounds 2-4 were isolated and identified from this plant for the first time.

**[Key words]** *Rabsodia lophanthoides* var. *graciliflora*; *Rabdosia serra*; flavonoid

溪黄草在岭南地区作为清肝利胆药物, 具有清热利湿、退黄祛湿、凉血散瘀的功效<sup>[1-4]</sup>。用于湿热

黄疸, 腹胀胁痛, 湿热泄泻, 热毒泻痢, 跌打损伤, 是消炎利胆片、胆石通胶囊及益肝散<sup>[5]</sup>等中成药的原料之一, 且溪黄草在广东应用普遍, 并开发出多种以之为主要原料的保健品, 如溪黄草冲剂、溪黄草茶等<sup>[6]</sup>。目前纤花变种已大规模种植, 并作为主要溪黄草药材的主要来源之一<sup>[7]</sup>。但查阅大量资料发现, 其化学成分方面的研究甚少, 不同品种之间化学成分的含量相差迥异, 且主要是以咖啡酸和迷迭香酸为主的有机酸和木脂素, 化学特征不明显<sup>[8]</sup>。笔者通过前期实验研究发现纤花线纹香茶菜中含有不少量的黄酮苷类成分, 为阐明纤花线纹香茶菜药用的化学

**[收稿日期]** 20130617(007)

**[基金项目]** 中国博士后科学基金(20110490555); 国家“重大新药创制”科技重大专项(2009ZX09301-005, 2009ZX09308-003)

**[第一作者]** 匡艳辉, 硕士, 从事中药质量分析研究, Tel/Fax: 020-87100458/87100397, E-mail: kyanhui@163.com

**[通讯作者]** \* 林青, 博士后, 从事中药质量控制研究, Tel/Fax: 020-87100367/87100397, E-mail: linqinglore@souhu.com

物质基础,笔者对其水溶性化学成分进行了研究,并分离鉴定了5种主要化合物。本文报道这些化合物的分离过程与结构鉴定。

## 1 材料

AVANCE 400 MHz 超导脉冲傅里叶变换核磁共振仪(Bruker),TMS 为内标,MAT 95XP(Thermo)高分辨质谱仪和LCQ DECA XP液相色谱-质谱联用仪(Bruker),低压色谱制备柱,中压色谱制备柱,高压色谱制备柱(YMC-Pack ODS-A 10 mm × 250 mm, 5 μm),D101型大孔树脂,层析用硅胶(青岛海洋化工厂,100~200目),试剂均为分析纯。

纤花线纹香茶菜全草来自广州白云山和记黄埔中药有限公司种植基地,由中国科学院华南植物园叶华谷研究员鉴定为*Rabsodia lophanthoide*(Buch.-Ham. ex D. Don) Hara var. *graciliflora*(Benth.) H. Hara 凭证标本(No. 14058)存放于华南植物园标本馆。纤花线纹香茶菜水提物由广州白云山和记黄埔中药有限公司提供。

## 2 方法及结果

**2.1 提取和分离** 溪黄草干叶 10 kg 粉碎,加 12 倍量水浸泡 30 min,加热提取 3 次,每次 45 min,合并提取液,浓缩至适量,加 5 倍量 70% 乙醇浸泡,静置 24 h,取上清液浓缩至流膏得 751.5 g 浸膏。将浸膏溶于水,经大孔树脂进行富集,收集 30% 乙醇段洗脱液,浓缩得到约 6 g 浸膏。浸膏加甲醇和水溶解后,先后经低压、中压和高压制备柱得到 5 个化合物,其中 3 个为黄酮苷类成分,通过波谱数据解析及相关文献对照确定该 5 个化合物的结构,分别为咖啡酸(3,4-dihydroxycinnamic acid, **1**)、芹菜素-6,8-C-二-β-D-吡喃葡萄糖(apigenin-6,8-C-di-β-D-glucopyranoside, **2**)、异夏佛托苷(isoschaftoside, **3**)、夏佛托苷(schaftoside, **4**)和迷迭香酸(rosmarinic acid, **5**),其中化合物 **2**~**4** 为首次从该药用植物中分离鉴定,见表 1。

**2.2 结构鉴定** 化合物 **1** 淡黄色簇状结晶(丙酮)。<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 7.4(1H, d, *J* = 16.2 Hz, H-8), 6.15(1H, d, *J* = 16.2 Hz, H-7), 7.01(1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-6), 6.74(1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5), 7.01(1H, s, H-2); <sup>13</sup>C-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 125.67(C-1), 115.71(C-2), 145.52(C-3), 148.08(C-4), 115.12(C-5), 121.08(C-6), 144.48(C-7), 114.59(C-8), 167.85(C-9); HR-MS: *m/z* 179.0350 [M - H]<sup>-</sup>, 分子式 C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>。以上数据与文献[9]报道咖啡酸一致。

表 1 5 个化合物的结构式

名称	类别	R1	R2
化合物 1		-	-
化合物 2		Glc	Glc
化合物 3		Ara	Glc
化合物 4		Glc	Ara
化合物 5		-	-

化合物 **2** 浅黄色粉末, AlCl<sub>3</sub> 反应阳性, 盐酸-镁粉反应阳性, 提示为黄酮化合物。ESI-MS: *m/z* 593 [M - H]<sup>-</sup>, ESI-MS<sup>2</sup>: *m/z* 473, ESI-MS<sup>3</sup>: *m/z* 383, 结合 <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-NMR 信息推断该化合物为 C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>15</sub>。UV (MeOH) λ<sub>max</sub> 270, 335 nm。<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 8.03(2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.90(2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.80(1H, s, H-3); 4.80(1H, d, *J* = 9.6, H-1''), 4.75(1H, d, *J* = 9.6, H-1'''), 3.0-3.9(m, sugar-H); <sup>13</sup>C-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 164.03(C-2), 102.58(C-3), 182.28(C-4), 158.61(C-5), 107.52(C-6), 161.21(C-7), 105.28(C-8), 155.09(C-9), 103.79(C-10), 121.53(C-1'), 129.01(C-2', 6'), 115.84(C-3', 5'), 161.21(C-4'), 74.10(C-1''), 71.93(C-2''), 77.85(C-3''), 69.09(C-4''), 81.89(C-5''), 59.84(C-6''), 73.37(C-1'''), 70.96(C-2'''), 78.85(C-3'''), 70.59(C-4'''), 80.88(C-5'''), 61.30(C-6''')。以上数据与文献[10]报道芹菜素-6,8-C-二-β-D-吡喃葡萄糖苷一致。

化合物 **3** 黄色粉末, AlCl<sub>3</sub> 反应阳性, 盐酸-镁粉反应阳性, 提示为黄酮化合物。ESI-MS<sup>1</sup>: *m/z* 564 [M - H]<sup>-</sup>, ESI-MS<sup>2</sup>: *m/z* 473, ESI-MS<sup>3</sup>: *m/z* 383, 结合 <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-NMR 信息推断该化合物为 C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>14</sub>; UV (MeOH) λ<sub>max</sub> 270, 335 nm。<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 13.65(1H, HO-5), 8.00(2H, d, *J* = 8 Hz, H-2', 6'), 6.87(2H, d, *J* = 8 Hz, H-3', 5'), 6.79(1H, s, H-3); 6-C-α-Ara: 4.72(1H, H-1''), 3.86(1H, H-2''), 3.39(1H, H-3''), 3.78(1H, H-4''), 3.62, 3.60(2 × 1H, 5''-CH<sub>2</sub>); 8-C-β-Glc: 4.75(1H, H-1'''), 3.88(1H, m, H-2'''), 3.29(1H, H-3'''), 3.38(1H, H-4'''), 3.26(1H, H-5'''), 3.71, 3.52(2 × 1H, 6'''-CH<sub>2</sub>)。以上数据与

文献[11]报道的异夏佛托苷基本一致,推断该化合物为异夏佛托苷。

化合物4 黄色粉末, AlCl<sub>3</sub> 反应阳性, 盐酸-镁粉反应阳性, 提示为黄酮化合物。ESI-MS<sup>1</sup> *m/z* 564 [M - H]<sup>-</sup>, ESI-MS<sup>2</sup> *m/z* 473, ESI-MS<sup>3</sup> *m/z* 383; 结合<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-NMR 信息推断该化合物为 C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>14</sub>; UV (MeOH) λ<sub>max</sub> 271, 336 nm。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, MeOD) δ: 7.97 (2H, d, *J* = 8 Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, *J* = 8 Hz, H-3', 5'), 6.62 (1H, s, H-3), 5.02 (1H, d, *J* = 9.8, H-1''), 4.87 (1H, d, *J* = 9.8, H-1'''), 4.50-3.00 (m, sugar-H); <sup>13</sup>C-NMR (MeOD) δ: 166.75 (C-2), 103.82 (C-3), 184.32 (C-4), 160.34 (C-5), 108.37 (C-6), 162.97 (C-7), 105.76 (C-8), 157.46 (C-9), 105.56 (C-10), 123.47 (C-1'), 130.16 (C-2', 6'), 117.02 (C-3', 5'), 162.84 (C-4'), 75.08 (C-1''), 72.43 (C-2''), 80.30 (C-3''), 71.26 (C-4''), 83.00 (C-5''), 63.1 (C-6''), 76.55 (C-1'''), 70.43 (C-2'''), 75.27 (C-3'''), 73.16 (C-4'''), 72.00 (C-5''')。以上数据与文献[11]报道的夏佛托苷基本一致, 推断该化合物为夏佛托苷。

化合物5 黄色粉末, 易溶于甲醇。ESI-MS<sup>1</sup>: *m/z* 223.10 [M - H]<sup>-</sup>, ESI-MS<sup>2</sup>: *m/z* 197.11, ESI-MS<sup>3</sup>: *m/z* 179.20; UV (MeOH) λ<sub>max</sub> 327 nm。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 7.45 (1H, d, *J* = 16 Hz, H-3'), 6.25 (1H, H-2'), 7.04 (1H, H-5'), 6.76 (1H, H-8'), 6.99 (1H, H-9'), 6.77 (1H, H-5), 6.71 (1H, H-8), 6.63 (1H, H-9), 5.21 (1H, H-2), 3.05 (2H, H-3); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 166.37 (C-1'), 149.05 (C-7'), 146.34 (C-3'), 146.02 (C-6), 145.35 (C-6'), 144.43 (C-7), 127.72 (C-4) 125.75 (C-4'), 122.04 (C-9'), 120.47 (C-9), 117.10 (C-5), 116.17 (C-8), 115.80 (C-8'), 115.30 (C-2'), 113.66 (C-5'), 73.29 (C-2), 36.53 (C-3)。以上数据与文献[12]对照, 鉴定化合物5 为迷迭香酸。

### 3 结论

溪黄草主要药材来源一直颇有争议,《广东省中药材标准》第二册将溪黄草 *R. serra* (Maxim.) H. Hara 与线纹香茶菜 *R. lophanthoides* (Buch.-Ham. ex D. Don) H. Hara 及其变种纤花香茶菜 *R. lophanthoide* (Buch.-Ham. ex D. Don) Hara var. *graciliflora* (Benth.) H. Hara 均收录为正品来源。而笔者通过研究发现两者在植物形态、化学成分方面均有明显差异, 以黄酮类化合物为例, 纤花线纹香

茶菜中分离出异夏佛塔苷和夏佛塔苷, 溪黄草 *R. serra* 中则不含这2种成分, 其主要含 nodosin, lasiodonin, isodocarpin 等萜类化学成分<sup>[13-14]</sup>, 因此对纤花线纹香茶菜与溪黄草能否同等使用表示质疑。纤花线纹香茶菜为香茶菜属植物, 香茶菜属中黄酮类化合物曾有许多药理研究报道, 如抗菌、抗炎、抗病毒作用和护肝作用等, 纤花线纹香茶菜应当具有类似的药用功效, 因此本文的化学物质基础研究对开展纤花线纹香茶菜系统研究有很好的参考价值。

综上所述, 为了合理有效的控制中药质量, 保证临床用药安全, 笔者还将进一步探讨线纹香茶菜与溪黄草其他方面的差异, 为溪黄草的来源提供科学依据。

### [参考文献]

- [1] 赖小平, 陈建南, 陈林姣, 等. 中药溪黄草类的研究进展[J]. 广州中医学院学报, 1995, 12(4): 56.
- [2] 张翘, 潘超美. 溪黄草、线纹香茶菜及其变种的资源分布与利用调查[J]. 海峡药学, 2011, 23(11): 38.
- [3] 肖树雄, 张幼扬, 马丽莎. 溪黄草的质量标准研究[J]. 中国中药杂志, 2000, 25(2): 77.
- [4] 叶其馨, 蒋东旭, 熊艺花, 等. GC-MS 测定溪黄草、狭基线纹香茶菜及线纹香茶菜挥发油的化学成分[J]. 中成药, 2006, 28(10): 1482.
- [5] 伍庆, 孙传梅, 陈文生, 等. HPLC 测定黄萱益肝散中大黄素和大黄素甲醚的含量[J]. 贵州师范大学学报: 自然科学版, 2008, 26(4): 94.
- [6] 广东省食品药品监督管理局. 广东中药材标准. 第二册[S]. 广州: 广东科技出版社, 2011: 347.
- [7] 吴剑锋, 刘斌, 祝晨蓁, 等. 溪黄草中2α-羟基熊果酸的提取方法研究[J]. 中成药, 2004, 26(6): 499.
- [8] 梁均方. 溪黄草化学成分的研究[J]. 嘉应学院学报: 自然科学, 2007, 25(6): 37.
- [9] Dai H F, Zhou J, Peng Z G, et al. Studies on the chemical constituents of *Schizandra chinensis* [J]. Nat Prod Res Dev, 2001, 13(1): 24.
- [10] 毕跃峰, 贾陆, 孙孝丽, 等. 野菊花化学成分研究[J]. 中国药学杂志, 2010, 45(13): 980.
- [11] 胡永美, 叶文才, 李茜, 等. 繁缕中的黄酮碳苷类化合物[J]. 中国天然药物, 2006, 4(6): 420.
- [12] 黄明菊, 李妍岚, 曾光尧, 等. 肿节风化学成分研究[J]. 中南药学, 2007, 5(5): 459.
- [13] 刘斤秀, 高慧敏, 王智民, 等. 溪黄草化学成分研究[J]. 中国现代中药杂志, 2007, 9(8): 10.
- [14] 郑琴, 崔炯谟, 傅宏征. 溪黄草的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2011, 36(16): 2203.

[责任编辑 邹晓翠]