

· 化学与分析 ·

## 藏族药西伯利亚蓼化学成分分离鉴定

王洪玲<sup>1,2</sup>, 梁文娟<sup>2</sup>, 朱继孝<sup>1,3</sup>, 李敏<sup>1,3</sup>, 高燕萍<sup>1,3</sup>, 钟国跃<sup>1,3</sup>, 梁健<sup>1,3\*</sup>

(1. 江西中医药大学 中药资源与民族药研究中心, 南昌 330004;

2. 云南农业大学 食品科技学院, 昆明 650201;

3. 江西民族传统药现代科技与产业发展协同创新中心, 南昌 330004)

**[摘要]** 目的:对蓼科 Polygonaceae 植物藏族药西伯利亚蓼 *Polygonum sibiricum* 的干燥全草进行化学成分研究。方法:藏族药西伯利亚蓼的干燥全草用70%乙醇提取,浓缩,过大孔树脂,依次用水,30%乙醇,50%乙醇,90%乙醇洗脱,对90%乙醇洗脱部分采用各种柱色谱(硅胶, LH-20 羟丙基葡聚糖凝胶,反相色谱 Rp-18)进行分离,通过波谱数据分析(<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, MS)进行结构鉴定。结果:从90%乙醇部分分离鉴定了8个化合物,其中4个黄酮类化合物,1个酚性化合物,1个三萜化合物以及2个甾体化合物,分别鉴定为槲皮素(queretin, **1**),山柰酚(kaempferol, **2**),木犀草素(luteolin, **3**),番石榴苷(guajavarin, **4**),邻羟基苯甲酸(*o*-hydroxybenzoic acid, **5**),齐墩果酸(oleanolic acid, **6**),胡萝卜苷(daucosterol, **7**),谷甾醇( $\beta$ -sitosterol, **8**)。结论:化合物**1~8**均为首次从藏族药西伯利亚蓼中分离得到,该研究为寻找藏族药西伯利亚蓼抗痛风药效物质提供一定的化学依据。

**[关键词]** 藏族药; 西伯利亚蓼; 黄酮化合物; 三萜

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2017)07-0060-04

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2017070060

**[网络出版地址]** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20170109.1135.004.html>

**[网络出版时间]** 2017-01-09 11:35

## Isolation and Identification of Chemical Constituents from Tibetan Medicine *Polygonum sibiricum*

WANG Hong-ling<sup>1,2</sup>, LIANG Wen-juan<sup>2</sup>, ZHU Ji-xiao<sup>1,3</sup>, LI Min<sup>1,3</sup>,  
GAO Yan-ping<sup>1,3</sup>, ZHONG Guo-yue<sup>1,3</sup>, LIANG Jian<sup>1,3\*</sup>

(1. Research Center for the Resourcing of Traditional Chinese Medicine (TCM) and Minority Medicine, Jiangxi University of TCM, Nanchang 330004, China;

2. College of Food Science and Technology, Yunnan Agricultural of University, Kunming 650201, China;

3. Collaborative Innovation Center for the Modern Technology and Industrial Development of Jiangxi Minority Traditional Medicine, Nanchang 330004, China)

**[Abstract]** **Objective:** To study the chemical constituents of Tibetan medicine *Polygonum sibiricum*.

**Method:** The air-dried whole plants of *P. sibiricum* were extracted with 70% ethyl alcohol. The extract was condensed to a small amount of volume and then was subjected to macroporous resin chromatography with an eluent of ethyl alcohol (0%, 30%, 50%, 90%) to get four fractions. The compounds from 90% ethyl alcohol fraction

**[收稿日期]** 20160526 (009)

**[基金项目]** 国家自然科学基金项目(31660098);江西省民族药协同创新中心子课题项目(JXXT201402024);云南省科技厅青年基金项目(2016FD023);云南省教育厅一般基金项目(2015Y188)

**[第一作者]** 王洪玲,博士,讲师,从事中药及民族药药效物质基础研究,Tel: 0791-87119067,E-mail: centurymaomao2008@163.com

**[通讯作者]** \*梁健,博士,讲师,从事中药及民族药药效物质基础研究,Tel: 0791-87119065,E-mail: ocean719@163.com

were isolated and purified by column chromatography. **Result:** Eight compounds were isolated from *P. sibiricum*, and were identified as quercetin (**1**), kaempferol (**2**), luteolin (**3**), guajavarin (**4**), *o*-hydroxybenzoic acid (**5**) and oleanolic acid (**6**), daucosterol (**7**), and  $\beta$ -sitosterol (**8**). **Conclusion:** Compounds **1-8** were isolated from *P. sibiricum* for the first time.

[**Key words**] Tibetan medicine; *Polygonum sibiricum*; flavonoids; triterpenes

曲玛孜为藏族医常用药,早在《四部医典》中就有记载,具有治疗黄水病、恶性腹水等功效<sup>[1]</sup>,目前关于曲玛孜基原品种较多,主要涉及到蓼科大黄属多种大黄和蓼属植物西伯利亚蓼。关于曲玛孜的质量标准,《中国药典》2010 年版正文和附录均未收载,《藏药标准》<sup>[2]</sup>在“曲玛孜”项下收载了蓼科植物小大黄 *Rheum pumilum* 和西伯利亚蓼 *Polygonum sibiricum*, 仅见性状鉴别,缺乏粉末鉴别、理化鉴别以及活性或毒性成分等规定,标准极不完善。因此,有必要对曲玛孜的基原植物进行化学成分和药理活性的研究,明确其药效物质基础。本课题前期对藏族药小大黄和西伯利亚蓼挥发油进行化学成分的比较研究,结果表明藏族药曲玛孜 2 种基原植物挥发油主要成分组成相差较大,西伯利亚蓼中挥发油中的大量成分为植醇,而在小大黄中未见该成分<sup>[3]</sup>。此外本课题还对小大黄进行初步的化学成分研究,从中分离得到 9 个化合物,包括 3 个蒽醌类化合物,2 个苯乙醇苷类化合物以及 4 个其他化合物<sup>[4]</sup>。西伯利亚蓼作为曲玛孜的法定基原之一,是蓼科蓼属植物,多年生草本,主要分布于西南、西北等地<sup>[5]</sup>,主泄黄水及泄恶性腹水病<sup>[6]</sup>。由于藏族医黄水病与中医的湿和湿热类似,黄水积于关节处可导致关节炎、关节肿胀,因此本课题组前期研究西伯利亚蓼醇提物对氧嗪酸钾盐诱导的高尿酸血症的治疗作用,探讨其降尿酸作用及其作用机制,结果表明西伯利亚蓼 70% 乙醇提取物具有降尿酸作用,其作用机制可同时抑制肝脏黄嘌呤氧化酶(XOD)减少尿酸的生成和调控尿酸转运体加速尿酸排泄 2 种途径<sup>[7]</sup>。西伯利亚蓼目前未见其化学成分的报道,蓼属植物主要成分为黄酮类、蒽醌类、二苯乙烯类<sup>[8-9]</sup>,文献报道多种黄酮类(桑色素、水飞蓟素、槲皮素)<sup>[10-12]</sup>,蒽醌类(大黄酸、大黄素)<sup>[13]</sup>等都具有一定的抑制 XOD 和调控尿酸转运体作用,因此推测西伯利亚蓼抗痛风活性成分可能为黄酮类或蒽醌类。为了寻找西伯利亚蓼降尿酸活性成分,本实验从其 90% 乙醇提取部位分离得到 8 个化合物,包括 4 个黄酮类化合物,1 个酚性化合物,1 个三萜化合物以及 2 个甾体化合物,化合物 **1~8** 均为首次从藏

族药西伯利亚蓼中分离得到的。

## 1 材料

柱色谱硅胶(200~300目)和 GF254 型薄层色谱硅胶购自(烟台江友有限公司);Rp-18 型薄层板和柱色谱(德国 Merck 公司);LH-20 型羟丙基葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20,美国 Pharmacia 公司);二氯甲烷、丙酮、甲醇均为分析纯,纯净水(596 mL,娃哈哈集团有限公司);显色剂为 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的乙醇溶液;API Qstar Pulsar 型液相四极杆飞行时间质谱(美国 AB 公司);DRX-400,500 型超导核磁共振波谱仪(德 Bruker 公司);C605 型中压制备液相色谱仪(瑞士 Buchi 公司);熔点测定使用 SGW<sup>®</sup> 显微熔点仪(上海精科实业有限公司)。

藏族药西伯利亚蓼全草于 2013 年 10 月采自西藏昌都,经江西中医药大学钟国跃研究员鉴定为蓼科植物西伯利亚蓼 *Polygonum sibiricum* 的全草;标本存放于江西中医药大学中药资源与民族药研究中心。

## 2 提取与分离

取西伯利亚蓼 3.0 kg,干燥、粉碎,用 70% 乙醇 12.0 L 回流提取 3 次,每次 2 h,提取液经减压浓缩至小体积 1.0 L,过 D101 大孔树脂,分别用水,30%,50%,90% 乙醇洗脱,回收溶剂得到水部分(450.0 g),30% 乙醇部分(30.0 g),50% 乙醇部分(45.0 g),90% 乙醇部分(12.0 g)。90% 乙醇部分(12 g)用二氯甲烷-甲醇溶解,过 Sephadex LH-20,以甲醇洗脱,洗脱液经 TLC 检测合并得 Fr.1~Fr.5 共 5 个组分。取 Fr.2(3.50 g)经硅胶柱色谱(2.0×35 cm,50 g),以二氯甲烷-甲醇(90:10~0:100)洗脱,得 Fr1-1(1.58 g),Fr1-2(0.35 g),Fr1-3(0.63 g)。Fr1-1(1.58 g)过 Rp-8 中压制备色谱,分别以甲醇-水(20:80~0:100)洗脱,再经 Sephadex LH-20(CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH 1:1)洗脱得化合物 **1**(125 mg),**8**(136 mg);取 Fr1-2(0.35 g)过 Sephadex LH-20 以二氯甲烷-甲醇(1:1)洗脱,得化合物 **2**(35 mg),**5**(18 mg);Fr.3(0.85 g)经硅胶柱色谱(2.0 cm×16 cm,20.0 g),以二氯甲烷-丙酮(7:3,8:2)洗脱,得化合物 **3**(108 mg)。Fr.4

(2.15 g) 经硅胶柱色谱(2.0 cm × 25 cm, 35.0 g), 以二氯甲烷-丙酮(7:3, 6:4, 5:5, 4:6)洗脱, 再过 Sephadex LH-20 以甲醇洗脱, 得化合物 **4** (18 mg), **7** (38 mg)。Fr. 5 (1.2 g) 过 Rp-18 中压制备色谱, 以甲醇-水(50:50 ~ 0:100)洗脱, 得化合物 **6** (36 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1** 淡黄色粉末, mp 315 ~ 317 °C。ESI-MS  $m/z$  303 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) δ<sub>H</sub>: 13.36 (1H, s, 5-OH), 7.55 (1H, d,  $J$  = 2.1 Hz, H-2'), 7.38 (1H, dd,  $J$  = 8.4, 2.1 Hz, H-6'), 7.19 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-5'), 6.75 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-8), 6.71 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-6)。<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) δ<sub>C</sub>: 147.7 (s, C-2), 138.0 (s, C-3), 177.3 (s, C-4), 162.4 (s, C-5), 99.2 (d, C-6), 165.5 (s, C-7), 94.3 (d, C-8), 157.4 (s, C-9), 104.5 (s, C-10), 124.2 (s, C-1'), 116.7 (d, C-2'), 147.1 (s, C-3'), 149.6 (s, C-4'), 116.7 (d, C-5'), 121.0 (d, C-6')。以上数据与文献[14]报道基本一致, 故鉴定化合物 **1** 为槲皮素(querletin)。

化合物 **2** 黄色粉末, mp 275 ~ 276 °C。ESI-MS  $m/z$  287 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ<sub>H</sub>: 12.56 (1H, s, 5-OH), 8.06 (2H, d,  $J$  = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, dd,  $J$  = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.45 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-8), 6.21 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-6)。<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ<sub>C</sub>: 148.2 (s, C-2), 137.5 (s, C-3), 177.6 (s, C-4), 161.8 (s, C-5), 99.1 (d, C-6), 165.2 (s, C-7), 94.1 (d, C-8), 156.4 (s, C-9), 104.1 (s, C-10), 123.9 (s, C-1'), 130.2 (d, C-2', 6'), 116.6 (d, C-3', 5')。以上数据与文献[15]报道基本一致, 故鉴定化合物 **2** 为山柰酚(kaempferol)。

化合物 **3** 淡黄色粉末, mp 328 ~ 330 °C。ESI-MS  $m/z$  287 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) δ<sub>H</sub>: 7.89 (1H, d,  $J$  = 7.8 Hz, H-5'), 7.51 (1H, dd,  $J$  = 7.8, 2.0 Hz, H-6'), 7.28 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-2'), 6.92 (1H, s, H-3), 6.74 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-8), 6.41 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-6)。<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) δ<sub>C</sub>: 165.6 (s, C-2), 104.1 (d, C-3), 182.7 (s, C-4), 163.1 (s, C-5), 100.1 (d, C-6), 164.8 (s, C-7), 94.9 (d, C-8), 158.6 (s, C-9), 105.0 (s, C-10), 123.2 (s, C-1'), 114.8 (d, C-2'), 147.9 (s, C-3'),

151.8 (s, C-4'), 117.0 (d, C-5'), 119.7 (d, C-6')。以上数据与文献[16]报道基本一致, 故鉴定化合物 **3** 为木犀草素(luteolin)。

化合物 **4** 淡黄色粉末, mp 254 ~ 257 °C。ESI-MS  $m/z$  433 [M - H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz) δ<sub>H</sub>: 7.81 (1H, dd,  $J$  = 8.8, 2.1 Hz, H-6'), 7.63 (1H, dd,  $J$  = 2.1 Hz, H-2'), 6.96 (1H, dd,  $J$  = 8.8 Hz, H-5'), 6.52 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-8), 6.25 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-6), 5.41 (1H, d,  $J$  = 5.4 Hz, H-1'')。<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 100 MHz) δ<sub>C</sub>: 157.7 (s, C-2), 135.8 (s, C-3), 178.9 (s, C-4), 162.8 (s, C-5), 99.8 (d, C-6), 166.0 (d, C-7), 94.5 (d, C-8), 157.6 (s, C-9), 105.2 (s, C-10), 122.3 (s, C-1'), 116.4 (d, C-2'), 147.0 (s, C-3'), 150.9 (s, C-4'), 117.4 (d, C-5'), 122.9 (d, C-6'), 104.5 (d, C-1''), 72.8 (d, C-2''), 74.1 (d, C-3''), 68.2 (d, C-4''), 66.4 (t, C-5'')。以上数据与文献[17]报道基本一致, 故鉴定化合物 **4** 为番石榴苷(guaijaverin)。

化合物 **5** 白色粉末, mp 158 ~ 160 °C。ESI-MS  $m/z$  137 [M - H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 500 MHz) δ<sub>H</sub>: 7.84 (1H, dd,  $J$  = 8.4, 1.4 Hz, H-6), 7.44 (1H, dd,  $J$  = 8.4, 8.4 Hz, H-4), 6.90 (1H, dd,  $J$  = 8.4, 1.4 Hz, H-5), 6.87 (1H, dd,  $J$  = 8.4, 8.4 Hz, H-3)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 125 MHz) δ<sub>C</sub>: 112.6 (s, C-1), 161.7 (s, C-2), 116.6 (d, C-3), 135.1 (d, C-4), 118.6 (d, C-5), 130.1 (d, C-6), 172.1 (s, C-7)。以上数据与文献[18]报道基本一致, 故鉴定化合物 **5** 为邻羟基苯甲酸(*o*-hydroxybenzoic acid)。

化合物 **6** 白色粉末, mp 309 ~ 311 °C。ESI-MS  $m/z$  455 [M - H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ<sub>H</sub>: 5.23 (1H, t,  $J$  = 3.4 Hz, H-12), 3.23 (1H, m, H-3), 2.84 (1H, m, H-18), 1.52 (3H, s, H-27), 1.15 (3H, s, H-30), 1.04 (3H, s, H-29), 0.94 (3H, s, H-26), 0.91 (3H, s, H-25), 0.89 (3H, s, H-24), 0.83 (3H, s, H-23)。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) δ<sub>C</sub>: 38.5 (t, C-1), 27.5 (t, C-2), 78.7 (d, C-3), 38.2 (s, C-4), 55.3 (d, C-5), 18.3 (t, C-6), 32.3 (t, C-7), 38.6 (s, C-8), 47.2 (d, C-9), 37.1 (s, C-10), 23.1 (t, C-11), 122.5 (d, C-12), 143.8 (s, C-13), 46.5 (s, C-14), 27.0 (t, C-15), 23.4 (t, C-16), 47.4 (s, C-17), 41.1 (d, C-18), 46.1 (t, C-19), 32.5 (s, C-

20), 33.1 (t, C-21), 33.8 (t, C-22), 28.2 (q, C-23), 15.6 (q, C-24), 15.3 (q, C-25), 17.0 (q, C-26), 25.9 (q, C-27), 182.0 (s, C-28), 32.5 (q, C-29), 23.6 (q, C-30)。以上数据与文献[19]报道基本一致,故鉴定化合物6为齐敦果酸(oleanolic acid)。

化合物7 白色粉末(二氯甲烷-甲醇), mp 151~153℃。用二氯甲烷-甲醇,二氯甲烷-丙酮,石油醚-丙酮3种不同展开剂,经薄层板TLC检测,其Rf值与胡萝卜苷对照品一致,故鉴定化合物7为胡萝卜苷(daucosterol)。

化合物8 白色针状晶体(二氯甲烷-甲醇), mp 285~287℃。10%硫酸-乙醇显紫红色,经薄层TLC检测Rf值与β-谷甾醇对照品一致,故鉴定化合物8为β-谷甾醇(β-sitosterol)。

#### 4 讨论

藏族药西伯利亚蓼具有抗痛风作用,其药效物质基础尚不清楚,为寻找西伯利亚蓼抗痛风活性成分,本研究从中分离得到8个化合物,包括4个黄酮类化合物,1个酚性化合物,1个三萜化合物以及2个甾体化合物,这与蓼属植物的化学成分相似。此外,根据文献调研,发现以槲皮素为代表的黄酮类化合物具有抑制XOD和调控尿酸转运体作用,这些成分的发现在西伯利亚蓼的抗痛风活性成分提供了一定的化学依据。

#### [参考文献]

[1] 宇妥·云丹贡布. 四部医典[M]. 李永年,译. 北京:人民卫生出版社,1983:59.  
[2] 西藏卫生局,青海卫生局,四川卫生局,等. 藏药标准[M]. 青海:青海人民出版社,1978:35-36.  
[3] 王洪玲,朱继孝,任刚,等. 藏药曲玛孜挥发油化学成分的GC-MS分析[J]. 安徽农业科学,2016,44(21):88-90.  
[4] 王洪玲,梁文娟,钟国跃,等. 小大黄根部酚类成分的研究[J]. 中成药,2016,38(10):2197-2200.  
[5] 熊先勤,王明进,王海. 西伯利亚蓼生态分布调查及特征性鉴定[J]. 贵州农业科学,2010,38(4):155-158.  
[6] 杨永昌. 藏药志[M]. 西宁:青海人民出版社,1991:

85,350-351.

[7] 王晓云,王洪玲,张亚梅,等. 西伯利亚蓼醇提取物对高尿酸生成和排泄的影响研究[J]. 中药新药与临床药理,2015,26(5):626-631.  
[8] 王开金,张颖君,杨崇仁. 蓼属植物的化学成分与生物活性研究进展[J]. 天然产物研究与开发,2006,18(1):151-164.  
[9] 王永超,韦琨,林军. 蓼属植物化学成分及药用活性研究新进展[J]. 广东化工,2012,39(9):16-17.  
[10] 王亚杰,张国文. 桑色素对黄嘌呤氧化酶活性的抑制作用[J]. 食品科学,2014,35(13):143-146.  
[11] HU Q H, JIAO R Q, WANG X, et al. Simiao pill ameliorates urate underexcretion and renal dysfunction in hyperuricemic mice[J]. J Ethnopharmacol, 2010, 128(3): 685-692.  
[12] YU Z, FONG W P, CHENG C H. Morin (3,5,7,2',4'-pentahydroxyflavone) exhibits potent inhibitory actions on urate transport by the human urate anion transporter (hURAT1) expressed in human embryonic kidney cells[J]. Drug Metab Dispos, 2007, 35(6): 981-986.  
[13] MA L P, ZHAO L, HU H H, et al. Interaction of five anthraquinones from rhubarb with human organic anion transporter 1 (SLC22A6) and 3 (SLC22A8) and drug-drug interaction in rats[J]. J Ethnopharmacol, 2014, 153(3): 864-871.  
[14] 杨宝,范真,朱锦萍,等. 金鸡脚化学成分研究[J]. 中草药,2014,45(21):3053-3056.  
[15] 许婧,李铤,张鹏,等. 金刚藤的黄酮类化学成分[J]. 沈阳药科大学学报,2004,21(6):424-425,433.  
[16] 贾凌云,孙启时,黄顺旺. 滁菊花中黄酮类化学成分分离与鉴定[J]. 中国药物化学杂志,2003,13(3):159-161.  
[17] 管希锋,郭倩仪,黄晓君,等. 大叶桉叶中的一个新的黄酮苷[J]. 中国中药杂志,2015,40(24):4868-4872.  
[18] 苏永庆,沈云亨,张卫东. 大花鸡肉参的化学成分研究[J]. 药学实践杂志,2008,26(3):166-171.  
[19] 陈勇,左坚,陈建伟,等. 白桐树枝干化学成分研究[J]. 中药材,2015,38(4):761-763.

[责任编辑 顾雪竹]