

# 热处理前后壮药“国虾薄”中皂苷类化合物研究

刘慧敏, 陈道金, 朴香兰\*

(中央民族大学中国少数民族传统医学研究院, 北京 100081)

**[摘要]** 目的: 分离、鉴定热处理前后国虾薄中皂苷类化合物。方法: 国虾薄在温度 125 °C、压力 0.24 MPa 的条件下, 加热处理 3 h, 用 80% 乙醇加热回流提取 3 h, 通过大孔树脂 HP-20、硅胶柱及反相色谱等分离手段对热处理前后的国虾薄成分进行分离, 并用核磁共振波谱、离子阱飞行时间质谱(LCMS-IT-TOF)等数据鉴定其成分。结果: 从壮药国虾薄原药材中分离得到 2 个达玛烷类皂苷成分, 经热处理后得另外 4 个达玛烷类皂苷成分, 分别鉴定为绞股蓝皂苷 gypenoside XLVI, gypenoside LVI, gypenoside L, gypenoside LI, damulin B 和 damulin A。结论: 热处理能够使国虾薄中达玛烷型皂苷 gypenoside XLVI, gypenoside LVI 的 20 位上连有的糖链被水解, 为国虾薄热处理产物的成分变化提供实验依据。

**[关键词]** 国虾薄; 热处理; 达玛烷类皂苷

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)15-0106-05

**[doi]** 10.11653/syjf2013150106

## Saponins from Zhuang-medicine Gocaekmbaw before and after Heat-processing

LIU Hui-min, CHEN Dao-jin, PIAO Xiang-lan\*

(Institute of Chinese Minority Traditional Medicine, Minzu University of China, Beijing 100081, China)

**[Abstract]** **Objective:** Isolation and identification of saponins from Gocaekmbaw before and after heat-processing was studied. **Method:** The leaves of Gocaekmbaw were steam-heated at 125 °C and 0.24 MPa for 3 h, then extracted with 80% ethanol for 3 h. The extracts were isolated with chromatography using HP-20, silica gel and reversed ODS column. The constituents isolated from Gocaekmbaw before and after heat-processing were identified with <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR and LCMS-IT-TOF spectra. **Result:** Two dammarane-type saponins were isolated from the original Gocaekmbaw. And four different compounds were got from the heat processed Gocaekmbaw. They were identified as gypenoside XLVI, gypenoside LVI, gypenoside L, gypenoside LI, damulin B and damulin A, respectively. **Conclusion:** Sugar chains in C20 position of gypenoside XLVI and gypenoside LVI were hydrolyzed by heat-processing to change the constituents of Gocaekmbaw.

**[Key words]** Gocaekmbaw; heat-processing; dammarane-type saponin

壮药“国虾薄”(Gocaekmbaw), 又名绞股蓝, 为葫芦科绞股蓝属绞股蓝 *Gynostemma pentaphyllum* (Thunb.) Makino 的全草<sup>[1]</sup>。《中国壮药学》: “通调三道两路, 清热解毒, 止咳祛痰。用于慢性气管炎, 病毒性肝炎, 肾盂肾炎, 胃肠炎, 泄泻, 高血压, 动脉硬化症, 高血脂, 痈疮肿毒, 蛇咬伤”<sup>[2]</sup>。国虾薄含有

多种生物活性成分, 如多糖类<sup>[3-4]</sup>、黄酮类<sup>[5]</sup>、氨基酸类<sup>[6]</sup>、无机盐<sup>[7]</sup>等, 但其中最主要的成分为与人参相似的皂苷类, 因此又有“南方人参”、“第二人参”的美誉<sup>[8-10]</sup>。现代药理学表明, 国虾薄具有抗氧化、降血糖<sup>[11]</sup>、降血脂<sup>[11-12]</sup>、增强免疫等作用。另外, 国虾薄也是临床治疗癌症用药的主要成分之一, 如清热散结丸、复方绞股蓝等具有抗肺癌、乳腺癌<sup>[13]</sup>的作用, 在某些难治性肿瘤治疗方面显示独特的疗效<sup>[13-14]</sup>。前期实验表明, 经过高温高压, 国虾薄热处理产物与原药材相比, 具有更强的抑制肺癌 A549 细胞活性<sup>[15]</sup>。因此, 本文利用大孔树脂 HP-

**[收稿日期]** 20121214(013)

**[基金项目]** 国家自然科学基金项目(30973960, 81011140347, 81181240306, 81274186)

**[通讯作者]** \* 朴香兰, 博士, 副研究员, 博士生导师, 从事天然药物化学, 药物分析研究, E-mail: xlpiao@163.com

20、硅胶柱及反相柱色谱方法,对比、分离、鉴定热处理前后国虾薄中的成分变化,阐明热处理对国虾薄成分的转化机制。通过 LC-MS 分析,用色谱柱 Agilent ZORBAX Extend-C<sub>18</sub> (4.6 mm × 150 mm, 5 μm),流动相为水(A)-乙腈(B)(0~15 min,18% B; 25 min,30% B;35 min,37% B;45~55 min 48% B),流速 0.4 mL·min<sup>-1</sup>,质谱条件为电喷雾负离子模式 ESI<sup>-</sup>,发现原药材中的 32.61,34.28 min 等处的离子峰,通过热处理后减少或消失;热处理绞股蓝的总离子图中,在 44.48,44.98,51.17,52.18 min 等处出现离子峰,而在原药材中几乎未发现<sup>[15]</sup>。

## 1 材料与方法

**1.1 药材与试剂** 国虾薄购于同仁堂药店(北京),留样于中央民族大学中国少数民族传统医学研究院民族药物研究所实验室,并设样品号(GP2011-01)。

大孔树脂(日本三菱化学),色谱纯乙腈(美国 Fisher 公司),水为超纯水(Heal Force,香港),其余化学试剂均为分析纯,购自北京化工厂。

**1.2 仪器与设备** 岛津 LC-6AD 型半制备液相色谱系统(日本岛津公司),DPBRUKER DPX 300 型核磁共振仪(瑞士布鲁克公司),LDZM-60KCS 型立式压力蒸气灭菌器(上海申安医疗器械厂),半制备柱使用 Shim-pack PREP-ODS(H).KIT 柱(10 mm × 250 mm, 5 μm)(日本岛津公司)和 BDS HYPERSIL C<sub>18</sub>柱(10 mm × 250 mm, 5 μm)(美国 Thermo 公司)。液相色谱离子阱飞行时间串联质谱(LCMS-IT-TOF)(日本 Shimadzu 公司),配有 LC-20AD 泵、SPD-M20A 紫外检测器、CBM-20A 控制器、SIL-20A 自动进样器、CTO-10AS vp 控温箱及 LCsolution 软件。质谱条件:ESI 离子源,负离子扫描;扫描范围  $m/z$  100~1500;加热模块温度 200 °C,CDL 温度 200 °C,雾化气流速 1.5 L·min<sup>-1</sup>,干燥气体压力 103.0 kPa,IT 真空度  $1.8 \times 10^{-2}$  Pa,TOF 真空度  $1.9 \times 10^{-4}$  Pa,检测器电压 1.57 kV,Interphase 电压 -3.5 kV。

## 1.3 方法

**1.3.1 国虾薄的热加工处理** 国虾薄(10 kg)在温度 125 °C、压力 0.24 MPa 条件下加热 3 h,用 8 倍量的 80% 乙醇加热回流提取 3 次,每次提取 3 h,得到 1.353 kg 的国虾薄热处理产物的乙醇提取物。绞股蓝(10 kg),用 80% 乙醇加热回流提取 3 次,每次均用 8 倍量的 80% 乙醇提取 3 h,得到 1.5 kg 的绞股蓝乙醇提取物。

**1.3.2 国虾薄原药材成分的分离** 取 1.0 kg 的国虾薄原药材的乙醇提取物,加入适量的水混悬,分别

用石油醚,二氯甲烷,正丁醇萃取,减压旋蒸得到各部位浸膏,取正丁醇部位浸膏 400 g,称取等量的硅胶 1:1 拌样,上样于硅胶柱。以二氯甲烷-甲醇-水(10:4:0.1~10:5:0.1~10:6:0.1)梯度洗脱,得到 10 个组分,组分 5 用岛津 LC-6AD 半制备液相系统进行分离纯化。利用半制备柱 Shim-pack PREP-ODS(H).KIT 柱(20 mm × 250 mm, 5 μm),以乙腈-水(40:60)等度洗脱,流速 10 mL·min<sup>-1</sup>,分离得到化合物 1(150 mg)。第 9 个组分经半制备柱(10 mm × 250 mm, 5 μm),乙腈-水(33:67)等梯度洗脱,流速 3 mL·min<sup>-1</sup>,分离得到化合物 2(120 mg)。

**1.3.3 国虾薄热处理产物成分的分离** 取 1.0 kg 的国虾薄热处理产物的乙醇提取物,加入适当的水混悬,上样于大孔树脂 HP-20,分别用 20%,50%,75%,95% 乙醇溶液洗脱。取国虾薄热处理产物的 95% 乙醇洗脱物((430 g)进行硅胶柱色谱,以二氯甲烷-乙醇(10:1~4:1)梯度洗脱,薄层色谱配合检视,得到 10 个组分。第 8 个组分再经 YMC 反相柱色谱,50%~90% 的乙醇溶液洗脱,得到 6 个组分(HGP-95%-8-1~HGP-95%-8-6)。利用 YMC 反相柱色谱,以 45% 乙腈洗脱,从 HGP-95%-8-4 中分离得到化合物 3(160 mg)和化合物 4(150 mg)。对组分 HGP-95%-8-3,利用岛津 LC-6AD 半制备液相系统,以 46% 乙腈-水作为流动相,流速 5 mL·min<sup>-1</sup>,通过色谱柱 Shim-pack PREP-ODS(H).KIT 柱(20 mm × 250 mm, 5 μm),分离得到化合物 5(120 mg)和化合物 6(110 mg)。

## 2 结构鉴定

化合物 1 白色粉末。LCMS-IT-TOF 负离子模式给出  $m/z$  961.538 6 [M-H]<sup>-</sup>,针对  $m/z$  961.538 6 进行 MS-MS 分析结果,结构碎片分别为  $m/z$  799.484 7 [M-H-glc]<sup>-</sup>,637.429 7 [M-H-glc-glc]<sup>-</sup>,475.378 0 [M-H-glc-glc-glc]<sup>-</sup>,表明化合物 1 中含有 3 个糖基,结合<sup>1</sup>H-NMR 和<sup>13</sup>C-NMR 确定分子式为 C<sub>48</sub>H<sub>82</sub>O<sub>19</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 300 MHz):δ 0.92 (3H, s, H-28), 0.93 (3H, s, H-30), 0.98 (3H, s, H-19), 1.02 (3H, s, H-18), 1.13 (3H, s, H-29), 1.34 (3H, s, H-21), 1.62 (3H, s, H-27), 1.68 (3H, s, H-26), 4.45 (1H, d,  $J$  = 7.6 Hz, H-1'), 4.60 (1H, d,  $J$  = 7.8 Hz, H-1''), 4.75 (1H, d,  $J$  = 7.6 Hz, H-1'''), 3.75 (1H, m, H-2), 3.69 (1H, m, H-12), 5.10 (1H, bt,  $J$  = 6.9 Hz, H-24)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 75 MHz):δ 47.9 (C-1), 68.1 (C-2), 96.7 (C-3), 41.9 (C-4), 57.2 (C-5), 19.3 (C-6), 35.7 (C-7), 41.0 (C-8),

51.0 (C-9), 38.8 (C-10), 31.6 (C-11), 71.8 (C-12), 49.8 (C-13), 52.5 (C-14), 31.2 (C-15), 27.2 (C-16), 53.1 (C-17), 16.3 (C-18), 17.8 (C-19), 84.9 (C-20), 22.8 (C-21), 36.7 (C-22), 24.2 (C-23), 125.9 (C-24), 132.3 (C-25), 25.9 (C-26), 17.9 (C-27), 17.8 (C-28), 28.7 (C-29), 17.2 (C-30), 104.8 (C-1'), 80.7 (C-2'), 78.2 (C-3'), 72.1 (C-4'), 77.9 (C-5'), 63.2 (C-6'), 104.4 (C-1''), 76.2 (C-2'''), 78.6 (C-3''), 71.2 (C-4''), 78.2 (C-5''), 62.4 (C-6''), 98.3 (C-1'''), 75.4 (C-2'''), 78.3 (C-3'''), 71.2 (C-4'''), 78.1 (C-5'''), 62.6 (C-6'''). 以上数据与文献[16]报道的化合物绞股蓝皂苷 gypenoside XLVI 一致,故确定化合物 1 为 gypenoside XLVI。

化合物 2 白色粉末。LCMS-IT-TOF 负离子模式给出  $m/z$  1 093.580 5 [M-H]<sup>-</sup>, 针对  $m/z$  1 093.580 5 进行 MS/MS 分析结果,结构碎片分别为  $m/z$  961.535 3 [M-H-xyl]<sup>-</sup>, 799.484 7 [M-H-xyl-glc]<sup>-</sup>, 637.431 1 [M-H-xyl-glc-glc]<sup>-</sup> 和 475.379 0 [M-H-xyl-glc-glc-glc]<sup>-</sup>, 表明化合物 2 中含有 4 个糖基,结合<sup>1</sup>H-NMR 和<sup>13</sup>C-NMR 确定分子式为 C<sub>53</sub>H<sub>90</sub>O<sub>23</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 300 MHz) δ: 0.92 (6H, s, H-28,30), 0.98 (3H, s, H-19), 1.00 (3H, s, H-18), 1.12 (3H, s, H-29), 1.36 (3H, s, H-21), 1.62 (3H, s, H-27), 1.68 (3H, s, H-26), 4.29 (1H, d,  $J=7.3$  Hz, H-1'''), 4.44 (1H, d,  $J=7.5$  Hz, H-1'), 4.56 (1H, d,  $J=7.8$  Hz, H-1'''), 4.75 (1H, d,  $J=7.6$  Hz, H-1''), 3.75 (1H, m, H-2), 3.74 (1H, m, H-12), 5.13 (1H, bt,  $J=6.9$  Hz, H-24)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 75 MHz) δ: 47.9 (C-1), 68.1 (C-2), 96.7 (C-3), 41.9 (C-4), 57.2 (C-5), 19.3 (C-6), 35.7 (C-7), 41.0 (C-8), 51.0 (C-9), 38.8 (C-10), 31.5 (C-11), 71.5 (C-12), 49.7 (C-13), 52.4 (C-14), 31.0 (C-15), 27.3 (C-16), 52.9 (C-17), 16.3 (C-18), 17.8 (C-19), 84.9 (C-20), 22.4 (C-21), 36.8 (C-22), 23.8 (C-23), 126.1 (C-24), 132.2 (C-25), 25.9 (C-26), 18.0 (C-27), 17.8 (C-28), 28.7 (C-29), 17.4 (C-30), 104.8 (C-1'), 80.6 (C-2'), 78.2 (C-3'), 721 (C-4'), 78.0 (C-5'), 63.2 (C-6'), 104.4 (C-1''), 76.2 (C-2'''), 78.6 (C-3''), 71.2 (C-4''), 78.1 (C-5''), 62.4 (C-6''), 105.5 (C-1'''), 75.3 (C-2'''), 78.6 (C-3'''), 71.5 (C-4'''), 76.7 (C-5'''), 70.1 (C-6'''), 98.1 (C-1'''), 74.8 (C-2'''), 77.5 (C-3'''), 71.2 (C-4'''), 66.8

(C-5''')。以上数据与文献[17-18]报道的化合物绞股蓝皂苷 gypenoside LVI 一致,故确定化合物 2 为 gypenoside LVI。

化合物 3 白色粉末。LCMS-IT-TOF 负离子模式给出  $m/z$  799.485 9 [M-H]<sup>-</sup>, 针对  $m/z$  799.485 9 进行 MS-MS 分析结果,结构碎片分别为  $m/z$  637.430 7 [M-H-glc]<sup>-</sup> 和 475.378 9 [M-H-glc-glc]<sup>-</sup>, 表明化合物 3 中含有 2 个糖基,结合<sup>1</sup>H-NMR 和<sup>13</sup>C-NMR 确定分子式为 C<sub>42</sub>H<sub>72</sub>O<sub>14</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 300 MHz) δ: 0.92 (6H, s, H-28,30), 0.98 (3H, s, H-19), 1.00 (3H, s, H-18), 1.12 (3H, s, H-29), 1.36 (3H, s, H-21), 1.62 (3H, s, H-27), 1.68 (3H, s, H-26), 4.45 (1H, d,  $J=7.5$  Hz, H-1'), 4.75 (1H, d,  $J=7.6$  Hz, H-1''), 3.76 (1H, m, H-2), 3.58 (1H, m, H-12), 5.13 (1H, bt,  $J=7.2$  Hz, H-24)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 75 MHz) δ: 47.9 (C-1), 68.0 (C-2), 96.5 (C-3), 41.8 (C-4), 57.1 (C-5), 19.3 (C-6), 35.7 (C-7), 40.9 (C-8), 51.2 (C-9), 38.8 (C-10), 32.2 (C-11), 71.9 (C-12), 48.8 (C-13), 52.5 (C-14), 32.0 (C-15), 27.3 (C-16), 55.0 (C-17), 16.2 (C-18), 17.9 (C-19), 74.3 (C-20), 26.6 (C-21), 36.3 (C-22), 23.3 (C-23), 126.2 (C-24), 131.9 (C-25), 25.9 (C-26), 17.8 (C-27), 17.8 (C-28), 28.7 (C-29), 17.2 (C-30), 104.7 (C-1'), 80.7 (C-2'), 78.1 (C-3'), 72.0 (C-4'), 77.9 (C-5'), 63.2 (C-6'), 104.3 (C-1''), 76.1 (C-2''), 78.5 (C-3''), 71.1 (C-4''), 77.9 (C-5''), 62.3 (C-6'')。以上数据与文献[10]报道的化合物绞股蓝皂苷 gypenoside L 一致,故确定化合物 3 为 gypenoside L。

化合物 4 白色粉末。LCMS-IT-TOF 负离子模式给出  $m/z$  799.486 7 [M-H]<sup>-</sup>, 针对  $m/z$  799.486 7 进行 MS/MS 分析结果,结构碎片分别为  $m/z$  637.430 1 [M-H-glc]<sup>-</sup> 和 475.378 5 [M-H-glc-glc]<sup>-</sup>, 表明化合物 4 中含有 2 个糖基,结合<sup>1</sup>H-NMR 和<sup>13</sup>C-NMR 确定分子式为 C<sub>42</sub>H<sub>72</sub>O<sub>14</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 300 MHz) δ: 0.92 (6H, s, H-28,30), 0.99 (3H, s, H-19), 1.02 (3H, s, H-18), 1.11 (3H, s, H-29), 1.13 (3H, s, H-21), 1.62 (3H, s, H-27), 1.67 (3H, s, H-26), 4.45 (1H, d,  $J=7.5$  Hz, H-1'), 4.75 (1H, d,  $J=7.6$  Hz, H-1''), 3.76 (1H, m, H-2), 3.58 (1H, m, H-12), 5.10 (1H, bt,  $J=7.2$  Hz, H-24)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 75 MHz) δ: 47.9 (C-1), 68.1 (C-2), 96.6 (C-3),

41.8 (C-4), 57.2 (C-5), 19.3 (C-6), 35.8 (C-7), 40.9 (C-8), 51.2 (C-9), 38.8 (C-10), 32.2 (C-11), 71.8 (C-12), 49.5 (C-13), 52.6 (C-14), 32.0 (C-15), 27.2 (C-16), 50.8 (C-17), 16.2 (C-18), 17.9 (C-19), 74.5 (C-20), 22.4 (C-21), 43.3 (C-22), 22.8 (C-23), 126.0 (C-24), 131.9 (C-25), 25.9 (C-26), 17.8 (C-27), 17.7 (C-28), 28.7 (C-29), 17.5 (C-30), 104.8 (C-1'), 80.7 (C-2'), 78.2 (C-3'), 72.0 (C-4'), 77.9 (C-5'), 63.2 (C-6'), 104.4 (C-1''), 76.1 (C-2''), 78.6 (C-3''), 71.2 (C-4''), 78.0 (C-5''), 62.4 (C-6'')。以上数据与文献[10]报道的化合物绞股蓝皂苷 gypenoside LI 一致,故确定化合物 4 为 gypenoside LI。

化合物 5 白色粉末。LCMS-IT-TOF 负离子模式给出  $m/z$  81.475 9 [M-H]<sup>-</sup>, 针对  $m/z$  781.475 9 进行 MS-MS 分析结果, 结构碎片分别为  $m/z$  619.421 0 [M-H-glc]<sup>-</sup> 和 457.368 5 [M-H-glc-glc]<sup>-</sup>, 表明化合物 5 中含有 2 个糖基, 结合<sup>1</sup>H-NMR 和<sup>13</sup>C-NMR 确定分子式为 C<sub>42</sub>H<sub>70</sub>O<sub>13</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 300 MHz) δ: 0.92 (6H, s, H-28, 30), 0.98 (3H, s, H-19), 1.05 (3H, s, H-18), 1.13 (3H, s, H-29), 1.62 (3H, s, H-27), 1.69 (3H, s, H-26), 4.45 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-1'), 4.75 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz, H-1''), 3.78 (1H, m, H-2), 3.59 (1H, m, H-12), 5.15 (1H, m, H-24), 4.84 (1H, bs, H-21), 4.68 (1H, bs, H-21)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 75 MHz) δ: 48.0 (C-1), 68.1 (C-2), 96.6 (C-3), 41.9 (C-4), 57.2 (C-5), 19.3 (C-6), 36.0 (C-7), 41.1 (C-8), 51.8 (C-9), 38.9 (C-10), 32.9 (C-11), 73.8 (C-12), 53.0 (C-13), 52.2 (C-14), 33.3 (C-15), 31.6 (C-16), 48.7 (C-17), 16.1 (C-18), 17.8 (C-19), 156.2 (C-20), 108.6 (C-21), 34.9 (C-22), 27.8 (C-23), 125.7 (C-24), 132.2 (C-25), 25.9 (C-26), 17.9 (C-27), 28.7 (C-28), 17.8 (C-29), 17.2 (C-30), 104.8 (C-1'), 80.7 (C-2'), 78.2 (C-3'), 72.2 (C-4'), 78.0 (C-5'), 63.2 (C-6'), 104.4 (C-1''), 76.1 (C-2''), 78.6 (C-3''), 71.1 (C-4''), 78.0 (C-5''), 62.4 (C-6'')。以上数据与文献[19]报道的化合物绞股蓝皂苷 damulin B 一致, 故确定化合物 5 为 damulin B。

化合物 6 白色粉末。LCMS-IT-TOF 负离子模式给出  $m/z$  781.475 2 [M-H]<sup>-</sup>, 针对  $m/z$  781.475 2 进行 MS-MS 分析结果, 结构碎片分别为  $m/z$

619.419 8 [M-H-glc]<sup>-</sup> 和 457.368 3 [M-H-glc-glc]<sup>-</sup>, 表明化合物 6 中含有 2 个糖基, 结合<sup>1</sup>H-NMR 和<sup>13</sup>C-NMR 确定分子式为 C<sub>42</sub>H<sub>70</sub>O<sub>13</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 300 MHz) δ: 0.92 (6H, s, H-28, 30), 0.98 (3H, s, H-19), 1.04 (3H, s, H-18), 1.12 (3H, s, H-29), 1.61 (3H, s, H-27), 1.62 (3H, s, H-21), 1.66 (3H, s, H-26), 4.44 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-1'), 4.75 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz, H-1''), 3.79 (1H, m, H-2), 3.64 (1H, m, H-12), 5.07 (1H, m, H-24), 5.26 (1H, m, H-22)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 75 MHz) δ: 48.0 (C-1), 68.1 (C-2), 96.6 (C-3), 42.0 (C-4), 57.2 (C-5), 19.3 (C-6), 36.0 (C-7), 41.2 (C-8), 51.7 (C-9), 38.9 (C-10), 32.5 (C-11), 74.0 (C-12), 51.4 (C-13), 51.9 (C-14), 23.4 (C-15), 29.4 (C-16), 51.3 (C-17), 16.1 (C-18), 17.9 (C-19), 140.4 (C-20), 13.0 (C-21), 124.6 (C-22), 27.9 (C-23), 124.2 (C-24), 132.3 (C-25), 25.8 (C-26), 17.9 (C-27), 28.7 (C-28), 17.8 (C-29), 17.2 (C-30), 104.8 (C-1'), 80.7 (C-2'), 78.2 (C-3'), 72.1 (C-4'), 78.0 (C-5'), 63.2 (C-6'), 104.4 (C-1''), 76.1 (C-2''), 78.6 (C-3''), 71.2 (C-4''), 78.1 (C-5''), 62.4 (C-6'')。以上数据与文献[19]报道的化合物绞股蓝皂苷 damulin A 一致, 故确定化合物 6 为 damulin A。

### 3 结论

国虾薄早已在民间广为应用。国虾薄中的皂苷类成分和人参皂苷一样也以达玛烷型四环三萜为主。此类皂苷成分的结构因糖基侧链的不同, 显示出的性质和功能也有较大差异。例如 3 位和 20 位有糖链的皂苷 Re, Rb<sub>1</sub> 表现出营养神经、保护心肌、改善记忆力、抗衰老、抗氧化、保肝等作用<sup>[20-22]</sup>, 而只有 3 位有糖链的人参皂苷 Rh<sub>2</sub>, Rg<sub>3</sub> 则具有抗肿瘤作用<sup>[23-24]</sup>。高温处理可使人参中的部分皂苷转化成活性更强的成分<sup>[25-26]</sup>。人参经过高温高压处理后产生较多的人参皂苷 Rg<sub>3</sub> 等, 这与人参皂苷的糖键水解断裂有关<sup>[27-28]</sup>。125 °C, 0.24 MPa 条件下处理 3 h, 可使国虾薄原药材中的 gypenoside XLVI 和 gypenoside LVI 含量减少, 而稀有皂苷 gypenoside L, gypenoside LI, damulin B 和 damulin A 增多。下一步拟对含量较高的国虾薄热处理产物中的 gypenoside L, gypenoside LI, damulin B 和 damulin A 做进一步的药理活性筛选。

### [参考文献]

[1] 梁启成, 钟鸣. 中国壮药学[M]. 南宁: 广西民族出

- 版社, 2005.
- [ 2 ] 崔箭, 唐丽. 中国少数民族传统医学概论[M]. 北京:中央民族大学出版社, 2007.
- [ 3 ] Yin F, Zhang Y, Yang Z, et al. Nine new dammarane saponins from *Gynostemma pentaphyllum* [J]. Chem Biodivers, 2006, 3(7):771.
- [ 4 ] Huang T H, Li Y, Razmovski-Naumovski V, et al. Gypenoside xlix isolated from *Gynostemma pentaphyllum* inhibits nuclear factor-kappaB activation via a ppar-alpha-dependent pathway[J]. J Biomed Sci, 2006, 13(4):535.
- [ 5 ] Liu X, Ye W, Mo Z, et al. Three dammarane-type saponins from *Gynostemma pentaphyllum* [J]. Planta Med, 2005, 71(9):880.
- [ 6 ] 徐翠凤, 罗嘉梁, 王碧兰, 等. 绞股蓝化学成分分析[J]. 林产化工通讯, 1994,28(2):3.
- [ 7 ] 彭小列, 刘世彪. 有开发前景的植物性饲料添加剂-绞股蓝[J]. 河北畜牧兽医, 2005, 21(8):40.
- [ 8 ] 李学哲, 朴惠顺. 人参皂苷 Rh2 含量测定方法及药理作用研究现状[J]. 延边大学医学学报, 2009, 32(2):153.
- [ 9 ] Wang Ci, Xie J, Fishbein A, et al. Antiproliferative effects of different plant parts of *Panax notoginseng* on sw480 human colorectal cancer cells [J]. Phytother Res, 2009, 23(1):6.
- [ 10 ] Takemoto T, Arihara S, Yoshikawa K, et al. Studies on the constituents of cucurbitaceae plants. xii. on the saponin constituents of *Gynostemma pentaphyllum* makino (8) [J]. Yakugaku Zasshi, 1984, 104(11):1155.
- [ 11 ] Megalli S, Davies N M, Roufogalis B D. Anti-hyperlipidemic and hypoglycemic effects of *Gynostemma pentaphyllum* in the zucker fatty rat[J]. J Pharm Pharm Sci, 2006, 9(3):281.
- [ 12 ] Huang T H, Tran V H, Roufogalis B D, et al. Gypenoside xlix, a naturally occurring ppar-alpha activator, inhibits cytokine-induced vascular cell adhesion molecule-1 expression and activity in human endothelial cells[J]. Eur J Pharmacol, 2007, 565(1/3):158.
- [ 13 ] 余素清, 刘京生, 韩彩芝, 等. 复方绞股蓝提高乳腺癌患者 NK 细胞活性[J]. 中医药研究, 1997, 13(4):7.
- [ 14 ] Liu X, Ye W, Mo Z, et al. Three dammarane-type saponins from *Gynostemma pentaphyllum* [J]. Planta Med, 2005, 71(9):880.
- [ 15 ] 朴香兰, 吴倩, 杨静, 等. 绞股蓝热处理产物对 A549 细胞的抑制活性[J]. 中央民族大学学报:自然科学版, 2012, 21(1):49.
- [ 16 ] Takemoto T, Arihara S, Yoshikawa K, et al. Studies on the constituents of cucurbitaceae plants. xi. on the saponin constituents of *Gynostemma pentaphyllum* Makino (7) [J]. Yakugaku Zasshi, 1984, 104(10):1043.
- [ 17 ] Takemoto T, Arihara S, Yoshikawa K. Studies on the constituents of cucurbitaceae plants. xiv. on the saponin constituents of *Gynostemma pentaphyllum* Makino (9) [J]. Yakugaku Zasshi, 1986, 106(8):664.
- [ 18 ] Huang T M, Thu C V, Cuong T D, et al. Dammarane-type glycosides from *Gynostemma pentaphyllum* and their effects on il-4-induced eotaxin expression in human bronchial epithelial cells [J]. J Nat Prod, 2010, 73(2):192.
- [ 19 ] Nguyen P H, Gauhar R, Hwang S L, et al. New dammarane-type glucosides as potential activators of amp-activated protein kinase (ampk) from *Gynostemma pentaphyllum* [J]. Bio Med Chem, 2011, 19(21):6254.
- [ 20 ] 宋志斌, 朱成琳, 师方园. 人参皂苷 Re 体外抗氧化能力及其血清剥夺神经细胞作用的研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(7):225.
- [ 21 ] 贾继明, 王宗权, 吴立军, 等. 人参皂苷 Rb<sub>1</sub> 的药理活性研究进展 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(12):1371.
- [ 22 ] NG T B. Pharmacological activity of sanchi ginseng (*Panax notoginseng*) [J]. J Pharm Pharmacol, 2006, 58(8):1007.
- [ 23 ] Cwikowska M, Pruchnik F P, Starosta R, et al. Dinuclear rh(II) complexes with one polypyridyl ligand, structure, properties and antitumor activity [J]. Inorganica Chimica Acta, 2010, 363(11):2401.
- [ 24 ] 苏涛, 孙宏晨, 马旭东. 人参皂苷 Rg<sub>3</sub> 抑制腺样囊性癌细胞 SACC83 增殖作用研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(23):195.
- [ 25 ] Park I H, Kim N Y, Han S B, et al. Three new dammarane glycosides from heat processed ginseng[J]. Arch Pharm Res, 2002, 25(4):428.
- [ 26 ] Park I H, Han S B, Kim J M, et al. Four new acetylated ginsenosides from processed ginseng (sun ginseng)[J]. Arch Pharm Res, 2002, 25(6):837.
- [ 27 ] Kim W Y, Kim J M, Han S B, et al. Steaming of ginseng at high temperature enhances biological activity [J]. J Nat Prod, 2000, 63(12):1702.
- [ 28 ] Yoo H H, Kwon S W, Park J H. The cytotoxic saponin from heat-processed *Achyranthes fauriei* roots [J]. Biol Pharm Bull, 2006, 29(5):1053.

[责任编辑 邹晓翠]