

# 汉麻果胶化学成分研究 I

陈本超<sup>1,2</sup>, 蔡光明<sup>2\*</sup>, 袁野<sup>1,3</sup>, 李婷婷<sup>1,3</sup>, 何群<sup>2</sup>, 何锦凤<sup>4</sup>

- (1. 解放军第302医院中药研究所, 北京 100039;  
 2. 湖南中医药大学, 长沙 410007; 3. 首都师范大学化学系, 北京 100048;  
 4. 总后勤部军需装备研究所军用汉麻材料研究中心, 北京 100082)

**[摘要]** **目的:**研究汉麻果胶中的化学成分。**方法:**应用70%~80%乙醇提取, D101大孔吸附树脂纯化富集, 硅胶柱色谱、薄层制备, 应用光谱与电磁波谱等方法鉴定其结构。**结果:**从汉麻果胶50%~70%乙醇洗脱物初步得到7个化合物, 分别是 nemerosin(1)、香草醛(2)、滨蒿内酯(3)、芦丁(4)、伞形花内酯(5)、β-胡萝卜苷(6)、β-谷甾醇(7)。**结论:**化合物1~5为首次从该植物部位中分离得到。

**[关键词]** 汉麻果胶; nemerosin; 香草醛; 滨蒿内酯; 芦丁; 伞形花内酯

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)10-0098-03

## Chemical Constituents in Hemp Pectin I

CHEN Ben-chao<sup>1,2</sup>, CAI Guang-ming<sup>2\*</sup>, YUAN Ye<sup>1,3</sup>, LI Ting-ting<sup>1,3</sup>, HE Qun<sup>2</sup>, HE Jin-feng<sup>4</sup>

- (1. Institute of Chinese Medicine, 302 Military Hospital of China, Beijing 100039, China;  
 2. Hunan University of Chinese Medicine, Changsha 410208, China;  
 3. Capital Normal University, Beijing 100048, China; 4. Research Center of China-Hemp Materials of Quartermaster Research Institute of General Logistic Department, Beijing 100082, China)

**[Abstract]** **Objective:** To investigate the chemical constituents in hemp pectin. **Method:** The constituents were extracted by 70%-80% ethanol and purified by the macroporous resin, Silica gel column chromatography, TLC. Spectroscopic methods were used to identify their structures. **Result:** Seven compounds

**[收稿日期]** 20111224(002)

**[第一作者]** 陈本超, 硕士, E-mail: oillen@sina.com

**[通讯作者]** \*蔡光明, 研究员, 硕士生导师, 从事药物分析与药物开发研究, Tel: 010-66933323, E-mail: cgm1004@vip.sina.com

### [参考文献]

- [1] 中国药典. 一部[S]. 2010:176.  
 [2] 文窑先. 中药材及其饮片质量控制的研究[J]. 时珍国医国药, 2005, 16(9):925.  
 [3] 陈建秋, 胡志军, 王南溪, 等. 桔实皮中橙皮苷的提取测定及对自由基清除作用的研究[J]. 时珍国医国药, 2009, 20(10):2394.  
 [4] 盛占武, 孙志高, 黄学根, 等. 超滤法提取橙皮苷工艺研究[J]. 食品科学, 2008, 29(2):188.  
 [5] 曾柏全, 周小芹, 解西玉. 纤维素酶-微波法提取脐橙皮橙皮苷工艺优化[J]. 食品科学, 2010, 31(4):85.  
 [6] 胡志军, 郝利君, 王南溪, 等. D-101大孔吸附树脂分离纯化橘皮中的黄酮类物质[J]. 食品科学, 2010, 31(08):65.  
 [7] 孙冬梅, 毕晓黎, 胥爱丽, 等. HPLC法测定不同产地陈皮药材中橙皮苷的含量[J]. 中国实验方剂学杂志, 2009, 15(11):1.  
 [8] 王凤有, 田桂杰, 贺江萍. 薄层-紫外法测定保和散中橙皮甙的含量[J]. 天津药学, 2000, 12(1):57.  
 [9] 罗文华, 李文贵, 陈桦. HPLC法测定不同产地陈皮中橙皮苷的含量[J]. 现代测量与实验室管理, 2009, 17(5):8.  
 [10] 吴榛青, 叶莹, 张俊. HPLC测定不同产地陈皮橙皮苷的含量[J]. 中国现代中药, 2008, 10(8):20.  
 [11] 李晓君. 对加强中药材质量控制的探讨[J]. 中国职业药师, 2008(5):21.

[责任编辑 蔡仲德]

were obtained and identified as nemerosin (1), vanillin (2), scoparone (3), rutin (4), umbelliferone (5),  $\beta$ -daucosterol (6),  $\beta$ -sitosterol (7). **Conclusion:** Compounds 1-5 were isolated from the part of the plant for the first time.

[**Key words**] hemp pectin; nemerosin; vanillin; scoparone; rutin; umbelliferone

汉麻是大麻科一年生草本植物,是我国最早的作物之一,具有悠久的种植历史,主要包括纤维用、药用和野生汉麻三大类。在我国不同地区有不同的称谓<sup>[1]</sup>,如线麻、火麻、寒麻、魁麻和大麻。由于含有致癌成分四氢大麻酚(THC),其开发利用集中在培育无THC的品种,工业上主要应用于纺织等领域。目前关于汉麻纤维的抗菌作用报道<sup>[2-4]</sup>较多,作为汉麻脱胶后的副产物——汉麻果胶,往往被丢弃,甚至污染环境。在汉麻脱胶过程中,果胶浸泡后的水溶液具有抗菌作用。同时,为了进一步开发汉麻资源,寻找其抗菌作用活性物质,本课题组筛选了抗菌作用部位并对具有抗菌作用的部位成分进行了研究,从中初步得到7个化合物,运用波谱学等方法分别鉴定分别是 nemerosin(1)、香草醛(2)、滨蒿内酯(3)、芦丁(4)、伞形花内酯(5)、 $\beta$ -胡萝卜素(6)、 $\beta$ -谷甾醇(7)。其中化合物1~5为首次从该植物部位中分离得到。

## 1 材料

北京泰克仪器有限公司 X-6 型显微熔点测定仪(温度未校正),FTIR-8400 型红外分光光度计(KBr 压片),BrukerAV-500 型核磁共振仪(TMS 内标),ESI-MS 采用 Waters UPLC-MS 液质联用仪(ESI Mode, Acquity UPLC BEH C<sub>18</sub> 色谱柱),硅胶(300-400 目,青岛海洋化工厂),D101 树脂(天津海光化工有限公司),Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。其余试剂均为分析纯。汉麻果胶:云南西双版纳汉麻产业投资控股有限公司提供,经解放军 302 医院中药研究所肖小河研究员鉴定系大麻科植物汉麻 *Cannabis sativa* L. 的纤维脱胶粉。凭证标本存放于解放军 302 医院中药研究所。

## 2 提取与分离

汉麻果胶 20 kg,用 80% 乙醇回流提取 3 次,合并提取液,浓缩回收乙醇,加入一定乙醇使其乙醇体积分数达到 30%,静置 24 h 以上,待沉淀后,分取上层清液,上 D101 大孔吸附树脂,分别用 30%,70%,85% 的乙醇依次洗脱。收集洗脱液,浓缩干燥得到总浸膏(420 g)。通过溶剂萃取分别得到石油醚部位(45 g)乙酸乙酯部位(266 g)、正丁醇部位(68 g)及水溶性部位(41 g)。取乙酸乙酯部位 100 g,经硅

胶柱色谱(硅胶 1.5 kg)分离,经过石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱,反复上柱,Sephadex LH-20 分离纯化以及重结晶得到 nemerosin(120 mg) $\beta$ -谷甾醇(22 mg),经过二氯甲烷-甲醇(20:1~10:1~2:1~1:1~3:7)系统洗脱得到香草醛(100 mg)、滨蒿内酯(30 mg)、伞形花内酯(20 mg)、 $\beta$ -胡萝卜素(45 mg),取正丁醇部位 30 g 经过反复硅胶、凝胶柱色谱分别得到化合物芦丁(10 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 1 白色针状结晶(甲醇),mp. 121.4~122.5 °C。ESI-MS  $m/z$ : 399 [M+H]<sup>+</sup>,结合<sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C 信息,推断化合物 1 的分子式为 C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>; IR (KBr)  $\nu_{\max}$ : 3 015, 2 959, 2 941, 2 906, 2 838, 1 739, 1 581, 1 506, 1 466, 1 377, 933 cm<sup>-1</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.53 (1H, s, H-7'), 6.79 (1H, s, H-2), 6.72 (1H, d,  $J$  = 7.8 Hz, H-5), 6.63 (1H, d,  $J$  = 7.8 Hz, H-6), 5.94 (2H, s, -OCH<sub>2</sub>O-), 4.28 (2H, m, H-9), 3.83 (1H, m, H-8), 3.91 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>, H-4'), 3.90 (6H, s, -OCH<sub>3</sub> H-3', H-5'), 3.04 (1H, dd,  $J$  = 14.4, 4.8 Hz, H-7a), 2.67 (1H, dd,  $J$  = 14.4, 9.9 Hz, H-7b)。<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 172.42 (C-9'), 153.37 (C-3',5'), 147.97 (C-3), 146.58 (C-4), 139.76 (C-4'), 137.73 (C-7''), 131.23 (C-1), 129.44 (C-1'), 127.04 (C-8'), 121.89 (C-6), 109.04 (C-2), 108.46 (C-5), 107.27 (C-2',6'), 101.13 (-OCH<sub>2</sub>O-), 69.74 (C-9), 61.03 (C-4'-OCH<sub>3</sub>), 56.26 (C-3',5'-OCH<sub>3</sub>), 39.49 (C-8), 37.74 (C-7)。以上数据与文献[5]中数据一致,确定化合物为 nemerosin。

化合物 2 白色针状结晶(甲醇),mp. 80.4~81.5 °C。ESI-MS  $m/z$ : 153 [M+H]<sup>+</sup>,结合<sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C 信息,推断化合物 2 的分子式为 C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>,<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 9.83 (1H, s, -CHO), 7.43 (1H, d,  $J$  = 7.0, 1.8 Hz, H-6), 7.28 (1H, d,  $J$  = 1.8 Hz, H-2), 7.05 (1H, d,  $J$  = 7.0 Hz, H-5), 3.96 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 191.13 (C-7), 151.84 (C-4), 147.24 (C-3), 129.77 (C-1), 127.64 (C-6), 114.48 (C-5),

108.83 (C-2), 56.11 (C-8)。以上数据与文献[6]中报道一致,故鉴定为香草醛。

化合物3 无色针状结晶(乙醇), mp. 138 ~ 140 °C。ESI-MS  $m/z$ : 153 [M + H]<sup>+</sup> <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.64 (1H, d,  $J = 9.5$  Hz, H-4), 6.85 (s, H-8), 6.78 (s, H-5), 6.30 (1H, d,  $J = 9.5$  Hz, H-3), 3.96 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-6''), 3.91 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-7')。 <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 161.50 (C-2), 152.81 (C-6), 150.01 (C-7), 146.32 (C-8a), 143.39 (C-4), 113.93 (C-3), 111.44 (C-10), 107.90 (C-5), 99.98 (C-8), 56.28 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[7]中报道一致,故鉴定为滨蒿内酯。

化合物4 淡黄色粉末, mp. 185 ~ 186 °C。TLC 喷 AlCl<sub>3</sub>乙醇液, 紫外(365 nm)下显黄色荧光, 盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应呈阳性, 以上信息提示该化合物为黄酮苷类化合物。 <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, MeOD)  $\delta$ : 7.64 (1H, dd,  $J = 2.0, 8.3$  Hz, H-6'),  $\delta$ : 7.69 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2'), 6.90 (1H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-5'), 6.41 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 6.21 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 5.13 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz, Glc H-1''). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, MeOD)  $\delta$ : 177.98 (C-4), 164.64 (C-7), 161.54 (C-5), 157.92 (C-9), 157.08 (C-2), 148.41 (C-4'), 144.42 (C-3'), 134.22 (C-3), 122.16 (C-1'), 121.68 (C-6'), 116.28 (C-5'), 114.64 (C-2'), 104.19 (C-10), 103.32 (C-1'''), 101.01 (C-1'''), 98.54 (C-6), 93.47 (C-8), 76.75 (C-5''), 75.77 (C-3''), 74.31 (C-2''), 72.51 (C-4'''), 70.74 (C-2'''), 69.96 (C-3'''), 68.31 (C-5'''), 67.13 (C-6''), 16.50 (C-6'''). 结合文献[8]确定该化合物为芦丁。

化合物5 无色针晶(丙酮), mp. 225 ~ 228 °C。365 nm 下可见亮蓝色荧光, 三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性, 提示含有酚羟基。 <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, MeOD)  $\delta$ : 7.87 (1H, d,  $J = 9.4$  Hz, H-4), 7.47 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H, H-5), 6.81 (1H, dd,  $J =$

8.5, 2.2 Hz, H-6), 6.73 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-8), 6.20 (1H, d,  $J = 9.4$  Hz, H-3)。 <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, MeOD)  $\delta$ : 162.29 (C-7), 161.79 (C-2), 155.86 (C-9), 144.65 (C-4), 129.26 (C-5), 113.12 (C-6), 111.74 (C-10), 110.94 (C-3), 102.01 (C-3)。以上数据与文献[9]报道的伞形花内酯数据基本一致,故鉴定化合物为伞形花内酯。

化合物6 白色粉末, mp. 280 ~ 281 °C。与胡萝卜苷对照品同一薄层对比, Rf 值相同, 喷以 10% 硫酸乙醇显同一颜色, 混合熔点不下降, 故鉴定为  $\beta$ -胡萝卜苷。

化合物7 无色针状结晶, mp. 140 ~ 141 °C。Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 10% 硫酸乙醇溶液显紫色, 与  $\beta$ -谷甾醇对照品在同一薄层上 Rf 值相同, 混合熔点不下降, 故确定为  $\beta$ -谷甾醇。

#### [参考文献]

- [1] 何锦风, 张琨, 陈天鹏. 汉麻籽的营养成分和功能[J]. 食品科技, 2007(6): 257.
- [2] 惠让松, 杨雪琴, 党育平, 等. 三种抗菌织物对红色毛癣菌和须癣毛癣菌生长抑制效应的实验研究[J]. 中国真菌学杂志, 2009(6): 330.
- [3] 郭玉路. 天然抗菌纺织品——汉麻袜[J]. 山东纺织科技, 2009(3): 55.
- [4] 杨雪征, 郭凤芝. 功能性汉麻纤维针织产品的开发[J]. 针织工业, 2009(12): 16.
- [5] Ikeda R, Nagao T, Okabe H, et al. Antiproliferative constituents in Umbelliferae plants. III. Constituents in the root and the ground part of *Anthriscus sylvestris* Hoffm [J]. Chem Pharm Bull, 1998, 46: 871.
- [6] 王峰, 崔红花, 王淑美. 苏合香化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(8): 89.
- [7] 罗川, 张万年. 米邦塔仙人掌化学成分研究 I [J]. 中草药, 2011, 42(3): 437.
- [8] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册. 第7分册[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 1999: 449.
- [9] 王鹏, 刘金平, 詹妮, 等. 祖师麻叶化学成分的研究[J]. 特产研究, 2011, 34(2): 34.

[责任编辑 邹晓翠]