

菝葜中的甾体皂苷及其细胞毒活性

徐燕^{1*}, 王海燕¹, 蒋家月¹, 项威¹, 李曼曼¹, 梁敬钰²

(1. 安徽农业大学安徽省食品与安全重点实验室, 合肥 230036;

2. 中国药科大学天然药化教研室, 南京 210009)

[摘要] 目的: 研究菝葜 *Smilax china* L. 的甾体皂苷类成分及其细胞毒活性。方法: 利用色谱技术进行分离纯化, 并根据化合物的理化性质和光谱数据进行结构鉴定。采用 MTT 法对分离得到的单体化合物进行细胞毒活性的初筛。结果: 从该植物乙醇提取物的正丁醇部分分离得到 6 个甾体皂苷, 分别鉴定为 borassoside B (1), 薯蓣皂苷(2), 原薯蓣皂苷(3), 22-O-甲基原薯蓣皂苷(4), isonarthogenin 3-O- α -L-rhamnopyranosyl (1-2)-O-[α -L-rhamnopyranosyl-(1-4)]- β -D-glucopyranoside (5), diosgenin-3-O-[α -L-rha(1-3)- α -L-rha(1-4)- α -L-rha(1-4)]- β -D-glucopyranoside (6)。在样品溶液质量浓度为 5 mg·L⁻¹ 时, 化合物 2 和 6 对 K-562 癌细胞生长的抑制率分别是 89.1%, 90.1%。结论: 化合物 1 和 6 是首次从该植物中分离得到, 也是首次从菝葜属植物中分离得到。化合物 2 和 6 对 K-562 癌细胞具有明显的体外细胞毒活性。

[关键词] 菝葜; 化学成分; 甾体皂苷; 细胞毒活性

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)11-0092-05

Studies on Steroidal Saponins from *Smilax china* and Their Cytotoxic Activities

XU Yan^{1*}, WANG Hai-yan¹, JIANG Jia-yue¹, XIANG Wei¹, LI Man-man¹, LIANG Jing-yu²

(1. Key Laboratory of Food Quality and Safety of Anhui Province,

Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China;

2. Department of Natural Medicinal Chemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of *Smilax china* and the cytotoxic activities of isolated compounds. **Method:** Various chromatographic techniques were used to separate and purify the constituents. Their structures were established on the basis of their physico-chemical properties and spectral data. The isolated compounds were evaluated for their cytotoxic activities by MTT method. **Result:** Six steroidal saponins were isolated from the dried rhizomes of *S. china*. Their structures were established on the basis of spectroscopic evidence (NMR, MS) as borassoside B (1), dioscin (2), protodioscin (3), 22-O-methyl protodioscin (4), isonarthogenin 3-O- α -L-rhamnopyranosyl (1-2)-O-[α -L-rhamnopyranosyl-(1-4)]- β -D-glucopyranoside (5), diosgenin-3-O-[α -L-rha(1-3)- α -L-rha(1-4)- α -L-rha(1-4)]- β -D-glucopyranoside(6). Compounds 2 and 6 showed significant cytotoxic activities against K-562 carcinoma cell line at the concentration of 5 mg·L⁻¹. The inhibitory percentage of compounds 2 and 6 on K-562 cell growth were 89.1% and 90.1% at concentration of 5 mg·L⁻¹. **Conclusion:** Compounds 1 and 6 were isolated from this plant and *Smilax* for the first time. Compounds 2 and 6 showed cytotoxic activities against K-562 carcinoma cell line *in vitro*.

[Key words] *Smilax china*; chemical constituents; steroidal saponins; cytotoxic activities

[收稿日期] 20110130(007)

[通讯作者] * 徐燕, 博士, 副教授, 研究方向: 天然药物化学及茶叶食品化学, Tel/Fax: 0551-5786765, E-mail: yanxu@ahau.edu.cn

菝葜 *Smilax china* L. 是百合科菝葜属植物,又名为木瓜草、金刚藤、金刚树,广泛分布于我国的大江南北。其根茎入药,祛风利湿、解毒消痈,主治风湿痹痛、淋浊、带下、痢疾、癰肿疮毒、顽癣和烧烫伤等;常用于风湿性关节炎、痛风、胃癌和糖尿病等的治疗^[1],民间将其作为抗肿瘤药使用,该属植物的化学成分主要是甾体皂苷类、黄酮类和芪类化合物^[2-4]。作者对其粗提物抗肿瘤活性筛选发现其具有较强的细胞毒活性,因此对其化学成分进行了研究。从其 80% 乙醇提取物的正丁醇部位分离得到 6 个甾体皂苷,分别鉴定为 borassoside B (1),薯蓣皂苷(2),原薯蓣皂苷(3),22-*O*-甲基原薯蓣皂苷(4),isonarthenogenin 3-*O*- α -*L*-rhamnopyranosyl (1-2)-*O*-[α -*L*-rhamnopyranosyl-(1-4)]- β -*D*-glucopyranoside (5),diosgenin-3-*O*-[α -*L*-rha (1-3)- α -*L*-rha (1-4)- α -*L*-rha (1-4)]- β -*D*-glucopyranoside (6)(图 1)。其中化合物 1 和 6 是首次从该植物和菝葜属中分离得到。采用 MTT 法对这 6 个化合物进行细胞毒活性筛选,结果表明化合物 2 和 6 对 K-562 癌细胞显示明显的体外细胞毒活性,在样品溶液质量浓度为 5 mg·L⁻¹ 时,化合物 2 和 6 对 K-562 癌细胞体外生长的抑制率分别是 89.1% 和 90.1%。

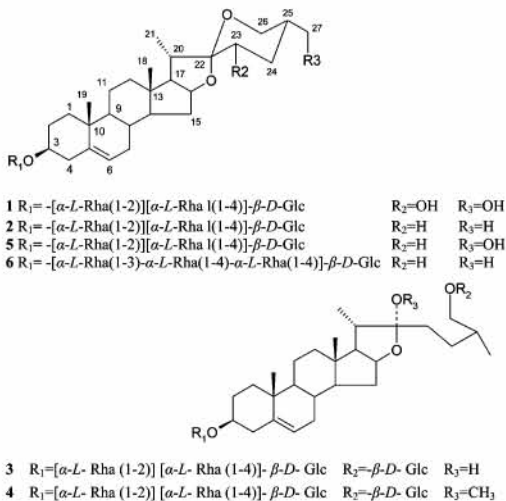


图 1 化合物 1~6 的结构

1 材料

X-4 型双目显微熔点测定仪(温度未校正), Nicolet Impact-410 型红外光谱仪(KBr 压片), HP 1100 型质谱仪(电离方式 ESI), Bruker ACF-400, 500 型核磁共振仪(TMS 为内标), MR-700 型酶标仪, Forma 3110 CO₂ 培养箱, 96 孔细胞培养板为美国 Costar 公司。D101 型大孔树脂为天津农药厂生产,

所用制备薄层硅胶、柱色谱硅胶、铺板硅胶 GF₂₅₄ 及高效 GF₂₅₄ 薄层板均为青岛海洋化工厂生产, Sephadex LH-20 柱色谱材料为 Pharmacia 公司的产品, RPMI1640 培养基为 Gibco 公司, 胎牛血清为天津市庆星科技有限公司, 噻唑蓝(MTT)和二甲基亚砷(DMSO)为 Sigma 公司, 其他常用试剂均为国产分析纯。菝葜于 2005 年 9 月采自安徽大别山区, 经中国药科大学标本馆宋学华副教授鉴定为菝葜 *S. china*, 标本编号 No. 090918, 存放于中国药科大学天然药化教研室。小鼠 K-562 细胞株由中国医学科学院药物研究所提供。

2 提取分离

菝葜干燥根茎 5 kg, 用 80% 体积分数乙醇回流提取 3 次, 减压回收溶剂得乙醇提取物, 用热水分散, 依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取。正丁醇部分得浸膏 125 g, 经 D101 大孔树脂分离, 用水和乙醇(30%, 50%, 70%, 95%) 梯度洗脱。50% 乙醇洗脱部分经多次硅胶柱色谱(氯仿-甲醇梯度洗脱)、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(甲醇洗脱)得化合物 1 (9 mg), 2 (15 mg), 6 (10 mg)。70% 乙醇洗脱部分经多次硅胶柱色谱(氯仿-甲醇梯度洗脱), Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(甲醇洗脱)得化合物 3 (12 mg), 4 (8 mg), 5 (18 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 白色粉末, mp 273 ~ 275 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, IR ν_{\max} (KBr) cm⁻¹: 3 423 (羟基), 984, 918, 899, 839 (螺甾烷); ESI-MS (-): m/z 889 [M - H]⁻, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 信号归属如下¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ : 1.03 (3H, s, 18-CH₃), 1.22 (3H, d, J = 6.8 Hz, 21-CH₃), 1.00 (3H, s, 19-CH₃), 1.76 (3H, d, J = 6.5 Hz, Rha 6''-CH₃), 1.64 (3H, d, J = 6.6 Hz, Rha 6'''-CH₃); 4.95 (1H, d, J = 6.5 Hz, 1'-H), 6.39 (1H, br s, 1''-H), 5.85 (1H, br s, 1'''-H) 是 3 个糖的端基氢质子信号, 3.87 (1H, m, 3-H)。¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 37.5 (C-1), 30.2 (C-2), 78.2 (C-3), 39.0 (C-4), 140.8 (C-5), 121.8 (C-6), 32.4 (C-7), 31.6 (C-8), 50.3 (C-9), 37.2 (C-10), 21.1 (C-11), 40.2 (C-12), 41.1 (C-13), 56.7 (C-14), 32.2 (C-15), 81.7 (C-16), 62.5 (C-17), 16.6 (C-18), 19.4 (C-19), 35.8 (C-20), 14.8 (C-21), 112.2 (C-22), 67.7 (C-23), 33.6 (C-24), 40.6 (C-25), 64.0 (C-26),

63.3 (C-27), 1'-Glc; 100.3 (C-1), 78.0 (C-2), 77.0 (C-3), 78.8 (C-4), 77.9 (C-5), 61.4 (C-6); 2'-Rha; 102.1 (C-1), 72.5 (C-2), 72.8 (C-3), 74.2 (C-4), 69.5 (C-5), 18.7 (C-6); 4'-Rha; 103.0 (C-1), 72.6 (C-2), 72.9 (C-3), 74.0 (C-4), 70.5 (C-5), 18.5 (C-6)。以上波谱数据与文献[5]报道数据一致,故化合物 1 鉴定为(25*S*)-spirost-5-en-3 β ,23,27-triol 3-*O*- α -*L*-rhamnopyranosyl (1-2)-*O*-[α -*L*-rhamnopyranosyl (1-4)]- β -*D*-glucopyranoside,即 borassoside B。

化合物 2 白色针晶 (MeOH), mp 275 ~ 277 $^{\circ}$ C, Molish 反应呈阳性。IR ν_{\max} (KBr) cm^{-1} : 3 448, 1 637, 1 384, 1 047。ESI-MS (-): m/z 867 [M - H] $^{-}$ 。 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 信号归属如下: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) 0.81 (3H, s, 18- CH_3), δ : 0.98 (3H, d, $J = 4.8$ Hz, 27- CH_3), 1.04 (3H, s, 19- CH_3), 1.05 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, 21- CH_3), 1.60 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha 6''- CH_3), 1.77 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha 6''- CH_3), 4.83 (1H, m, 3-H), 4.93 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, Glc 1 (-H), 5.81 (1H, br s, 1'''-H), 6.38 (1H, br s, 1''-H)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 37.6 (C-1), 30.3 (C-2), 78.1 (C-3), 39.1 (C-4), 140.7 (C-5), 121.8 (C-6), 32.4 (C-7), 31.8 (C-8), 50.4 (C-9), 37.2 (C-10), 21.2 (C-11), 39.9 (C-12), 40.6 (C-13), 56.7 (C-14), 32.3 (C-15), 81.1 (C-16), 63.0 (C-17), 16.5 (C-18), 19.5 (C-19), 42.1 (C-20), 15.2 (C-21), 109.3 (C-22), 31.9 (C-23), 29.4 (C-24), 30.7 (C-25), 67.0 (C-26), 17.3 (C-27); 3-*O*-Glc: 100.3 (C-1), 78.6 (C-2), 77.0 (C-3), 78.1 (C-4), 77.8 (C-5), 61.3 (C-6); 2'-Rha: 102.1 (C-1), 72.6 (C-2), 72.8 (C-3), 73.9 (C-4), 69.6 (C-5), 18.8 (C-6); 4''-Rha: 102.9 (C-1), 72.6 (C-2), 72.8 (C-3), 74.1 (C-4), 70.5 (C-5), 18.6 (C-1)。以上波谱数据与文献[6]报道的数据一致,故化合物 2 鉴定为薯蓣皂苷 (dioscin)。

化合物 3 白色粉末, mp 190 ~ 192 $^{\circ}$ C, Molish 反应呈阳性。 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 信号归属如下: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 1.76 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, 2'-Rha 6''- CH_3), 1.62 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, 4'-Rha 6'''- CH_3); 1.33 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, 21- CH_3), 1.06 (3H, s, 19- CH_3), 0.99 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, 27- CH_3), 0.82 (3H, s, 18- CH_3); 5.32 (1H, br s, 6-H), 4.73 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, 26-*O*-Glc 1''-H), 4.93 (1H, d, $J = 7.7$ Hz,

3-*O*-Glc 1 (-H), 5.83 (1H, br s, 4'-Rha 1'''-H), 6.38 (1H, br s, 2 (-Rha 1''-H))。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 37.6 (C-1), 30.2 (C-2), 78.2 (C-3), 39.0 (C-4), 140.8 (C-5), 121.8 (C-6), 32.4 (C-7), 31.7 (C-8), 50.4 (C-9), 37.2 (C-10), 21.1 (C-11), 40.0 (C-12), 40.8 (C-13), 56.6 (C-14), 32.5 (C-15), 81.1 (C-16), 63.9 (C-17), 16.5 (C-18), 19.4 (C-19), 40.7 (C-20), 16.5 (C-21), 110.7 (C-22), 37.2 (C-23), 28.3 (C-24), 34.3 (C-25), 75.2 (C-26), 17.5 (C-27), 3-*O*-Glc: 100.3 (C-1), 77.8 (C-2), 78.0 (C-3), 78.8 (C-4), 76.9 (C-5), 61.4 (C-6); 2 (-Rha: 102.0 (C-1), 72.5 (C-2), 72.8 (C-3), 74.2 (C-4), 69.5 (C-5), 18.5 (C-6); 4'-Rha: 102.9 (C-1), 72.5 (C-2), 72.7 (C-3), 73.9 (C-4), 70.5 (C-5), 18.6 (C-6); 26-*O*-Glc: 104.9 (C-1), 75.2 (C-2), 78.5 (C-3), 71.8 (C-4), 78.6 (C-5), 62.9 (C-6)。以上波谱数据与文献[7]报道的数据一致,故化合物 3 鉴定为原薯蓣皂苷。

化合物 4 白色粉末, Molish 反应呈阳性。ESI-MS (-) 给出准分子离子峰: m/z 1 061 [M - H] $^{-}$ 。 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 信号归属如下: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.33 (1H, br s, 6-H), 4.75 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, 26-*O*-glc 1''-H), 4.95 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, 3-*O*-glc 1'-H) 是的端基氢信号, 5.84 (1H, br s, 4'-Rha 1'''-H), 6.38 (1H, br s, 2 (-Rha 1''-H)), 3.27 (3H, s, OMe), 1.76 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, Rha 6''- CH_3), 1.61 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, Rha 6'''- CH_3), 1.20 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, 21- CH_3), 1.05 (3H, s, 19- CH_3), 1.01 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, 27- CH_3) 和 0.83 (3H, s, 18- CH_3)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 37.5 (C-1), 30.2 (C-2), 78.0 (C-3), 39.0 (C-4), 140.9 (C-5), 121.8 (C-6), 32.3 (C-7), 31.7 (C-8), 50.4 (C-9), 37.2 (C-10), 21.1 (C-11), 39.7 (C-12), 40.8 (C-13), 56.6 (C-14), 32.2 (C-15), 81.3 (C-16), 64.2 (C-17), 16.3 (C-18), 19.4 (C-19), 40.5 (C-20), 16.3 (C-21), 112.7 (C-22), 30.8 (C-23), 28.2 (C-24), 34.3 (C-25), 75.2 (C-26), 17.2 (C-27); 3-*O*-Glc: 100.3 (C-1), 78.8 (C-2), 76.9 (C-3), 78.2 (C-4), 77.8 (C-5), 61.4 (C-6); 2'-Rha: 102.0 (C-1), 72.5 (C-2), 72.8 (C-3), 73.9 (C-4), 69.5 (C-5), 18.7 (C-6); 4'-Rha: 102.9 (C-1), 72.5 (C-2), 72.9 (C-3), 74.2 (C-4), 70.5 (C-5), 18.5 (C-6); 26-*O*-Glc: 105.0 (C-1), 75.2

(C-2), 78.6(C-3), 71.8(C-4), 78.5(C-5), 62.9(C-6), 47.3(C-OMe)。以上波谱数据与文献[6]报道的数据一致,故化合物4鉴定为22-O-甲基原薯蓣皂苷。

化合物5 白色粉末, mp 268 ~ 270 °C, Molish 反应呈阳性, 酸水解纸色谱检出鼠李糖和葡萄糖。ESI-MS(+) 给出准分子离子峰: m/z 885 [M + H]⁺, 碎片峰 739 [M + H - 146]⁺, 593 [M + H - 146 - 146]⁺, 431 [M + H - 146 - 146 - 162]⁺。¹H-NMR, ¹³C-NMR 信号归属如下: ¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ: 6.37 (1H, br s, 1''-H), 5.83 (1H, br s, 1'''-H), 4.93 (1H, d, J = 6.7 Hz, 1(-H)), 5.32 (1H, br d, J = 4.2 Hz, 6-H), 1.77 (3H, d, J = 6.2 Hz, 6''-CH₃), δ: 1.63 (3H, d, J = 6.2 Hz, 6'''-CH₃), δ: 1.15 (3H, d, J = 6.9 Hz, 21-CH₃), δ: 1.06 (3H, s, 19-CH₃), δ: 0.85 (3H, s, 18-CH₃)。¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ: 37.5(C-1), 30.2(C-2), 78.1(C-3), 39.0(C-4), 140.8(C-5), 121.8(C-6), 32.3(C-7), 31.7(C-8), 50.3(C-9), 37.2(C-10), 21.1(C-11), 39.9(C-12), 40.5(C-13), 56.7(C-14), 32.2(C-15), 81.2(C-16), 62.9(C-17), 16.3(C-18), 19.4(C-19), 42.1(C-20), 15.0(C-21), 109.7(C-22), 31.6(C-23), 24.1(C-24), 39.2(C-25), 64.0(C-26), 64.4(C-27), 1(-Glc: 100.3(C-1), 78.7(C-2), 76.9(C-3), 77.9(C-4), 77.8(C-5), 61.3(C-6); 2'-Rha: 102.0(C-1), 72.5(C-2), 72.7(C-3), 74.1(C-4), 69.5(C-5), 18.6(C-6); 4''-Rha: 102.9(C-1), 72.5(C-2), 72.8(C-3), 73.9(C-4), 70.4(C-5), 18.4(C-6)。以上数据与文献[8]报道的数据一致,故化合物5鉴定为 isonarthogenin 3-O-α-L-rhamnopyranosyl(1-2)-O-[α-L-rhamnopyranosyl-(1-4)]-β-D-glucopyranoside。

化合物6 白色针晶 (MeOH), mp 213 ~ 215 °C, Molish 反应呈阳性, 酸水解纸层析检出鼠李糖和葡萄糖。IR ν_{\max} (KBr) cm⁻¹: 3 429, 1 635, 1 386, 1 051。ESI-MS(-): m/z 1 013 [M - H]⁻, ESI-MS(+): m/z 1 037 [M + Na]⁺, m/z 415 [M + Na - 146 - 146 - 146 - 162]⁺。¹H-NMR, ¹³C-NMR 信号归属如下: ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 0.73 (3H, d, J = 5.5 Hz, 27-CH₃), 0.74 (3H, s, 18-CH₃), 0.91 (3H, d, J = 6.8 Hz, 21-CH₃), 0.96 (3H, s, 19-CH₃), 1.09 (3H, d, J = 6.2 Hz, Rha-CH₃), 1.12 (6H, d, J = 6.2 Hz, 2 × Rha-CH₃); 4.86 (1H, d, J = 4.0 Hz) 和

5.05 (3H, m) 是 4 个糖的端基氢质子, 5.30 (1H, m, 6-H)。¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 36.9(C-1), 29.2(C-2), 78.0(C-3), 37.7(C-4), 140.5(C-5), 121.4(C-6), 31.6(C-7), 31.1(C-8), 49.7(C-9), 36.5(C-10), 20.5(C-11), 39.2(C-12), 39.9(C-13), 55.8(C-14), 31.6(C-15), 80.3(C-16), 61.9(C-17), 16.1(C-18), 19.1(C-19), 41.2(C-20), 14.8(C-21), 108.5(C-22), 31.1(C-23), 28.6(C-24), 29.9(C-25), 66.0(C-26), 17.2(C-27), 1-Glc: 98.4(C-1), 76.4(C-2), 77.2(C-3), 76.3(C-4), 76.1(C-5), 60.1(C-6); 2-Rha: 100.2(C-1), 72.1(C-2), 71.4(C-3), 80.3(C-4), 66.9(C-5), 18.3(C-6); 3-Rha: 101.2(C-1), 70.7(C-2), 76.2(C-3), 75.4(C-4), 69.0(C-5), 17.2(C-6); 4-Rha: 100.4(C-1), 70.5(C-2), 70.8(C-3), 75.5(C-4), 68.8(C-5), 17.7(C-6)。以上波谱数据与文献[9]报道数据一致,故化合物6鉴定为薯蓣皂苷元-3-O-[α-L-鼠李糖(1-3)-α-L-鼠李糖(1-4)-α-L-鼠李糖(1-4)]-β-D-葡萄糖苷。

4 甾体皂苷的细胞毒活性

采用 MTT 法^[10]对分离得到的 6 个甾体皂苷进行 K-562 癌细胞毒活性测试。于 96 孔培养板的孔内加入 100 μL 密度为 1 × 10⁴ 个/mL 的 K-562 细胞悬液, 然后向相应孔中加入不同浓度的样品, 继续培养 48 h, 小心吸去药液, 然后在每一孔内分别加入 90 μL 新鲜培养基和 10 μL MTT (5 g · L⁻¹), 于 37 °C 温育 4 h, 吸去上清液, 加入 100 μL DMSO 后, 振荡 5 min, 最后在酶标仪上测出 540 nm 处吸光度(A)。样品的终浓度分别为 5, 0.5, 0.05, 0.005 mg · L⁻¹, 每个浓度设 3 个复孔, 另设阳性对照药(5-氟尿嘧啶, 5-FU) 和空白对照各一组。以溶剂对照处理肿瘤细胞为对照组, 由 A 计算抑制率:

$$\text{细胞生长抑制率} = (1 - A_{\text{样品组}}/A_{\text{对照组}}) \times 100\%$$

结果表明在 5 mg · L⁻¹ 质量浓度的条件下, 化合物 2 和 6 对 K-562 癌细胞体外生长的抑制率分别是 89.1% 和 90.1%, 显示明显的体外细胞毒活性, 具有良好的开发应用价值。其他化合物在同等质量浓度的条件下对 K-562 癌细胞几乎无体外细胞毒活性。

[致谢] 中国医学科学院药物研究所筛选中心胡娟娟老师对化合物体外细胞毒活性的测试, 中国药科大学分析测试中心对化合物的质谱和核磁数据的光谱测定提供帮助。

固相微萃取-气质联用法分析贵州产贯叶连翘叶挥发性成分

孙建勋¹, 杨飞², 王金梅¹, 康文艺^{1*}

(1. 河南大学中药研究所, 河南 开封 475004; 2. 郑州市食品药品检验所, 郑州 450006)

[摘要] 目的: 研究贯叶连翘叶挥发性成分。方法: 采用固相微萃取技术从贯叶连翘叶中提取挥发油, 并用气相色谱-质谱法 (GC-MS) 结合保留指数法对化学成分分析鉴定, 并用峰面积归一化法测定其相对质量百分含量。结果: 从贯叶连翘叶中鉴定了 41 个化合物, 占挥发性成分的 97.03%。结论: 贯叶连翘叶挥发性成分主要有 γ -衣兰油烯 (12.70%)、 α -姜黄烯 (11.36%)、 δ -葑澄茄烯 (9.09%)、 β -反-金合欢烯 (6.95%)。

[关键词] 贯叶连翘; 挥发性成分; 气相色谱-质谱

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)11-0096-04

Analysis of Volatile Constituents in Leaves of *Hypericum perforatum* in Guizhou by SPME-GC-MS

SUN Jian-xun¹, YANG Fei², WANG Jin-mei¹, KANG Wen-yi^{1*}

(1. Institute of Chinese Materia Medica, Henan University, Kaifeng 475004, China;
2. Zhengzhou Institute for Food and Drug Control, Zhengzhou 450006, China)

[收稿日期] 20110210(004)

[基金项目] 河南省科技厅重点攻关项目(102102310019)

[第一作者] 孙建勋, 高级工程师, 从事中药活性成分及抗衰老药物研究, Tel: 0378-3880680, E-mail: lyssjx@sina.com

[通讯作者] * 康文艺, 教授, 从事中药活性成分及新药研究, Tel: 0378-3880680, E-mail: kangwenyi@hotmail.com

[参考文献]

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 4 版. 上海: 上海科学技术出版社, 1975: 1996.
- [2] Woo M H, Do J C, Son K H. Five spirostanol glycosides from the subterranean parts of *Smilax sieboldii* [J]. J Nat Prod, 1992, 55(8): 1129.
- [3] Kubo S, Mimaki Y, Sashida Y, et al. Steroidal saponins from the rhizomes of *Smilax sieboldii* [J]. Phytochemistry, 1992, 31(7): 2445.
- [4] 冯峰, 文媛, 优生, 等. 菝葜中黄酮和萜类成分的研究 [J]. 中国药科大学学报, 2003, 34(2): 119.
- [5] Yoshikawa M, Xu F M, Morikawa T, et al. Medicinal flowers. XII. ¹⁾ New spirostane-type steroid saponins with antidiabetogenic activity from *Borassus flabellifer* [J]. Chem Pharm Bull, 2007, 55(2): 308.
- [6] Ju Y, Zhong J J. Steroidal saponins from the rhizomes of *Smilax menisoermodia* [J]. Phytochemistry, 1992, 31(4): 1349.
- [7] Hu K, Dong A J, Yao X S, et al. A furostanol glycoside from rhizomes of *Dioscorea colletii* var. hypoglauca [J]. Phytochemistry, 1997, 44(7): 1339.
- [8] Satoshi Y, Kubo S, Mimaki Y, et al. Steroida saponins from *Smilax riparia* and *S. China* [J]. Phytochemistry, 1992, 31(7): 2439.
- [9] Du S H, Liu W Y, Fu T J. et al. Isolation and identification of steroidal saponin from total saponin of *Dioscorea nipponica* Makino [J]. J Chin Pharmac Sci, 2002, 11(3): 59.
- [10] 张均田. 现代药理实验方法学[M]. 北京: 北京医科大学 中国协和医科大学联合出版社, 1998: 819, 1434.

[责任编辑 邹晓翠]