

· 资源与质量评价 ·

## 过山蕨乙醇提取物化学成分的分 离鉴定

吕凌岳<sup>1</sup>, 张岱州<sup>2</sup>, 王芳<sup>2\*</sup>, 贾庆文<sup>2</sup>, 梁大连<sup>2</sup>, 李敏<sup>2</sup>, 张伟<sup>3\*</sup>  
(1. 山东中医药大学, 济南 250355; 2. 山东省药学科学院, 济南 250101;  
3. 青岛市中医院, 山东 青岛 266033)

[摘要] 目的:研究过山蕨 *Camptosorus sibiricus* 全草 95% 乙醇提取物的化学成分,并测定其抗氧化活性。方法:采用正相硅胶,小孔树脂(MCI),LH-20 型羟丙基葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20),制备薄层色谱和反相 HPLC 等多种色谱技术进行分离纯化,通过波谱数据分析,结合文献鉴定了化合物的结构。结果:共分离得到 11 个化合物,分别鉴定为香豆酸(1),香豆酸 4-*O*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖苷(2),顺式对香豆酸 4-*O*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖苷(3),阿魏酸 4-*O*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖苷(4),咖啡酸甲酯(5),阿魏酸甲酯(6),丁香酸(7),丁香酸 4-*O*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖苷(8),原儿茶醛(9),香草醛(10),丁香醛(11)。结论:化合物 3~11 均为首次从过山蕨属中分离得到。对从过山蕨乙醇提取物中分离的 11 个化合物采用类超氧化物歧化酶(SOD-like)活性测试法进行了抗氧化活性研究,结果显示化合物 7,9~11 均有一定活性,四者的半抑制浓度(IC<sub>50</sub>)分别为 16.70,11.70,12.23,13.52  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;在浓度  $1.0\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 下,其他化合物均未表现出活性。

[关键词] 过山蕨; 95%乙醇提取物; 化学成分; 结构鉴定; 抗氧化活性

[中图分类号] R284.2;R289;R22;R2-031 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2019)14-0168-05

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20191413

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.r.20190402.1659.010.html>

[网络出版时间] 2019-04-04 15:30

## Isolation and Identification of Chemical Constituents from Ethanol Extract of *Camptosorus sibiricus*

LYU Ling-yue<sup>1</sup>, ZHANG Dai-zhou<sup>2</sup>, WANG Fang<sup>2\*</sup>, JIA Qing-wen<sup>2</sup>,  
LIANG Da-lian<sup>2</sup>, LI Min<sup>2</sup>, ZHANG Wei<sup>3\*</sup>  
(1. *Shandong University of Traditional Chinese Medicine (TCM), Ji'nan 250355, China*;  
2. *Shandong Academy of Pharmaceutical Sciences, Ji'nan 250101, China*;  
3. *Qingdao Hospital of TCM, Qingdao 266033, China*)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents in 95% ethanol extract of the whole plant of *Camptosorus sibiricus* and determine its antioxidant activity. **Method:** Compounds were isolated by a combination of various chromatographic techniques, including column chromatography over silica gel and Sephadex LH-20 and reversed-phase HPLC. Their structures were identified on the basis of physicochemical properties and spectral data reported in the literature. **Result:** Eleven compounds were identified as *trans-p*-coumaric acid (1), *trans-p*-coumaric acid 4-*O*- $\beta$ -*D*-glucoside (2), *cis-p*-coumaric acid 4-*O*- $\beta$ -*D*-glucoside (3), (*E*)-ferulic acid-4-*O*- $\beta$ -*D*-glucoside (4), caffeic acid methyl ester (5), ferulic acid methyl ester (6), syringic acid (7), syringic acid-4-

[收稿日期] 20181030(005)

[基金项目] 国家“重大新药创制”科技重大专项(2017ZX09301003);山东省重点研发计划项目(2016GSF202006)

[第一作者] 吕凌岳, 硕士, 从事中药化学研究, Tel:0531-81213282, E-mail:472779780@qq.com

[通信作者] \*王芳, 博士, 主管中药师, 从事中药新药、天然活性产物的分离鉴定与结构修饰研究, Tel:0531-81213282, E-mail:wangfang\_84@163.com;

\*张伟, 硕士, 主任药师, 硕士生导师, 从事中药制剂研究, Tel:0532-83777931, E-mail:haicizw@126.com

*O*-β-*D*-glucopyranoside (8), protocatechualdehyde (9), vanillin (10) and syringaldehyde (11), respectively.  
**Conclusion:** Compounds 3-11 are isolated from the genus *Camptosorus* for the first time. In the *in vitro* SOD-like activity assays, compounds 7, 9-11 show an antioxidant activity with half maximal inhibitory concentration (IC<sub>50</sub>) values of 16.70, 11.70, 12.23 and 13.52 μmol · L<sup>-1</sup>, respectively.

[Key words] *Camptosorus sibiricus*; 95% ethanol extract; chemical constituents; structure identification; antioxidant activity

过山蕨又名过桥草、马蹬草、还阳草,为铁角蕨科植物过山蕨的地上全草。主产于东北、华北、西北、内蒙古等地<sup>[1]</sup>。用于脱疽,神经性皮炎,脑血管栓塞引起的偏瘫,子宫出血,外伤出血以及下肢溃疡。在化学成分研究方面,以过山蕨的醇提取物为主,从中已分离鉴定了包括环阿廷型三萜苷、山柰酚型黄酮苷、酚酸、有机酸和脂肪醇苷等不同结构类型的 50 余个化合物<sup>[2-3]</sup>,现代药理研究表明过山蕨醇水提取物对家兔耳血管、蟾蜍后肢血管以及家兔在体后肢血管有扩张作用<sup>[4]</sup>。其中过山蕨总黄酮和酚酸类化合物被认为是其治疗血栓闭塞性脉管炎的主要活性成分<sup>[5-6]</sup>。本课题组前期承担的国家重大新药创制项目“过山蕨及其制剂的开发”以血栓闭塞性脉管炎为适应症,对过山蕨醇提取物进行了系统地研究,发现了过山蕨中对大鼠血栓闭塞性脉管炎具有改善作用的有效部位,并进行了初步药学研究<sup>[7]</sup>。民间过山蕨泡茶饮对血栓闭塞性脉管炎有良好疗效<sup>[8]</sup>,这一传统用药方式提示对过山蕨全草水提物研究的必要性,本课题组又从中发现了苯乙醇苷、环烯醚萜苷等一系列前期未报道的已知化合物<sup>[9]</sup>。在研究中发现过山蕨的水提取物中山柰酚型黄酮苷等黄酮类成分含量有限,且在水中的溶解性较低。为了较全面和系统地了解过山蕨对血栓闭塞性脉管炎这一疑难杂症具有良好疗效的化学成分,笔者又对过山蕨全草 95% 乙醇提取物进行了研究,从中分离鉴定了 11 个成分,其中 9 个成分首次从过山蕨中得到,并报道了这 11 个化合物的分离鉴定和初步抗氧化药理活性筛选结果。

## 1 材料

TX100 型小型多功能提取、浓缩机组(武汉中大制药设备有限公司),Micromass Autospc-Ultima ETOF 型质谱仪(美国 Micromass 公司),HP-5989A 型质谱仪(美国 PaloAlto 公司),Inova-400 型核磁共振光谱仪(美国 Varian 公司),Büchi Gradient Former B-687 型中压液相色谱仪(美国 Pharmacia 公司),LC-10T 型高效液相色谱仪(SPD-10A 型紫外检测器,日本岛津公司),SENCO 型旋转蒸发器(上海

申生科技有限公司),YMC-Pack ODS-A 半制备色谱柱(10 mm × 250 mm, 5 μm)(日本 YMC 公司),AB-8 型大孔树脂(河北沧州宝恩化工有限公司),MCI 吸附树脂(CHP20P,日本三菱公司),LH-20 型羟丙基葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20,美国 Pharmacia 公司),色谱用硅胶和硅胶预制板(青岛海洋化工集团公司)。水溶性四唑盐试剂(WST-1,碧云天生物技术有限公司,批号 C0036),黄嘌呤、黄嘌呤氧化酶(Sigma-Aldrich 公司,批号 048K0684,SLBB1570V),乙二胺四乙酸二钠(国药集团化学试剂有限公司,批号 20180518)。所用试剂为分析纯或色谱纯。

过山蕨药材于 2017 年 4 月购自河南省禹州市,由山东省药学院中药药研究室郭琪主任药师鉴定为铁角蕨科铁角蕨属植物过山蕨 *Camptosorus sibiricu* 的地上全草。标本(No. 20170425)现存于山东省药学院标本室。

## 2 提取分离

干燥的过山蕨全草(17.4 kg),用 95% 乙醇加热回流提取 3 次,每次 2 h。提取液减压浓缩成浸膏后将其混悬于水中,用乙酸乙酯萃取 3 次;减压回收溶剂后得到水相部位 A(97 g)和乙酸乙酯萃取部位 B(500 g)。

A 部分进行大孔树脂柱色谱分离,用蒸馏水,30% 乙醇,50% 乙醇和 95% 乙醇进行梯度洗脱,减压回收溶剂后得到 4 个组分 A1 ~ A4。A3(25.3 g)组分进行正相硅胶柱色谱,梯度洗脱(二氯甲烷-甲醇 50:1 ~ 0:100),得到 A3-1 ~ A3-5。A3-1(2.24 g)经 Sephadex LH-20 柱色谱洗脱(三氯甲烷-甲醇 1:1)得到 A3-1-1 ~ A3-1-3。A3-1-2(210.3 mg)经 TLC 制备薄层色谱(乙酸乙酯-95% 乙醇 20:1 洗脱),反相 HPLC 半制备色谱(含 40% CH<sub>3</sub>OH 的 0.1% 乙酸水溶液)纯化得到化合物 9(9.7 mg),10(8.4 mg),11(181.0 mg)。A3-3(540 mg)经反相 C<sub>18</sub> 中压柱色谱梯度洗脱(甲醇-水 0 ~ 100%)得到 A3-3-1 ~ A3-3-4。A3-3-2(136 mg)经硅胶柱色谱梯度洗脱(三氯甲烷-甲醇 20:1 ~ 0:100)得到 A3-3-2-1 ~ A3-3-2-3。A3-3-2-1(25.5 mg)经 Sephadex LH-

20 柱色谱洗脱(三氯甲烷-甲醇 1:1)得到 A3-3-2-1-1 和 A3-3-2-1-2。A3-3-2-1-2 (15.2 mg) 经 TLC 制备薄层色谱洗脱(三氯甲烷-甲醇 15:1), 反相 HPLC 半制备色谱(含 40% CH<sub>3</sub>OH 的 0.1% 乙酸水溶液)纯化得到 **5** (5.8 mg) 和 **6** (4.9 mg)。A3-3-2-3 (105.5 mg) 经硅胶柱色谱洗脱(三氯甲烷-甲醇 50:1) 得到 A3-3-

2-3-1 ~ A3-3-2-3-4。A3-3-2-3-2 (24.5 mg) 经反相 HPLC 半制备色谱(含 40% CH<sub>3</sub>CN 的 0.1% 乙酸水溶液) 得到 **7** (12.3 mg) 和 **8** (2.4 mg)。A3-3-2-3-3 (21.5 mg) 经反相 HPLC 半制备色谱(含 12% CH<sub>3</sub>CN 的 0.1% 乙酸水溶液) 分别得到 **1** (3.6 mg), **2** (8.5 mg), **3** (4.7 mg), **4** (4.0 mg)。结构见图 1。

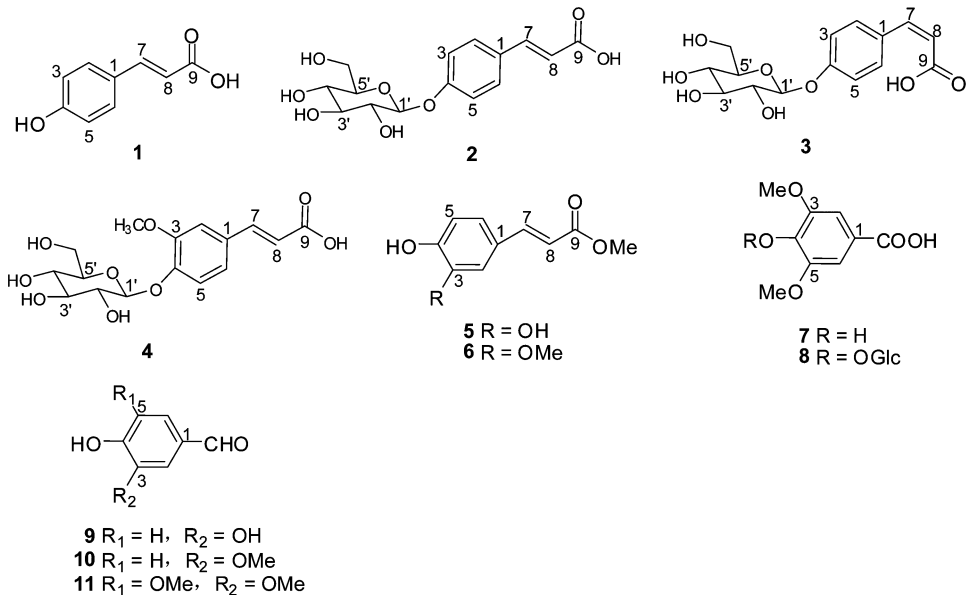


图 1 化合物 1~11 结构

Fig.1 Structure of compounds 1-11

### 3 结构鉴定

化合物 **1** 白色针晶(甲醇); (+) ESI-MS  $m/z$  187 [M + Na]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 6.30 (1H, d,  $J$  = 15.6 Hz, H-8), 7.53 (1H, d,  $J$  = 15.6 Hz, H-7), 6.79 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-3, H-5), 7.51 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-2, H-6)。以上数据与文献[2]报道香豆酸(*trans-p*-coumaric acid)的数据一致。

化合物 **2** 白色无定型粉末; (+) ESI-MS  $m/z$  349 [M + Na]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 6.40 (1H, d,  $J$  = 15.6 Hz, H-8), 7.53 (1H, d,  $J$  = 15.6 Hz, H-7), 7.04 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-3, H-5), 7.63 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-2, H-6), 4.93 (1H, d,  $J$  = 7.4 Hz, H-1'), 3.16 ~ 3.48 (4H, m, H-2'-5'), 3.69 (1H, d,  $J$  = 11.6 Hz, H-6'a), 3.47 (1H, d,  $J$  = 11.6 Hz, H-6'b)。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 167.4 (C-9), 159.1 (C-4), 143.5 (C-7), 130.4 (C-2, 6), 128.9 (C-1), 117.2 (C-8), 116.7 (C-3, 5), 107.1 (C-2, 6), 100.4 (C-1'), 77.5 (C-3'), 77.0 (C-5'), 73.7 (C-2'), 70.2 (C-4'), 61.1 (C-6')。以上数据与文献[10]报道香豆酸 4-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(*trans-*

*p*-coumaric acid 4-*O*- $\beta$ -D-glucoside) 数据一致。

化合物 **3** 白色无定型粉末; (+) ESI-MS  $m/z$  349 [M + Na]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 7.67 (2H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-2, H-6), 6.99 (2H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-3, H-5) 示有 AA'BB' 偶合系统存在, 比较化合物 **3** 与化合物 **2** 的氢谱发现二者极为相似, 不同之处在于化合物 **3** 的 H-7 和 H-8 分别被屏蔽位移了  $\Delta\delta_{\text{H}} - 0.85$  和  $-0.56$  ppm, 且偶合常数变小,  $\delta$ : 5.84 (1H, d,  $J$  = 12.4 Hz, H-8), 6.68 (1H, d,  $J$  = 12.4 Hz, H-7) 提示化合物 **3** 为顺式烯烃。4.90 (1H, d,  $J$  = 7.2 Hz, H-1'), 3.14 ~ 3.36 (4H, m, H-2'-5'), 3.69 (1H, d,  $J$  = 10.8 Hz, H-6'a), 3.46 (1H, dd,  $J$  = 10.8, 5.6 Hz, H-6'b) 为  $\beta$ -D-吡喃葡萄糖质子信号。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 168.2 (C-9), 158.1 (C-4), 138.4 (C-7), 131.8 (C-2, 6), 129.4 (C-1), 116.9 (C-8), 116.0 (C-3, 5), 100.6 (C-1'), 77.5 (C-3'), 77.1 (C-5'), 73.7 (C-2'), 70.1 (C-4'), 61.1 (C-6')。以上数据与文献[11]报道顺式对香豆酸 4-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(*cis-p*-coumaric acid 4-*O*- $\beta$ -D-glucoside) 的数据一致。

化合物 **4** 白色无定型粉末; (+) ESI-MS  $m/z$

379 [M + Na]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 3.81(3H, s) 为甲氧基质子信号, 7.29(1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-2)、7.11(1H, dd, *J* = 8.0, 1.9 Hz, H-6), 7.11(1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5) 示有 ABX 偶合系统存在, 6.45(1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-8), 7.45(1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-7) 为一对反式双键质子信号。4.96(1H, d, *J* = 6.8 Hz, H-1'), 3.14 ~ 3.48(4H, m, H-2'-5'), 3.66(1H, d, *J* = 12.0 Hz, H-6'a), 3.47(1H, d, *J* = 12.0 Hz, H-6'b) 为 β-*D*-吡喃葡萄糖质子信号。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz) δ: 167.0 (C-9), 149.6/(C-3), 148.5 (C-4), 143.7 (C-7), 129.1 (C-1), 122.3 (C-6), 115.5 (C-8), 115.0 (C-5), 111.6 (C-2), 101.6 (C-1'), 77.6 (C-3'), 77.3 (C-5'), 73.6 (C-2'), 70.1 (C-4'), 61.1 (C-6'), 56.2 (OMe-3)。以上数据与文献[12]报道阿魏酸 4-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 [(*E*)-ferulic acid-4-*O*-β-*D*-glucoside] 的数据一致。

化合物 5 无色针晶(乙醇); (+) ESI-MS *m/z* 217 [M + Na]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CH<sub>3</sub>OD, 400 MHz) δ: 7.46(1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-7), 6.96(1H, s, H-2), 6.85(1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-6), 6.71(1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-5), 6.17(1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-8), 3.68(3H, s, OMe-9)。以上数据与文献[13]报道咖啡酸甲酯 (caffeic acid methyl ester) 的数据一致。

化合物 6 白色胶状物; (+) ESI-MS *m/z* 231 [M + Na]<sup>+</sup>, 247 [M + K]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 7.46(1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-7), 7.22(1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-2), 7.03(1H, dd, *J* = 8.2, 1.6 Hz, H-6), 6.76(1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5), 6.26(1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-8), 3.81(3H, s, OCH<sub>3</sub>-3), 3.61(3H, s, OCH<sub>3</sub>-9)。以上数据与文献[14]报道的阿魏酸甲酯 (ferulic acid methyl ester) 的数据一致。

化合物 7 白色针晶(甲醇); (+) ESI-MS *m/z* 221 [M + Na]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 7.25(2H, s, H-2, 6), 3.82(6H, s, 2 × OMe); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz) δ: 120.7 (C-1), 107.4 (C-2, 6), 147.6 (C-3, 5), 140.8 (C-4), 166.8 (C-7), 56.6 (2 × OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[15]报道丁香酸 (syringic acid) 的数据一致。

化合物 8 白色无定型粉末; (+) ESI-MS *m/z* 383 [M + Na]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 7.21(2H, s, H-2, H-6), 5.11(1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1'), 3.19(1H, m, H-2), 3.20(1H, m, H-3), 3.11

(1H, m, H-4), 3.39(1H, m, H-5), 3.58(1H, m, H-6'a), 3.06(1H, m, H-6'b), 3.79(6H, 2 × OCH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz) δ: 125.6 (C-1), 107.3 (C-2), 152.2 (C-3), 138.2 (C-4), 152.2 (C-5), 107.3 (C-6), 101.9 (C-1'), 74.2 (C-2'), 77.4 (C-3'), 69.9 (C-4'), 76.6 (C-5'), 60.8 (C-6'), 56.3 (2 × OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[16]报道的丁香酸 4-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (syringic acid-4-*O*-β-*D*-glucopyranoside) 的数据一致。

化合物 9 褐色无定型粉末; EI-MS *m/z* 138 [M]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 7.33(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 6.96(1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 7.32(1H, d, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 9.75(1H, s, H-7); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz) δ: 130.8 (C-1), 114.8 (C-2), 146.1 (C-3), 152.1 (C-4), 115.9 (C-5), 124.2 (C-6), 190.9 (C-7)。以上数据与文献[17]报道的原儿茶醛 (protocatechualdehyde) 的数据一致。

化合物 10 无色针状结晶(乙醇); EI-MS *m/z* 152 [M]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 7.32(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 6.84(1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 7.32(1H, d, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 9.73(1H, s, H-7), 3.86(3H, s, OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz) δ: 128.1 (C-1), 108.2 (C-2), 147.0 (C-3), 150.8 (C-4), 114.2 (C-5), 127.2 (C-6), 190.8 (C-7), 55.8 (OMe)。以上数据与文献[18]报道的香草醛 (vanillin) 的数据一致。

化合物 11 淡黄色无定型粉末; EI-MS *m/z* 182 [M]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 7.10(2H, s, H-2, 6), 9.71(1H, s, CHO), 3.86(6H, s, CH<sub>3</sub>O-3, 5)。以上数据与文献[19]报道的丁香醛 (syringaldehyde) 的数据一致。

#### 4 抗氧化活性

文献报道从过山蕨全草乙醇提取物中分离得到的山柰酚型黄酮类和酚酸类成分, 具有明显的清除自由基和超氧化物歧化酶 (SOD) 样活性, 可能是过山蕨全草对血栓闭塞性脉管炎具有良好疗效的物质基础之一<sup>[20]</sup>。因此对分离得到的化合物进行了体外抗氧化活性筛选[类超氧化物歧化酶 (SOD-Like) 活性测试采用水溶性四唑盐 (WST)-1 测试法]<sup>[21-23]</sup>, 将 100 mmol·L<sup>-1</sup> 黄嘌呤, 100 mmol·L<sup>-1</sup> 乙二胺四乙酸二钠, 25 mmol·L<sup>-1</sup> WST-1 加入到 50 mmol·L<sup>-1</sup> 碳酸盐缓冲液 (pH 10.2), 随后, 分别加入终浓度为 100 μmol·L<sup>-1</sup> 的测试化合物和维生素

E(先用DMSO溶解缓冲溶液配成终浓度,同时设置溶剂为空白对照),在37℃水浴上放置10 min。此后,加入浓度为 $58 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的黄嘌呤氧化酶在37℃水浴上继续放置20 min。最后,加入35%的盐酸在450 nm处测各溶液的紫外吸光度。实验结果表明化合物**7**、**9**~**11**均显示有一定抑制活性,半抑制浓度( $\text{IC}_{50}$ )分别为16.70, 11.70, 12.23,  $13.52 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;阳性对照维生素E的 $\text{IC}_{50}$ 为 $3.70 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,其他化合物均未表现出活性( $\text{IC}_{50} > 50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )。

## 5 讨论

综上所述,本研究从过山蕨全草乙醇提取物中分离得到9个化合物,4个具有抗氧化活性。其中,芳香醛类化合物原儿茶醛(**9**),香草醛(**10**),丁香醛(**11**)和酚酸类化合物丁香酸(**7**)显示强抗氧化活性, $\text{IC}_{50}$ 分别为11.70, 12.23, 13.52和 $16.70 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;化合物结构中酚羟基被糖苷化、甲基化或酚酸基变成有机酸基后均无抗氧化活性( $\text{IC}_{50} > 50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )。推测原因可能与SOD-Like抗氧化的基本原理有关,即化合物分子中的酚羟基或醛基脱氢提供电子与螯合物的金属离子结合,越易形成超氧阴离子自由基的结构抗氧化活性越强。

### [参考文献]

[1] 严仲铠,李万林.中国长白山药用植物彩色图志[M].北京:人民卫生出版社,1997:96.  
[2] 李宁.过山蕨和山茶种子的化学成分和药理活性研究[D].沈阳:沈阳药科大学,2006.  
[3] ZHANG P, CHENG Y Y, MA Z J, et al. New cycloartane glycosides from *Camptosorus sibiricus* Rupr. [J]. J Asian Nat Prod Res, 2008, 10(11):1069-1074.  
[4] 沈阳药学院药学四十一期队.过山蕨的扩张血管作用和毒性[J].沈阳药学院学报,1977,7(7):34-37.  
[5] 沈阳药学院药学四十一期队.过山蕨治疗脉管炎有效部位的实验研究[J].沈阳药学院学报,1977,7(38):38-43.  
[6] 徐绥绪.过山蕨治疗心血管病的研究.5.过山蕨治疗脉管炎有效成分的研究[J].沈阳药学院学报,1979,36(11):36-46.  
[7] 梁大连,程艳玲,董世波,等.过山蕨总黄酮对大鼠血栓闭塞性脉管炎的改善作用[J].现代药物与临床,2011,26(6):481-484.  
[8] 张宝凤,周荣汉,董淑华,等.过山蕨治疗心血管病的

研究[J].沈阳药学院学报,1979,11(29):29-35.  
[9] 梁大连,于亮,李宁,等.过山蕨水提物的化学成分[J].沈阳药科大学学报,2017,34(7):541-545,552.  
[10] 郭娟丽,张培成,张智武.油菜花粉的化学成分研究[J].中国中药杂志,2009,34(10):1235-1237.  
[11] 吴慧星,李晓帆,李荣,等.番石榴叶中抗氧化活性成分的研究[J].中草药,2010,41(10):1593-1597.  
[12] 徐璐,李艳茸,李春,等.藏药甘青乌头化学成分研究[J].中国中药杂志,2013,38(17):2818-2825.  
[13] 马双成,毕培曦,黄荣春,等.金银花药材中抗呼吸道感染病毒感染的咖啡酰奎宁酸类成分的定量研究[J].药物分析杂志,2005,25(7):751-755.  
[14] Pieters L, Dyck S V, Gao M, et al. Synthesis and biological evaluation of dihydrobenzofuran lignans and related compounds as potential antitumor agents that inhibit tubulin polymerization [J]. J Med Chem, 1999, 42:5475-5481.  
[15] CHANG Y C, CHANG R F, WU Y C. The constituents of *Lindera glauca* [J]. J Chin Chem Soc, 2000, 47:373-380.  
[16] Kashiwada Y, Nonaka G I, Nishioka I. Tannins and related compounds. XLV. Rhubarb. (5): isolation and characterization of flavan-3-ol and procyanidin glucosides [J]. Chem Pharm Bull, 1986, 34(8):3208-3222.  
[17] 赵爱华,赵勤实,李蓉涛,等.肾茶的化学成分研究[J].云南植物研究,2004,26(5):563-568.  
[18] 羊晓东,梅双喜,杨蓉,等.云南兔耳草的化学化学成分研究[J].天然产物研究与开发,2002,14(6):1-3.  
[19] Schwartz A. Efficient synthesis of 3, 4, 5-trimethoxybenzaldehyde via reissert aldehyde synthesis [J]. J Org Chem, 1982, 47(11):2213-2214.  
[20] LI N, LI X, ZHANG Y, et al. Free radical scavengers, antioxidants and aldose reductase inhibitors from *Camptosorus sibiricus* Rupr [J]. Z Naturforsch C, 2008, 63(1/2):66-68.  
[21] 王业玲.石见穿化学成分及其生物活性研究[D].沈阳:沈阳药科大学,2008.  
[22] 王新玲,王晓梅,胡君萍,等.新疆鼠尾草不同部位不同极性提取物抗氧化活性[J].中国实验方剂学杂志,2017,23(23):62-65.  
[23] 肖凯,冯大伟,杨金丽,等.盔状黄芩中的苯乙醇苷及黄酮苷类化合物分析[J].中国实验方剂学杂志,2017,23(20):36-41.

[责任编辑 顾雪竹]