

花椒茎的化学成分

娄京荣^{1,2}, 郑重飞², 李莹², 亓超^{1,2}, 崔雪^{1,2}, 姚庆强^{2*}

- (1. 济南大学, 山东省医学科学院 医学与生命科学学院, 济南 250200;
2. 山东省医学科学院 药物研究所 国家卫生部生物技术药物重点实验室,
山东省罕见病重点实验室, 济南 250062)

[摘要] 目的:对 95% 乙醇提取花椒茎的化学成分进行分离和鉴定。方法:取花椒茎(25 kg),95% 乙醇加热回流提取 3 次,过滤后合并滤液,浓缩得总浸膏,加水混悬后依次用石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇萃取,得到相应的 5 个流分。石油醚部分、二氯甲烷部分、乙酸乙酯部分分离方法相似,依次先用硅胶柱色谱分离,后经过 LH-20 型羟丙基葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20),中压制备液相、高压制备液相等分离、纯化。正丁醇部位先用 D101 型大孔树脂分段,后经过凝胶 Sephadex LH-20,中压制备液相,高压制备液相等分离、纯化。得到的化合物用红外、核磁氢谱、核磁碳谱、质谱等波谱技术进行鉴定。结果:花椒茎中分离得到 10 个化合物,(+)-木兰花碱(1),(-)-异紫花前胡内酯(2),(-)-二氢欧山芹醇(3),(-)-紫花前胡醇(4),羽扇豆醇(5), α -香树脂醇(6), β -香树脂醇(7), δ -香树脂醇(8),槲皮素(9),芦丁(10),其中 1 为生物碱,2,3,4 为香豆素,5,6,7,8 为三萜,9,10 为黄酮。结论:其中化合物 1~8 为首次从花椒发现。

[关键词] 花椒茎; 黄酮; 生物碱; 香豆素; 三萜

[中图分类号] R284.1;R289;R22;R2-031 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2019)11-0161-06

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20191113

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20190219.1312.008.html>

[网络出版时间] 2019-02-20 8:44

Chemical Constituents from Stems of *Zanthoxylum bungeanum*

LOU Jing-rong^{1,2}, ZHENG Zhong-fei², LI Ying², QI Chao^{1,2},
CUI Xue^{1,2}, YAO Qing-qiang^{2*}

(1. School of Medicine and Life Sciences, University of Ji'nan-Shandong Academy of
Medical Sciences, Ji'nan 250200, China;

2. Institute of Materia Medica, Shandong Academy of Medical Sciences, Key Laboratory for
Biotech-Drugs Under Ministry of Health, Key Laboratory for Rare & Uncommon Diseases of
Shandong Province, Ji'nan 250062, China)

[Abstract] **Objective:** To isolate and identify the chemical constituents from 95% ethanol extracts from stems of *Zanthoxylum bungeanum*. **Method:** The stems (25 kg) were extracted with 95% ethanol under reflux for three times and then filtrated, and the combined filtrates were concentrated under vacuum to get the extracts. After suspension with water, the extracts were extracted with petroleum ether, dichloromethane, ethyl acetate and *n*-butanol successively, and five corresponding parts were obtained. The parts of petroleum ether, dichloromethane, ethyl acetate were separated in a similar way to get pure compounds. By the method the subjects were first chromatographed on silica gel column respectively, then the selected sub-fractions were further separated by Sephadex LH-20, and finally purified on preparation HPLC to get the monomer compound. The *n*-butanol part was

[收稿日期] 20180905(009)

[基金项目] 山东省重点研发计划项目(2017YYSP035)

[第一作者] 娄京荣,在读硕士,从事天然药物化学研究,E-mail:1247775897@qq.com

[通信作者] *姚庆强,研究员,硕士生导师,天然药物化学研究,Tel: 0531-82595867,E-mail: yao_imm@163.com

first treated with macroporous resin D101, and then the sub-fractions were further purified by almost the same method as mentioned above. The structures of these compounds were determined by spectrum technology as IR, MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR. **Result:** Ten compounds were isolated from *Z. bungeanum* stems and identified as follows: (+) -magnoflorine (**1**), (-) -marmesin (**2**), (-) -columbianetin (**3**), (-) -decursinol (**4**), lupeol (**5**), α -amyrin (**6**), β -amyrin (**7**), δ -amyrin (**8**), quercetin (**9**), rutin (**10**). Among them, **1** was alkaloid, **2**, **3**, **4** were coumarin, **5**, **6**, **7**, **8** were triterpenoid, **9**, **10** were flavonoids. **Conclusion:** Compounds **1-8** were isolated from this plant for the first time.

[**Key words**] *Zanthoxylum bungeanum* stems; flavone; alkaloid; coumarin; triterpene

花椒主要产于热带与亚热带地区,花椒茎为芸香科花椒属花椒的树干部分。花椒最早记录在《神农本草经》:“主风邪气,温中,除寒痹,坚齿发,明目。主邪气咳逆,温中,逐骨节皮肤死肌,寒湿痹痛,下气”。2015 年版《中国药典》记载,花椒有“温中止痛,杀虫止痒”的功效,并规定青花椒和花椒的干燥成熟果皮作为传统药用^[1]。国内外学者对花椒的研究主要集中于果实、籽、叶、枝梢、根等,花椒果实中主要含有挥发油^[2-8]、黄酮^[9]、生物碱^[10]、酰胺^[11-12]等,叶中主要含有挥发油^[13]、黄酮^[14-19]、多糖^[20]、酰胺^[21-23]等,籽中主要含有挥发油^[24-28]、脂肪酸^[24,28]、肽类^[29-33]等,枝与韧皮部中主要含有挥发油^[23]等,根中主要含有生物碱^[34]等。花椒挥发油类化合物有抗哮喘^[4]、抗炎镇痛^[5]、降血脂^[24]、抗脉粥样硬化^[6,27]、抗癌^[7-8]等作用,生物碱类化合物具有较强的镇痛、抗炎、止痒^[10]等作用,酰胺类化合物有抗氧化^[12]、抗癌^[11]等作用,黄酮类化合物有抗氧化^[9,14-18]等作用,花椒肽类有抗菌^[31-32]、降血压^[29]、抗氧化^[27,33]等作用。花椒茎废弃居多,而花椒功效多样,成分复杂,所以本实验对花椒茎开展深入化学研究,充分利用花椒茎的价值。采用花椒茎 95% 乙醇提取物通过硅胶柱色谱、凝胶、高压制备技术分离,得到 10 个化合物,经 IR, NMR, MS 等波谱技术鉴定其结构为(+)-木兰花碱(**1**), (-)-异紫花前胡内酯(**2**), (-)-二氢欧山芹醇(**3**), (-)-紫花前胡醇(**4**), 羽扇豆醇(**5**), α -香树脂醇(**6**), β -香树脂醇(**7**), δ -香树脂醇(**8**), 槲皮素(**9**), 芦丁(**10**), 其中化合物 **1~8** 系首次从花椒中分离得到。

1 材料

XS105 型电子天平(瑞士 Mettler 公司); Trap VL 型质谱仪(美国 Agilent); Bruker Avance 600 型核磁共振仪, Bruker Avance III 400 型核磁共振仪(TMS 内标, 瑞士 Bruker 公司); UltiMate 3000 型高效液相色谱仪(美国 Thermo Fisher 公司); Anton Paar MCP200 型自动旋光仪(奥地利安东帕); WRR

型熔点仪(上海精密仪器有限公司); 柱色谱用硅胶(60~100 目, 200~300 目, 300~400 目, 青岛海洋化工有限公司); 薄层色谱用硅胶(烟台市化学工业研究所); LH-20 型羟丙基葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20, 40~63 μ m, 德国 Merck 公司); ODS 柱色谱填料(ODS-A-HG, 50 μ m, YMC 公司); 大孔树脂 D101(天津波鸿树脂科技有限公司); ODS-A 制备色谱柱(20 mm \times 250 mm, 5 μ m, YMC 公司)。实验所用提取分离试剂均为分析纯, 购自天津市富宇精细化工有限公司; 甲醇(色谱纯, 美国 Tedia 公司)。花椒茎采于山东省临沂市, 经山东中医药大学药系王厚伟副教授鉴定为芸香科花椒属花椒 *Zanthoxylum bungeanum* 的干燥茎。

2 提取与分离

取花椒茎 25 kg, 用 95% 乙醇加热回流提取 3 次, 每次 2 h, 过滤后合并滤液, 减压浓缩得浸膏 600 g, 加水混悬后依次用石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 减压浓缩得到 5 个流分分别为石油醚部分(Fr. A, 91 g), 二氯甲烷部分(Fr. B, 50 g), 乙酸乙酯部分(Fr. C, 30 g), 正丁醇部分(Fr. D, 342 g), 水部分(Fr. E, 126 g)。Fr. A 经 60~100 目硅胶拌样, 200~300 目硅胶装柱, 以石油醚-乙酸乙酯系统(100:0~98:2~95:5~90:10~80:20~0:100)梯度洗脱, 纯甲醇冲柱, 得到 15 个组分 Fr. A-1~Fr. A-15, Fr. A-7 再经 Sephadex LH-20 柱色谱分离后得 3 个组分 Fr. A-7-1~Fr. A-7-3, Fr. A-7-2 经高效制备液相色谱用纯甲醇洗脱得到化合物 **5**(20 mg), 化合物 **6**(40 mg), 化合物 **7**(25 mg), 化合物 **8**(15 mg)。Fr. B 经 60~100 目硅胶拌样, 300~400 目硅胶装柱, 以二氯甲烷-甲醇系统(100:0~98:2~95:5~90:10~80:20~0:100)梯度洗脱, 得到组分 Fr. B-1~Fr. B-20, Fr. B-10 重结晶得到化合物 **2**(300 mg)。Fr. C 经 60~100 目硅胶拌样, 300~400 目硅胶装柱, 以二氯甲烷-甲醇系统(100:0~98:2~95:5~90:10~80:20~0:100)梯度洗脱, 得到组分

Fr. C-1 ~ Fr. C-10, Fr. C-4 经中压制备液相分离得到 Fr. C-4-1 ~ Fr. C-4-3, Fr. C-4-2 经高效制备液相色谱用甲醇-水(45:55)得到化合物 **10**(30 mg), Fr. C-4-3 用甲醇-水(55:45)得到化合物 **9**(40 mg)。Fr. D 经大孔树脂,以乙醇-水系统(0:100 ~ 15:85 ~ 30:70 ~ 50:50 ~ 75:25 ~ 95:0)梯度洗脱,得到组分 Fr. D-1 ~ Fr. D-6, Fr. D-2 与 Fr. D-3 合并用中压制备液相,以水-甲醇系统(0:100 ~ 90:10 ~ 80:20 ~ 70:30 ~ 0:100)梯度洗脱,得到 5 个组分 Fr. D-2-1 ~ Fr. D-2-5, Fr. D-2-2 经高效制备液相色谱用甲醇-水(25:75)得化合物 **1**(40 mg), Fr. D-4 经中压制备液相,以水-甲醇系统(0:100 ~ 90:10 ~ 60:40 ~ 40:60 ~ 0:100)梯度洗脱,得到 4 个组分 Fr. D-4-1 ~ Fr. D-4-4, Fr. D-4-3 经高效制备液相色谱甲醇-水(55:45)得到化合物 **3**(10 mg), **4**(9 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 黄色粉末(甲醇), $[\alpha]_D^{20} + 186.2^\circ$, ESI-MS m/z 342.5 $[M]^+$, 相对分子质量 342, 分子式为 $C_{20}H_{24}O_4N^+$; IR (KBr) v_{max} : 3 418, 2 934, 2 896, 2 821, 2 361, 1 647, 1 552, 1 440, 1 382, 1 245, 1 212, 1 067, 1 046, 884 cm^{-1} 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.61 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-9), 6.50 (1H, s, H-3), 6.36 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-8), 4.31 (1H, d, $J = 12.3$ Hz, H-6a), 3.69 (3H, s, 2-OCH₃), 3.67 (3H, s, 10-OCH₃), 3.66 (1H, overlapped, m, H-5a), 3.55 (1H, m, H-5b), 3.30 (3H, s, N-CH₃), 3.10 (2H, m, H-4a, H-7a), 2.88 (3H, s, N-CH₃), 2.78 (1H, m, H-4b), 2.58 (1H, t, $J = 13.0$ Hz, H-7b)。 ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 152.3 (C-11), 151.9 (C-1), 151.2 (C-2), 150.3 (C-10), 125.1 (C-7a), 123.1 (C-11a), 122.6 (C-11b), 120.0 (C-11c), 112.6 (C-8), 111.8 (C-3a), 109.8 (C-9), 108.7 (C-3), 69.2 (C-6a), 60.4 (C-5), 55.7 (10-OCH₃), 55.2 (2-OCH₃), 52.6 (N-CH₃), 42.5 (N-CH₃), 30.4 (C-7), 23.2 (C-4)。根据 ROESY 谱 δ : 6.50 (1H, s, H-3) 与 3.69 (3H, s, 2-OCH₃) 相关, 6.61 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-9) 与 3.67 (3H, s, 10-OCH₃) 相关, 确定 2 个甲氧基分别连接于 C-2 (151.2) 和 C-10 (150.3) 位; 根据 HMBC 谱 δ : 6.50 (1H, s, H-3) 与 151.9 (C-1) 相关, 6.61 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-9) 与 152.3 (C-11) 相关, 准确归属了 C-1 和 C-11 的化学位移, 4.31 (1H, d, $J = 12.3$ Hz, H-6a) 与 125.1 (C-7a) 相关, 6.36 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-8) 与 123.1 (C-11a) 有相关, 确定 C-7a, C-11a 和 C-11b 的化学位移。以上数据与文献[35-36]报道

的 (+)-木兰花碱[(+)-magnoflorine]一致(归属基于 1H -NMR, ^{13}C -NMR, DEPT, 1H - 1H -COSY, HSQC, HMBC 和 ROESY 谱), 鉴定化合物 **1** 为 (+)-木兰花碱。

化合物 **2** 白色针状结晶(甲醇), mp 187 ~ 189 $^\circ C$, $[\alpha]_D^{20} - 8.2^\circ$, ESI-MS m/z 246.8 $[M + H]^+$, 相对分子质量 246, 分子式为 $C_{14}H_{14}O_4$; IR (KBr) v_{max} : 3 452, 2 988, 1 703, 1 631, 1 573, 1 270, 1 134, 959, 831 cm^{-1} ; 1H -NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.54 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 7.17 (1H, s, H-5), 6.66 (1H, s, H-8), 6.14 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 4.70 (1H, dd, $J = 9.3, 8.3$ Hz, H-2'), 3.25 (2H, m, H-3'), 1.33 (3H, s, H-6'), 1.20 (3H, s, H-5')。 ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 163.4 (C-7), 161.7 (C-2), 155.8 (C-9), 143.9 (C-4), 125.3 (C-6), 123.6 (C-5), 112.9 (C-10), 112.3 (C-3), 98.0 (C-8), 91.3 (C-2'), 71.8 (C-4'), 29.6 (C-3'), 26.25 (C-5'), 24.51 (C-6')。以上数据与文献[37-38]报道的(-)-异紫花前胡内酯[(-)-marmesin]基本一致, 故鉴定化合物 **2** 为(-)-异紫花前胡内酯。

化合物 **3** 白色粉末(甲醇), $[\alpha]_D^{20} - 3.4^\circ$, ESI-MS m/z 246.8 $[M + H]^+$, 268.9 $[M + Na]^+$, 相对分子质量 246, 分子式为 $C_{14}H_{14}O_4$; IR (KBr) v_{max} : 3 472, 3 477, 2 984, 2 909, 2 361, 1 698, 1 619, 1 445, 1 266, 1 129, 1 076, 1 013, 952, 835 cm^{-1} ; 1H -NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.60 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 7.25 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.73 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-6), 6.18 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 4.77 (1H, dd, $J = 9.4, 8.6$ Hz, H-2'), 3.30 (2H, dd, $J = 12.9, 9.0$ Hz, H-1'), 1.35 (3H, s, 3'-CH₃), 1.22 (3H, s, 3'-CH₃)。 ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 163.9 (C-7), 161.3 (C-2), 151.5 (C-9), 144.2 (C-4), 129.0 (C-5), 114.2 (C-8), 113.3 (C-10), 112.5 (C-3), 106.9 (C-6), 91.6 (C-2'), 72.1 (C-3'), 27.8 (C-1'), 26.2 (3'-CH₃), 24.1 (3'-CH₃)。以上数据与文献[39]报道的(-)-二氢欧山芹醇[(-)-columbianetin]基本一致, 故鉴定化合物 **3** 为(-)-二氢欧山芹醇。

化合物 **4** 白色粉末(甲醇), $[\alpha]_D^{20} - 10.6^\circ$, EI-MS m/z 246.9 $[M + H]^+$, 298.9 $[M + Na]^+$, 相对分子质量 246, 分子式为 $C_{14}H_{14}O_4$; IR (KBr) v_{max} : 3 431, 2 976, 2 917, 2 855, 2 361, 1 739, 1 624, 1 570, 1 495, 1 134, 819 cm^{-1} ; 1H -NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.60 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 7.20 (1H, s,

H-5), 6.80 (1H, s, H-10), 6.24 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-3), 3.85 (3H, t, $J = 10.2$ Hz, H-7), 3.11 (1H, d, $J = 4.7$ Hz, H-6a), 2.87 (1H, d, $J = 5.8$ Hz, H-6b), 1.41 (3H, s, 8-CH₃), 1.39 (3H, s, 8-CH₃)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 161.4 (C-2), 156.5 (C-9a), 154.2 (C-10a), 143.2 (C-6), 129.0 (C-7), 116.4 (C-5a), 113.3 (C-10), 113.0 (C-4a), 104.8 (C-3), 78.2 (C-8), 69.13 (C-7), 30.69 (C-6), 25.04 (8-CH₃), 22.12 (8-CH₃)。以上数据与文献[40-41]报道的(-)-紫花前胡醇[(-)-decursinol]的基本一致,故鉴定化合物 4 为(-)-紫花前胡醇。

化合物 5 白色粉末(二氯甲烷), mp 209 ~ 210 °C, ESI-MS m/z 427 [M + H]⁺, 相对分子质量 426, 分子式 C₃₀H₅₀O; IR (KBr) ν_{\max} : 3 336, 2 938, 2 872, 1 630, 1 558, 1 460, 1 380, 1 047, 880 cm⁻¹; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 4.65 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-29b), 4.53 (1H, dt, $J = 2.6, 1.4$ Hz, H-29a), 3.15 (1H, dd, $J = 11.5, 4.8$ Hz, H-3), 2.34 (1H, td, $J = 11.1, 5.9$ Hz, H-19), 0.74, 0.80, 0.83, 0.89, 0.94, 1.00, 1.62 (each 3H, s, CH₃-23, 24, 25, 26, 27, 28, 30)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 151.2 (C-20), 109.5 (C-29), 79.2 (C-3), 55.5 (C-5), 50.6 (C-9), 48.5 (C-18), 48.2 (C-19), 43.2 (C-17), 43.0 (C-14), 41.0 (C-8), 40.2 (C-22), 39.1 (C-4), 38.9 (C-1), 38.3 (C-13), 37.4 (C-10), 35.8 (C-16), 34.5 (C-7), 30.1 (C-21), 28.2 (C-23), 27.7 (C-15), 27.6 (C-2), 25.4 (C-12), 21.1 (C-11), 19.5 (C-30), 18.5 (C-6), 18.2 (C-28), 16.3 (C-25), 16.2 (C-26), 15.6 (C-24), 14.8 (C-27)。以上数据与文献[40, 42]报道的羽扇豆醇(lupeol)的基本一致,故鉴定化合物 5 为羽扇豆醇。

化合物 6 白色针状结晶(二氯甲烷), mp 188 ~ 189 °C, ESI-MS m/z 427 [M + H]⁺, 相对分子质量 426, 分子式 C₃₀H₅₀O; IR (KBr) ν_{\max} : 2 980, 2 947, 2 918, 2 839, 1 541, 1 462, 1 375, 1 039, 997 cm⁻¹; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.11 (1H, t, $J = 3.6$ Hz, H-12), 3.21 (1H, dd, $J = 11.3, 4.8$ Hz, H-3), 1.05, 0.99, 0.98, 0.93, 0.78, 0.77 (each 3H, s, CH₃-27, 26, 23, 25, 28, 24), 0.90 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-30), 0.77 (3H, d, $J = 4.8$ Hz, H-29)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 139.8 (C-13), 124.6 (C-12), 79.3 (C-3), 59.3 (C-18), 55.4 (C-5), 47.9 (C-9), 42.3 (C-14), 41.8 (C-22), 40.2 (C-8), 39.9 (C-19), 39.8 (C-20), 39.00 (C-4), 39.00 (C-1), 37.1

(C-10), 34.0 (C-17), 33.2 (C-7), 31.5 (C-21), 29.0 (C-28), 28.4 (C-16), 28.3 (C-23), 27.5 (C-2), 26.8 (C-15), 23.6 (C-11), 23.5 (C-27), 21.6 (C-30), 18.6 (C-6), 17.7 (C-29), 17.1 (C-26), 15.9 (C-25), 15.9 (C-24)。以上数据与文献[43-44]报道的 α -香树脂醇(α -amyrin)的基本一致,故鉴定化合物 6 为 α -香树脂醇。

化合物 7 白色针状结晶(二氯甲烷), mp 183 ~ 184 °C, ESI-MS m/z 427 [M + H]⁺, 相对分子质量为 426, 分子式为 C₃₀H₅₀O; IR (KBr) ν_{\max} : 3 299, 2 951, 2 918, 2 859, 1 470, 1 387, 1 358, 1 034, 993 cm⁻¹; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.16 (1H, t, $J = 3.6$ Hz, H-12), 3.20 (1H, dd, $J = 11.3, 4.6$ Hz, H-3), 1.11, 0.97, 0.95, 0.91, 0.85, 0.85, 0.81, 0.77 (each 3H, s, CH₃-27, 23, 26, 25, 29, 30, 28, 24)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 145.4 (C-13), 121.9 (C-12), 79.2 (C-3), 55.4 (C-5), 47.8 (C-9), 47.4 (C-18), 47.0 (C-19), 41.9 (C-14), 40.0 (C-4), 39.0 (C-8), 38.8 (C-1), 37.4 (C-22), 37.2 (C-10), 35.0 (C-21), 33.6 (C-29), 32.9 (C-7), 32.7 (C-17), 31.3 (C-20), 28.6 (C-28), 28.3 (C-23), 27.5 (C-2), 27.2 (C-16), 26.4 (C-15), 26.2 (C-27), 24.0 (C-30), 23.8 (C-11), 18.6 (C-6), 17.0 (C-26), 15.8 (C-25), 15.7 (C-24)。以上数据与文献[42, 44-45]报道的 β -香树脂醇(β -amyrin)的基本一致,故鉴定化合物 7 为 β -香树脂醇。

化合物 8 白色粉末(二氯甲烷), ESI-MS m/z 427 [M + H]⁺, 相对分子质量为 426, 分子式为 C₃₀H₅₀O; IR (KBr) ν_{\max} : 2 938, 2 855, 1 461, 1 379, 1 097, 1 035 cm⁻¹; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 3.21 (1H, dd, $J = 11.5, 4.8$ Hz, H-3), 1.14, 0.99, 0.97, 0.91, 0.83, 0.83, 0.74 (each 3H, s, CH₃-27, 30, 23, 25, 24, 26, 29, 28)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 134.6 (C-13), 133.4 (C-18), 79.3 (C-3), 55.6 (C-5), 50.9 (C-9), 44.9 (C-14), 41.2 (C-8), 39.6 (C-1), 39.1 (C-4), 38.9 (C-22), 37.5 (C-19), 36.9 (C-10), 35.7 (C-16), 35.1 (C-21), 34.8 (C-7), 33.5 (C-17), 32.6 (C-20), 29.9 (C-30), 28.3 (C-24), 27.6 (C-2), 26.7 (C-12), 25.2 (C-15), 24.3 (C-28), 24.0 (C-29), 22.0 (C-11), 21.6 (C-27), 18.7 (C-6), 17.9 (C-23), 16.6 (C-26), 15.7 (C-25)。以上数据与文献[43, 46]报道的 δ -香树脂醇(δ -amyrin)基本一致,故鉴定化合物 8 为 δ -香树脂醇。

化合物 9 黄色粉末(甲醇), ESI-MS m/z

302.8 [M + H]⁺, 324.7 [M + Na]⁺, 相对分子质量为 302, 分子式 C₁₅H₁₀O₇; IR (KBr) v_{\max} : 3 377, 3 278, 1 673, 1 607, 1 528, 1 362, 1 325, 1 246, 1 217, 1 171, 1 138, 1 096, 1 017, 818 cm⁻¹; ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.77 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.67 (1H, dd, $J = 8.5, 2.1$ Hz, H-6'), 6.92 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.42 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.22 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6)。 ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 177.5 (C-4), 165.7 (C-7), 162.7 (C-9), 158.4 (C-5), 148.9 (C-4'), 148.1 (C-2), 146.4 (C-3'), 137.4 (C-3), 124.3 (C-1'), 121.8 (C-6'), 116.4 (C-5'), 116.1 (C-2'), 104.7 (C-10), 99.4 (C-6), 94.5 (C-8)。以上数据与文献[47-48]报道的槲皮素基本一致, 故鉴定化合物 **9** 为槲皮素 (quercetin)。

化合物 **10** 黄色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z 611 [M + H]⁺, 633 [M + Na]⁺。相对分子质量为 610, 分子式为 C₂₇H₃₀O₁₆; IR (KBr) v_{\max} : 3 406, 2 913, 2 560, 1 657, 1 603, 1 507, 1 457, 1 362, 1 287, 1 196, 1 071, 1 005, 955, 802 cm⁻¹; ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.69 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.65 (1H, dd, $J = 8.4, 2.1$ Hz, H-6'), 6.90 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.42 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.22 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6)。 ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 179.5 (C-4), 166.2 (C-7), 163.1 (C-5), 159.5 (C-9), 158.6 (C-2), 149.95 (C-3'), 146.0 (C-4'), 135.8 (C-3), 123.7 (C-6'), 123.2 (C-1'), 117.8 (C-5'), 116.2 (C-2'), 105.8 (C-10), 104.9 (C-1''), 102.6 (C-1'''), 100.1 (C-6), 95.0 (C-8), 78.3 (C-3''), 77.3 (C-5''), 75.9 (C-2''), 74.1 (C-4'''), 72.4 (C-3'''), 72.2 (C-2'''), 71.5 (C-4''), 69.9 (C-5'''), 68.7 (C-6''), 18.0 (C-6''') 以上数据与文献[47-48]报道的芦丁 (rutin) 的基本一致, 故鉴定化合物 **10** 为芦丁。

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 159-160.
[2] 刘飞, 梅国荣, 卢俊宇, 等. GC-MS-AMDIS 结合保留指数分析比较花椒与青椒挥发油的组成[J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(5): 84-89.
[3] 孟佳敏, 邸江雪, 江汉美, 等. 花椒及花椒叶挥发性成分对比研究[J]. 中国调味品, 2018, 43(4): 49-52, 58.
[4] 韦敏, 臧林泉, 陶亮. 花椒挥发油对离体豚鼠气管平滑肌作用的实验研究[J]. 蛇志, 2007, 19(3): 184-187.
[5] 袁娟丽. 花椒挥发油的抗炎、镇痛作用[J]. 中药材,

2010, 33(5): 794-797.

[6] 马建勋, 石应康, 方定志. 花椒挥发油对实验性动脉粥样硬化的影响[J]. 四川大学学报: 医学版, 2005, 36(5): 696-699.
[7] 袁太宁, 王艳林, 汪黎植. 花椒挥发油抗宫颈癌 Hela 细胞作用研究[J]. 湖北民族学院学报: 医学版, 2008, 25(3): 26-27.
[8] 黄海潮, 王如意, 周伟民. 花椒挥发油对嗜铬细胞瘤细胞的杀伤作用[J]. 黑龙江医药, 2010, 23(4): 514-515.
[9] 王锐清, 郭盛, 段金殿, 等. 花椒果实不同部位及其种子油资源性化学成分分析与评价[J]. 中国中药杂志, 2016, 41(15): 2781-2789.
[10] 石雪萍, 张卫明, 张鸣镝, 等. 花椒总生物碱镇痛、抗炎、止痒作用研究[J]. 中国野生植物资源, 2011, 30(1): 46-49.
[11] CHEN J, ZHANG T, ZHANG Q. Isobutylhydroxyamides from Sichuan pepper and their protective activity on PC12 cells damaged by corticosterone[J]. J Agric Food Chem, 2018, 66: 3408-3416.
[12] 游玉明, 周敏, 王倩倩, 等. 花椒麻素的抗氧化活性[J]. 食品科学, 2015, 36(13): 27-31.
[13] 李焱, 黄筑艳. 微波萃取花椒叶挥发油的工艺研究[J]. 贵州化工, 2005, 30(3): 17-18.
[14] 刘军海. 微波辅助提取花椒叶黄酮及其抗氧化活性研究[J]. 中国调味品, 2015, 40(7): 16-20.
[15] 范菁华, 徐怀德, 李钰金, 等. 超声波辅助提取花椒叶总黄酮及其体外抗氧化性研究[J]. 中国食品学报, 2010, 10(6): 22-28.
[16] 徐怀德, 范菁华. 大孔吸附树脂分离纯化花椒叶总黄酮及其产品抗氧化功能研究[J]. 食品科学, 2010, 31(14): 111-115.
[17] 杨立琛. 花椒叶黄酮的微波提取及其成分分析[D]. 天津: 天津商业大学, 2013.
[18] 张玉娟. 花椒叶抗氧化活性成分的分离、结构鉴定及其构效关系[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2014.
[19] 郭换, 刘飞, 梅国荣, 等. 色度分析花椒黄酮类成分含量与颜色值的相关性[J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(6): 91-97.
[20] 齐素芬, 张华峰, 姚美, 等. 苯酚-硫酸法测定花椒多糖含量[J]. 食品科学技术学报, 2015, 33(4): 40-46.
[21] 方一丁, 刘雯婷, 樊泽楠. 花椒挥发性化合物的固相微萃取 GC-MS 分析[J]. 陕西林业科技, 2017(3): 9-14.
[22] 陈槐萱, 谢王俊, 李霄洁, 等. 汉源产红花椒叶中麻味物质特征的研究[J]. 中国调味品, 2014, 39(6): 43-47.
[23] 李霄洁, 陈槐萱, 谢王俊, 等. 汉源产红花椒叶中麻味

- 物质的研究[J]. 中国调味品, 2014, 39(12): 124-128.
- [24] 王娅娅. 花椒籽油的提取、分析检测及降血脂功能研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2007.
- [25] 马传国, 毕艳兰, 林敏刚, 等. 花椒籽皮油和仁油化学成分分析[J]. 郑州工程学院学报, 2002, 23(1): 39-42.
- [26] 刘春叶, 张剑, 苗延青, 等. 花椒籽油的提取及 GC-MS 分析[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(6): 3594-3596, 3599.
- [27] 韦邱梦, 陈椿, 谭艳红, 等. 花椒籽油对大鼠动脉粥样硬化的作用研究[J]. 实用药物与临床, 2017, 20(1): 9-11.
- [28] 王娅娅, 张有林. 花椒籽中脂肪酸及挥发性成分的 GC/MS 分析研究[J]. 中成药, 2007, 29(12): 1838-1840.
- [29] 吴红洋. 花椒籽蛋白降血压肽的制备及性质研究[D]. 雅安: 四川农业大学, 2015.
- [30] 董小华. 花椒籽活性物质的提取、抗氧化和抑菌活性的研究[D]. 雅安: 四川农业大学, 2016.
- [31] 姜太玲, 吴红洋, 申光辉, 等. 酸性蛋白酶制备花椒籽蛋白抗菌肽的研究[J]. 食品科学, 2015, 36(13): 148-153.
- [32] 姜太玲, 吴红洋, 申光辉, 等. 花椒籽蛋白抗菌肽的抑菌作用及其稳定性研究[J]. 现代食品科技, 2015, 31(8): 129-135.
- [33] 董小华, 课敬璇, 申光辉, 等. 花椒籽黑色素体外抗氧化能力研究[J]. 中国油脂, 2016, 41(8): 66-69.
- [34] 任丽娟, 谢凤指. 花椒根的生物碱研究[J]. 药学学报, 1981(9): 672-677.
- [35] 吕子明, 张庆建, 陈若芸, 等. 陵水暗罗枝、叶中的化学成分[J]. 中国中药杂志, 2011, 36(8): 1024-1027.
- [36] 汪灿, 伍城颖, 汪文涛, 等. HPLC 测定刺壳花椒中木兰花碱含量的研究[J]. 中国中药杂志, 2009, 34(7): 922-923.
- [37] Ross S A, Sultana G N N, Burandt C L, et al. Syncarpamide, a new antiplasmodial (+)-norepinephrine derivative from *Zanthoxylum syncarpum* [J]. J Nat Prod, 2004, 67(1): 88-90.
- [38] 蒋运斌, 卢晓琳, 杨枝中, 等. 与熏硫加工相关的白芷化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(22): 74-78.
- [39] 赵爱红, 杨秀伟. 兴安白芷脂溶性部位中新的天然产物[J]. 中草药, 2014, 45(13): 1820-1828.
- [40] Yao-Kouassi P A, Caron C, Ramiarantsoa H, et al. New nitro-benzo [c] phenanthridine and indolopyridoquinazoline alkaloids from *Zanthoxylum atchoum* [J]. CR Chim, 2015, 18(8): 891-897.
- [41] Lee J H, Bang H B, Han S Y, et al. A convenient total synthesis of (+)-decursinol from Resorcinol [J]. Cheminform, 2007, 38(19): 2104-2106.
- [42] GUO T, TANG X F, ZHANG J B, et al. Chemical constituents from the root and stem of *Zanthoxylum avicennae* [J]. Appl Mech Mater, 2014, 3379(618): 426-430.
- [43] 李慧娟, 杜成林, 李娜, 等. 垂盆草的化学成分分离鉴定[J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(4): 76-80.
- [44] Toriumi Y, Kakuda R, Kikuchi M, et al. New triterpenoids from *Gentiana lutea* [J]. Chem Pharm Bull, 2003, 51(1): 89-91.
- [45] 王珂, 陈刚, 乔莉, 等. 地梢瓜果实化学成分的研究[J]. 中国药物化学杂志, 2007, 17(2): 101-103.
- [46] He A. Hepatoprotective triterpenes from *Sedum sarmentosum* [J]. Phytochemistry, 1998, 49(8): 2607-2610.
- [47] 邓银华, 徐康平, 章为, 等. 山豆根化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(2): 172-174.
- [48] XIONG Q, SHI D, Mizuno M. Flavonol glucosides in pericarps of *Zanthoxylum bungeanum* [J]. Phytochemistry, 1995, 39(3): 723-725.

[责任编辑 顾雪竹]