

## 艾纳香化学成分的分离与鉴定

黄永林<sup>1</sup>, 朱廷春<sup>2</sup>, 文永新<sup>1\*</sup>, 王恒山<sup>3</sup>, 陈月圆<sup>1</sup>

(1. 广西壮族自治区 广西植物研究所, 广西 桂林 541006; 2. 邯郸学院, 河北 中国 科学院 邯郸 056005; 3. 广西师范大学 化学化工学院, 广西 桂林 541004)

**摘要:** 采用色谱技术对艾纳香的化学成分进行分离, 根据理化性质和波谱学技术确定化合物的结构。结果从艾纳香的乙酸乙酯萃取液中分离得到7个已知成分, 分别鉴定为木犀草素(1); 木犀草素-7-甲醚(2); 鼠李素(3); 5,4'-二羟基-7-甲氧基-黄酮(4); 5,4'-二羟基-3,7,3'-三甲氧基-黄酮(5); 北美圣草素(6); 二氢斛皮素-4'-甲醚(7)。其中化合物4、5为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 艾纳香; 化学成分; 结构鉴定

**中图分类号:** R914 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2010)04-0560-03

Isolation and identification of chemical constituents from *Blumea balsanifera*HUANG Yong-Lin<sup>1</sup>, ZHU Ting-Chun<sup>2</sup>, WEN Yong-Xin<sup>1\*</sup>,  
WANG Heng-Shan<sup>3</sup>, CHEN Yue-Yuan<sup>1</sup>

(1. Guangxi Institute of Botany, Guangxi Zhuang Autonomous Region and the Chinese Academy of Sciences, Guilin 541006, China; 2. Handan College, Handan 056005, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China)

**Abstract:** The chemical components of the *Blumea balsanifera* were separated and purified by column chromatography, their structures were identified as Luteolin(1), Luteolin-7-methyl-ether(2), Rhamnetin(3), 5,4'-dihydroxy-7-methoxyflavone(4), 5,4'-dihydroxy-3,3',7-trimethoxy flavanone(5), Eriodictyol(6), Dihydroquercetin-4'-methyl ether(7) by spectroscopic methods. The compound(4) and compound(5) were obtained from this plant for the first time.

**Key words:** *Blumea balsanifera*; chemical constituents; structure identification

艾纳香(*Blumea balsanifera*)系菊科艾纳香属多年生木质草本植物,为壮族民间草药,有清热利尿、祛风消肿、温中活血、消炎镇痛、补虚壮阳之功效(广西壮族自治区卫生厅,1996;江苏新医学院,2003)。文献报道艾纳香的化学成分主要有挥发油、黄酮、有机酸等(林永成等,1988;周欣等,2001;朱廷春等,2008;赵金华等,2007),但艾纳香止血活性成分未最终确定。因此,对艾纳香止血活性成分进行系统研究,为提升我国中成药的产品质量,提高中成

药在国内特别是国际市场上的竞争力具有重要意义。本研究从艾纳香乙醇提取物中的乙酸乙酯萃取部位分离得到7个化合物,通过理化性质和波谱数据鉴定了各单体化合物的结构,分别为木犀草素(1);木犀草素-7-甲醚(2);鼠李素(3);5,4'-二羟基-7-甲氧基-黄酮(4);5,4'-二羟基-3,7,3'-三甲氧基-黄酮(5);北美圣草素(6);二氢斛皮素-4'-甲醚(7)。化合物4、5为首次从该植物中分离得到的黄酮类化合物。

收稿日期: 2009-06-24 修回日期: 2009-12-25

基金项目: 广西自然科学基金(桂科基 0448087); 广西科技攻关项目(桂科攻 0630002-4B)[Supported by Natural Science Foundation of Guangxi (0448087); Key Technologies Research and Development Program of Guangxi(0630002-4B)]

作者简介: 黄永林(1974-),男,广西桂林人,副研究员,主要从事天然产物开发利用研究,(E-mail)hyl@gxib.cn.

\* 通讯作者(Author for correspondence, E-mail: wyx@gxib.cn)

## 1 材料与仪器

AVANCE AV 500MHz 核磁共振仪(瑞士); ZAB-HS 高分辨有机质谱仪(英国 Micromass 公司); MAT95 双聚焦磁质谱仪; Perkin Elmer Spectrum one 傅立叶红外仪; X-4 型显微熔点测定仪(温度计未校正); 紫外光谱仪(上海精密仪器厂); 柱色谱和薄层色谱用硅胶均系青岛海洋化工厂生产, 其余试剂(分析纯, 市售)。

艾纳香于 2005 年 10 月采自广西天峨县, 经广西植物研究所韦发南研究员鉴定为艾纳香(*Blumea balsamifera*)的干燥枝叶。

## 2 提取与分离

艾纳香枝叶 5 kg, 自然阴干, 粉碎后用 95% 乙醇回流提取 3 次(3 L×30 L), 合并提取液并减压浓缩, 得浸膏后用水混悬, 分别用石油醚(60~90 °C, 5 mL×2 000 mL)、乙酸乙酯(5 mL×2 000 mL)、正丁醇(5 mL×2 000 mL)萃取, 得到石油醚浸膏 40 g, 乙酸乙酯浸膏 43 g, 正丁醇浸膏 35 g。乙酸乙酯浸膏 43 g 硅胶拌样, 以 800 g 硅胶干法上柱进行色谱分离。以石油醚-乙酸乙酯(100:0→0:100)依次洗脱, 每份 200 mL, 合并相近成分部位, 得 Fr. I(13 g)、Fr. II(3 g)、Fr. III(11 g)、Fr. IV(8 g)、Fr. V(6.0 g)。Fr. III 经干法硅胶上柱氯仿: 甲醇(100:0→0:100)洗脱, 收集氯仿: 甲醇(10:1)流分, 得化合物 1(10 mg); Fr. IV 经干法硅胶上柱氯仿: 甲醇(90:1→5:1)梯度洗脱, 收集氯仿: 甲醇(65:10)流分, 蒸干, 以少量甲醇悬溶, 过滤, 氯仿: 甲醇(65:10)洗脱得化合物 2(13 mg), 氯仿: 甲醇(20:1)洗脱得化合物 3(25 mg), 氯仿: 甲醇(5:1)洗脱得化合物 4(16 mg); Fr. V 经干法硅胶上柱, 以氯仿: 甲醇(20:1→0:1)梯度洗脱, 收集(10:1)流分得黄色粉末, 过反相 C-18 柱, 以甲醇: 水(80:20→1:1)洗脱, 收集(80:20)流分得化合物 5(18 mg), 收集 2:1 流分得化合物 6(21 mg), 以甲醇冲洗硅胶柱, 得化合物 7(16 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 1 淡黄色粉末(甲醇), 易溶于氯仿、乙

酸乙酯、丙酮、甲醇等有机溶剂, 不溶于水, mp328~329 °C, 盐酸-锌粉检验呈阳性, 表明为黄酮类化合物。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz) δ: 6.19(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6), 6.45(1H, d, *J*=2.1 Hz, H-8), 6.68(1H, s, 3-H), 12.98(1H, s, 5-OH), 6.90(1H, d, *J*=8.2 Hz, H-5'), 7.40(1H, dd, *J*=8.9, 2.2 Hz, H-6'), 7.43(1H, d, *J*=2.2 Hz, H-2')。 <sup>13</sup>C-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz) δ: 164.6(C-2)、103.3(C-3)、182.1(C-4)、161.9(C-5)、99.3(C-6)、164.3(C-7)、94.3(C-8)、157.9(C-9)、104.2(C-10)、121.9(C-1'), 113.8(C-2'), 146.2(C-3'), 150.2(C-4'), 116.4(C-5'), 119.4(C-6')。上述数据与文献[李占林等, 2008]报道的木犀草素碳氢谱数据基本一致, 故鉴定化合物 1 为木犀草素(Luteolin)。

化合物 2 淡黄色粉末, 易溶于氯仿、乙酸乙酯、丙酮、甲醇等有机溶剂, 不溶于水, mp203~205 °C, 盐酸-锌粉检验呈阳性, 表明为黄酮类化合物。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz) δ: 6.19(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6), 6.45(1H, d, *J*=2.1 Hz, H-8), 6.60(1H, s, 3-H), 12.98(1H, s, 5-OH), 6.90(1H, d, *J*=8.2 Hz, H-5'), 7.40(1H, dd, *J*=8.9, 2.2 Hz, H-6'), 7.42(1H, d, *J*=2.2 Hz, H-2'), 3.82(3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz) δ: 165.5(C-2)、103.4(C-3)、182.2(C-4)、161.6(C-5)、98.3(C-6)、164.7(C-7)、93.0(C-8)、157.6(C-9)、105.1(C-10)、121.8(C-1'), 113.9(C-2'), 146.2(C-3'), 150.3(C-4'), 116.4(C-5'), 119.5(C-6'), 56.4(-OCH<sub>3</sub>)。将化合物 2 的碳谱与化合物 1 以及李占林等(2008)报道的木犀草素碳谱数据相比, 发现化合物 2 除了多一个位移为 δ: 56.4 的碳原子外, 其它位移值均基本一致, 说明化合物 2 是化合物 1 木犀草素的 OCH<sub>3</sub> 取代产物, 故鉴定化合物 2 为木犀草素-7-甲醚(Luteolin-7-methyl-ether)。

化合物 3 淡黄色粉末, 易溶于乙酸乙酯、丙酮、甲醇等有机溶剂, mp293~294 °C, 盐酸-锌粉检验呈阳性, 表明为黄酮类化合物。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz) δ: 6.71(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), 6.37(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6), 7.79(1H, d, *J*=2.4 Hz, H-2'), 7.62(1H, dd, *J*=8.4, 2.4 Hz, H-6'), 6.95(1H, d, *J*=8.4 Hz, H-5'), 3.86(3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz) δ: 147.7(C-2)、136.4(C-3)、176.4(C-4)、156.8(C-5)、97.8(C-6)、165.3(C-7)、92.3(C-8)、163.8(C-9)、103.9

(C-10)、122.3(C-1'),115.7(C-2'),145.5(C-3'),148.2(C-4'),116.0(C-5'),120.5(C-6'),56.4(-OCH<sub>3</sub>)。上述数据与袁经权等(2007)报道的鼠李素碳氢谱数据基本一致,故鉴定化合物3为鼠李素(Rhamnetin)。

**化合物4** 淡黄色粉末,易溶于氯仿、乙酸乙酯、丙酮、甲醇等有机溶剂,不溶于水,mp290~292℃盐酸-锌粉检验呈阳性,表明为黄酮类化合物。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>,500 MHz)δ:7.93(2H,d,J=8.7 Hz,H-2',6'),7.05(2H,d,J=8.7 Hz,H-3',5'),6.94(1H,s,H-3),6.80(1H,d,J=1.6 Hz,H-8),6.75(1H,d,J=1.6 Hz,H-6),3.71(3H,s,7-OCH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>,125 MHz)δ:164.6(C-2),103.5(C-3),182.4(C-4),157.7(C-5),98.4(C-6),165.6(C-7),93.2(C-8),161.8(C-9),105.2(C-10),121.5(C-1'),129.0(C-2'),116.5(C-3'),161.7(C-4'),116.5(C-5'),129.0(C-6'),56.5(-OCH<sub>3</sub>)。上述数据与来国防等(2008)报道的5,4'-二羟基-7-甲氧基-黄酮碳氢谱数据基本一致,故鉴定化合物4为5,4'-二羟基-7-甲氧基-黄酮(5,4'-dihydroxy-7-methoxyflavone)。

**化合物5** 淡黄色针状结晶(丙酮),易溶于氯仿、乙酸乙酯、丙酮、甲醇等有机溶剂,不溶于水,mp174~176℃。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>,500 MHz)δ:7.66(1H,d,J=2.0 Hz,H-2'),7.62(1H,dd,J=2.0,8.4 Hz,H-6'),6.96(1H,d,J=8.4 Hz,H-5'),6.45(1H,d,J=2.1 Hz,H-8),6.19(1H,d,J=2.0 Hz,H-6),3.85(6H,s,-OCH<sub>3</sub>),3.80(3H,s,-OCH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>,125 MHz)δ:155.7(C-2),138.4(C-3),178.4(C-4),161.2(C-5),98.4(C-6),165.6(C-7),93.2(C-8),156.6(C-9),105.2(C-10),121.5(C-1'),112.0(C-2'),147.5(C-3'),149.7(C-4'),116.5(C-5'),121.0(C-6'),59.7(-OCH<sub>3</sub>),56.5(-OCH<sub>3</sub>),55.7(-OCH<sub>3</sub>)。上述数据与李钦等(2008)报道的5,4'-二羟基-3,7,3'-三甲氧基-黄酮碳氢谱数据基本一致,故鉴定化合物5为5,4'-二羟基-3,7,3'-三甲氧基-黄酮(4',5-dihydroxy-3,3',7-trimethoxyflavanone)。

**化合物6** 无色针晶(甲醇),易溶于丙酮、甲醇等有机溶剂,不溶于水,mp267~268℃,用甲醇溶解,盐酸-锌粉检验呈阳性,表明为黄酮类化合物。<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>,500 MHz)δ:6.81(1H,d,J=1.2 Hz,H'-2),6.84(1H,d,J=8.1 Hz,H-

5'),6.83(1H,dd,J=8.1,1.2 Hz,H-6'),5.93(1H,d,J=2.1 Hz,H-6),5.91(1H,d,J=2.1 Hz,H-8),5.35(1H,dd,J=15.0,3.0 Hz,H-2),3.11(1H,dd,J=17.1,15.0 Hz,H-3a),2.69(1H,dd,J=15.0,3.0 Hz,H-3b)。<sup>13</sup>C-NMR(CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>,125 MHz)δ:78.9(C-2),42.5(C-3),196.7(C-4),163.9(C-5),96.2(C-6),167.2(C-7),95.4(C-8),163.9(C-9),102.2(C-10),129.4(C-1'),114.8(C-2'),145.6(C-3'),146.2(C-4'),115.8(C-5'),118.3(C-6')。上述数据与叶冠等(2005)报道的北美圣草素碳氢数据一致,故鉴定化合物6为北美圣草素(Eriodictyol)。

**化合物7** 淡黄色粉末,易溶于乙酸乙酯、丙酮、甲醇等有机溶剂,不溶于水,mp172~173℃。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>,500 MHz)δ:4.52(1H,dd,J=6.1,11.2 Hz,H-3),5.03(1H,d,J=11.2 Hz,H-2),5.08(1H,d,J=6.1 Hz,3-OH),5.86(1H,d,J=2.1 Hz,H-6),5.91(1H,d,J=2.1 Hz,H-8),6.86(1H,d,J=1.5 Hz,H-6'),6.89(1H,s,H-2'),6.94(1H,d,J=1.5 Hz,H-5'),9.07(1H,s,3'-OH),10.86(1H,s,7-OH),11.89(1H,s,5-OH),3.78(3H,s,4'-OCH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>,125 MHz)δ:83.5(C-2),72.4(C-3),196.9(C-4),163.9(C-5),96.0(C-6),167.3(C-7),94.9(C-8),163.2(C-9),100.5(C-10),129.9(C-1'),114.4(C-2'),146.2(C-3'),148.2(C-4'),111.3(C-5'),119.5(C-6'),55.3(-OCH<sub>3</sub>)。上述数据与Fazilatun等(2004)报道的二氢斛皮素-4'-甲醚碳氢谱数据基本一致,故鉴定化合物7为二氢斛皮素-4'-甲醚(Dihydroquercetin-4'-methyl ether)。

#### 参考文献:

- 广西壮族自治区卫生厅. 1996. 广西中药材标准(第2册)[M]. 南宁:广西科学技术出版社:256  
 江苏新医学院. 2003. 中药大辞典(上册)[M]. 上海:上海科学技术出版社:562  
 林永成,龙康侯,邓一军. 1988. 中药艾纳香化学成分研究[J]. 中山大学学报·自然科学版,27(2):77-80  
 赵金华,康晖,姚光辉,等. 2007. 艾纳香化学成分研究[J]. 中草药,38(3):350  
 Fazilatun N, Zhari I, Nornisah M, et al. 2004. Free Adical-scavenging activity of organic extracts and of pure flavonoids of *Blumea balsamifera* leaves[J]. *Food Chem*, 88(2):243-252  
 Lai GF(来国防), Zhu XD(朱向东), Luo SD(罗士德), et al. 2008. Chemical constituents from *Elsholtzia rugulosa*(野拔子化学成分(下转第567页 Continue on page 567))

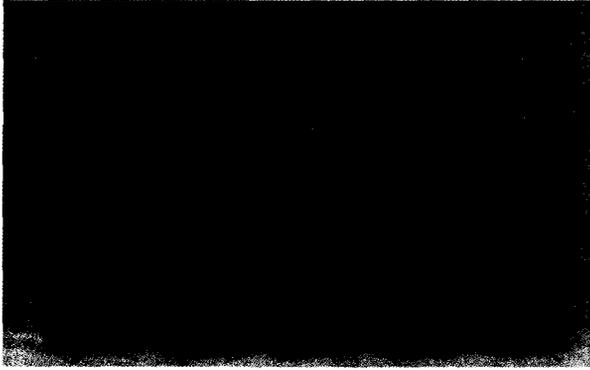


图 8 菌液对直和支链淀粉的作用效果  
Fig. 8 Interaction of strain with amylose and amylopectin

a,空白;b,c:直链淀粉与酶和灭活酶;d,e:支链淀粉与酶和灭活酶  
a;blank;b,c:amylose with enzyme and amylose with inactivated enzyme;d,e:amylopectin with enzyme and amylopectin with inactivated enzyme

化生产奠定基础。

### 3 结论

从剑麻厂废水溶液中筛选到 1 株含有木聚糖酶的菌种,经微生物培养基培养、分离,制备成粗菌液。最佳酶促反应条件:温度 60 °C、pH6.0 和时间 30 min。在此最佳条件下菌液酶解木聚糖证实,它不能完全降解蔗渣木聚糖,还需要其它多个酶共同参与;根据菌液对直链淀粉作用的酶切分析,酶切位点是以 16~18 个葡萄糖为最小单位进行的,这种低聚糖的产生可能为今后木聚糖或淀粉的应用开拓新领域。

### 参考文献:

- 郝再彬,苍晶,徐仲. 2004. 植物生理实验[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,65—67
- 程伟,刘太宇,王彩玲. 1998. 小麦型日粮添加木聚糖酶对生长育肥猪生产性能的影响[J]. 河南农业科学,(11):40—41
- Dai Y(代义),Lv SX(吕淑霞),Lin Y(林英),et al. 2008. Study on screening and identification of a highly xylanase-producing strain and the enzyme production conditions(高产木聚糖酶菌株筛选、鉴定及产酶条件的研究)[J]. *Biotechnology(生物技术)*,18(2):70—73
- Lian HX(连惠芩),Wang SH(汪世华). 2006. Application and study of microorganism xylanases(木聚糖酶的研究与应用)[J]. *J Wuhan Polytechn Univ(武汉工业学院学报)*,25(1):42—46
- Li CX(李彩霞),Fang GG(房桂干),Liu SC(刘书钗). 2001. Methods for xylanase activity determination(木聚糖酶酶活的具体测定方法)[J]. *J Chem Industry Fore Products(林产化工通讯)*,35(1):20—23
- Wang YC(王彦超),Hao ZB(郝再彬),Li ZY(李子院),et al. 2009. Separation and determination of amylose and amylopectin from cassava starch(直、支链木薯淀粉的分离纯化及检测)[J]. *J Northeast Agric Univ(东北农业大学学报)*,40(3):47—51
- Wong KKY, Tan LUL, Saddler JN. 1998. Multiplicity of  $\beta$ -1,4-xylanase in microorganisms: function and applications[J]. *Microbiology*,52:305—317
- Wu K(吴克),Liu B(刘斌),Zhang J(张洁),et al. 2001. *Trichoderma viride* xylanase purification and properties(绿色木霉木聚糖酶的纯化和性质)[J]. *J Biol(生物学杂志)*,18(6):15—16
- Xu ZB(徐志兵),Zhang Q(张群),Xia WY(夏万燕). 2002. Applications of the enzymes to the pulp bleaching(酶在纸浆漂白中的应用)[J]. *Industrial Microbiol(工业微生物)*,32(1):54—56
- Yu HM(禹慧明),Lin Y(林勇),Xu YL(徐有良),et al. 2002. Breeding of the strain of *A. niger* with high-yielding xylanase(木聚糖酶高产菌株选育)[J]. *Industrial Microbiol(工业微生物)*,32(1):43—44
- 研究[J]. *Chin Trad Herb Drug(中草药)*,39(5):661—664
- Li ZL(李占林),Li DY(李丹毅),Wu Y(吴瑛),et al. 2008. Antibacterial constituents from the flowers of *Trollius chinensis*(金莲花抗菌有效成分)[J]. *J Shenyang Pharm Univ(沈阳药科大学学报)*,25(8):627—629
- Li Q(李钦),Sheng YM(沈月毛),Li P(李萍). 2008. Study on flavanoids in the leaves of *Premna szemaensis*(思茅豆腐柴中的黄酮类化学成分研究)[J]. *Chin Pharm J(中国药学杂志)*,43(6):417—419
- Ye G(叶冠),Fan MS(范明松),Huang CG(黄成钢). 2005. Phenolic constituents from the whole plants of *Limonium aureum*(黄花矶松中的酚性化学成分)[J]. *Res Development Natural Products(天然产物研究与开发)*,17(5):583—584
- Yuan JQ(袁经权),Yang JS(杨峻山),Miao JH(缪剑华). 2007. Studies on flavonoids of *Eupatorium odoratum*(飞机草黄酮类成分的研究)[J]. *Trad Chin Med Mat(中药材)*,30(6):657—660
- Zhou Q(周欣),Yang XS(杨小生),Zhao C(赵超). 2001. Chemical components of volatile oil from *Blumeae balsamiferae* Folium et Cacumen originated from Guizhou(艾纳香挥发油化学成分的气相色谱—质谱分析)[J]. *J Instrumental Analysis(分析测试学报)*,20(5):76—78
- Zhu TC(朱廷春),Wen YX(文永新),Wang HS(王恒山),et al. 2008. Chemical constituents in *Blumea balsamifera* (I) 艾纳香的化学成分研究(I)[J]. *Guihaia(广西植物)*,28(1):76—78

(上接第 562 页 Continue from page 562)