

# 蒙药材蓝玉簪龙胆的化学成分研究

宝钢<sup>1</sup>, 图诺木拉<sup>1</sup>, 朝格巴达拉夫<sup>1</sup>, 苏达毕力格<sup>1</sup>, 何陈林<sup>1</sup>, 敖敦格日乐<sup>1,2</sup>, 其日格<sup>1,2</sup>, 拉喜那木吉拉<sup>1,2\*</sup>

[1. 内蒙古民族大学蒙医药学院, 国家药品监督管理局中药(蒙药)质量控制重点实验室, 内蒙古 通辽 028000; 2. 蒙医药研发工程教育部重点实验室, 内蒙古 通辽 028000]

**摘要:** 目的 研究蒙药材蓝玉簪龙胆的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱以及制备型 HPLC 等色谱手段进行分离纯化, 并通过波谱数据和理化常数鉴定化合物结构。结果 从蓝玉簪龙胆花中分离得到 10 个化合物, 化合物分别鉴定为 2,3-二羟基苯甲醇  $\beta$ -吡喃葡萄糖苷 (1)、龙胆苦苷 (2)、2'-(*O*, *m*-Dihydroxybenzoyl) sweroside(3)、异荛草素 (4)、异荛草素-3'-甲基醚 (5)、异牡荆苷 (6)、异荛草素-4'-*O*-吡喃葡萄糖苷 (7)、异肥皂草苷 (8)、熊果酸 (9)、 $\beta$ -谷甾醇 (10)。结论 化合物 1 为新的苄醇糖苷类化合物, 化合物 10 为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 蒙药材; 蓝玉簪龙胆; 哈日-珠勒根-其木格; 化学成分

中图分类号: R285.5 文献标志码: B 文章编号: 1007-7693(2024)01-0027-06

DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007-7693.20221779

引用本文: 宝钢, 图诺木拉, 朝格巴达拉夫, 等. 蒙药材蓝玉簪龙胆的化学成分研究[J]. 中国现代应用药学, 2024, 41(1): 27-32.

## Study on Chemical Constituents of Mongolian Medicinal Material *Gentiana Veitchiorum*

Baogang<sup>1</sup>, Tunuomula<sup>1</sup>, Chaogebadalafu<sup>1</sup>, Sudabilige<sup>1</sup>, HE Chenlin<sup>1</sup>, Aodungerile<sup>1,2</sup>, Qirigeer<sup>1,2</sup>, Laxinamujila<sup>1,2\*</sup>  
(1. College of Mongolian Medicine, Inner Mongolia Minzu University, NMPA Key Laboratory for Quality Control of Traditional Chinese Medicine, Mongolian Medicine, Tongliao 028000, China; 2. Key Laboratory of Mongolian Medicine Research and Development Engineering, Ministry Education, Tongliao 028000, China)

**ABSTRACT: OBJECTIVE** To research the chemical components of Mongolian medicinal material *Gentiana veitchiorum*. **METHODS** Separation and purification were conducted using silica gel column chromatography, Sephadex LH-20 gel column chromatography, and preparative HPLC, and the compound structure was identified through spectral data and physicochemical constants. **RESULTS** Ten compounds were obtained from the separation of *Gentiana veitchiorum*. The compounds were respectively authenticated as 2,3-dihydroxybenzyl alcohol  $\beta$ -glucopyranoside(1), gentiopicroside(2), 2'-(*O*, *m*-Dihydroxybenzoyl) sweroside(3), isoorientin(4), isoorientin-3'-methyl ether(5), isovitexin(6), isoorientin-4'-*O*-glucopyranoside(7), isosoapin(8), ursolic acid(9),  $\beta$ -Sitosterol(10). **CONCLUSION** The compound 1 is authenticated as the new benzyl alcohol glycoside. The compound 10 is firstly separated from this medicinal plant.

**KEYWORDS:** Mongolian medicinal materials; *Gentiana veitchiorum*; Hari-Zhulegen-Qimuge; chemical constituents

蒙药材蓝玉簪龙胆为龙胆科 Gentianaceae 多年生草本植物蓝玉簪龙胆 *Gentiana veitchiorum* Hemsl. 的干燥花, 蒙文名“哈日-珠勒根-其木格”, 又名“哈日-邦占”<sup>[1]</sup>。其味涩、苦, 性特凉, 具有清热, 解毒, 止咳, 利喉咽功效, 主治天花。该植物分布于西藏、青海、云南西北部、四川及甘肃等地<sup>[2]</sup>。

本课题组前期文献调研发现<sup>[3-4]</sup>, 该植物中主要含有黄酮类、萜类及甾体类等化学成分, 具有抗氧化、抗病毒、抗菌及保肝等药理作用。国内外学者对蓝玉簪龙胆花的化学成分研究较少, 活性研究也以粗提物为主。加强蓝玉簪龙胆花化学

成分研究, 可促进其植物资源的综合利用与保护, 同时也为深入阐明蓝玉簪龙胆花的药效物质基础提供参考。本实验采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱以及制备型 HPLC 等色谱手段分离纯化蓝玉簪龙胆花化学成分, 并通过波谱数据和理化常数鉴定化合物结构, 为该药材的深入研究提供参考。

### 1 仪器与材料

AVAIVCE III-500 核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司); LC-20AT 型制备液相色谱仪 C<sub>18</sub>(21.2 mm×250 mm, 10  $\mu$ m, 日本岛津制作所); AB SCIEX X500r 高分辨质谱 C<sub>18</sub> (50 mm×

基金项目: 内蒙古自治区卫生健康科技计划项目 (202202258); 内蒙古自治区草原英才项目 (CYYC21003)

作者简介: 宝钢, 男, 硕士 E-mail: bbaogang@126.com \*通信作者: 拉喜那木吉拉, 男, 博士, 教授 E-mail: namujila@126.com

2.1 mm, 1.6  $\mu\text{m}$ , 百瑞科技有限公司); 200~300 目柱色谱硅胶(青岛海浪硅胶干燥剂有限公司); Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶(瑞典 Pharmacia 公司); GF254 硅胶预制板(100 mm $\times$ 200 mm, 青岛永海硅胶有限公司)。实验所用的甲醇为色谱纯, 其他提取分离所用的试剂均为分析纯。

实验所用的蓝玉簪龙胆 *Gentiana veitchiorum* Hemsl. 花购自阜新蒙古族自治县冷背药材店(产地为西藏)。经内蒙古民族大学曹乌吉斯古楞副教授鉴定为龙胆科 Gentianaceae 龙胆属 *Gentiana* 植物蓝玉簪龙胆干燥花, 标本(批号: 20201009)存放于内蒙古民族大学蒙医药学院。

## 2 提取与分离

取蓝玉簪龙胆干燥花 310 g, 用 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次 3 h, 合并提取液并减压浓缩得到总浸膏 168.9 g。从总浸膏取 30 g 浸膏, 加去离子水 150 mL 进行溶解, 再依次用石油醚、二氯甲烷、正丁醇萃取, 减压浓缩后分别得到石油醚部位(2.7 g)、二氯甲烷部位(2.7 g)、正丁醇部位(24.5 g)。

将正丁醇萃取物, 首先用葡聚糖凝胶 LH-20 柱色谱进行分离, 以甲醇-二氯甲烷(4:1)为洗脱剂进行等度洗脱, 共得到 19 个流分(LZ1~LZ19)。将 LZ10 部分, 经 LC-20AT 制备液相色谱仪进行制备分离, 液相制备条件: 流动相甲醇(A)-水(B), 梯度洗脱(0.1~10 min, 15% $\rightarrow$ 25%A; 10~20 min, 25% $\rightarrow$ 45%A; 20~30 min, 45% $\rightarrow$ 55%A; 30~45 min, 55% $\rightarrow$ 65%A; 45~65 min, 65% $\rightarrow$ 75%A; 65~85 min, 75% $\rightarrow$ 85%A), 检测波长 274 nm, 柱温 35  $^{\circ}\text{C}$ ; 得到 7 个流分。得到化合物 **1**(19 mg,  $t_{\text{R}}$ =15.88 min), **2**(30 mg,  $t_{\text{R}}$ =38.55 min)。将 LZ15 部分, 再经 LC-20AT 制备液相色谱仪进行制备分离, 流动相及梯度洗脱条件同上, 得到 13 个流分。得到化合物 **3**(25 mg,  $t_{\text{R}}$ =40.50 min), **4**(9.6 mg,  $t_{\text{R}}$ =42.86 min), **5**(25 mg,  $t_{\text{R}}$ =47.85 min), **6**(24 mg,  $t_{\text{R}}$ =35.51 min), **7**(18.2 mg,  $t_{\text{R}}$ =33.40 min), **8**(26.5 mg,  $t_{\text{R}}$ =34.64 min)。

将二氯甲烷萃取物, 首先用葡聚糖凝胶 LH-20 柱色谱进行分离, 以甲醇-二氯甲烷(2:1)为洗脱剂进行等度洗脱, 共得到 8 个流分(LE1~LE8)。将 LE 5 部分, 再经葡聚糖凝胶柱色谱进行分离, 以甲醇-二氯甲烷(8:13)为洗脱剂

进行等度洗脱, 得到化合物 **9**(26 mg)。

将石油醚萃取物, 以石油醚-乙酸乙酯(10:0 $\rightarrow$ 0:10)为洗脱剂进行梯度洗脱, 共得到 LS1~LS13 个组分。将组分 LS6 经葡聚糖凝胶 LH-20 凝胶柱色谱进行分离, 以甲醇-二氯甲烷(1:3)为洗脱剂进行等度洗脱, 得到化合物 **10**(14 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色油状物(甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 301.092[M+H] $^{+}$ , 结合  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$  确定分子式为  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_8$ , 紫外最大吸收波长: 266 nm。 $^1\text{H-NMR}$  谱(500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )中, 共显示出 18 个质子信号。在低场区  $\delta$ 9.14(1H, brs), 8.36(1H, brs), 推测为酚羟基信号; 低场区  $\delta$ 6.70(1H, dd,  $J=7.5, 1.0$  Hz)、 $\delta$ 6.60(1H, t,  $J=7.5$  Hz)、 $\delta$ 6.84(1H, brd,  $J=7.5$  Hz) 为 1 组相互耦合的氢信号, 推测其为 1,2,3-取代苯环上的质子信号, 又因为化学位移 $<7$ , 结合酚羟基信号, 可知苯环上连有氧原子; 在  $\delta$ 4.56, 4.95 处有宽包峰, 质子数共为 4, 推测为醇羟基信号;  $\delta$ 4.56(1H, d,  $J=12.5$  Hz) 与  $\delta$ 4.79(1H, d,  $J=12.5$  Hz) 为 1 组相互耦合的氢信号, 推测为连氧亚甲基上的 2 个氢信号, 且亚甲基周围存在手性基团; 在  $\delta$ 2.8~4.3 内有 6 个质子信号, 均为连氧碳上的氢信号, 推测结构中存在 1 个糖环。

$^{13}\text{C-NMR}$  谱(126 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )中, 共有 13 个碳信号峰, 其中 6 个芳香碳信号, 7 个脂肪碳信号。结合 DEPT135 实验可知, 存在 2 个仲碳、8 个叔碳、3 个季碳。 $\delta$ 143.2, 145.3 为苯环中相邻的 2 个连氧碳信号; 脂肪区  $\delta$ 102.7, 74.0, 77.2, 70.5, 77.4, 61.5 为 1 组  $\beta$ -葡萄糖基的碳信号<sup>[5]</sup>。另外, 结合氢谱中  $\delta$ 4.25(1H, d,  $J=8.0$  Hz) 的糖端基氢耦合常数, 进一步确证了糖端基构型为  $\beta$  构型; 此外,  $\delta$ 65.7 推测为连氧的亚甲基信号。

在  $^1\text{H-}^1\text{H-COSY}$  谱中, 显示 2 个自选偶合系统 H15/H16/H17、H1/H2/H3/H4/H5/H6。结合 HMBC 谱中, H-15 与  $\delta$ 143.2(C-13), 145.3(C-14) 及 119.6(C-17) 存在相关性, H-16 与 125.6(C-12) 及 145.3(C-14) 存在相关性, H-17 与 65.7(C-11), 143.2(C-13) 及 114.9(C-15) 存在相关性, H-11 与 125.6(C-12), 143.2(C-13) 及 119.6(C-17) 存在相关性, 根据以上信息, 可以解析并确证结构中的片段 A,

见图 1。

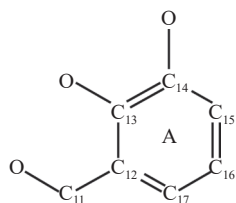


图 1 片段 A 结构示意图

Fig. 1 Structural diagram of segment A

HMBC 谱中：H-1 与  $\delta$ 74.0(C-2), 77.2(C-3), 77.4(C-5) 及 65.7(C-11) 存在相关，H-2 与 102.7(C-1) 及 77.2(C-3) 存在相关，H-3 与 102.7(C-1)、74.0(C-2) 及 70.5(C-4) 存在相关，H-4 与 77.2(C-3) 及 77.4(C-5) 存在相关，H-5 与 77.2(C-3) 存在相关，H-6a 与 77.4(C-5) 存在相关，H-6b 与 70.5(C-4) 存在相关；另外，H-11 与 102.7(C-1) 存在相关。根据以上信息，确证结构中的片段 B，且片段 A、B 通过糖苷键相连。见图 2。

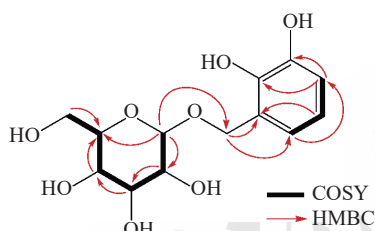


图 2 COSY 和 HMBC 相关图

Fig. 2 Correlation diagram of COSY and HMBC

综合以上分析，化合物 1 鉴定为新的苜蓿糖苷类化合物，命名为 2,3-二羟基苯甲醇  $\beta$ -吡喃葡萄糖苷。其数据归属见表 1，结构见图 3。

化合物 2：淡黄色无定形粉末（甲醇）； $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ 7.41(s, 1H, H-3), 5.71(ddd,  $J=17.2, 10.6, 6.8$  Hz, 1H, H-8), 5.64(s, 1H, H-6), 5.59(d,  $J=3.1$  Hz, 1H, H-1), 5.21(d,  $J=7.3$  Hz, 1H, H-10b), 5.19(d,  $J=$

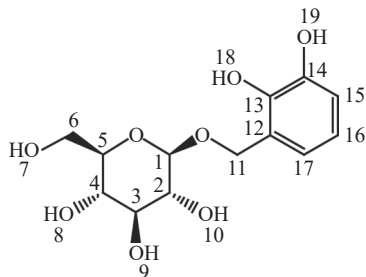


图 3 化合物 1 的结构

Fig. 3 Structure of compound 1

表 1 化合物 1 的  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  数据 (500, 126 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $J$  in Hz)

Tab. 1  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR data for compound 1(500, 126 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $J$  in Hz)

碳位	异核单量子 相关谱(HSQC)		$^1\text{H-}^1\text{H-}$ COSY	异核多键 相关谱(HMBC)
	$\delta_{\text{H}}$ ( $J$ in Hz)	$\delta_{\text{C}}$		
1	4.25 (1H, d, $J=8.0$ )	102.7	H-2	C-2, 3, 5, 11
2	3.03 (1H, dd, $J=9.0, 8.0$ )	74.0	H-1, 3	C-1, 3
3	3.15 (1H, t, $J=9.0$ )	77.2	H-2, 4	C-1, 2, 4
4	3.09 (1H, m)	70.5	H-3, 5	C-3, 5
5	3.10 (1H, m)	77.4	H-4, 6a	C-3
6a	3.47 (1H, dd, $J=11.5, 5.5$ )	61.5	H-5, 6b	C-5
6b	3.70 (1H, brd, $J=11.5$ )		H-6a	C-4
7, 8, 9, 10	4.56, 4.95 (4H, brs)	-	-	-
11a	4.56 (1H, d, $J=12.5$ )	65.7	H-11b	C-1, 12, 13, 17
11b	4.79 (1H, d, $J=12.5$ )		H-11a	C-1, 12, 13, 17
12	-	125.6	-	-
13	-	143.2	-	-
14	-	145.3	-	-
15	6.70 (1H, dd, $J=7.5, 1.0$ )	114.9	H-16	C-13, 14, 17
16	6.60 (1H, t, $J=7.5$ )	119.1	H-15, 17	C-12, 14
17	6.84 (1H, brd, $J=7.5$ )	119.6	H-16	C-11, 13, 15
18, 19	8.36, 9.14 (2H, brs)	-	-	-

0.7 Hz, 1H, H-10a), 4.99(d,  $J=3.3$  Hz, 2H, H-7), 4.48(d,  $J=7.9$  Hz, 1H, H-1'), 3.30(s, 1H, H-9)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ 96.94(C-1), 149.33(C-3), 103.80(C-4), 125.46(C-5), 116.65(C-6), 69.68(C-7), 134.51(C-8), 44.84(C-9), 118.45(C-10), 163.27(C-11), 99.25(C-1'), 73.31(C-2'), 77.84(C-3'), 70.45(C-4'), 77.13(C-5'), 61.60(C-6')。以上数据与文献对照基本一致<sup>[6]</sup>，故鉴定化合物 2 为龙胆苦苷。

化合物 3：黄色无定形粉末（甲醇）； $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, MeOD)  $\delta$ 5.49(s, 1H, H-1), 7.26(s, 1H, H-3), 3.31(s, 1H, H-5), 1.64(d,  $J=14.2$  Hz, 1H, H-6a), 1.52(ddd,  $J=25.9, 12.9, 3.3$  Hz, 1H, H-6b), 4.28(d,  $J=9.6$  Hz, 1H, H-7a), 4.00(d,  $J=11.7$  Hz, 1H, H-7b), 5.47~5.37(m, 2H, H-8, H-5'), 2.63(d,  $J=6.9$  Hz, 1H, H-9), 5.29(s, 1H, H-10a), 5.25(d,  $J=6.3$  Hz, 1H, H-10b), 5.05(d,  $J=8.2$  Hz, 1H, H-1'), 5.02(s, 1H, H-2''), 3.51~3.41(m, 3H, H-3', H-4', H-6'a), 3.95(d,  $J=11.1$  Hz, 1H, H-6'b), 7.01(d,  $J=7.8$  Hz,

1H, H-4''), 6.73(t,  $J=8.0$  Hz, 1H, H-5''), 7.31(d,  $J=8.0$  Hz, 1H, H-6'').  $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, MeOD)  $\delta$ 97.50(C-1), 153.49(C-3), 105.84(C-4), 28.86(C-5), 25.80 (C-6), 69.48(C-7), 132.87(C-8), 43.39(C-9), 121.23(C-10), 167.28(C-11), 96.88 (C-1'), 78.86(C-2'), 75.23(C-3'), 71.89(C-4'), 75.63 (C-5'), 62.70 (C-6'), 113.69(C-1''), 151.37(C-2''), 147.24(C-3''), 122.45 (C-4''), 120.66 (C-5''), 121.23 (C-6''), 171.41(C-7''). 以上数据与文献对照基本一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为 2'-(*O*, *m*-Dihydroxybenzoyl)sweroside。

化合物 **4**: 黄色无定形粉末 (甲醇);  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  13.58(s, 1H, 5-OH), 7.43(dd,  $J=8.3, 2.1$  Hz, 1H, H-6'), 7.40(d,  $J=2.0$  Hz, 1H, H-2'), 6.89(d,  $J=8.3$  Hz, 1H, H-5'), 6.68(s, 1H, H-3), 6.48(s, 1H, H-8), 4.59(d,  $J=9.8$  Hz, 1H, H-1'').  $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ 163.62(C-2), 102.77(C-3), 181.85(C-4), 160.71 (C-5), 108.89(C-6), 163.40(C-7), 93.50 (C-8), 156.20 (C-9), 103.35(C-10), 121.38 (C-1'), 113.28(C-2'), 145.77(C-3'), 149.76(C-4'), 116.05 (C-5'), 118.98 (C-6'), 73.04(C-1''), 70.18, (C-2''), 78.96(C-3''), 70.63(C-4''), 81.60(C-5''), 61.50(C-6''). 以上数据与文献对照基本一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物 **4** 为异荛草素。

化合物 **5**: 黄色无定形粉末 (甲醇);  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ 13.56(s, 1H, 5-OH), 7.92(d,  $J=8.8$  Hz, 1H, H-6'), 7.58~7.52(m, 1H, H-2'), 6.97~6.85(m, 2H, H-5', H-8), 6.52(d,  $J=10.5$ Hz, 1H, H-3), 4.90(s, 1H, H-1'').  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ 163.48(C-2), 103.15(C-3), 181.97(C-4), 160.71(C-5), 108.96 (C-6), 163.81(C-7), 93.73(C-8), 156.31(C-9), 103.27(C-10), 121.43 (C-1'), 110.15(C-2'), 148.09(C-3'), 150.86(C-4'), 115.83(C-5'), 120.34(C-6'), 73.13 (C-1''), 70.66 (C-2''), 79.01(C-3''), 70.23(C-4''), 81.60(C-5''), 61.52(C-6''), 55.98(OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献对照基本一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为异荛草素 3'-甲基醚。

化合物 **6**: 黄色无定形粉末 (甲醇);  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  13.51(s, 1H,5-OH), 8.05 (d,  $J=8.9$  Hz, 2H, H-2', 6'), 7.19(d,  $J=8.9$  Hz, 2H, H-3', 5'), 6.91(s, 1H, H-3), 6.55(s, 1H,

H-8), 4.58(d, 1H, H-1'').  $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  182.04(C-4), 163.60(C-2), 162.87 (C-7), 160.70(C-9), 160.30(C-4'), 156.31(C-5), 128.22 (C-2', 6'), 121.13(C-1'), 116.62(C-3', 5'), 109.03 (C-6), 103.82(C-10), 103.49 (C-3), 93.78 (C-8), 81.65(C-5''), 78.97(C-1''), 73.08(C-2''), 70.65 (C-3''), 70.20(C-4''), 69.63(C-5''), 61.51(C-6'')。以上数据与文献对照基本一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为异荛草素。

化合物 **7**: 黄色粉末 (甲醇);  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ 7.31(d,  $J=8.6$  Hz, 1H, H-6'), 7.29(s, 1H, H-5'), 7.22(d,  $J=8.5$  Hz, 1H, H-2'), 6.47(s, 1H, H-3), 6.36(s, 1H, H-8), 4.89(s, 2H, H-1'''), 4.84(s, 1H, H-1''), 4.16(t,  $J=7.7$  Hz, 1H, H-2''), 3.90(d,  $J=11.4$  Hz, 1H, H-6''), 3.88(dd,  $J=20.1, 11.3$  Hz, 2H, H-6''), 3.53(d,  $J=9.0$  Hz, 1H, H-3''), 3.50(d,  $J=1.9$  Hz, 1H, H-3''), 3.48(s, 1H, H-4''), 3.46(s, 1H, H-4''), 3.45(d,  $J=1.8$  Hz, 1H, H-5''), 3.42(s, 1H, H-5'')。  $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ 165.34(C-2), 105.10(C-3), 183.99(C-4), 162.14 (C-5), 109.33(C-6), 165.22(C-7), 95.48(C-8), 158.72(C-9), 105.35(C-10), 127.00(C-1'), 114.92 (C-2'), 148.62(C-3'), 150.12(C-4'), 117.92(C-5'), 119.96(C-6'), 75.39(C-1''), 72.67(C-2''), 82.73 (C-3''), 71.91(C-4''), 80.24(C-5''), 63.01(C-6''), 103.19 (C-1'''), 74.86(C-2'''), 78.51(C-3'''), 71.39(C-4'''), 77.61 (C-5'''), 62.54(C-6'')。以上数据与文献对照基本一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为异荛草素-4'-*O*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **8**: 黄色粉末 (甲醇);  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, MeOD)  $\delta$  7.89(d,  $J=8.2$  Hz, 2H, H-2', 6'), 7.23(d,  $J=8.4$  Hz, 2H, H-3', 5'), 6.60 (s, 1H, H-3), 6.46(s, 1H, H-8), 5.06(d,  $J=5.4$  Hz, 1H, H-1'''), 4.23~4.18(m, H-1'')。  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz, MeOD)  $\delta$ 183.53(C-1), 165.17(C-2), 104.99(C-3), 184.06(C-4), 162.20(C-5), 109.40 (C-6), 165.47(C-7), 95.47(C-8), 158.77(C-9), 105.37(C-10), 126.06(C-1'), 129.31(C-2', C-6'), 118.16(C-3', C-5'), 162.17(C-4'), 75.39(C-1''), 71.92 (C-2''), 80.25(C-3''), 71.43(C-4''), 82.74(C-5''), 63.02 (C-6''), 101.80(C-1'''), 74.93(C-2'''), 78.05(C-3'''), 72.69(C-4'''), 78.43(C-5'''), 62.63(C-

6<sup>m</sup>)。以上数据与文献对照基本一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为异肥皂草苷。

化合物 **9**: 白色粉末 (甲醇); <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ0.67(s, 3H, H-24), 0.75(s, 3H, H-25), 0.81(d, *J*=6.4 Hz, 3H, H-29), 0.87(d, *J*=3.3 Hz, 3H, H-30), 0.91(s, 3H, H-26), 1.04(s, 3H, H-27), 3.00(dt, *J*=9.6, 4.8 Hz, 1H, H-3), 5.14(dt, *J*=14.7, 2.9 Hz, 1H, H-12)。<sup>13</sup>C-NMR(126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ36.51 (C-1), 26.97(C-2), 76.81(C-3), 38.21(C-4), 54.76(C-5), 17.98(C-6), 32.69(C-7), 39.09(C-8), 46.99(C-9), 38.48(C-10), 23.25(C-11), 124.56 (C-12), 138.18 (C-13), 41.63(C-14), 28.24 (C-15), 23.79(C-16), 46.81(C-17), 52.36 (C-18), 38.36(C-19), 38.41(C-20), 30.16(C-21), 36.30 (C-22), 27.52(C-23), 15.21(C-24), 16.06 (C-25), 17.00(C-26), 22.83(C-27), 178.26(C-28), 16.90 (C-29), 21.06(C-30)。以上数据与文献对照基本一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为熊果酸。

化合物 **10**: 白色粉末 (氯仿); <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ5.40~5.34(m, 1H, H-6), 3.57~3.49(m, 1H, H-3), 1.01(s, 3H, H-18), 0.92(d, *J*=3.2 Hz, 3H, H-21), 0.86~0.84(m, 3H, H-29), 0.84~0.79(m, 6H, H-26, H-27), 0.69(s, 3H, H-19)。<sup>13</sup>C-NMR(126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ37.46(C-1), 31.86(C-2), 72.03(C-3), 42.50(C-4), 140.97(C-5), 121.94(C-6), 32.13(C-7), 32.11 (C-8), 50.34(C-9), 36.72(C-10), 21.29(C-11), 39.98(C-12), 42.53(C-13), 56.98(C-14), 24.52 (C-15), 28.46(C-16), 56.26(C-17), 12.20(C-18), 20.01(C-19), 36.36(C-20), 18.99(C-21), 34.15 (C-22), 23.27(C-23), 46.04(C-24), 29.36(C-25), 19.61(C-26), 19.25(C-27), 26.27(C-28), 12.07 (C-29)。以上数据与文献对照基本一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为β-谷甾醇。

#### 4 讨论

本实验对蓝玉簪龙胆花 95% 乙醇提取物进行化学成分研究, 共分离得到 10 个化合物, 1 个苜蓿糖苷类化合物、2 个三萜类化合物、2 个环稀醚萜苷类化合物以及 5 个黄酮苷类化合物。其中, 化合物 **1** 为新化合物, 化合物 **10** 为首次从该植物中分离得到, 进一步丰富了蓝玉簪龙胆的化学成分类型, 为后续药效物质基础研究奠定了基础,

并对龙胆属其他植物的研究和开发利用提供了一定的参考。该结果与蓝玉簪龙胆的其他部位对比<sup>[4]</sup>, 虽然具体化学成分在结构上有所不同, 但化合物种类趋于一致, 以黄酮类、三萜类为主, 含部分环稀醚萜苷类及苜蓿糖苷类等。根据文献报道, 分离得到的化合物具有较好的生物活性, 其中分离得到三萜类成分熊果酸和β-谷甾醇的含量明显高于其他化合物, 熊果酸具有调血脂、抗炎、抗肿瘤、抗氧化、保护心脏、保护肝脏、抗骨骼肌萎缩、抗病毒等众多的生物活性<sup>[15]</sup>。从该植物中首次分离得到的β-谷甾醇目前已成为医药学领域的研究热点<sup>[16]</sup>, 它具有降胆固醇、降血糖、抗氧化、抗炎、抑菌和类激素功能等多种生物活性, 因此具有很好的临床应用前景。异荛草素、异荛草素-3'-甲基醚、异牡荆苷、异荛草素-4'-*O*-吡喃葡萄糖苷、异肥皂草苷等黄酮类成分均具有抗肿瘤、抗菌及抗氧化活性<sup>[17]</sup>。龙胆苦苷对类风湿关节炎起到很好的治疗作用, 其机制可能与其抗炎、抑制滑膜成纤维细胞异常增殖等作用相关<sup>[18]</sup>。

目前, 珠勒根-其木格类植物多局限于民族用药, 药效物质基础及作用机制的研究不够深入。因此, 为了进一步综合开发其药用价值, 有必要进一步加强珠勒根-其木格类植物的基础和临床应用研究。

#### REFERENCES

- [1] 罗布桑. 蒙药学家罗布桑学术著作大成[M]. 赤峰: 内蒙古科技出版社, 2011: 1287-1292, 1296-1298.
- [2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 1988: 62-90.
- [3] ZOU Q Y, LIANG J, LIAO X, et al. Chemical constituents from the whole plants of *Gentiana veitchiorum*[J]. West China J Pharm Sci(华西药科学杂志), 2010, 25(5): 512-514.
- [4] BAO G, TU N, XI G, et al. Research progress on chemical constituents and pharmacological effects of *Juglans-Juglans-Juglans*[J]. Chin Tradit Pat Med(中成药), 2022, 44(8): 2587-2594.
- [5] 杨俊山, 马国需. 分析化学手册[M]. 第三版, 7B. 北京: 化学工业出版社, 2016: 917-918.
- [6] ZHU T F, LI P, HU J J, et al. A new secoiridoid glycoside from *Picrorhiza scrophulariiflora*[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2013, 44(23): 3260-3263.
- [7] TAN R X, WOLFENDER J L, MA W G, et al. Secoiridoids and antifungal aromatic acids from *Gentiana algida*[J]. Phytochemistry, 1996, 41(1): 111-116.
- [8] LI S, WAN C X, YUAN M H, et al. Study on flavonoid glycosides from *Gentiana veitchiorum*[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2016, 47(15): 2597-2600.

- [9] YANG H P, QUE S, WU X D, et al. Studies on glycosides from *Gentiana veitchiorum*[J]. *China J Chin Mater Med*(中国中药杂志), 2008, 33(21): 2505-2507.
- [10] REN Y J, CAO Y G, ZENG M N, et al. Chemical constituents from the stems and leaves of *Dioscorea opposita* Thunb[J]. *Chin Pharm J*(中国药理学杂志), 2021, 56(12): 963-970.
- [11] ÇALIŞ I, BIRINCIOĞLU S S, KIRMIZİBEKMEZ H, et al. Secondary metabolites from *Asphodelus aestivus*[J]. *Zeitschrift Für Naturforschung B*, 2006, 61(10): 1304-1310.
- [12] YAMADA S, KAKUDA R, YAOITA Y, et al. A new flavone C-glycoside from *Gentiana lutea*[J]. *Nat Med*, 2005, 59(4): 189-192.
- [13] ZHANG Z X, WANG Y F, ZHANG Y, et al. Study on the chemical constituents of *Agriolimnax agrestis* (II)[J]. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发), 2022, 34(1): 63-69.
- [14] SHE L, LIU Y, PAN J, et al. Chemical constituents of *Fallopia denticulata* root[J]. *J Chin Med Mater*(中药材), 2021, 44(9): 2110-2113.
- [15] TIAN C F, GUO Y F, SHANG J Q, et al. Research progress on biological activity of ursolic acid[J]. *Chin J Food Hyg*(中国食品卫生杂志), 2022, 34(6): 1361-1365.
- [16] CHEN Y P, XIE T, ZHANG H, et al. Physiological functions of  $\beta$ -sitosterol and advances of its application in animal production[J]. *Chin J Animal Nutr*(动物营养学报), 2022, 34(5): 2721-2731.
- [17] SUN X G, ZHANG J, PANG X, et al. Advances in metabolism of natural flavonoid glycosides[J]. *Chin Tradit Herb Drugs*(中草药), 2020, 51(11): 3078-3089.
- [18] LI P H, LIU W, WANG A H, et al. Research progress on mechanism of gentiopicoside in treatment of rheumatoid arthritis[J]. *Chin Arch Tradit Chin Med*(中华中医药学刊), 2023, 41(2): 154-157,273.

收稿日期: 2022-07-03  
(本文责编: 蔡珊珊)

## 本刊 2023 年度特邀审稿专家名单

本刊 2023 年度特邀以下专家 210 名(以姓名拼音为序)审定稿件。各位审稿专家以严谨的科学作风、高超的学术造诣、对作者负责的高尚精神认真审稿,并提出修改意见,保证和提高了杂志的质量。编辑部全体同仁并代表广大作者、读者,在此表示衷心的感谢!

蔡 圣	蔡鑫君	蔡 宇	曹 戟	陈丹菲	陈桂良	陈红梅	陈宏降	陈枢青	陈素红
陈永正	陈云雨	程国华	程科军	戴海斌	翟科峰	董庆利	董作军	杜文婷	方 罗
方伟杰	冯 瑛	冯 震	傅 力	傅旭春	甘礼社	高建青	高丽娟	葛卫红	龚行楚
郭建军	郭建明	郭瑞臣	郭 勇	韩 博	韩 钢	韩 旻	韩 奇	何 昱	侯旭奔
胡巧红	胡 英	黄永焯	黄 真	纪志梁	贾 飞	简瞰昱	江 波	姜赛平	姜昕鹏
蒋 程	蒋剑平	蒋利和	金银秀	雷珊珊	李 波	李 勃	李范珠	李 飞	李功华
李清林	李绍平	李文龙	李 新	李新刚	李迎迎	梁 广	梁文权	刘 斌	刘 睿
楼 燕	陆国红	罗文华	骆松梅	骆 翔	马忠俊	毛根祥	毛培江	苗明三	缪 静
倪韶青	潘 杰	裴宇盛	彭丽华	彭 昕	秦路平	邱利焱	阮 昊	邵加安	申屠建中
盛 荣	施 菁	史天陆	寿 旦	帅 棋	宋沁馨	孙德清	孙慧涌	孙世光	孙晓译
覃骊兰	谭亲友	汤晓玲	唐 静	唐 莲	王 翀	王海钠	王 建	王建平	王金朝
王娜妮	王启钦	王 俏	王溶溶	王伟影	王晓颖	王新财	王泽民	王 增	王长连
王知坚	王志安	魏 炜	魏晓红	翁勤洁	吴 斌 <sup>1</sup>	吴 斌 <sup>2</sup>	吴佳莹	吴嘉琪	吴耀东
吴永江	向 铮	谢 诚	谢升谷	谢升阳	辛传伟	辛洪亮	熊 山	熊 阳	徐全华
徐云根	许东航	宣自学	颜春鲁	燕 茹	羊红玉	杨 波 <sup>1</sup>	杨 波 <sup>3</sup>	杨 峰	杨继鸿
杨建宏	杨江丰	杨 科	杨明华	杨伟峰	杨振中	姚建标	叶益萍	应美丹	应晓英
应 雪	应 茵	余露山	俞振伟	袁 弘	原永芳	曾克武	曾 苏	曾 璇	詹金彪
张 博	张 翀	张得钧	张建永	张剑萍	张军民	张立将	张水利	张翔南	张信岳
张 耀	张轶雯	张志清	张尊建	章越凡	赵 晨	赵华军	赵梦丹	赵瑞芝	赵维良
赵永星	郑 斌	郑彩虹	郑高利	郑小玲	郑 英	周 华	周建良	周 萍	周 权
周双艳	周 展	周长新	朱 峰	朱 虹	朱建国	朱 炯	朱全红	朱婉萍	朱余兵

注: <sup>1</sup>单位为浙江大学; <sup>2</sup>单位为上海交通大学医学院附属仁济医院; <sup>3</sup>单位为浙江中医药大学。