

## 姜黄非药用部位化学成分的研究

魏文文<sup>1,2</sup>, 叶育石<sup>2</sup>, 徐良雄<sup>2</sup> (1. 惠州市农业科学研究所, 广东惠州 516023; 2. 中国科学院华南植物园, 中国科学院植物资源保护与可持续利用重点实验室, 广东广州 510650)

**摘要** [目的] 研究姜黄(*Curcuma longa* L.) 非药用部位的化学成分。[方法] 采用硅胶柱色谱、葡聚糖凝胶柱色谱和高效液相色谱等方法对姜黄非药用部位化学成分进行分离纯化, 通过波谱数据鉴定所得化合物结构。[结果] 从姜黄非药用部位中分离鉴定了5个化合物, 通过波谱解析分别鉴定为3-吲哚甲醛(1)、光色素(2)、3-O-( $\alpha$ -D-半乳糖)-(1'' $\rightarrow$ 6')-O- $\beta$ -D-半乳糖苷-丙三醇(3)、姜糖脂A(4)和 noralpindenoside B(5)。[结论] 5个化合物均是首次从姜黄非药用部位分离得到, 其中化合物1和5为首次从该属植物中分离得到。

**关键词** 姜黄; 非药用部位; 提取物; 化学成分

**中图分类号** S567.23\*9 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)19-107-02

### Study on Chemical Constituents of Non-medicinal Parts of *Curcuma longa*

WEI Wen-wen<sup>1,2</sup>, YE Yu-shi<sup>2</sup>, XU Liang-xiong<sup>2</sup> (1. Huizhou Agricultural Sciences Institute, Huizhou, Guangdong 516023; 2. Key Laboratory of Plant Resources Conservation and Sustainable Utilization, South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510650)

**Abstract** [Objective] To study the chemical constituents of non-medicinal parts of *Curcuma longa*. [Method] The chemical constituents of non-medicinal parts of *C. longa* were isolated and purified by silica gel column chromatography, dextran gel column chromatography and high performance liquid chromatography (HPLC). Chemical structures of these compounds were analyzed based on spectral data. [Result] Five compounds were isolated from *C. longa*, including indole-3-carboxaldehyde (1), lumichrome (2), 3-O-( $\alpha$ -D-galactopyranosyl)-(1'' $\rightarrow$ 6')-O- $\beta$ -D-galactopyranosyl-glycerol (3), gingerglycolipid A (4) and noralpindenoside B (5). [Conclusion] The five compounds were isolated from non-medicinal parts of *C. longa* for the first time, compounds 1 and 5 were isolated from *Curcuma* for the first time.

**Key words** *Curcuma longa*; Non-medicinal parts; Extract; Chemical constituents

姜黄(*Curcuma longa* L.) 为姜科(Zingiberaceae)姜黄属植物, 作为传统中药材收载于历版《中华人民共和国药典》<sup>[1]</sup>。姜黄分布较广, 盛产于东南亚和澳大利亚北部, 我国有16种, 主要分布在东南至西南部<sup>[2]</sup>。前人对姜黄的传统药用、食用部分(根茎)进行了大量研究, 发现其化学成分主要为姜黄素类化合物(二苯基庚烷类)和挥发油物质两大类, 其中姜黄素类化合物为姜黄的主要活性物质<sup>[2-3]</sup>。而姜黄非药用部位(地上部分)的化学成分研究鲜有报道, 在采挖和加工时被直接丢弃, 造成了资源的浪费。为了更好地开发利用姜黄, 发掘其非药用部位的潜在利用价值, 该研究选取姜黄非药用部位为研究材料, 通过硅胶柱层析、凝胶柱层析、反相硅胶柱层析、高效液相色谱等分离方法和MS、NMR等波谱技术对它的化学成分进行研究。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料

**1.1.1 研究对象。**姜黄(*Curcuma longa* L.) 非药用部位于2011年11月采自广西壮族自治区金秀县头排镇姜黄种植基地, 晾干后粉碎备用。

**1.1.2 试剂。**三氯甲烷、甲醇、石油醚、丙酮、乙酸乙酯、正丁醇、乙醇、乙酸、浓硫酸等, 均为天津富宇精细化工有限公司产品或天津大茂试剂公司, 分析纯; 氘代试剂, 美国剑桥公司。

**1.1.3 仪器。**柱层析用硅胶(100~200或200~300目), 青

岛海洋化工有限公司; 柱层析反相硅胶 Develosil ODS(粒径75  $\mu$ m), 日本富士化学公司; 葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20), 瑞典 Amersham Biosciences 公司; 薄层层析(TLC)板, 烟台江友硅胶开发有限公司; 反相(RP-18)TLC板, 德国 Merck 公司。高效液相色谱仪 Shimadzu LC-6AD/RID-10A(日本 Shimadzu 公司生产), 色谱柱为 XTerra Prep C18 column(19 mm  $\times$  300 mm, 10  $\mu$ m)和 Ultra C18(4.6 mm  $\times$  250 mm, 5  $\mu$ m)。旋转蒸发仪型号为 EYELA N-1001, EYELA A-1000S 型循环水真空泵, CCA-1110 循环式冷却箱。

**1.2 方法** 姜黄非药用部位切片晾干后粉碎得干粉9.0 kg, 用95%乙醇室温浸泡提取4次, 每次48 h, 减压浓缩除去乙醇得浸膏, 浸膏加水制成混悬液后, 用等体积石油醚萃取4次后, 再用乙酸乙酯萃取4次, 减压浓缩得到乙酸乙酯萃取物194.4 g。该萃取物经硅胶柱层析, 以三氯甲烷-甲醇(10:0~6:4, V/V)梯度洗脱, 收集流分, TLC检查后合并为13个组分(Fr. 1~13)。Fr. 6经硅胶柱层析, 以石油醚-丙酮(8:1~1:3, V/V)洗脱, 以TLC检查后合并相似流分得到8个亚组分(Fr. 6-1~8); 其中Fr. 6-4(6.0 g)经反相硅胶柱层析, 以甲醇-水(10:90~70:30, V/V)洗脱, 经TLC检查合并共得到22个亚组分(Fr. 6-4-1~22); Fr. 6-4-11经正相硅胶柱层析以三氯甲烷-甲醇(100:1~90:10, V/V)洗脱, TLC检查后合并得到6个亚组分(Fr. 6-4-11-1~6); 其中Fr. 6-4-11-3经高效液相制备以甲醇-水(40:60, V/V)作为流动相, 流速5 mL/min, 分离得到化合物1( $t_R$ =41 min, 2.0 mg)。Fr. 7经正相硅胶柱层析以三氯甲烷-甲醇(100:1~70:30, V/V)洗脱, TLC检查后合并得到6个亚组分(Fr. 7-1~6); Fr. 7-2(3.3 g)经反相硅胶柱层析,

**基金项目** 中国科学院植物资源保护与可持续利用重点实验室基金重点项目(201217ZS)。

**作者简介** 魏文文(1989-), 女, 广东梅州人, 农业技术员, 硕士, 从事生物技术研究。

**收稿日期** 2016-04-26

以甲醇-水(30:70 ~ 80:20, V/V)洗脱,经 TLC 检查合并共得到 12 个亚组分(Fr. 7-2-1 ~ 12); Fr. 7-2-8 有沉淀析出,经甲醇过滤洗净得到化合物 2(3.0 mg)。Fr. 13(23.5 g)经正相硅胶柱层析以三氯甲烷-甲醇(95:5 ~ 60:40, V/V)洗脱, TLC 检查后合并得到 6 个亚组分(Fr. 13-1 ~ 6); Fr. 13-5(8.0 g)经反相硅胶柱层析,以甲醇-水(10:90 ~ 80:20, V/V)洗脱,经 TLC 检查合并得到 27 个亚组分(Fr. 13-5-1 ~ 27); Fr. 13-5-17 以甲醇重结晶得到化合物 5

(3.0 mg)。Fr. 13-5-26 经葡聚糖凝胶柱层析,以甲醇洗脱, TLC 检查后合并得到 3 个亚组分(Fr. 13-5-26-1 ~ 3),其中 Fr. 13-5-26-2 经 HPLC,以乙腈-水(53:47, V/V)作为流动相,流速 5 mL/min,分离得到化合物 3( $t_R = 45$  min, 4.0 mg)和化合物 4( $t_R = 52$  min, 15.0 mg)。

## 2 结果与分析

从姜黄非药用部分提取物中分离鉴定了 5 个化合物,化合物结构如图 1 所示,5 个化合物均是首次从姜黄非药用部

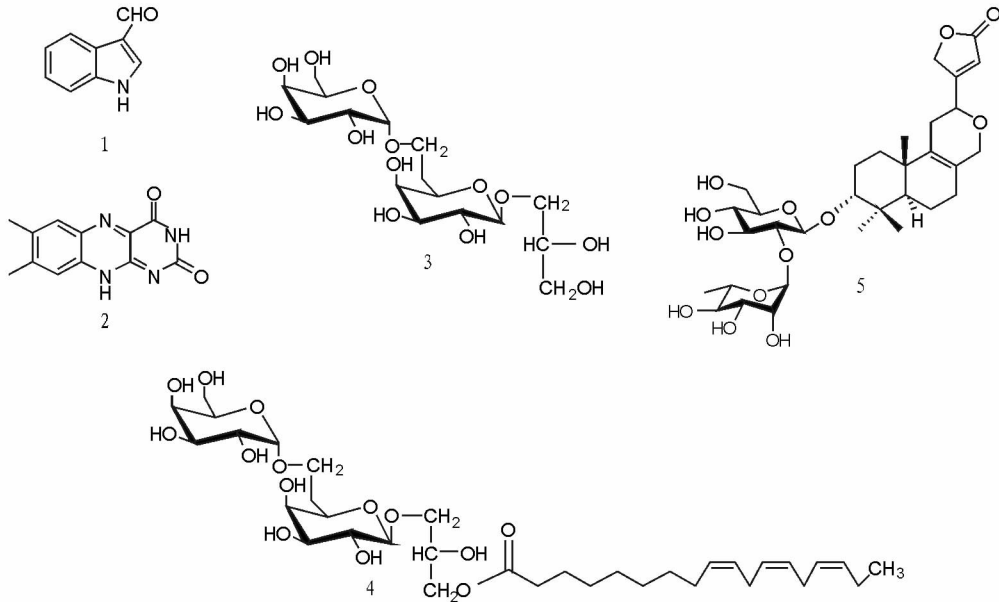


图 1 化合物 1~5 的结构式

Fig. 1 Structural formulas of the five compounds

位分离得到,其中 1 和 5 为首次从该属植物中分离得到。

**2.1 化合物 1** 无色针状结晶,ESI-MS  $m/z$  184.1  $[M + K]^+$ , 322.8  $[2M + K]^+$ , 143.7  $[M - H]^-$ , 325.3  $[2M + Cl]^-$ 。 $^1H$  NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$  8.09 (1H, s, H-2), 8.20 (1H, dd,  $J = 7.1, 0.9$  Hz, H-4), 7.24 (1H, m, H-5), 7.30 (1H, m, H-6), 7.49 (1H, d,  $J = 7.1$  Hz, H-7), 9.90 (1H, s, H-8);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$  139.8 (C-2), 120.1 (C-3), 125.7 (C-3a), 125.0 (C-4), 122.4 (C-5), 123.6 (C-6), 113.2 (C-7), 138.9 (C-7a), 187.5 (C-8)。以上波谱数据与文献[4]一致,故确定化合物为 3-吲哚甲醛。

**2.2 化合物 2** 黄绿色针晶,ESI-MS  $m/z$  243.4  $[M + H]^+$ , 241.1  $[M - H]^-$ 。 $^1H$  NMR (500 MHz, pyridine- $d_5$ )  $\delta$  7.89 (1H, s, H-6), 2.34 (3H, s, 7- $CH_3$ ), 2.27 (3H, s, 8- $CH_3$ ), 8.09 (1H, s, H-9)。以上波谱数据与文献[5]一致,故确定化合物为光色素。

**2.3 化合物 3** 白色粉末,ESI-MS  $m/z$  439.4  $[M + Na]^+$ , 455.4  $[M + K]^+$ , 855.2  $[2M + Na]^+$ , 871.4  $[2M + K]^+$ , 415.1  $[M - H]^-$ , 451.4  $[M + Cl]^-$ , 867.7  $[2M + Cl]^-$ 。 $^1H$  NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$  3.99 (1H, dd,  $J = 10.1, 5.1$  Hz, H-2), 4.15 (1H, dd,  $J = 5.2, 2.6$  Hz, H-3), 4.25 (1H, d,  $J = 7.3$  Hz, H-1'), 3.48 ~ 3.81 (12H, m, H-2'' - 6'', H-

2'' - 6'');  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$  66.5 (C-1), 72.1 (C-2), 72.2 (C-3), 105.3 (C-1'), 72.6 (C-2'), 74.7 (C-3'), 70.2 (C-4'), 74.6 (C-5'), 67.8 (C-6'), 100.2 (C-1''), 71.5 (C-2''), 70.1 (C-3''), 71.1 (C-4''), 72.5 (C-5''), 62.7 (C-6'')。以上波谱数据与文献[6]一致,故确定化合物为 3-O-( $\alpha$ -D-半乳糖)-(1' $\rightarrow$ 6')-O- $\beta$ -D-半乳糖苷-丙三醇。

**2.4 化合物 4** 白色粉末,ESI-MS  $m/z$  699.2  $[M + Na]^+$ , 715.1  $[M + K]^+$ , 1375.0  $[2M + Na]^+$ , 675.0  $[M - H]^-$ , 711.7  $[M + Cl]^-$ 。 $^1H$  NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$  2.36 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz, H-2), 1.34 (10H, m, H-3, 4, 5, 6, 7), 2.08 (4H, m, H-8, 17), 5.35 (6H, m, H-9, 10, 12, 13, 15, 16), 2.81 (4H, t,  $J = 6.1$  Hz, H-11, 14), 0.98 (3H, t,  $J = 7.5$  Hz, H-18), 4.14 (2H, dd,  $J = 5.3, 3.2$  Hz, H-3'), 4.25 (1H, d,  $J = 7.3$  Hz, H-1''), 3.48 ~ 3.70 (12H, m, H-2'' - 6'', H-2''' - 6''');  $^{13}C$  NMR (125 MHz, pyridine- $d_5$ )  $\delta$  174.2 (C-1), 34.8 (C-2), 21.3 (C-3), 25.7 (C-4), 26.4 (C-5), 26.5 (C-6), 28.0 (C-7), 29.9 (C-8, 11), 128.1 (C-9), 128.6 (C-10), 129.2 (C-12, C-13), 30.0 (C-14), 131.1 (C-15), 132.6 (C-16), 30.4 (C-17), 14.9 (C-18), 72.6 (C-1'), 69.5 (C-2'), 67.1 (C-3'), 106 (C-1''),

(下转第 123 页)

boxybenzofuran (IV)、 $8\beta$ -methoxyeremophil-7(11)-en- $6\alpha,15;8\alpha,12$ -diolide (V)、euparone (VI)、胡萝卜苷 (VII)。其中,化合物 III~VI 均为首次从该植物中获得。部分化合物的生物活性还有待进一步测定,以期为该药材的品质鉴定及新药开发提供科学依据。

### 参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志: 第 77 卷第 2 分册 [M]. 北京: 科学出版社, 1989: 81.
- [2] 河南植物志编委会. 河南植物志: 第三分册 [M]. 郑州: 河南科学技术出版社, 1997: 674.
- [3] 袁永亮, 叶丹丹, 梁会娟, 等. 河南狭苞橐吾化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(7): 1270-1272.
- [4] WANG W S, GAO K, YANG L, et al. Eremophilanols from *Ligularia fischeri* [J]. Plantamedica, 2000, 66: 189-191.
- [5] FU B, YANG L, YANG X P, et al. New bisabolane sesquiterpenes from *Ligularia songarica* [J]. Die Pharmazie, 2000, 55: 947-952.
- [6] FU B, ZHU Q X, YANG X P, et al. New sesquiterpenes from *Ligularia macrophylla* [J]. Die Pharmazie, 2002, 57: 275-278.

(上接第 108 页)

73.3 (C-2''), 75.0 (C-3''), 70.5 (C-4''), 75.6 (C-5''), 68.7 (C-6''), 101.7 (C-1'''), 71.1 (C-2'''), 72.2 (C-3'''), 71.1 (C-4'''), 72.9 (C-5'''), 62.9 (C-6'''). 以上波谱数据与文献 [7] 一致, 故确定化合物为姜糖脂 A。

**2.5 化合物 5** 白色粉末, ESI-MS  $m/z$  663.3 [M + Na]<sup>+</sup>, 639.1 [M - H]<sup>-</sup>, 675.6 [M + Cl]<sup>-</sup>, 1 315.7 [2M + Cl]<sup>-</sup>. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  1.20 (2H, d,  $J$  = 6.2 Hz, H-1), 1.69 (1H, d,  $J$  = 3.2 Hz, H-2a), 2.05 (1H, m, H-2b), 3.19 (1H, m, H-3), 1.17 (1H, s, H-5), 1.71 (1H, dd,  $J$  = 13.1, 6.0 Hz, H-6a), 1.55 (1H, dt,  $J$  = 12.1, 5.5 Hz, H-6b), 1.91 (2H, d,  $J$  = 6.7 Hz, H-7), 2.31 (1H, m, H-11a), 1.97 (1H, m, H-11b), 4.17 (1H, d,  $J$  = 10.8 Hz, H-12), 7.55 (1H, s, H-14), 4.88 (2H, m, H-16), 4.06 (1H, d,  $J$  = 15.0 Hz, H-17a), 4.01 (1H, m, H-17b), 1.09 (3H, s, H-18), 1.04 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, s, H-20), 4.43 (1H, d,  $J$  = 7.4 Hz, H-1'), 3.42 (1H, d,  $J$  = 7.7 Hz, H-2'), 3.45 (1H, d,  $J$  = 8.6 Hz, H-3'), 3.29 (1H, m, H-4'), 3.27 (1H, m, H-5'), 3.67 (1H, dd,  $J$  = 11.8, 5.5 Hz, H-6'), 3.84 (1H, d,  $J$  = 11.9 Hz, H-6''), 5.37 (1H, s, H-1''), 3.98 (1H, d,  $J$  = 3.2 Hz, H-2''), 3.76 (1H, dd,  $J$  = 9.6, 3.4 Hz, H-3''), 3.38 (1H, d,  $J$  = 9.6 Hz, H-4''), 3.95 (1H, m, H-5''), 1.22 (3H, d,  $J$  = 6.2 Hz, H-6''); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  35.3 (C-1), 27.5 (C-2), 90.1 (C-3), 40.3 (C-4), 52.8 (C-5), 19.0 (C-6), 27.9 (C-7), 126.2 (C-8), 136.3 (C-9), 37.9 (C-10), 28.9 (C-11), 71.1 (C-12), 135.6 (C-13), 148.7 (C-14), 174.9 (C-15), 72.5 (C-16), 70.0 (C-17), 28.4 (C-18), 19.5 (C-19), 17.1 (C-20), 105.7 (C-1'), 78.9 (C-2'), 79.5 (C-3'), 72.1 (C-4'), 77.6 (C-5'), 62.7 (C-6'), 101.9 (C-1''), 72.1 (C-2''), 72.1 (C-3''), 74.0 (C-4''), 70.0 (C-5''), 18.0 (C-6'').

- [7] PARK H J, KWON S H, YOO K O, et al. Sesquiterpenes from the leaves of *Ligularia fischeri* var. *spiciformis* [J]. Planta medica, 2000, 66: 783-784.
- [8] 张达治, 余国奠, 张勉, 等. 橐吾属植物药用研究概况 [J]. 中国野生植物资源, 2003, 22(2): 4-7.
- [9] HAN J W, YANG X, ZHOU Y. Research progress in the chemical composition and pharmacological action *Ligularia* Cass [J]. Acta academiae medicinae neimongol, 2010, 2: 214-218.
- [10] 李俊平, 王彩芳, 刘婷, 等. 河南蹄叶橐吾的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(6): 1014-1016.
- [11] 张朝凤, 王琼, 张勉. 阿勒泰橐吾的倍半萜类成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2008, 43(22): 1697-1700.
- [12] 周容, 波拉提·马卡比力, 贾晓光, 等. 新疆蓝刺头化学成分研究 [J]. 西北植物学报, 2011, 31(3): 616-619.
- [13] JIA Z J, ZHAO Y. Four new furans from the roots of *Ligularia przewalskii* [J]. Journal of natural products, 1994, 57(1): 146-150.
- [14] ZHAO Y, JIA Z J, PENG H R. Eight new eremophilane derivatives from the roots of *Ligularia przewalskii* [J]. Journal of natural product, 1995, 58(9): 1358-1364.
- [15] 廖彭莹, 张颖君, 王一飞, 等. 广东土牛膝的化学成分 [J]. 云南植物研究, 2010, 32(2): 183-188.

以上波谱数据与文献 [8] 一致, 确定化合物 noralpindenoside B。

### 3 结论

该研究采用硅胶柱层析、凝胶柱层析、反相硅胶柱层析、高效液相色谱等分离方法, 首次对姜黄非药用部位的化学成分进行了研究, 分离得到 5 个化合物, 通过波谱技术及与参考文献比对, 分别鉴定为 3-吡啶甲醛 (1)、光色素 (2)、3-O-( $\alpha$ -D-半乳糖)-(1'→6')-O- $\beta$ -D-半乳糖苷-丙三醇 (3)、姜糖脂 A (4)、noralpindenoside B (5), 其中 1 为酚类化合物, 2 为核黄素的光解产物, 3 和 4 为丙三醇糖脂类化合物, 5 为二萜类化合物。5 个化合物均首次从姜黄非药用部位分离得到, 其中 1 和 5 为首次从该属植物中分离得到。对姜黄非药用部位化学成分进行研究, 有助于提升中药姜黄的综合利用开发水平, 提高姜黄植物的资源利用率, 为姜黄资源的可持续发展提供依据。

### 参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 一部 [S]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 186.
- [2] 韩婷, 寇鹤鸣. 姜黄的化学成分及药理活性研究进展 [J]. 解放军药学学报, 2001, 17(2): 95-97.
- [3] 徐国钧, 徐璐珊. 常用中药材品种整理和质量研究 [M]. 福州: 福建科学技术出版社, 1994: 369-385.
- [4] 厉学, 宋少江, 朴淑娟, 等. 辽宁海绵 *Aplysinopsis* sp. 的化学成分研究 [J]. 中国海洋药物, 2009, 28(4): 21-25.
- [5] HSIEH P W, HSU L C, LAI C H, et al. Evaluation of the bioactivities of extracts of endophytes isolated from Taiwanese herbal plants [J]. World journal of microbiology & biotechnology, 2009, 25: 1461-1469.
- [6] BYENG W S. Glycolipids from *Gracilaria verrucosa* [J]. Phytochemistry, 1990, 29(1): 307-309.
- [7] YOSHIKAWA M, YAMAGUCHI S, KUNIMI K, et al. Stomachic principles in ginger. III. An anti-ulcer principle, 6-gingesulfonic acid, and three monoacyldigalactosyl-glycerols, gingerglycolipids A, B, and C, from *Zingiberis Rhizoma* originating in Taiwan [J]. Chemical & pharmaceutical bulletin, 1994, 42(6): 1226-1230.
- [8] KUO Y J, HSIAO P C, ZHANG L J, et al. Labdane diterpenoid glycosides from *Alpinia densespicata* and their nitric oxide inhibitory activities in macrophages [J]. Journal of natural products, 2009, 72: 1097-1101.