

虎掌南星化学成分及其抑菌活性

潘 多， 张慧茹， 曹美娇， 单国顺， 刘晓月， 高 慧， 许 枏\*  
(辽宁中医药大学药学院, 辽宁 大连 116600)

**摘要:** **目的** 研究虎掌南星 *Pinellia pedatisecta* Schott 的化学成分及其抑菌活性。**方法** 虎掌南星氯仿提取物采用硅胶、ODS、MCI 进行分离纯化, 根据理化性质及波谱数据鉴定所得化合物的结构。平板法筛选最低抑菌浓度。**结果** 从中分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为  $\beta$ -谷甾醇 (1)、邻苯二甲酸丁二酯 (2)、胡萝卜苷 (3)、(2S)-1-O-十六碳酰基-2-O-亚油酰基-3-O- $\beta$ -D-半乳糖基甘油 (4)、diacylgalactolipid I (5)、(2S)-1-O-十八碳酰基-2-O-亚油酰基-3-O- $\beta$ -D-半乳糖基甘油 (6)、(2S)-1, 2-双-亚油酰基-3-O- $\beta$ -D-半乳糖基甘油 (7)、(2S)-1-O-十六碳酰基-2-O-十四碳酰基-3-O- $\beta$ -D-半乳糖基甘油 (8)、spongilipid (9)、丙三醇 (10)。对于金黄色葡萄球菌、黑曲霉菌、幽门螺旋杆菌, 化合物 4、7 的最低抑菌浓度分别为 20、30、50  $\mu\text{g/mL}$ , 25、50、150  $\mu\text{g/mL}$ 。**结论** 所有化合物均为首次从该植物中分离得到, 化合物 4、7 有较强的抑菌活性。  
**关键词:** 虎掌南星; 化学成分; 分离鉴定; 抑菌活性  
**中图分类号:** R284.1      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1001-1528(2019)04-0823-05  
**doi:**10.3969/j.issn.1001-1528.2019.04.022

Chemical constituents from *Pinellia pedatisecta* and their antibacterial activities

PAN Duo, ZHANG Hui-ru, CAO Mei-jiao, SHAN Guo-shun, LIU Xiao-yue, GAO Hui, XU Nan\*  
(School of Pharmacy, Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, Dalian 116600, China)

**ABSTRACT: AIM** To study the chemical constituents from *Pinellia pedatisecta* Schott and their antibacterial activities. **METHODS** The chloroform extract from *P. pedatisecta* was isolated and purified by silica, ODS and MCI, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. The minimal inhibitory concentration (MICs) of pure phytochemicals was evaluated by agar dilution. **RESULTS** Ten compounds were isolated and identified as  $\beta$ -sterol (1), di-butyl phthalate (2), daucosterol (3), 1-O-hexadecanoyl-2 (S)-O- (9Z, 12Z- octadecadienoyl)-3-O- $\beta$ -D-galactopyranosyl-glycerol (4), diacylgalactolipid I (5), 2 (S)-1-O- (octadecanoyl)-2-O- (9Z, 12Z-octadecadienoyl)-3-O- $\beta$ -D-galactopyranoyl-glycerol (6), (2S)-1, 2-O- (9Z, 12Z-di-octadica-dienoylglyceryl)-3-O- $\beta$ -D-galactopyranoside (7), 1-O-phalmitoyl-2 (S)-O-myristoyl- glyceryl-3-O- $\beta$ -D-galactopyranoside (8), spongilipid (9), glycerine (10). Compounds 4, 7 inhibited growths of *Staphylococcus aureus*, *Aspergillus niger*, *Helicobacter pylori* with MICs of 20, 30, 50 mg/mL and 25, 50, 150 mg/mL, respectively. **CONCLUSION** All the compounds are isolatd from this plant for the first time, and compounds 4, 7 have strong antibacterial activities.  
**KEY WORDS:** *Pinellia pedatisecta* Schott; chemical constituents; isolation and identification; antibacterial activities

收稿日期: 2018-04-19  
基金项目: 2015 年国家公益性行业专项课题 (201507004-03); 国家发改委中药标准化项目 (ZYBZH-Y-ZY-45)  
作者简介: 潘 多 (1994—), 女, 硕士生, 从事天然化学成分研究。Tel: (0411) 85890191, E-mail: 3328893597@qq.com  
\* 通信作者: 许 枏 (1968—), 女, 博士, 教授, 从事中药有效成分及其质量研究。Tel: (0411) 85890191, E-mail: xudanbs@163.com

天南星应用历史悠久，为常用中药，其性温，味苦、辛，有毒，具燥湿化痰、祛风定惊、消肿散结之功效，用于治疗顽痰咳嗽、风疾眩晕、中风、口眼歪斜、半身不遂、癫痫、惊风、破伤风等疾病<sup>[1]</sup>，近年来研究发现它有良好的抗宫颈癌、抗氧化、止咳等作用<sup>[2]</sup>。但由于历代本草记载的不一致，加之同科属植物在形态上相似及各地民间用药习惯不同，导致该药材来源十分混乱<sup>[2]</sup>。目前《中国药典》收载的天南星是天南星属植物，但唐代以前本草著作中记载的都是半夏属植物虎掌南星，也称掌叶半夏 *Pinellia pedatisecta* Schott，首载于我国现存最早的本草著作《神农本草经》中，列为下品<sup>[3]</sup>；天南星之名始见于唐代《图经本草》<sup>[4]</sup>，《开宝本草》《证类本草》中天南星和虎掌之名同用<sup>[5-6]</sup>，因此，有很多学者提出将虎掌南星作为天南星的来源之一，或在药典中增加其条目。据市场调查，目前国内的栽培品种和商品天南星的主流均为虎掌南星<sup>[2,7]</sup>，课题组调查发现很多厂家生产胆南星时也使用虎掌南星作为原料。为更好地揭示天南星的物质基础，确保其临床疗效，本实验对虎掌南星的化学成分及其活性进行研究，从中分离得到 10 个化合物，均首次从该植物中分离得到，而且 4、7 有较强的抗菌活性。

1 材料

Bruker AVANCE-600 超导核磁共振仪（德国布鲁克公司）；Agilent Technologies 6490 质谱仪（美国 Agilent 公司）；Finnigan VoyagerGC/MS 联用仪（美国菲尼根质谱公司）；Sephadex LH-20 凝胶（瑞士法玛西亚公司）；CHP 20P 型 MCI 凝胶（日本三菱公司）；柱色谱用硅胶（100~200 目，青岛海洋化工有限公司）；ODS-C<sub>18</sub>（50 μm，日本富士化学有限公司）；TLC 薄层板（德国默克公司）。所用试剂均为分析纯（天津科密欧试剂有限公司）；色谱纯甲醇（美国天地公司）；纯净水（娃哈哈集团有限公司）；氘代试剂（北京恒思公司）；显色剂为 5% 香草醛-浓硫酸溶液（自制）。虎掌南星购于河北安国药材市场，经辽宁中医药大学贾天柱教授鉴定为正品。

2 提取与分离

取虎掌南星 10 kg，加乙醇浸泡提取 2 周，收集提取液，减压回收溶剂，460 g 浸膏加水混悬，氯仿萃取，减压回收溶剂，得氯仿萃取物 235 g 及剩余水层。抑菌实验显示，虎掌南星的氯仿萃取物有明确的抑菌作用，故取 230 g 经硅胶柱，以石油

醚-乙酸乙酯（100：0、50：1、25：1、10：1、5：1）梯度洗脱，经硅胶薄层检识，合并相同斑点的流份，得 6 个组分（I~VI）。其中组分 II（12.3 g）经硅胶柱，以环己烷-乙酸乙酯（80：20）洗脱，得化合物 1（40.5 mg）；组分 II（55.2 g）反复经硅胶柱及 ODS 柱，得化合物 2（20.0 mg）、3（15.0 mg）；组分 III（43.4 g）经 MCI 柱、ODS 柱纯化后，再经 HPLC，以甲醇-水溶液（90：10）洗脱，得化合物 4（21.2 mg）、5（11.6 mg）、6（12.9 mg）、7（18.5 mg）、8（18.2 mg）、9（19.0 mg）；组分 V（40.7 g）经 MCI 柱纯化后，再经 ODS 柱，以甲醇-水（72：38）洗脱，得化合物 10（40.5 mg）。

3 结构鉴定

化合物 1：无色粉末。Liebermann-Burchard 反应为污绿色，提示其为甾体类化合物。采用 TLC 分析，以 3 种色谱系统检识，经与 β-谷甾醇对照发现 R<sub>f</sub> 值相同，故鉴定为 β-谷甾醇。

化合物 2：无色粉末。ESI-MS *m/z*：279 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR（600 MHz，CDOD<sub>3</sub>）δ：7.71（2H，m，H-3，4），7.60（2H，m，H-2，5），4.29（4H，t，*J*=6.6 Hz，H-1'），1.71（4H，p，*J*=7.3，6.6 Hz，H-2'），1.45（4H，h，*J*=7.3，6.6 Hz，H-3'），0.95（6H，t，*J*=7.3 Hz，H-4'）；<sup>13</sup>C-NMR（150 MHz，CDOD<sub>3</sub>）δ：12.6（C-4'），18.8（C-3'），30.3（C-2'），65.2（C-1'），128.5（C-3，4），130.9（C-2，5），132.2（C-1，C-6），167.9（-COO）。以上数据与文献 [8] 基本一致，故鉴定为邻苯二甲酸二丁酯。

化合物 3：无色粉末。Liebermann-Burchard 反应为污绿色，Molish 反应阳性，提示其为甾体苷类化合物。采用 TLC 分析，以 3 种色谱系统检识，经与胡萝卜苷对照品比对发现 R<sub>f</sub> 值相同，故鉴定为胡萝卜苷。

化合物 4：无色粉末。ESI-MS *m/z*：755 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>D-NMR 谱数据显示结构中有 1 个糖和长碳链片段，提示其为糖脂类化合物<sup>[9]</sup>。<sup>1</sup>H-NMR 谱中，观察到 δ 4.78（1H，d，*J*=7.7 Hz），4.53（1H，d，*J*=3.0 Hz），4.41（2H，m），4.11（1H，dd，*J*=3.0，9.4 Hz），4.03（1H，m）质子；<sup>13</sup>C-NMR 中观察到 δ 105.7，77.1，75.2，72.2，70.0，62.0 的碳信号及<sup>1</sup>H-NMR 中糖质子的 J1 '2' = 7.7 Hz（diaxial）和 J3 '4' = 3.0 Hz（axial-equatorial），表明 4 中的糖基为 β-D-吡喃半乳糖基<sup>[9]</sup>。

由<sup>1</sup>H-NMR 谱中观察到 1 个 ABMXY 自旋系统  $\delta$  5.64 (1H, m), 4.66 (1H, dd,  $J = 3.0, 11.9$  Hz), 4.49 (1H, dd,  $J = 5.3, 11.9$  Hz), 4.33 (1H, dd,  $J = 5.3, 10.8$  Hz), 4.03 (2H, m), <sup>13</sup>C-NMR 谱中观察到 3 个连氧碳信号  $\delta$  71.0, 68.0, 63.2, 表明该化合物结构中有 1 个甘油基。2 个酰基的羰基碳信号分别出现在  $\delta$  1753.7 和 173.1, 特征质子信号如  $\delta$  2.89 (2H, m), 2.08 (4H, m), 1.61 (4H, m), 1.32 (4H, m), 0.84 (6H, t,  $J = 6.7$  Hz) 分别为邻接双键的亚甲基, 邻接羰基的亚甲基以及末端甲基信号, 双键的构型根据碳谱中邻接双键的亚甲基碳信号  $\delta$  27.5, 27.4 确定为顺式<sup>[9]</sup>。将 **1** 用 10% NaOMe-MeOH 碱水解, 产物经 GC-MS 分析证明酰基部分为十六烷酰基和亚油酰基, 两者比为 1 : 1, 综上所述, 推定 **1** 的结构为 (2*S*)-1-*O*-十六碳酰基-2-*O*-亚油酰基-3-*O*- $\beta$ -*D*-吡喃半乳糖基甘油。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, pyridine-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 5.64 (1H, m, H-2), 5.48 (4H, m, H-9', 10', 12', 13'), 4.78 (1H, d,  $J = 7.7$  Hz, H-1'''), 4.66 (1H, dd,  $J = 3.0, 11.9$  Hz, H-1a), 4.53 (1H, brd,  $J = 3.3$  Hz, H-4'''), 4.49 (1H, dd,  $J = 5.3, 11.9$  Hz, H-1b), 4.41 (3H, m, H-2'', 6''), 4.33 (1H, dd,  $J = 5.3, 10.8$  Hz, H-3a), 4.11 (1H, dd,  $J = 3.3, 9.4$  Hz, H-3'''), 4.03 (2H, m, H-5'', H-3b), 2.89 (2H, m, H-11'), 2.32 (4H, m, H-2', 2''), 2.08 (4H, m, H-8', 14'), 1.61 (4H, m, H-3', 3''), 1.32 (4H, m, H-15', 13''), 1.24 (34H, m, H-4' ~ 7', 16', 17', 4'' ~ 12'', 14'', 15''), 0.84 (6H, t,  $J = 6.7$  Hz, H-16'', 18'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, pyridine-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 63.0 (C-1), 68.0 (C-3), 71.0 (C-2), 174.0, 173.7 (C-1', C-1''), 34.4, 34.2 (C-2', 2''), 25.2 (C-3', 3''), 30.0, 29.9, 29.8, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2 (C-4'' ~ 7'', 12'', 13'', 4' ~ 7', 15'), 27.4, 27.5 (C-8', 14'), 130.4, 130.3, 128.7, 128.3 (C-9', C-10', C-12', C-13', 9'', 10''), 32.1, 31.6 (C-16', 14''), 22.9, 22.8 (C-17', 15''), 14.3, 14.2 (C-18', 16''), 105.7 (C-1'''), 72.2 (C-2'''), 75.2 (C-3'''), 70.0 (C-4'''), 77.1 (C-5'''), 62.0 (C-6'')。以上数据与文献 [10] 基本一致, 故鉴定为 (2*S*)-1-*O*-十六碳酰基-2-*O*-亚油酰基-3-*O*- $\beta$ -*D*-半乳糖基甘油。

化合物 **5**: 无色粉末状。ESI-MS  $m/z$ : 753 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, pyridine-*d*<sub>5</sub>)  $\delta$ :

5.65 (1H, m, H-2), 5.48 (6H, m, H-6', 7', 9', 10', 12', 13', 9'', 10''), 4.78 (1H, d,  $J = 7.7$  Hz, H-1'''), 4.66 (1H, dd,  $J = 3.0, 11.9$  Hz, H-1a), 4.53 (1H, d,  $J = 3.3$  Hz, H-4'''), 4.49 (1H, dd,  $J = 5.3, 11.9$  Hz, H-1b), 4.41 (3H, m, H-2'', 6''), 4.33 (1H, dd,  $J = 5.3, 10.8$  Hz, H-3a), 4.11 (1H, dd,  $J = 3.3, 9.4$  Hz, H-3'''), 4.03 (2H, m, H-5'', H-3b), 2.89 (2H, m, H-11'), 2.32 (4H, m, H-2', 2''), 2.08 (8H, m, H-8', 14', 8'', 11''), 1.61 (4H, m, H-3', 3''), 1.32 (4H, m, H-15', 13''), 1.24 (32H, m, H-4'' ~ 7'', 4' ~ 7', 16', 17', 12'', 13'', 14'', 15''), 0.84 (6H, t,  $J = 7.7$  Hz, H-16', 18''); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, pyridine-*d*<sub>5</sub>)  $\delta$ : 63.0 (C-1), 71.0 (C-2), 68.0 (C-3), 174.0, 173.7 (C-1', C-1''), 34.4, 34.2 (C-2', 2''), 25.2 (C-3', 3''), 30.0, 29.9, 29.8, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2 (C-4'' ~ 7'', 12'', 13'', 4' ~ 7', 15'), 27.4, 27.5 (C-8', 14'), 130.4, 130.3, 130.2, 130.1, 128.7, 128.3 (C-9', C-10', C-12', C-13', 9'', 10''), 32.1, 31.6 (C-16', 14''), 22.9, 22.8 (C-17', 15''), 14.3, 14.2 (C-18', 16''), 105.7 (C-1'''), 72.2 (C-2'''), 75.2 (C-3'''), 70.0 (C-4'''), 77.1 (C-5'''), 62.0 (C-6'')。该化合物经碱水解及 GC-MS 分析证明酰基为亚油酰基和 9*Z*-十六烷酰基, 二者比例 1 : 1。以上数据与文献 [11-12] 基本一致, 故鉴定为 diacylgalactolipid **I**。

化合物 **6**: 无色粉末状。ESI-MS  $m/z$ : 783 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, pyridine-*d*<sub>5</sub>)  $\delta$ : 5.65 (1H, m, H-2), 5.48 (4H, m, H-6', 7', 9', 10', 12', 13'), 4.78 (1H, d,  $J = 7.7$  Hz, H-1'''), 4.66 (1H, dd,  $J = 3.0, 11.9$  Hz, H-1a), 4.53 (1H, d,  $J = 3.3$  Hz, H-4'''), 4.49 (1H, dd,  $J = 5.3, 11.9$  Hz, H-1b), 4.41 (3H, m, H-2'', 6''), 4.33 (1H, dd,  $J = 5.3, 10.8$  Hz, H-3a), 4.11 (1H, dd,  $J = 3.3, 9.4$  Hz, H-3'''), 4.03 (2H, m, H-5'', H-3b), 2.89 (2H, m, H-11'), 2.32 (4H, m, H-2', 2''), 2.08 (4H, m, H-8', 14'), 1.61 (4H, m, H-3', 3''), 1.32 (4H, m, H-15', 15''), 1.24 (42H, m, H-4'' ~ 15'', 4' ~ 7', 16', 16'', 17', 17''), 0.84 (6H, t,  $J = 7.7$  Hz, H-18', 18''); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, pyridine-*d*<sub>5</sub>)  $\delta$ : 63.0 (C-1), 71.0 (C-2), 68.0 (C-3), 174.0, 173.7 (C-1', C-1''), 34.4, 34.2 (C-2', 2''),

25.2 (C-3', 3''), 30.0, 29.9, 29.8, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2 (C-4''~15'', 4'~7', 15'), 27.4, 27.5 (C-8', 14'), 130.4, 130.3, 128.7, 128.3 (C-9', C-10', C-12', C-13'), 32.1, 31.6 (C-16', 16''), 22.9, 22.8 (C-17', 17''), 14.3, 14.2 (C-18', 18''), 105.7 (C-1'''), 72.2 (C-2'''), 75.2 (C-3'''), 70.0 (C-4'''), 77.1 (C-5'''), 62.0 (C-6'''). 该化合物经碱水解及 GC-MS 分析证明酰基为亚油酰基和十八烷酰基, 二者比例 1 : 1。以上数据与文献 [10] 基本一致, 故鉴定为 (2S) -1-O-十八碳酰基-2-O-亚油酰基-3-O-β-D-半乳糖基甘油。

化合物 7: 无色粉末状。ESI-MS  $m/z$ : 779 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, pyridine- $d_5$ )  $\delta$ : 5.63 (1H, m, H-2), 5.47 (8H, m, H-9', 9'', 10', 10'', 12', 12'', 13', 13''), 4.79 (1H, d,  $J=7.7$  Hz, H-1'''), 4.66 (1H, dd,  $J=3.0, 11.9$  Hz, H-1a), 4.53 (1H, d,  $J=3.3$  Hz, H-4'''), 4.49 (1H, dd,  $J=5.3, 11.9$  Hz, H-1b), 4.41 (3H, m, H-2''', 6'''), 4.33 (1H, dd,  $J=5.3, 10.8$  Hz, H-3a), 4.11 (1H, dd,  $J=3.3, 9.4$  Hz, H-3'''), 4.03 (2H, m, H-5''', H-3b), 2.89 (4H, m, H-11', 11''), 2.32 (4H, m, H-2', 2''), 2.08 (8H, m, H-8', 8'', 14', 14''), 1.61 (4H, m, H-3', 3''), 1.32 (4H, m, H-13', 13'', 15', 15''), 1.24 (24H, m, H-4'~7', 4''~7'', 16', 16'', 17', 17''), 0.84 (6H, t,  $J=7.7$  Hz, H-18', 18''); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, pyridine- $d_5$ )  $\delta$ : 63.0 (C-1), 71.0 (C-2), 68.0 (C-3), 174.0, 173.7 (C-1', C-1''), 34.4, 34.2 (C-2', 2''), 25.2 (C-3', 3''), 30.0, 29.9, 29.8, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2 (C-4''~7'', 4'~7', 15', 15''), 27.5, 27.4 (C-8', 8'', 14', 14''), 26.0 (C-11', 11''), 130.4, 130.3, 128.7, 128.3, 127.4 (C-9', 9'', 10', 10'', 12', 12'', 13', 13''), 31.6 (C-16', 16''), 22.8 (C-17', 17''), 14.2 (C-18', 18''), 105.7 (C-1'''), 72.2 (C-2'''), 75.2 (C-3'''), 70.0 (C-4'''), 77.1 (C-5'''), 62.0 (C-6'''). 该化合物经碱水解及 GC-MS 分析证明酰基为亚油酰基。以上数据与文献 [13-14] 基本一致, 故鉴定为 (2S) -1, 2-双-亚油酰基-3-O-β-D-半乳糖基甘油。

化合物 8: 无色粉末状。ESI-MS  $m/z$ : 703 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, pyridine- $d_5$ )  $\delta$ : 5.65 (1H, m, H-2), 4.82 (1H, d,  $J=7.7$  Hz,

H-1'''), 4.67 (1H, dd,  $J=3.0, 11.9$  Hz, H-1a), 4.56 (1H, d,  $J=3.3$  Hz, H-4'''), 4.52 (1H, dd,  $J=5.3, 11.9$  Hz, H-1b), 4.44 (3H, m, H-2''', 6'''), 4.33 (1H, dd,  $J=5.3, 10.8$  Hz, H-3a), 4.14 (1H, dd,  $J=3.3, 9.4$  Hz, H-3'''), 4.07 (2H, m, H-5''', H-3b), 2.31 (4H, m, H-2', 2''), 1.61 (4H, m, H-3', 3''), 1.32 (4H, m, H-15', 15''), 1.21 (48H, m, H-4''~15'', 4'~15'), 0.78 (6H, t,  $J=7.7$  Hz, H-16', 16''); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, pyridine- $d_5$ )  $\delta$ : 63.2 (C-1), 71.0 (C-2), 68.0 (C-3), 173.3, 173.1 (C-1', C-1''), 34.3, 34.1 (C-2', 2''), 25.1 (C-3', 3''), 30.0, 29.9, 29.8, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2 (C-4''~14'', 4'~14'), 22.9, 22.8 (C-15', 15''), 14.3, 14.2 (C-16', 16''), 105.7 (C-1'''), 72.2 (C-2'''), 75.2 (C-3'''), 70.0 (C-4'''), 77.1 (C-5'''), 62.2 (C-6'''). 该化合物经碱水解及 GC-MS 分析证明酰基为十四碳酰基和十六碳酰基, 二者比例 1 : 1。以上数据与文献 [14] 基本一致, 故鉴定为 (2S) -1-O-十六碳酰基-2-O-十四碳酰基-3-O-β-D-半乳糖基甘油。

化合物 9: 无色粉末状。ESI-MS  $m/z$ : 493 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, pyridine- $d_5$ )  $\delta$ : 5.65 (1H, m, H-2), 5.48 (4H, m, H-6', 7', 9', 10', 12', 13'), 4.78 (1H, d,  $J=7.7$  Hz, H-1'''), 4.66 (1H, dd,  $J=3.0, 11.9$  Hz, H-1a), 4.53 (1H, d,  $J=3.3$  Hz, H-4'''), 4.49 (1H, dd,  $J=5.3, 11.9$  Hz, H-1b), 4.41 (3H, m, H-2''', 6'''), 4.33 (1H, dd,  $J=5.3, 10.8$  Hz, H-3a), 4.11 (1H, dd,  $J=3.3, 9.4$  Hz, H-3'''), 4.03 (2H, m, H-5''', H-3b), 2.32 (2H, m, H-2', 2''), 2.08 (4H, m, H-8', 14'), 1.61 (4H, m, H-3', 3''), 1.21 (24H, m, H-4'~15'), 0.84 (3H, t,  $J=7.7$  Hz, H-18'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, pyridine- $d_5$ )  $\delta$ : 63.2 (C-1), 71.0 (C-2), 68.0 (C-3), 173.5, 173.1 (C-1', C-1''), 34.3, 34.1 (C-2', 2''), 25.1 (C-3', 3''), 30.0, 29.9, 29.8, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2 (C-4''~16'', 4'~7', 16'), 22.8 (C-17', 17''), 14.2 (C-18', 18''), 105.7 (C-1'''), 72.2 (C-2'''), 75.2 (C-3'''), 70.0 (C-4'''), 77.1 (C-5'''), 62.2 (C-6'''). 该化合物经碱水解及 GC-MS 分析证明酰基为十四碳酰基和十六碳酰基, 二者比例 1 : 1。以上数据与文献 [15] 基本一致, 故鉴定为 spongilipid。



化合物 **10**: 无色油状物。EI-MS:  $m/z$  93  $[M+H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 3.60 (2H, dd,  $J=4.9, 11.3$  Hz), 3.53 (2H, dd,  $J=6.1, 11.3$  Hz), 3.67 (1H, m); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 62.3, 73.8。以上数据与文献[16]基本一致, 故鉴定为丙三醇。

#### 4 抑菌实验

将化合物 **4**、**7** 加无菌水分别制成 0.1 mg/mL 溶液, 取适量与熔化的琼脂混匀, 制成系列浓度含药琼脂平板, 受试菌分别接种于含药平板上, 测定化合物的最低抑菌浓度 (平行 3 次, 用青霉素做对照)。结果, 化合物 **4**、**7** 对金黄色葡萄球菌、黑曲霉菌、幽门螺旋杆菌有抑制作用, 化合物 **4**、**7** 的 MIC (最小抑菌浓度) 分别为 20、30、50  $\mu\text{g/mL}$ , 25、50、150  $\mu\text{g/mL}$ ; 青霉素对黑曲霉菌无明显抑制作用, 对金黄色葡萄球菌和幽门螺旋杆菌有抑制作用, 其 MIC 分别为 0.4、4.0  $\mu\text{g/mL}$ 。

#### 5 讨论

糖脂类成分具有抗炎、抑菌、抗肿瘤等多种活性<sup>[13]</sup>, 因其性质相似, 分离比较困难。其结构研究的重点是 C-2 构型、脂链结构、连接位置的确定, 脂链结构常用的鉴定方法是碱水解, 得到甘油糖苷和脂链, 然后对脂链部分进行甲基化, GC/GC-MS 分析, 鉴定脂链结构; 脂链连接位置常用酶解法确认<sup>[14]</sup>; 糖基部分可以采用酸水解的方法, 得到的糖基再采用色谱或光谱分析鉴定<sup>[14]</sup>。因本研究所分离化合物均为已知成分, 而且量较少, 故未做酶解和酸水解。

传统理论认为, 天南星具有豁痰作用, 可有效治疗痰热壅肺之症, 如气管炎、肺炎等病, 而且这类疾病又常伴有细菌感染。本研究发现, 化合物 **4**、**7** 具有抑制金黄色葡萄球菌、黑曲霉、幽门螺旋杆菌生长的作用, 提示糖脂类成分可能是其活性物质之一。

#### 参考文献:

[1] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海: 上海科学技术出版

社, 1986: 329-333.  
[2] 汪荣斌, 刘晓龙, 王存琴, 等. 天南星的本草考证与药用品种调查[J]. 中药材, 2010, 33(7): 1182-1185.  
[3] 徐树楠, 朱兵占. 神农本草经[M]. 石家庄: 河北科学技术出版社, 1996: 119.  
[4] 苏 颂, 尚志钧. 图经本草[M]. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1994: 266, 309.  
[5] 卢多逊, 尚志钧. 开宝本草[M]. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1998: 252.  
[6] 唐慎微. 证类本草[M]. 北京: 华夏出版社, 1993: 281, 310.  
[7] 李彦文, 李志勇, 郭庆梅, 等. 虎掌南星的本草考证[J]. 现代中药研究与实践, 2012, 26(4): 18-20.  
[8] 曾孝杰, 王国才, 吴 霞, 等. 山沉香化学成分研究[J]. 中草药, 2013, 44(13): 1721-1725.  
[9] Byeng W S, Jung C K, Sang M L, et al. New diacylgalactolipids from the marine *Cyanophycean Microalga Oscillatoria* sp. [J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2000, 21(11): 1138-1140.  
[10] Jung J H, Lee H, Kang S S. Diacylglycerylgalactosides from *Arisaema amurense* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 42(2): 447.  
[11] Fan G J, Kim S H, Han B H, et al. Glyceroglycolipids, a novel class of platelet-activating factor antagonists from *Kalimeris indica* [J]. *Phytochem Lett*, 2008, 1(4): 207-210.  
[12] Son B W, Kim J C, Lee S M, et al. New diacylgalactolipids from the marine *Cyanophycean Microalga Oscillatoria* sp. [J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2000, 21(11): 1138-1140.  
[13] Kiem V P, Minh V C, Nhiem X N, et al. Inhibitory effect on TNF- $\alpha$ -induced IL-8 secretion in HT-29 cell line by glyceroglycolipids from the leaves of *Ficus microcarpa* [J]. *Arch Pharm Res*, 2012, 35(12): 2135-2142.  
[14] Murakami N, Morimoto T, Imamura H, et al. Studies of glycolipids. III. glyceroglycolipids from an axenically cultured cyanobacterium, *Phormidium tenue* [J]. *Chem Pharm Bull (Tokyo)*, 1991, 39(9): 2277-2281.  
[15] Pettit G R, Bond T J, Herald D L, et al. Isolation and structure of spongilipid from the republic of Singapore marine porifera *spongia cf. lispida* [J]. *Can J Chem*, 1997, 75(6): 920-925.  
[16] 艾双艳, 李卫国, 冯亚东, 等. 全蝎化学成分的研究[J]. 中成药, 2017, 39(8): 1639-1641.