

- [29] Gade I S, Chadeneau C, Tagne Simo R, *et al.* A new flavonoid glycoside from *Tapinanthus* sp. (Loranthaceae) and evaluation of anticancer activity of extract and some isolated compounds[J]. *Nat Prod Res*, 2022, 36(16): 4085-4093.
- [30] 李小军, 金官佑, 张晓丹, 等. 糙叶五加果实乙酸乙酯萃取部位化学成分及抗炎活性研究[J]. *天然产物研究与开发*, 2020, 32(3): 427-434.
- [31] 张金魁, 林鹏程, 王志波, 等. 藏药柳兰中黄酮类成分研究[J]. *中国民族民间医药*, 2022, 31(23): 41-45.
- [32] 艾尔肯·图尔荪, 周忠波, 万传星. 新疆红花及红花油化学成分分离与鉴定[J]. *塔里木大学学报*, 2017, 29(4): 1-6.
- [33] Fu Q Q, Liu J Y, Zhang C G, *et al.* Separation and identification of flavonoids from fistular onion stalk (*Allium fistulosum* L. var. *caespitosum* Makio) [J]. *Huazhong Univ Sci Technol Med Sci*, 2010, 30(2): 255-257.
- [34] Sekine T, Arita J, Yamaguchi A, *et al.* Two flavonol glycosides from seeds of *Camellia sinensis*[J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(3): 991-995.
- [35] Le H K, Phan T T, Nguyen T M N, *et al.* A new sesquiterpene lactone from the leaves of *Panax vietnamensis* Ha et Grushv. (Vietnamese ginseng) [J]. *Nat Prod Res*, 2023, 37(21): 3580-3587.
- [36] Wu T, Deng Y, Hu W, *et al.* Integrating metabolite-based molecular networking with database matching and LC-MS-guided targeted isolation for the discovery of novel chemical constituents: application to *Euphorbia helioscopia* L. [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2025, 417(16): 3685-3702.
- [37] 杨炳友, 卢震坤, 刘 艳, 等. 洋金花茎化学成分的分离鉴定[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2017, 23(17): 34-40.
- [38] 李 叶, 刘 胜, 张 凯, 等. 灰毛豆内生真菌淡紫拟青霉菌(TPL04)代谢产物的研究[J]. *天然产物研究与开发*, 2019, 31(4): 633-637.
- [39] Kil H W, Rho T, Yoon K D, *et al.* Phytochemical study of aerial parts of *Leea asiatica*[J]. *Molecules*, 2019, 24(9): 1733.

三棱水溶性化学成分及其抗凝活性研究

李 渊, 邓可众, 刘 聪, 熊 英*, 赖丽艳, 廖淑伦, 刘国涛
(江西中医药大学药学院, 江西 南昌 330004)

摘要: 目的 研究三棱水溶性化学成分及其抗凝活性。方法 采用大孔吸附树脂 XAD-16、凝胶 HW-40、反相 ODS、半制备 HPLC 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。采用活化部分凝血活酶时间 (APTT) 评价抗凝血活性。结果 从中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为胸腺嘧啶 (1)、zarzissine (2)、L-色氨酸 (3)、5'-脱氧-5'-(甲硫基)腺苷 (4)、(5S, 6R, 7S, 8R)-5-amino-(2Z, 4Z)-1, 2, 3-trihydroxybuta-2, 4-dienyloxy-pentane-6, 7, 8, 9-tetraol (5)、苯乙醇-β-D-龙胆二糖苷 (6)、2, 6-二甲氧基-4-羟基苯酚-1-O-葡萄糖苷 (7)、drynaran (8)、己二烯二酸 (9)、3-羟基-3-甲酯基戊二酸 (10)、正丁基-O-β-D-吡喃果糖苷 (11)、胸腺嘧啶脱氧核苷 (12)、异它乔糖苷 (13)、尿嘧啶 (14)。化合物 1、3、4、9、12 对大鼠血浆 APTT 有延长作用 ($P < 0.05$, $P < 0.01$)。结论 化合物 1~10、12~14 为首次从该属植物中分离得到, 推测核苷、嘧啶、有机酸、氨基酸等成分是三棱抗凝血作用的物质基础。

关键词: 三棱; 水溶性成分; 分离鉴定; 抗凝活性

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2026)06-1910-06

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2026.06.018

收稿日期: 2024-12-16

基金项目: 国家自然科学基金 (81860699)

作者简介: 李 渊 (1997—), 男, 硕士生, 研究方向为中药化学。E-mail: liyuan2@jxutcm.edu.cn

* 通信作者: 熊 英 (1975—), 女, 博士, 教授, 研究方向为中药化学成分及品质评价。E-mail: 20081005@jxutcm.edu.cn

网络出版日期: 2025-05-26

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1368.R.20250625.1754.006.html>

Water-soluble chemical constituents from *Sparganium stoloniferum* and their anticoagulant activity

LI Yuan, DENG Ke-zhong, LIU Cong, XIONG Ying*, LAI Li-yan, LIAO Shu-lun, LIU Guo-tao

(School of Pharmacy, Jiangxi University of Chinese Medicine, Nanchang 330004, China)

ABSTRACT: **AIM** To study the water-soluble constituents of *Sparganium stoloniferum* Buch. -Ham and their anticoagulant activity. **METHODS** Macroporous adsorption resin XAD-16, gel HW-40, reversed-phase ODS and semi-preparative HPLC were used for isolation and purification, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. The anticoagulant activity was evaluated by activated partial thromboplastin time (APTT). **RESULTS** Fourteen compounds were isolated and identified as thymine (1), zarzissine (2), tryptophan (3), 5'-deoxy-5'-methylthioadenosine (4), (5S, 6R, 7S, 8R) -5-amino-(2Z, 4Z) -1, 2, 3-trihydroxybuta-2, 4-dienyloxy-pentane-6, 7, 8, 9-tetraol (5), phenethanol- β -D-gentiobioside (6), 2, 6-dimethoxy-4-hydroxyphenol-1-O- β -D-glucopyranoside (7), drynaran (8), 2, 4-hexadienedioic acid (9), 3-hydroxyl-3-methyl glutarate (10), n-butyl-O- β -D-fructopyranoside (11), thymidine (12), isotachioside (13), uracil (14). Compounds 1, 3, 4, 9, 12 significantly prolonged APTT in rat plasma ($P < 0.05$, $P < 0.01$). **CONCLUSION** Compounds 1-10 and 12-14 are first isolated from this genus. The result suggests that nucleotides, pyrimidines, organic acids, amino acids and other constituents may serve as the material basis for its anticoagulant activity.

KEY WORDS: *Sparganium stoloniferum* Buch. -Ham.; water-soluble constituents; isolation and identification; anticoagulant activity

三棱来源于黑三棱科植物黑三棱 *Sparganium stoloniferum* Buch. -Ham. 的干燥块茎, 一般于10月霜降后采收, 削去外皮、晒干、醋炙后使用^[1], 为破血消积的代表性中药, 常用于治疗食积、冠心病、月经不调等多种疾病^[2]。以三棱入药的制剂, 如小儿化食口服液、舒心糖浆、止痛化癥片、妇炎康片, 均采用水煎煮的制法^[3]。目前, 已从三棱中分离出较多的阿魏酸及其衍生物, 还有少量的黄酮、生物碱、环二肽等成分^[4]。课题组前期实验发现, 三棱水部位具有较强的体外抗凝血活性, 能延长大鼠血浆的活化部分凝血活酶时间 (activated partial thromboplastin time, APTT)^[5], 然而关于其水溶性成分的报道较少, 故本实验着重研究三棱水部位的化学成分, 从中分离鉴定14个化合物, 并对分得的部分化合物进行APTT抗凝血活性筛选。

1 材料

1.1 仪器 Avance HD 600 MHz 核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); CP214 电子天平 [奥豪斯仪器 (上海) 有限公司]; 自动薄层色谱仪 (瑞士 Camag 公司); TGL-16C 台式微量高速离心机 (江

苏高科电机有限公司); EYELA 1100 旋蒸仪 (东京理化器械株式会社); SC40 半自动凝血分析仪 (泰州中勤世帝生物技术有限公司); 移液枪 (德国 Eppendorf 公司); Waters 2489 Alliance Separations Module 制备液相色谱仪 (美国 Waters 公司); ODS-AQ 色谱柱 (20 mm \times 250 mm, 5 μ m, 日本 YMC 公司)。

1.2 药物与试剂 三棱于2022年采集于浙江省东阳, 经江西中医药大学药学院邓可众教授鉴定为黑三棱科植物黑三棱 *Sparganium stoloniferum* Buch. -Ham. 的干燥块茎。大孔树脂 XAD-16 (美国 Rohm and Haas 公司); Sephadex LH-20 (英国 Amersham 公司); 柱色谱 ODS 填料 (50 μ m, 日本 YMC 公司); 薄层硅胶 GF₂₅₄ (青岛海洋化工有限公司); APTT 测定试剂盒 (泰州中勤世帝生物技术有限公司, 批号 STY20201-77-4)。甲醇 (色谱纯, 美国天地公司); 10% 硫酸乙醇、10% 香草醛溶液、2% 茚三酮溶液 (德国 Merck 公司); 其余试剂均为分析纯 (西陇科学股份有限公司); 纯净水 (杭州娃哈哈集团有限公司)。

1.3 动物 健康雌鼠 10 只, 体质量 (200 ± 20) g, 由斯贝福 (北京) 生物技术有限公司提供 [实验动物生产许可证号 SCXK (京) 2024-0001], 饲养于江西中医药大学药学院 [实验动物使用许可证号 SYXK (赣) 2022-0002], 自由饮食, 12 h/12 h 光暗循环。本研究经江西中医药大学实验动物伦理委员会批准 (伦理号 JZLLSC-20200615)。

2 提取与分离

取三棱块茎约 40 kg, 使用 70%、50% 乙醇渗漉提取, 料液比 1 : 10。合并提取液, 减压浓缩, 得到三棱浸膏 2.3 kg。将浸膏混悬于水中, 依次用约 30 L 水饱和的石油醚、乙酸乙酯进行萃取, 萃取液经减压浓缩, 依次得石油醚层萃取物 27.9 g、乙酸乙酯层萃取物 41.0 g 及水部位。

水部位经 XAD-16 大孔吸附树脂层析, 以 30%、50%、70%、100% 乙醇梯度洗脱, 得到 Fr. 1~Fr. 4。Fr. 1 (63.2 g) 经 ODS 柱色谱分离, 以甲醇-水 (10 : 90 ~ 0 : 100) 梯度洗脱, 得到 Fr. 1.1~Fr. 1.8。Fr. 1.1 (1.64 g) 经 HW-40 凝胶柱分离, 以 20% 甲醇洗脱, TLC 检识合并, 得到 Fr. 1.1.1~Fr. 1.1.7。Fr. 1.1.4 经半制备 HPLC (体积流量 3.0 mL/min, 检测波长 210 nm) 分离, 以 10% 甲醇洗脱, 再经 HW-40 小凝胶柱分离, 以 40% 甲醇洗脱, 得到化合物 **2** (5.6 mg, $t_R = 43$ min)、**4** (12.8 mg, $t_R = 144$ min)、**5** (5.7 mg, $t_R = 189$ min)、**7** (6.5 mg, $t_R = 152$ min)、**12** (14.4 mg, $t_R = 113$ min) 和 **13** (7.2 mg, $t_R = 89$ min)。Fr. 1.3 (326 mg) 经 HW-40 凝胶柱分离, 以 20% 甲醇洗脱, TLC 检识合并, 得到 Fr. 1.3.1~Fr. 1.3.4。Fr. 1.3.2 经半制备 HPLC (体积流量 3.5 mL/min, 检测波长 210 nm) 分离, 以 20% 甲醇洗脱, 再经 HW-40 小凝胶柱分离, 以 50% 甲醇洗脱, 得到化合物 **3** (17.5 mg, $t_R = 34$ min)、**6** (10.4 mg, $t_R = 45$ min)、**11** (5.3 mg, $t_R = 62$ min) 和 **14** (21.4 mg, $t_R = 91$ min)。Fr. 1.4 (562 mg) 经 HW-40 凝胶柱分离, 以 40% 甲醇洗脱, TLC 检识合并, 得到 Fr. 1.4.1~Fr. 1.4.6。Fr. 1.4.1 经半制备 HPLC (体积流量 3.0 mL/min, 检测波长 210 nm) 分离, 以 25% 甲醇洗脱, 再经 HW-40 小凝胶柱分离, 以 50% 甲醇洗脱, 得到化合物 **1** (19.6 mg, $t_R = 25$ min)、**10** (8.4 mg, $t_R = 43$ min) 和 **11** (7.9 mg, $t_R = 62$ min)。Fr. 1.6 (377 mg) 经 HW-40 凝胶柱分离, 以 50% 甲醇洗脱, TLC 检识合并, 得到 Fr. 1.6.1~Fr. 1.6.8。Fr. 1.6.5 经半制备 HPLC

(体积流量 4.0 mL/min, 检测波长 210 nm) 分离, 以 45% 甲醇洗脱, 再经 HW-40 小凝胶柱分离, 以 30% 甲醇洗脱, 得到化合物 **8** (8.5 mg, $t_R = 36$ min) 和 **9** (18.2 mg, $t_R = 54$ min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 127.051 1 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (CD_3OD , 600 MHz) δ : 7.22 (1H, s, H-6), 1.84 (3H, d, s, 5-CH₃);¹³C-NMR (CD_3OD , 150 MHz) δ : 166.1 (C-4), 152.3 (C-2), 137.8 (C-6), 109.9 (C-5), 10.7 (5-CH₃)。以上数据与文献 [6] 报道基本一致, 故鉴定为胸腺嘧啶。

化合物 **2**: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z : 136.062 2 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (CD_3OD , 600 MHz) δ : 8.18 (1H, s, H-6), 8.11 (1H, s, H-3);¹³C-NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 153.7 (C-3, 6), 141.4 (C-4, 5), 156.8 (C-8)。以上数据与文献 [7] 报道基本一致, 故鉴定为 zarzissine。

化合物 **3**: 微黄色叶片状结晶, ESI-MS m/z : 205.097 0 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (CD_3OD , 600 MHz) δ : 7.69 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-4), 7.35 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-7), 7.19 (1H, s, H-2), 7.06 (1H, dd, $J = 7.2, 7.8$ Hz, H-6), 6.96 (1H, dd, $J = 7.2, 7.8$ Hz, H-5), 3.85 (1H, dd, $J = 4.2, 9.6$ Hz, H-11), 3.51 (1H, dd, $J = 3.6, 15.0$ Hz, H-10a), 3.13 (1H, dd, $J = 9.6, 15.6$ Hz, H-10b);¹³C-NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 125.1 (C-2), 109.6 (C-3), 120.1 (C-4), 119.3 (C-5), 122.8 (C-6), 112.6 (C-7), 138.4 (C-8), 128.5 (C-9), 28.5 (C-10), 56.7 (C-11), 171.4 (COOH)。以上数据与文献 [8] 报道基本一致, 故鉴定为 L-色氨酸。

化合物 **4**: 黄色胶状物, ESI-MS m/z : 315.096 2 $[M+NH_4]^+$ 。¹H-NMR (CD_3OD , 600 MHz) δ : 8.27, 8.26 (2H, s, H-8), 8.21, 8.20 (2H, s, H-2), 6.01 (2H, d, $J = 4.2$ Hz, H-1'), 4.85 (2H, m, H-2'), 4.43~4.51 (4H, m, H-3', 4'), 3.53, 3.42 (2H, m, H-5'a), 3.18 (1H, m, H-5'b), 2.67, 2.66 [3H, s, 5'-S (=O) CH₃];¹³C-NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 156.0 (C-6), 152.5, 152.4 (C-2), 149.1, 149.0 (C-4), 140.7, 140.4 (C-8), 119.5, 119.4 (C-5), 89.9, 89.7 (C-1'), 78.2, 78.0 (C-4'), 73.6, 73.5 (C-2'), 73.0 (C-3'),

57.5, 54.7 (C-5'), 37.8, 36.9 [5'-S (= O) CH₃]。推测该物质是比例为1:1的一对异构体,与文献[9]比较,鉴定为5'-脱氧-5'-(甲硫基)腺苷,并且依据5'位的核磁数据差异最为明显,推测为因5'位甲硫基取代产生的一对差向异构体。

化合物5:白色粉末,ESI-MS m/z : 268.103 9 [M+H]⁺。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ : 8.30 (1H, s, H-4), 8.17 (1H, s, H-1), 5.95 (1H, d, $J=6.0$ Hz, H-5), 4.73 (1H, t, $J=6.0$ Hz, H-6), 4.31 (1H, m, H-7), 4.16 (1H, m, H-8), 3.88 (1H, dd, $J=12.6, 1.8$ Hz, H-9a), 3.73 (1H, dd, $J=12.6, 1.8$ Hz, H-9b);¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 156.2 (C-2), 152.1 (C-1), 148.6 (C-3), 140.6 (C-4), 89.9 (C-5), 86.8 (C-8), 74.0 (C-6), 71.2 (C-7), 62.1 (C-9)。以上数据与文献[10]报道基本一致,故鉴定为(5*S*, 6*R*, 7*S*, 8*R*)-5-amino-(2*Z*, 4*Z*)-1, 2, 3-trihydroxybuta-2, 4-dienyloxy-pentane-6, 7, 8, 9-tetraol。

化合物6:淡黄色粉末,ESI-MS m/z : 464.212 2 [M+NH₄]⁺。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ : 7.14 (4H, m, H-2, 3, 5, 6), 7.04 (1H, m, H-4), 2.82 (2H, t, $J=7.8$ Hz, H-7), 3.65 (2H, m, H-8), 4.19 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'), 4.25 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'');¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 138.6 (C-1), 128.7 (C-2, 6), 128.0 (C-3, 5), 125.8 (C-4), 36.6 (C-7), 70.5 (C-8), 103.4 (C-1'), 75.0 (C-2'), 76.5 (C-3'), 70.0 (C-4'), 73.7 (C-5'), 68.4 (C-6'), 103.0 (C-1''), 73.6 (C-2''), 76.6 (C-3''), 70.2 (C-4''), 76.6 (C-5''), 61.3 (C-6'')。以上数据与文献[11]报道基本一致,故鉴定为苯乙醇- β -*D*-龙胆二糖苷。

化合物7:黄色胶状物,ESI-MS m/z : 350.144 2 [M+NH₄]⁺。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ : 6.23 (2H, s, H-3, 5), 4.76 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'), 3.50~3.79 (6H, m, H-2'~6'), 3.89 (6H, s, 2×OCH₃);¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 154.6 (C-4), 153.3 (C-2, 6), 128.2 (C-1), 104.8 (C-1'), 93.1 (C-3, 5), 76.9 (C-5'), 76.4 (C-3'), 74.3 (C-2'), 69.9 (C-4'), 61.2 (C-6'), 55.4 (2×OCH₃)。以上数据与文献[12]报道基本一致,故鉴定为2, 6-二甲氧基-4-羟基苯酚-1-*O*-葡萄

糖苷。

化合物8:白色粉末,ESI-MS m/z : 246.120 8 [M+NH₄]⁺。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ : 9.65 (1H, s, H- β), 7.43~7.47 (4H, m, H-6, 3'~5'), 7.20 (2H, m, H-2', 6'), 6.32 (1H, d, $J=3.6$ Hz, H-4), 6.15 (1H, d, $J=3.6$ Hz, H-3), 4.45 (1H, s, H-7);¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz) δ : 193.2 (C- β), 158.6 (C-5), 150.2 (C-2), 138.6 (C- α), 136.6 (C-6), 133.6 (C-1'), 128.9 (C-2', 6'), 128.3 (C-3', 5'), 127.9 (C-4'), 117.6 (C-3), 109.8 (C-4), 56.1 (C-7)。以上数据与文献[13]报道基本一致,故鉴定为drynanan。

化合物9:白色粉末,ESI-MS m/z : 119.053 4 [M-Na]⁻。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ : 7.89 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-3, 4), 6.83 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-2, 5);¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz) δ : 161.8 (C-1, 6), 114.5 (C-2, 5), 131.5 (C-3, 4)。以上数据与文献[14]报道基本一致,故鉴定为己二烯二酸。

化合物10:白色粉末,ESI-MS m/z : 229.032 4 [M+Na]⁺。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ : 3.77 (3H, s, OCH₃), 2.92 (2H, d, $J=17.4$ Hz, CH₂-a), 2.78 (2H, d, $J=17.4$ Hz, CH₂-b);¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz) δ : 174.1 (COOH), 171.9 (COOR), 73.2 (C-O), 51.7 (CH₃), 42.8 (CH₂)。以上数据与文献[15]报道基本一致,故鉴定为3-羟基-3-甲酯基戊二酸。

化合物11:淡黄色块状结晶,ESI-MS m/z : 259.114 5 [M+Na]⁺。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ : 3.92 (1H, d, $J=10.2$ Hz, H-3'), 3.85 (1H, m, H-5'), 3.71~3.80 (4H, overlapped, H-1'b, 1'a, 4', 6'b), 3.67 (1H, dd, $J=12.6, 1.8$ Hz, H-6'a), 3.50~3.56 (2H, m, H-1), 1.59 (2H, m, H-2), 1.43 (2H, m, H-3), 0.95 (3H, t, $J=7.2$ Hz, H-4);¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz) δ : 61.6 (C-1), 33.3 (C-2), 20.5 (C-3), 14.4 (C-4), 63.5 (C-1'), 101.6 (C-2'), 70.6 (C-3'), 71.7 (C-4'), 71.5 (C-5'), 65.2 (C-6')。以上数据与文献[16]报道基本一致,故鉴定为正丁基-*O*- β -*D*-吡喃果糖苷。

化合物12:白色粉末,ESI-MS m/z : 243.097 6 [M+H]⁺。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ : 7.83 (1H, brs, H-6), 6.29 (1H, t, $J=6.6$ Hz, H-

1'), 4.40 (1H, m, H-3'), 3.89 (1H, m, H-4'), 3.79 (2H, m, H-5'), 2.23 (1H, m, H-2'), 1.86 (3H, s, CH₃-5);¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz) δ: 167.0 (C-4), 153.0 (C-2), 138.8 (C-6), 112.1 (C-5), 89.4 (C-4'), 86.8 (C-1'), 72.8 (C-3'), 63.4 (C-5'), 41.8 (C-2'), 13.1 (C-5)。以上数据与文献 [17] 报道基本一致, 故鉴定为胸腺嘧啶脱氧核苷。

化合物 13: 白色粉末, ESI-MS *m/z*: 325.090 1 [M+Na]⁺。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ: 7.01 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-6), 6.46 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-3), 6.29 (1H, dd, *J* = 9.0, 2.4 Hz, H-5), 4.70 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1'), 3.85 (1H, dd, *J* = 12.0, 2.4 Hz, H-6'a), 3.68 (1H, dd, *J* = 12.0, 5.4 Hz, H-6'b), 3.81 (3H, s, OCH₃), 3.43 ~ 3.31 (4H, m, H-2' ~ 5');¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz) δ: 154.9 (C-4), 151.9 (C-2), 141.0 (C-1), 120.4 (C-6), 107.5 (C-5), 104.2 (C-1'), 101.6 (C-3), 78.1 (C-5'), 77.8 (C-3'), 75.0 (C-2'), 71.3 (C-4'), 62.5 (C-6'), 56.4 (OCH₃)。以上数据与文献 [18] 报道基本一致, 故鉴定为异它乔糖苷。

化合物 14: 黄色针状结晶, ESI-MS *m/z*: 111.024 7 [M-H]⁻。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ: 7.40 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-6), 5.45 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-5);¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz) δ: 164.8 (C-2), 152.0 (C-4), 142.7 (C-6), 100.7 (C-5)。以上数据与文献 [19] 报道基本一致, 故鉴定为尿嘧啶。

4 抗凝活性研究

将化合物 1、12 用 10% DMSO 溶解, 制成质量浓度为 8 mg/mL 的溶液, 再采用梯度稀释法, 得到质量浓度分别为 4、2 mg/mL 的溶液。化合物 9 用 10% 吐温 80 溶解, 制成质量浓度为 4 mg/mL 的溶液, 同样方法稀释为 2、1 mg/mL 的溶液。化合物 3、4、14 用 10% DMSO 溶解, 制备得到 2、1、0.5 mg/mL 的溶液。以所用溶剂为空白组。

称定大鼠体质量, 2% 戊巴比妥钠麻醉, 腹主动脉取血, 全血与 3.8% 枸橼酸钠混合, 3 000 r/min 离心 15 min, 取上清液。

实验开始前, 先将 APTT 激活剂放置至室温, CaCl₂ 溶液 37 °C 预热 20 min 以上。将 50 μL 血浆、小钢珠、50 μL APTT 激活剂及 20 μL 待测样品加

入测试杯中, 预热 180 s, 转移至测试区, 加入 50 μL CaCl₂ 溶液后开始测试。

由表 1 可知, 化合物 1、3、4、9、12 对大鼠血浆的 APTT 均有不同程度的影响; 其中, 化合物 9 的作用效果最为显著, 与 10% 吐温 80 比较, 在 4 mg/mL 时 APTT 延长率高达 278% (*P* < 0.01), 并呈浓度依赖性; 与 10% DMSO 比较, 化合物 1 (4、8 mg/mL) 和 12 (2 mg/mL) 的 APTT 延长率超过 30% (*P* < 0.01), 化合物 3 (2 mg/mL) 和 4 (0.5 mg/mL) 有显著性差异 (*P* < 0.01), 对 APTT 有一定程度的影响。

表 1 各化合物对 APTT 的影响 ($\bar{x} \pm s$, *n* = 4)

Tab. 1 Effects of various compounds on APTT ($\bar{x} \pm s$, *n* = 4)

化合物	质量浓度/ (mg·mL ⁻¹)	凝血时间/s	凝血时间 延长率/%
10% DMSO	—	30.25 ± 2.59	—
10% 吐温 80	—	25.83 ± 2.10	—
1	8	41.23 ± 3.72**	36.30 ± 12.30
	4	42.05 ± 2.02**	39.01 ± 6.68
3	2	37.98 ± 1.62**	25.55 ± 5.36
	2	36.03 ± 2.53**	19.11 ± 8.36
4	1	32.60 ± 0.38	7.77 ± 1.26
	0.5	35.43 ± 2.79*	17.12 ± 9.22
	2	34.05 ± 2.36	12.56 ± 7.80
9	1	28.38 ± 2.17	-6.18 ± 7.17
	0.5	36.03 ± 1.36**	19.11 ± 4.50
9	4	97.72 ± 1.53###	278.32 ± 5.92
	2	43.15 ± 2.56###	67.05 ± 9.91
12	1	30.78 ± 1.76#	19.16 ± 6.81
	8	36.23 ± 1.39**	19.77 ± 4.60
14	4	34.60 ± 1.94	14.38 ± 6.41
	2	41.43 ± 1.92**	36.96 ± 6.35
	2	28.80 ± 0.66	-4.79 ± 2.18
14	1	34.00 ± 2.71	12.40 ± 8.96
	0.5	27.50 ± 1.36	-9.09 ± 4.50

注: 与 10% DMSO 比较, * *P* < 0.05, ** *P* < 0.01; 与 10% 吐温 80 比较, # *P* < 0.05, ### *P* < 0.01。

5 讨论

课题组前期对三棱水、醇及醚 3 种不同极性部位进行体外抗凝血活性筛选, 发现水部位的活性最强^[5]。因此, 本实验着重研究三棱水部位中的化学成分, 采用多种色谱手段结合波谱技术分离鉴定了 7 个含氮化合物 (1~5、12、14)、4 个苯类衍生物 (6~8、13)、2 个有机酸 (9~10) 及化合物 11。已有文献报道三棱中环二肽类成分的抗凝活性^[20], 本实验通过体外 APTT 活性筛选发现嘧啶类 (1)、有机酸 (9)、核苷 (4、12) 及化合物 3 具有不同程度的抗凝活性, 可为进一步阐明三棱活血物质基础及作用机制提供依据。

参考文献:

[1] 戴仕林, 桑梦如, 乐 巍, 等. 中药三棱的本草考证[J]. 中药材, 2022, 45(9): 2267-2272.

[2] 李 瑶, 赵金双, 赵 辉, 等. 中药三棱研究进展[J]. 辽宁中医药大学学报, 2018, 20(9): 92-94.

[3] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2020年版一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 13-14.

[4] 刘军标, 熊 英, 杨 堃, 等. 三棱活性成分研究概况及质量标志物的预测分析[J]. 中国药房, 2021, 32(6): 763-768.

[5] 刘军标. 基于炮制配伍对照研究三棱抗血栓作用及其活性成分[D]. 南昌: 江西中医药大学, 2022.

[6] 刘 艳, 荣晓惠, 谭金燕, 等. 洋金花叶中黄酮类和生物碱类化学成分研究[J]. 中草药, 2021, 52(14): 4141-4152.

[7] 朱蔚芊, 殷 鑫, 周 英, 等. 薏苡仁的化学成分研究[J]. 中药材, 2021, 44(12): 2823-2828.

[8] 梁 蒙, 王亚凤, 李小梅, 等. 洋紫荆的化学成分研究[J]. 中草药, 2023, 54(14): 4427-4432.

[9] 陈 旭, 曹彦刚, 张宇涵, 等. 太圣鲜地黄化学成分及生物活性研究[J]. 中华中医药杂志, 2023, 38(9): 4315-4320.

[10] 曹 阳, 张淑华, 梁 冲, 等. 蝙蝠蛾拟青霉菌丝体化学成分研究[J]. 中国药物化学杂志, 2019, 29(4):

300-304.

[11] 刘 敏, 郑小花, 朱根华, 等. 黑果菝葜根茎化学成分的研究[J]. 中成药, 2017, 39(3): 540-543.

[12] 杨瑞昆, 邹思芳, 闫 君, 等. 雷公藤乙酸乙酯部位和水部位化学成分的分离与鉴定[J]. 中国药房, 2019, 30(5): 638-641.

[13] Trinh P T N, Tri M D, An N H, *et al.* Phenolic compounds from the rhizomes of *Drynaria bonii*[J]. *Chem Nat Compd*, 2015, 51(3): 476-479.

[14] 彭伊玲, 张在其, 李明姣, 等. 白毛乌莓化学成分及抗炎风湿性关节炎活性研究[J]. 天然产物研究与开发, 2022, 34(7): 1156-1163.

[15] 邱鹰昆, 窦德强, 徐碧霞, 等. 仙人掌肉质茎的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(5): 274-276; 292.

[16] 王 涵, 司函瑞, 焦玉凤, 等. 大白菜的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2020, 32(8): 1343-1347.

[17] 齐桦琳, 杜 艳, 陈 玉, 等. 打箭菊水溶性成分的研究[J]. 绿色科技, 2022, 24(8): 222-224.

[18] 唐小凤. 竹叶椒的化学成分研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2016.

[19] 乔方良, 夏天爽, 张成中, 等. 三斑海马的化学成分研究[J]. 药学实践与服务, 2023, 41(9): 540-543; 560.

[20] 刘 贝, 王淑美, 王佰灵, 等. 三棱的环二肽类成分抗凝活性[J]. 中成药, 2015, 37(1): 34-39.

宽叶金粟兰化学成分及其子宫颈鳞状上皮细胞抑制活性研究

曹 颖, 周艳艳*, 祝燕莉

(河南省中医院/河南中医药大学第二附属医院, 河南 郑州 450006)

摘要: 目的 研究宽叶金粟兰化学成分及其子宫颈鳞状上皮细胞抑制活性。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20 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。通过 MTT 法评价所得化合物对子宫颈鳞状上皮细胞 SiHa 的体外抑制活性。结果 从中分离得到 25 个化合物, 分别鉴定为 poacynose (1)、multifidolglucoside (2)、黑萹酮酯丁 (3)、黑麦草素 (4)、methoxylatifolone (5)、2, 4-二叔丁基苯酚 (6)、2, 2'-oxybis (1, 4) -di-tert-butylbenzene (7)、chrysophanol (8)、3, 7-二羟基-5, 4'-二甲氧基黄酮 (9)、5-carbomethoxymethyl-4', 7-dihydroxyflavone (10)、anacolosine (11)、koaburaside (12)、3, 5-二羟基-7, 4'-二甲氧基黄酮 (13)、phlomiol (14)、柑橘查耳酮 (15)、3-羟基-1-(3-甲氧基-4-羟基苯基)丙烷-1-酮 (16)、去乙酰氧母菊素 (17)、sintenin (18)、3, 5, 3'-三羟基-7, 4-二甲氧基黄酮 (19)、5, 3'-二羟基-7, 4'-二甲氧基黄酮 (20)、medioresinol (21)、lawsonicin (22)、burselignan (23)、cedrusin (24)、platyterophthalide (25)。化合物 8 对 SiHa 细胞的 IC₅₀ 值为 (59.26±2.71) μmol/L。结论 化合物 1~25 均为首次从宽叶金粟兰中分离得到。化合物 8 对子宫颈鳞状上皮细胞 SiHa 具有良好的抑制活性。

关键词: 宽叶金粟兰; 化学成分; 分离鉴定; 子宫颈鳞状上皮细胞; 抑制活性

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2026)06-1915-08

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2026.06.019

收稿日期: 2025-09-29

基金项目: 河南省自然科学基金项目 (252300421389)

作者简介: 曹 颖 (1990—), 女, 硕士, 主治医师, 研究方向为中医内分泌及盆底障碍性疾病。E-mail: caoying666zy@163.com

* 通信作者: 周艳艳 (1976—), 女, 博士, 主任医师, 研究方向为中医药治疗妇科疾病。E-mail: doctor999hn@126.com