

# 高良姜地上部分黄酮类成分的研究

张晗<sup>1,2</sup>, 徐良雄<sup>1</sup>, 吴萍<sup>1\*</sup>, 魏孝义<sup>1</sup>

(1. 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, 广州 510650; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 为了解高良姜(*Alpinia officinarum* Hance)中的化学成分, 采用硅胶柱色谱和葡聚糖凝胶柱色谱从高良姜地上部分分离得到 5 个黄酮类化合物。经光谱分析分别鉴定为: 高良姜素 (1)、高良姜素-3-甲醚 (2)、乔松素 (3)、二氢高良姜醇 (4) 和山奈酚 (5)。

**关键词:** 高良姜; 化学成分; 黄酮

doi: 10.3969/j.issn.1005-3395.2014.01.014

## Flavonoids from the Aerial Parts of *Alpinia officinarum*

ZHANG Han<sup>1,2</sup>, XU Liang-xiong<sup>1</sup>, WU Ping<sup>1\*</sup>, WEI Xiao-yi<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Plant Resources Conservation and Sustainable Utilization, South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** In order to understand the chemical constituents of *Alpinia officinarum* Hance, five flavonoids were isolated from aerial parts of *A. officinarum* by silica gel column chromatography and dextran gel column chromatography. On the basis of spectral data, they were identified as galangin (1), 3-O-methylgalangin (2), pinocembrin (3), pinobaksin (4) and kaempferide (5).

**Key words:** *Alpinia officinarum* Hance; Chemical constituent; Flavonoid

高良姜 (*Alpinia officinarum* Hance) 是姜科 (Zingiberaceae) 山姜属植物, 主产于广东、广西、云南等省。高良姜性热, 味辛, 归脾、胃经, 具温胃散寒、消食止痛之功效, 主治脘腹冷痛、胃寒呕吐、暖气吞酸等症<sup>[1-2]</sup>。高良姜是著名汉方药二天油、驱风油、清凉油、万金油等的制作原料, 还大量用作调味料、香料及驱虫剂等。目前药用和作为调味料等都是高良姜的地下部分, 而其地上部分直接被丢弃, 造成了资源的浪费。当前对高良姜化学成分的研究也多集中在地下部分, 已报道的化学成分主要为二苯基庚烷和黄酮类成分<sup>[3-5]</sup>, 而对高良姜地上部分的研究很少。为了更好地开发利用高良姜植物资源, 发掘其地上部分的潜在利用价值, 我们对高

良姜地上部分进行了研究。本文报道高良姜地上部分的 5 个黄酮类化学成分。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

高良姜 (*Alpinia officinarum* Hance) 地上部分于 2011 年 10 月采自广东省湛江市徐闻县。

柱色谱用正相硅胶 (100 ~ 200 目) 为青岛海洋化工有限公司产品、反相硅胶 Develosil ODS (粒径为 75 μm) 为日本野村化学株式会社产品、葡聚糖凝胶 (Sephadex) LH-20 为瑞典 Amersham Biosciences 公司产品、大孔树脂 HP-20 为日本三菱化学株式会

收稿日期: 2013-04-02 接受日期: 2013-04-16

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); 中国科学院战略生物资源科技支撑运行专项 (KSCX2-YW-Z-1004); 财政部战略生物资源科技支撑运行专项药用植物收集项目 (CZBZX-1) 资助

作者简介: 张晗, 男, 2010 级硕士研究生, 研究方向为天然产物化学。E-mail: presistent@126.com

\* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: wuping@scib.ac.cn

社产品;薄层色谱(TLC)用正相硅胶板(HFGF254)为山东烟台江友硅胶开发有限公司产品、反相硅胶板(RP-18 F254S)为德国默克公司产品,检视方法为紫外(254 nm)观察、喷洒 10% 硫酸-乙醇溶液并烘烤显色。

## 1.2 仪器

旋光仪采用 Perkin Elmer Model 341 Polarimeter;电喷雾质谱(ESIMS)测定采用美国应用生物系统公司 MDS SCIEX API 2000 LC/MS/MS 质谱仪;核磁共振谱测定采用瑞士布鲁克公司 Bruker AVANCE-600 和 DRX-400 型核磁共振仪。

## 1.3 提取和分离

高良姜地上部分干粉 20 kg,用 95% 乙醇室温浸泡提取 3 次,每次 48 h,减压浓缩得浓缩液 1000 mL。将浓缩液用等量石油醚萃取 4 次,减压浓缩得石油醚部分 188.4 g,再将母液减压浓缩至无醇,加入适量水稀释,分别用乙酸乙酯、正丁醇萃取 4 次,减压浓缩得到乙酸乙酯部分 219.2 g、正丁醇部分 56.4 g。

乙酸乙酯部分经正相硅胶柱色谱分离,以三氯甲烷-甲醇(10:0~7:3, V/V)洗脱,收集流份, TLC 检查后合并为 13 个组分(Fr.1~Fr.13)。Fr.4 经正相硅胶柱色谱分离,以石油醚-丙酮(8:1~1:1, V/V)洗脱,收集流份, TLC 检查后合并为 5 个亚组分(Fr.4-a~Fr.4-e);Fr.4-b 经反相硅胶柱色谱分离,以甲醇-水(1:9~8:2, V/V)洗脱,收集 60% 甲醇-水洗脱部分得到化合物 **1** (200 mg)、**2** (20 mg)。Fr.4-c 经反相硅胶柱色谱分离,以甲醇-水(1:9~8:2, V/V)洗脱,收集 70% 甲醇-水洗脱部分并经进一步葡聚糖凝胶柱色谱分离,以甲醇洗脱得到化合物 **3** (15 mg)、**4** (5 mg)。Fr.8 经反相硅胶柱色谱分离,以甲醇-水(4:6~8:2, V/V)洗脱,收集 70% 甲醇-水洗脱部分经葡聚糖凝胶柱色谱分离,以甲醇洗脱得到化合物 **5** (5 mg)。

## 1.4 结构鉴定

**高良姜素 (1)** 黄色针状结晶;ESI-MS  $m/z$ : 271 [M + H]<sup>+</sup>, 293 [M + Na]<sup>+</sup>, 269 [M - H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz):  $\delta$  8.18 (2H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-2', 6'), 7.44-7.52 (3H, m, H-3', 4', 5'), 6.41 (1H, d,

$J$  = 2.0 Hz, H-8), 6.19 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-6); <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz):  $\delta$  147.0 (C-2), 138.5 (C-3), 177.7 (C-4), 162.6 (C-5), 99.4 (C-6), 165.9 (C-7), 94.5 (C-8), 158.5 (C-9), 104.7 (C-10), 131.0 (C-1'), 129.5 (C-2', 6'), 128.8 (C-3', 5'), 130.9 (C-4')。光谱数据与文献[6]中的高良姜素数据基本一致。

**高良姜素-3-甲醚 (2)** 黄色粉末;ESI-MS  $m/z$ : 285 [M + H]<sup>+</sup>, 307 [M + Na]<sup>+</sup>, 283 [M - H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H NMR [(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 400 MHz]:  $\delta$  8.09 (2H, dd,  $J$  = 7.5, 2.1 Hz, H-2', 6'), 7.58 (3H, m, H-3', 4', 5'), 6.47 (1H, d,  $J$  = 1.9 Hz, H-8), 6.25 (1H, d,  $J$  = 1.9 Hz, H-6), 3.88 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz):  $\delta$  155.8 (C-2), 140.0 (C-3), 178.6 (C-4), 162.5 (C-5), 99.6 (C-6), 165.6 (C-7), 97.3 (C-8), 159.4 (C-9), 103.5 (C-10), 131.6 (C-1'), 129.6 (C-3'', 5'), 129.2 (C-2', 6'), 132.3 (C-4'), 60.8 (-OCH<sub>3</sub>)。光谱数据与文献[7]中的高良姜素-3-甲醚数据一致。

**乔松素 (3)** 白色粉末;[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> - 41.53° (c 1.30, MeOH); ESI-MS  $m/z$ : 257 [M + H]<sup>+</sup>, 279 [M + Na]<sup>+</sup>, 255 [M - H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz):  $\delta$  7.48 (2H, d,  $J$  = 7.4 Hz, H-2', 6'), 7.38 (3H, m, H-3', 4', 5'), 5.94 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-8), 5.91 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-6), 5.45 (1H, dd,  $J$  = 3.0, 12.0 Hz, H-2), 3.08 (1H, dd,  $J$  = 12.0, 17.0 Hz, H-3 $\alpha$ ), 2.77 (1H, dd,  $J$  = 3.0, 17.0 Hz, H-3 $\beta$ ); <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz):  $\delta$  80.3 (C-2), 44.0 (C-3), 197.3 (C-4), 164.5 (C-5), 97.1 (C-6), 168.3 (C-7), 96.2 (C-8), 165.3 (C-9), 103.3 (C-10), 140.3 (C-1'), 127.3 (C-2', 6'), 129.7 (C-3', 5'), 129.6 (C-4')。光谱数据与文献[8]中的乔松素的数据基本一致。

**二氢高良姜醇 (4)** 白色粉末;[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> +12.33° (c 0.30, MeOH); ESI-MS  $m/z$ : 273 [M + H]<sup>+</sup>, 295 [M + Na]<sup>+</sup>, 71 [M - H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz):  $\delta$  7.54 (2H, d,  $J$  = 7.1 Hz, H-2', 6'), 7.42 (3H, m, H-3', 4', 5'), 5.96 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-8), 5.93 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-6), 5.10 (1H, d,  $J$  = 11 Hz, H-2), 4.57 (1H, d,  $J$  = 11 Hz, H-3); <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz):  $\delta$  84.9 (C-2), 73.5 (C-3), 198.2 (C-4), 168.5 (C-5), 97.4 (C-6), 168.6 (C-7), 96.3 (C-8), 164.2 (C-9), 101.8 (C-10), 138.4 (C-1'), 129.4 (C-3', 5'), 128.9 (C-2', 6'), 129.9 (C-4')。光谱数据与文献[8]中的二氢高良姜醇的数据基本一致。

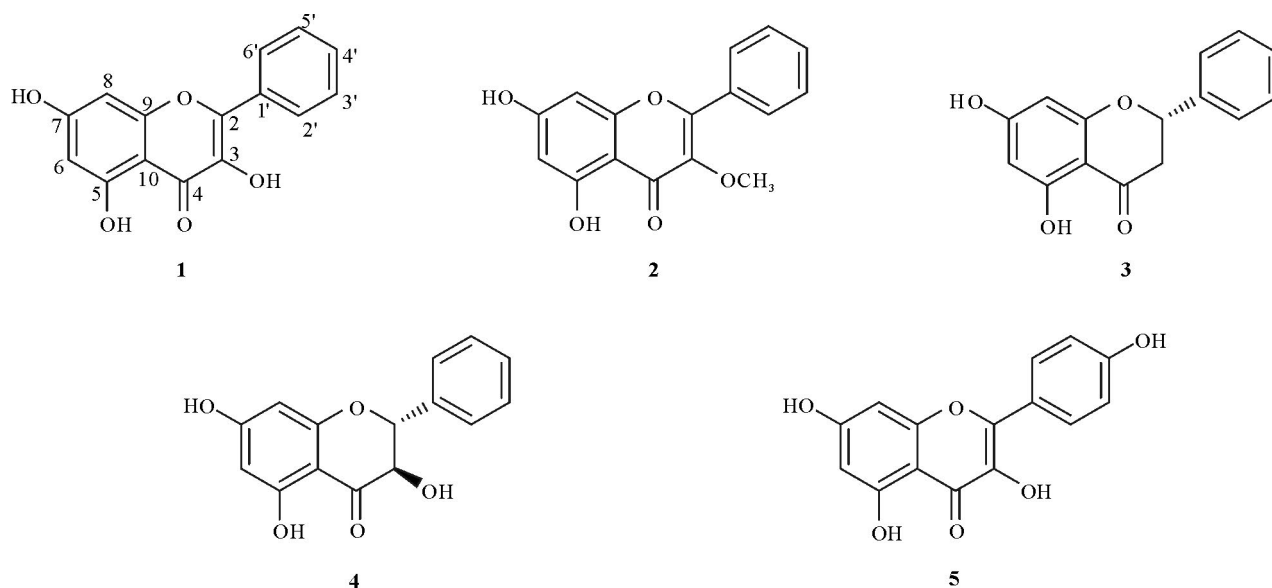


图1 化合物1~5的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1 – 5

**山奈酚 (5)** 黄色粉末;ESI-MS  $m/z$ : 287  $[M + H]^+$ , 309  $[M + Na]^+$ , 595  $[2M + Na]^+$ , 285  $[M - H]^-$ , 321  $[M + Cl]^-$ ;  $^1H$  NMR  $[(CD_3)_2CO, 400 MHz]$ :  $\delta$  8.03 (2H, d,  $J = 8.8 Hz$ , H-2', 6'), 6.89 (2H, d,  $J = 8.8 Hz$ , H-3', 5'), 6.41 (1H, s, H-8), 6.14 (1H, s, H-6);  $^{13}C$  NMR  $[(CD_3)_2CO, 100 MHz]$ :  $\delta$  147.1 (C-2), 132.6 (C-3), 176.7 (C-4), 157.7 (C-5), 99.1 (C-6), 165.3 (C-7), 94.4 (C-8), 162.2 (C-9), 104.0 (C-10), 123.1 (C-1'), 130.4 (C-2', 6'), 116.3 (C-3', 5'), 160.3 (C-4')。光谱数据与文献[6]中的山奈酚的数据一致。

## 2 结果和讨论

本研究利用乙醇浸提、溶剂萃取分部、正反相硅胶及凝胶柱色谱层析等分离手段,首次对高良姜地上部分的化学成分进行研究,从其乙醇提取物中分离得到5个化合物(图1),通过光谱分析及与文献数据比对,鉴定结构分别为:高良姜素(1)、高良姜素-3-甲醚(2)、乔松素(3)、二氢高良姜醇(4)、山奈酚(5)。与已报道的高良姜地下部分黄酮类化学成分相比较,其中的高良姜素(1)和高良姜素-3-甲醚(2)是高良姜地下部分和地上部分共有的主要黄酮类化合物<sup>[9]</sup>。高良姜中黄酮类化合物具有较强的抗氧化活性,以及镇痛、抗炎、抗菌、抗肿瘤等药理作用<sup>[10-14]</sup>,其与高良姜的药理活性密切相关。本研

究显示高良姜地上部分含有黄酮类生物活性成分,可望作为高良姜生物活性黄酮类化合物有价值的新资源。

## 参考文献

- [1] Jiangsu New Medical College. Dictionary of Chinese Materia Medica [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1977: 1907-1909.  
江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1977: 1907-1909.
- [2] Hideji I, Hiroshi M, Ikuko M, et al. Diarylheptanoids from the rhizome of *Alpinia officinarum* Hance [J]. Chem Pharm Bull, 1985, 33(11): 4889-4893.
- [3] Luo J C, Feng Y F, Ji X. Advances in studies on naturally occurring linear diarylheptanoids [J]. Chin Trad Herb Drugs, 2008, 39(12): 1912-1916.  
罗京超, 冯毅凡, 吉星. 天然线性二苯基庚烷类化合物的研究进展 [J]. 中草药, 2008, 39(12): 1912-1916.
- [4] Lü W, Jiang L H. Chemical constituents and pharmacological activities of *Alpinia officinarum* Hance [J]. Chin Pharm, 2006, 15(3): 19-22.  
吕伟, 蒋庆活. 高良姜的化学成分及药理作用 [J]. 中国药业, 2006, 15(3): 19-22.
- [5] Qi S F, Ji F J, Yao Q Q. Study on chemical constituents of *Alpinia galanga* rhizomes [J]. Food Drug, 2010, 12(1): 39-41.  
齐淑芬, 纪凤锦, 姚庆强. 大高良姜的化学成分研究 [J]. 食品与药品, 2010, 12(1): 39-41.
- [6] Bu X Z, Xiao G W, Gu L Q, et al. Chemical study of *Alpinia*

- officinarum* [J]. *J Chin Med Mat*, 2000, 23(2): 84–86.  
卜宪章, 肖桂武, 古练权, 等. 高良姜化学成分研究 [J]. *中药材*, 2000, 23(2): 84–86.
- [7] Li X Z, Li C Y, Wu L X, et al. Chemical constituents from leaves of *Myoporum bontioides* [J]. *Chin Trad Herb Drugs*, 2011, 42(11): 2204–2207.  
李显珍, 李春远, 吴伦秀, 等. 苦檻蓝叶化学成分研究 [J]. *中草药*, 2011, 42(11): 2204–2207.
- [8] An N, Yang S L, Zou Z M, et al. Flavonoids of *Alpinia officinarum* [J]. *Chin Trad Herb Drugs*, 2006, 37(5): 663–664.  
安宁, 杨世林, 邹忠梅, 等. 高良姜黄酮类化学成分的研究 [J]. *中草药*, 2006, 37(5): 663–664.
- [9] Zhu J X, He W, Ma J C. Progress on *Alpinia officinarum* Hance [J]. *Food Drug*, 2009, 11(5): 68–71.  
朱家校, 何伟, 马建春. 高良姜的研究进展 [J]. *食品与药品*, 2009, 11(5): 68–71.
- [10] Zhang B B, Dai Y, Liao Z X, et al. Three new antibacterial active diarylheptanoids from *Alpinia officinarum* [J]. *Fitoterapia*, 2010, 81(7): 948–952.
- [11] Zhao L, Qu W, Fu J Q, et al. A new diarylheptanoid from the rhizomes of *Alpinia officinarum* [J]. *Chin J Nat Med*, 2010, 8(4): 241–243.
- [12] An N, Zou Z M, Tian Z, et al. Diarylheptanoids from the rhizomes of *Alpinia officinarum* and their anticancer activity [J]. *Fitoterapia*, 2008, 79(1): 27–31.
- [13] Heo M Y, Sohn S J, Au W W. Anti-genotoxicity of galangin as a cancer chemopreventive agent candidate [J]. *Mutation Res*, 2001, 488(2): 135–150.
- [14] Lee J, Kim K A, Jeong S, et al. Anti-inflammatory, anti-nociceptive, and anti-psychiatric effects by the rhizomes of *Alpinia officinarum* on complete Freund's adjuvant-induced arthritis in rats [J]. *J Ethnopharmacol*, 2009, 126(2): 258–264.