

天葵子化学成分及抑菌活性研究

刘学勇¹,姬志勤^{1,2*}¹西北农林科技大学植物保护学院;²陕西省植物源农药研究与开发重点实验室,杨凌 712100

摘要:为探究天葵子化学成分及其抑菌活性。采用色谱法从天葵子中分离得到 13 个化合物,利用波谱学等方法鉴定了它们的化学结构,分别鉴定为蝙蝠葛内酯(1)、格列风内酯(2)、 β -谷甾醇(3)、胡萝卜苷(4)、对羟基苯乙醇(5)、邻苯二甲酸-二-2-乙基-己酯(6)、小檗碱(7)、木兰碱(8)、唐松草酚定(9)、果糖(10)、紫草甙(11)、小檗红碱(12)、bauhinin(13)。其中化合物 12 和 13 为首次从天葵子中分离得到。采用滤纸片琼脂扩散法测定了所得化合物的抑菌活性,其中化合物 7 和 12 具有明显的抑菌活性,在载药量为 5 μg /片时,化合物 7 对白菜软腐病菌和猕猴桃溃疡病菌的抑菌圈直径分别为 19.4、13.3 mm;化合物 12 对青枯病菌和猕猴桃溃疡病菌的抑菌圈直径分别为 13.2、12.8 mm,表明天葵子对于防治作物细菌性病害具有较好的应用前景。

关键词:天葵子;小檗碱;抑菌活性;分离鉴定

中图分类号:R284.2

文献标识码:A

文章编号:1001-6880(2019)7-1177-06

DOI:10.16333/j.1001-6880.2019.7.009

Studies on chemical constituents and antibacterial activity of *Semiaquilegia adoxoides*

LIU Xue-yong¹,JI Zhi-qin^{1,2*}¹College of Plant Protection, Northwest A&F University;²Shaanxi Province Key Laboratory Research & Development on Botanical Pesticides, Yangling 712100, China

Abstract:This reaserch aimed to explore the chemical constituents and antibacterial activity of *Semiaquilegia adoxoides*. Thirteen compounds were isolated from the root of *Semiaquilegia adoxoides*. Their structures were identified as menisdaurilide (1), griffonilide (2), β -sitosterol (3), daucosterol (4), *p*-hydroxybenzyl ethanol (5), bis (2-ethylhexyl) phthalate (6), berberine (7), magnoflorine (8), thalifendine (9), fructose (10), lithospermoside (11), berberrubine (12), bauhinin (13), respectively, mostly by sepectroscopic. Compound 12 and 13 were isolated from *Semiaquilegia adoxoides* for the first time. In addition, the antibacterial activity of each compound of *Semiaquilegia adoxoides* was evaluated by paper disc diffusion method. As a result, compound 7 and 12 showed obvious antibacterial activity. At 5 μg /disc, the diameter of inhibition zone of Compound 7 against *Erwinia carotovora* pv. *Carotovora* and *Pseudomonas syringae* pv. *Actinidiae* were 19.4 mm and 13.3 mm, respectively, and the diameter of inhibition zone of Compound 12 against *Ralstonia solanacearum* and *Pseudomonas syringae* pv. *Actinidiae* were 13.2 mm and 12.8 mm. The results showed that *Semiaquilegia adoxoides* had good application prospects in controlling bacterial diseases of crops.

Key words:*Semiaquilegia adoxoides*; berberine; antibacterial activity; isolation and identification

天葵子为毛茛科植物天葵(*Semiaquilegia adoxoides*)的干燥块根。作为一种传统中药,用于治疗肿瘤,乳痈,肾病等多种疾病^[1]。其化学成分已经研究得较为透彻,主要有内酯及香豆素类、生物碱类、

酚酸类、二萜类、硝基类及氰基类等^[2]。目前在农用活性方面报道较少^[3-5],笔者对天葵子的化学成分进行分离鉴定,并测定其对几种常见农业致病菌的抑菌活性,现将结果报道如下。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器:岛津 SCL-10Avp 高效液相色谱仪(日本岛津公司);Bruker RPX 500 MHz 核磁共振波谱仪

收稿日期:2019-01-07 接受日期:2019-05-21

基金项目:国家重点研发计划(2017YFD0201402);陕西省教育厅重点实验室科研计划(13JS008)

*通信作者 Tel:86-015309203829;E-mail:jizhiqin@nwsuaf.edu.cn

(瑞士 Bruker 公司); 柱层析硅胶(200 ~ 300 目, 青岛海洋化工厂); 柱层析硅胶(300 ~ 400 目, 青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20(美国通用电气公司); SENCO R210BL 旋转蒸发器(上海申生科技有限公司); SENCO W201/W501 恒温水浴锅(上海申生科技有限公司); Thermo Fisher LCQ Advantage 质谱仪(美国热电公司); WRR 熔点仪(上海精密科学仪器有限公司); BWXG200 半自动旋光仪(贝尔分析仪器有限公司)。

药品: 硫酸链霉素(山东鲁抗医药股份有限公司)。

试剂: 石油醚、乙酸乙酯、甲醇、正丁醇、二氯甲烷、氯仿等均为国产分析纯; 水为实验室自制超纯水。

1.2 植物材料

2016 年 5 月购于安国市仁德兴药材有限公司, 经南京农业大学园艺学院王康才教授鉴定为毛茛科天葵属植物天葵的干燥快根。药材标本存于西北农林科技大学农药研究所。

1.3 供试菌株

猕猴桃溃疡病菌(*Pseudomonas syringae* pv. *Acetivordiae*); 青枯病菌(*Ralstonia solanacearum*); 白菜软腐病菌(*Erwinia carotovora* pv. *Carotovora*); 魔芋软腐病菌(*Erwinia carotovora* subsp. *carotovora* (Jones) Bersey et al.), 菌种由西北农林科技大学植物保护学院农药研究所提供。

1.4 提取与分离

取天葵子样品 20 kg, 粉碎, 甲醇超声提取 3 次, 过滤, 合并提取液, 减压浓缩, 得到浸膏。将浸膏加水稀释悬浮, 依次用石油醚、乙酸乙酯、水饱和和正丁醇 1:1 萃取三次, 浓缩得到石油醚相(141 g)、乙酸乙酯相(41 g)、正丁醇相(156 g)和水相(742 g)。取乙酸乙酯相用甲醇溶解, 硅胶干法上样, 以石油醚湿法装柱, 硅胶柱依次用石油醚、V(石油醚): V(乙酸乙酯) = 100:1、20:1、10:1、7:1、3:1、1:1、乙酸乙酯和甲醇梯度洗脱, 分别得到 Y1(4.23 g)、Y2(2.45 g)、Y3(2.23 g)、Y4(1.03 g)、Y5(1.62 g)、Y6(1.43 g)、Y7(2.10 g)、Y8(1.78 g)、Y9(3.23 g) 共 9 个组分。其中 Y6 经硅胶柱以石油醚/乙酸乙酯系统梯度洗脱(10:1 → 8:1 → 6:1 → 4:1 → 2:1 → 1:1 → 0:1), 得到流份 Y61-Y67, 从 Y64 流份中进一步重结晶获得化合物 3(25.2 mg); Y65 流份经硅胶柱层析, 石油醚/乙酸乙酯系统等度洗脱(3:1), 获得化

合物 1(7.3 mg)、化合物 5(6.1 mg)、化合物 6(7.1 mg); Y7 流份经凝胶甲醇水纯化得到化合物 10(4.5 mg)。

正丁醇相以二氯甲烷/甲醇系统硅胶柱层析, 湿法装柱, 干法上样, 依次用体积比为 20:1、10:1、5:1、4:1、3:1、2:1、1:1、0:1 的洗脱剂洗脱, 得到 Z1(6.31 g)、Z2(10.13 g)、Z3(12.45 g)、Z4(15.26 g)、Z5(12.75 g)、Z6(8.23 g)、Z7(6.45 g)、Z8(26.42 g) 共 8 个流份, Z2 经二氯甲烷/甲醇(15:1)等度洗脱, 获得 Z21-Z216 共 16 个流份, Z25 中析出大量白色粉末, 甲醇反复淋洗, 得到化合物 4(17.2 mg), Z28 经甲醇重结晶, 获得化合物 2(67.2 mg); Z5 用氯仿-甲醇-水(8:2:0.2)等度洗脱, 共收集 Z501-Z520 共 20 个流份, 每个流份 200 mL, Z510 经液相制备, 获得化合物 12(1.9 mg); Z511 和 Z512 合并经氯仿-甲醇-水(8:2:0.2)反复硅胶柱层析, 得到化合物 7(10.1 mg)、化合物 9(40.6 mg); Z6 经氯仿-甲醇-水(4:2:1)反复硅胶柱层析, 并结合薄层制备, 获得化合物 8(20.4 mg); Z7 经过丙酮洗涤, 再经重结晶, 获得化合物 11(205.3 mg), 丙酮洗涤液浓缩后经液相制备, 获得化合物 13(12.4 mg)。

1.5 抑菌活性测定

采用滤纸片琼脂扩散法^[6]分别测定了石油醚相、乙酸乙酯相、正丁醇相、水相及所分离化合物对 4 种供试病原菌的抑制活性。各相组份以 10% 的丙酮水配制成质量浓度为 10 mg/mL 的样品混悬液, 各单体化合物用 10% 的丙酮水配制成 1 mg/mL 的样品溶液, 取 5 μ L 样品溶液转移至直径为 6 mm 的灭菌滤纸片, 每片载药量为 5 μ g(各萃取相载药量为 50 μ g), 待溶剂挥发干后, 均匀置于含菌平板上, 每个平板放置 6 个滤纸片。溶剂对照为 10% 丙酮水溶液, 阳性对照为硫酸链霉素(载药量 0.5 μ g/片)。28 $^{\circ}$ C 培养 12 h 后观察实验结果, 直尺测量结果并记录。

2 结果与分析

2.1 结构鉴定

化合物 1 无色针状结晶(CH₃OH), 易溶于甲醇、四氢呋喃, 难溶于氯仿; ¹H NMR(CD₃OD, 500 MHz) δ : 6.63(1H, m, H-4), 6.33(1H, d, *J* = 9.2 Hz, H-5), 5.84(1H, br s, H-2), 5.03(1H, m, H-8), 4.57(1H, m, H-6), 2.82(1H, m, H-7a), 1.54(1H, m, H-7b); ¹³C NMR(CD₃OD, 125 MHz) δ : 175.9(C-1), 166.3(C-3), 146.1(C-5), 120.4(C-4),

111.5 (C-2), 80.1 (C-8), 67.3 (C-6), 41.1 (C-7)。以上数据与文献^[7]报道一致,故鉴定为蝙蝠葛内酯。

化合物 2 无色针状结晶(CH₃OH),易溶于甲醇、四氢呋喃,难溶于氯仿;¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ:6.56 (1H, dd, *J* = 2.7, 9.8 Hz, H-4), 6.33 (1H, dd, *J* = 9.8, 92.1 Hz, H-5), 5.99 (1H, br s, OH-6), 5.94 (1H, s, H-2), 5.62 (1H, s, OH-7), 4.87 (1H, dd, *J* = 1.9, 10.6 Hz, H-8), 4.18 (1H, d, *J* = 7.9 Hz, H-6), 3.36 (1H, t, *J* = 9.2 Hz, H-7); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ:172.9 (C-2), 163.0 (C-3), 144.0 (C-5), 118.7 (C-4), 110.6 (C-3), 82.9 (C-8), 78.0 (C-7), 71.4 (C-6)。以上数据与文献^[8]报道基本一致,故鉴定为格列风内酯。

化合物 3 白色针状结晶(CH₃Cl),无紫外吸收,易溶于氯仿、甲醇。硫酸薄层显色为紫红色;¹H NMR (CDCl₃ 500 MHz) δ:5.34 (1H, dd, *J* = 5.0, 2.0 Hz, H-6), 3.51 (1H, tt, *J* = 11.06, 4.63, 4.63, H-3), 1.00 (3H, s, H-18, 19), 0.92 (3H, d, *J* = 6.5 Hz, H-21), 0.85 (3H, t, *J* = 7.1 Hz, H-27), 0.82 (3H, d, *J* = 4.1 Hz, H-29), 0.80 (3H, d, *J* = 4.1 Hz, H-26), 0.67 (3H, s, H-18); ¹³C NMR (CDCl₃ 125 MHz) δ:140.9 (C-5), 121.8 (C-6), 71.9 (C-3), 56.9 (C-14), 56.3 (C-17), 50.3 (C-9), 46.0 (C-24), 42.5 (C-4), 42.5 (C-13), 39.9 (C-12), 37.4 (C-1), 36.7 (C-10), 36.3 (C-20), 34.1 (C-22), 32.1 (C-8), 32.1 (C-7), 31.8 (C-2), 29.4 (C-25), 28.4 (C-23), 26.4 (C-16), 24.4 (C-15), 23.3 (C-28), 21.3 (C-11), 19.9 (C-26), 19.5 (C-19), 19.2 (C-27), 18.9 (C-21), 12.1 (C-29), 12.0 (C-18)。以上数据与文献^[9]报道基本一致,故鉴定为β-谷甾醇。

化合物 4 白色块状物,无紫外吸收,微溶于氯仿、甲醇,溶于四氢呋喃。硫酸薄层显色为紫红色,三种溶剂系统 TLC 检测 *R_f* 值与胡萝卜苷对照品相同,故鉴定为胡萝卜苷。

化合物 5 白色针状结晶(CH₃OH),溶于甲醇,难溶于氯仿;¹H NMR (CD₃OD, 500 MHz) δ:7.06 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2, 6), 6.73 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3, 5), 3.71 (2H, t, *J* = 7.2 Hz, H-8), 2.7 (2H, t, *J* = 7.2 Hz, H-7); ¹³C NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ:156.8 (C-4), 131.0 (C-1), 130.9 (C-2, 6), 116.1 (C-3, 5), 64.6 (C-8), 39.4 (C-7)。以上

数据与文献^[10]报道一致,故鉴定为对羟基苯乙醇。

化合物 6 棕色油状物,易溶于乙酸乙酯;¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ:7.70 (2H, t, *J* = 8.4 Hz, H-3, 6), 7.53 (2H, t, *J* = 8.4 Hz, H-4, 5), 4.26 (2H, m, H-1', 1''), 1.71 (2H, dt, *J* = 12.0, 6.1 Hz, H-2', 2''), 1.43 (2H, m, H-7', 7''), 1.36 (4H, s, H-5', 5''), 1.31 (4H, m, H-3', 3''), 0.96 (4H, t, *J* = 7.3 Hz, H-6', 6''), 0.90 (6H, t, *J* = 7.3 Hz, H-8', 8''); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ:168.0 (C-7, 8), 132.5 (C-1, 2), 131.2 (C-4, 5), 129.1 (C-3, 6), 68.4 (C-1', 1''), 39.0 (C-2', 2''), 30.8 (C-3', 3''), 29.1 (C-4', 4''), 24.00 (C-7', 7''), 23.2 (C-5', 5''), 14.2 (C-6', 6''), 11.2 (C-8', 8'')。以上数据与文献^[11]报道基本一致,故鉴定为邻苯二甲酸二-2-乙基-己酯。

化合物 7 黄色针状结晶(CH₃OH),溶于甲醇、水;紫外灯下显黄色荧光,改良碘化铋钾薄层显色阳性;¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ:9.92 (1H, s, H-8), 8.98 (1H, s, H-13), 8.20 (1H, d, *J* = 9.1 Hz, H-11), 8.01 (1H, d, *J* = 9.1 Hz, H-12), 7.79 (1H, s, H-1), 7.09 (1H, s, H-4), 6.17 (2H, OCH₂O), 4.96 (2H, t, *J* = 6.3 Hz, H-6), 4.10 (3H, s, OCH₃-10), 4.07 (3H, s, OCH₃-9), 3.21 (2H, t, *J* = 6.4 Hz, H-5); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ:150.4 (C-10), 149.8 (C-3), 147.6 (C-2), 145.5 (C-8), 143.6 (C-9), 137.4 (C-13a), 133.0 (C-12a), 130.7 (C-4a), 126.7 (C-11), 123.6 (C-12), 121.4 (C-8a), 120.5 (C-13b), 120.2 (C-13), 108.4 (C-4), 105.5 (C-1), 102.1 (OCH₂O), 62.0 (OCH₃-9), 57.1 (C-6), 55.2 (OCH₃-10), 26.3 (C-5)。以上数据与文献^[12]报道基本一致,故鉴定为小檗碱。

化合物 8 黄色无定形粉末,易溶于水、甲醇;紫外灯下显亮蓝色荧光,改良碘化铋钾显色阳性;¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ:6.71 (1H, d, *J* = 7.9 Hz, H-9), 6.62 (1H, s, H-3), 6.52 (1H, d, *J* = 7.9 Hz, H-8), 4.36 (1H, d, *J* = 13.5 Hz, H-6a), 3.72 (3H, s, OCH₃-10), 3.70 (3H, s, OCH₃-2), 3.58 (2H, m, H-5), 3.32 (3H, s, N-CH₃), 3.17 (1H, m, H-4a), 3.14 (1H, m, H-7a), 2.89 (3H, s, N-CH₃), 2.84 (1H, dd, *J* = 18.0, 4.8 Hz, H-4b), 2.62 (1H, t, *J* = 13.1 Hz, H-7b); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ:150.5 (C-2), 149.7 (C-10), 149.3 (C-1),

148.7 (C-11), 125.1 (C-7a), 121.9 (C-11a), 121.6 (C-11b), 120.0 (C-11c), 114.3 (C-8), 114.0 (C-3a), 109.8 (C-9), 108.8 (C-3), 68.6 (C-6a), 60.0 (C-5), 55.5 (OCH₃-10), 55.1 (OCH₃-2), 52.5 (N-CH₃), 42.3 (N-CH₃), 30.0 (C-7), 23.0 (C-4)。以上数据与文献^[13]报道基本一致,故鉴定为木兰碱。

化合物 9 黄色针状结晶(CH₃OH), ESI-MS m/z 322 [M]⁺; 易溶于水、甲醇; 紫外灯下显黄色荧光, 改良碘化铋钾显色阳性; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 9.74 (1H, s, H-8), 8.86 (1H, s, H-13), 8.32 (1H, s, OH-10), 7.86 (1H, d, $J = 9.1$ Hz, H-11), 7.86 (1H, d, $J = 9.1$ Hz, H-12), 7.79 (1H, s, H-1), 7.08 (1H, s, H-4), 6.16 (2H, OCH₂O), 4.90 (2H, t, $J = 6.3$ Hz, H-6), 4.06 (3H, s, OCH₃-9), 3.19 (2H, t, $J = 6.4$ Hz, H-5); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 151.1 (C-3), 149.7 (C-10), 147.7 (C-2), 144.2 (C-8), 141.3 (C-9), 136.9 (C-14), 132.6 (C-12a), 131.2 (C-11), 130.5 (C-4a), 123.6 (C-12), 122.2 (C-8a), 120.6 (C-14a), 120.3 (C-13), 108.4 (C-4), 105.5 (C-1), 102.1 (OCH₂O), 63.1 (OCH₃-9), 55.1 (C-6), 26.4 (C-5)。以上数据与文献^[7,14]报道基本一致,故鉴定为唐松草酚定。

化合物 10 白色粉末, 易溶于水、甲醇; 无紫外吸收, 硫酸薄层显色为黑色, 与果糖共薄层, 三种溶剂系统展开均有相同的 R_f 值, 故鉴定为果糖。

化合物 11 白色针状结晶(H₂O), 易溶于水, 微溶于甲醇; ¹H NMR (D₂O, 500 MHz) δ : 6.39 (1H, dd, $J = 10.2, 2.0$ Hz, H-4), 6.18 (1H, dd, $J = 9.9, 3.1$ Hz, H-5), 5.69 (1H, s, H-2), 4.91 (2H, d, $J = 7.3$ Hz, H-8, H-1'), 4.87 (1H, m, H-8), 4.33 (1H, dt, $J = 5.4, 2.5, 2.5$ Hz, H-6), 3.96 (1H, m, H-7), 3.76 (1H, dd, $J = 12.3, 5.7$ Hz, H-6'), 3.42-3.53 (4H, m, H-2', 3', 4', 5'); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 155.3 (C-3), 138.1 (C-5), 125.9 (C-4), 117.1 (C-1), 102.3 (C-1'), 96.7 (C-2), 76.9 (C-3'), 76.5 (C-8), 75.3 (C-5'), 73.5 (C-7), 73.0 (C-2'), 70.2 (C-6), 69.7 (C-4'), 61.5 (C-6')。以上数据与文献^[7]报道基本一致,故鉴定为紫草萘苷。

化合物 12 红色针状结晶(CH₃OH), 易溶于甲醇, 微溶于水; ¹H NMR (CD₃OD, 500 MHz) δ : 9.24 (1H, s, H-8), 8.25 (1H, s, H-13), 7.64 (1H, d, $J =$

8.1 Hz, H-11), 7.56 (1H, s, H-12), 7.48 (1H, H-1), 6.90 (1H, s, H-4), 6.03 (2H, s, OCH₂O), 4.81 (2H, t, $J = 6.4$ Hz, H-6), 3.96 (3H, s, OCH₃-10), 3.11 (2H, t, $J = 6.4$ Hz, H-5); ¹³C NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ : 164.1 (C-9), 151.2 (C-2), 149.7 (C-3), 145.1 (C-10), 142.0 (C-8), 140.8 (C-13a), 134.4 (C-8a), 129.5 (C-4a), 129.2 (C-12a), 126.0 (C-13), 124.2 (C-12), 121.8 (C-1a), 121.3 (C-11), 109.1 (C-4) 106.3 (C-1), 102.5 (OCH₂O), 61.1 (OCH₃-10), 57.1 (C-6), 26.7 (C-5)。以上数据与文献^[15]报道基本一致,故鉴定为小檗红碱。

化合物 13 白色针状结晶(H₂O), 易溶于水, 微溶于甲醇, 微溶于丙酮; mp. 212 ~ 214 °C; ESI-MS m/z 343 [M]⁺; $[\alpha]_D^{25}$ -55 (c 0.6, H₂O); ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 6.28 (1H, dd, $J = 10.2, 1.8$ Hz, H-2), 6.07 (1H, dd, $J = 10.0, 3.2$ Hz, H-3), 5.74 (1H, s, H-7), 5.02 (1H, s, OH-5), 4.99 (1H, d, $J = 5.5$ Hz, H-1'), 4.66 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-6), 4.61 (1H, dd, $J = 7.8, 1.6$ Hz, OH-4'), 4.14 (1H, q, $J = 5.3$ Hz, OH-3'), 4.06-4.12 (2H, m, H-4, 5), 3.74 (2H, $J = 12.2, 6.3, 2.9$ Hz, H-6'), 3.49 (1H, dt, $J = 11.7, 5.8, 5.8$ Hz, H-6'), 3.40 (3H, s, OCH₃-4), 3.28-3.38 (4H, m, H-2', 3', 4', 5'), 3.21 (1H, m, OH-6'); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 155.7 (C-1), 138.6 (C-3), 126.9 (C-2), 117.6 (C-8), 102.8 (C-1'), 97.2 (C-7), 77.4 (C-3'), 77.0 (C-6), 75.8 (C-5'), 74.5 (C-5), 73.5 (C-2'), 70.7 (C-4), 70.2 (C-4'), 62.0 (C-6'), 53.0 (OCH₃-4)。该化合物碳谱与化合物 11 类似, 仅多了一个甲基信号, 其氢谱、质谱等数据与文献^[16,17]报道基本一致,故鉴定为 bauginin。

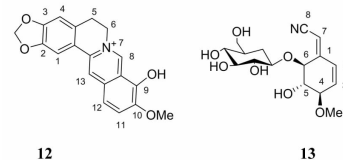


图 1 化合物 12 和 13 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 12 and 13

2.2 活性数据

采用滤纸片琼脂扩散法测定天葵子石油醚相、乙酸乙酯相、正丁醇相、水相及单体化合物的抑菌活性, 如表 1 所示。结果表明, 乙酸乙酯相和正丁醇相在载药量为 50 μ g/片时对青枯病菌、猕猴桃溃疡病

菌、白菜软腐病菌、魔芋软腐病菌均有一定的抑菌效果,而石油醚相和水相抑菌效果较差。化合物 **7** 有明显的抑菌活性,载药量为 5 μg /片时对白菜软

腐病菌和猕猴桃溃疡病菌的抑菌圈直径分别为 19.4、13.3 mm;相同剂量下,化合物 **12** 对青枯病菌和猕猴桃溃疡病菌的抑菌圈直径分别为 13.2、12.8 mm。

表 1 各相萃取物及化合物对 4 种细菌的抑菌效果

Table 1 The antibacterial activity of fractions and obtained compounds on 4 species of bacteria

组份及化合物 Fractions and compounds	载药量 Dose (μg)	抑菌圈直径 diameter of inhibition zone (mm)			
		RS	PS	Eca	Ecb
空白对照 Blank control	0	6.0	6.0	6.0	6.0
石油醚相 Petroleum ether phase	50	7.4	9.5	10.2	9.3
乙酸乙酯相 Ethyl acetate phase	50	11.2	13.6	13.3	11.5
正丁醇相 <i>n</i> -butanol phase	50	10.7	12.6	15.1	10.9
水相 Aqueous phase	50	8.1	7.3	8.5	6.4
蝙蝠葛内酯 Menisdaurilide	5	6.0	6.0	6.0	6.0
格列风内酯 Griffonilide	5	6.0	6.0	6.0	6.0
β -谷甾醇 β -sitosterol	5	6.0	6.0	6.0	6.0
胡萝卜苷 Daucosterol	5	6.0	6.0	6.0	6.0
对羟基苯乙醇 <i>P</i> -hydroxybenzyl ethanol	5	6.0	6.0	6.0	6.0
邻苯二甲酸-二-2-乙基-己酯 <i>Bis</i> (2-ethylhexyl) phthalate	5	6.0	6.0	6.0	6.0
小檗碱 Berberine	5	6.0	13.3	19.4	6.0
木兰碱 Magnoflorine	5	6.0	6.0	6.0	6.0
唐松草酚定 Thalifendine	5	6.0	6.0	6.0	6.0
果糖 Fructose	5	6.0	6.0	6.0	6.0
紫草甾苷 Lithospermoxide	5	6.0	6.0	6.0	6.0
小檗红碱 Berberubine	5	13.2	12.8	7.3	9.0
Bauhinin	5	6.0	6.0	6.0	6.0
阳性对照 Positive control	0.5	25.4	12.3	13.6	13.2

注:RS:青枯病菌;PS:猕猴桃溃疡病菌;Eca:白菜软腐病菌;Ecb:魔芋软腐病菌。

Note:RS:*Ralstonia solanacearum*;PS:*Pseudomonas syringae* pv. *Actinidiae*;Eca:*Erwinia carotovora* pv. *Carotovora*;Ecb:*Erwinia carotovora* subsp. *carotovora* (Jones) Bersey et al.

3 结论与讨论

本研究对天葵子醇提物的化学成分进行了系统研究,从中分离得到 13 个化合物,并利用核磁共振波谱技术鉴定了其化学结构,主要为生物碱类、糖苷和小分子内酯化合物。天葵子主要抑菌活性部位为乙酸乙酯相和正丁醇相,从正丁醇相分离得到的抑

菌化合物为小檗碱 (**7**) 和小檗红碱 (**12**),本研究对了解天葵子活性成分与农用价值有一定的指导意义。

参考文献

- 1 Niu F, Xie GB, Cui Z, et al. Chemical constituents from roots of *Semiaquilegia adoxoides* [J]. Chin Pharmacol Sci (中国药

- 学), 2006, 15: 251-254.
- 2 Xu R, Xiao HT, Wang JT, et al. Advance on Chemical compositions and pharmacological studies of *Semiaquilegia adoxoides* [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2014, 26: 1154-1159.
 - 3 Li M, Bi YL, Sopone W. A preliminary study on bioactivity of extracts of *Semiaquilegia adoxoides* (DC.) Makono against tobacomosaic virus [J]. J Mount Agri Bio (山地农业生物学报), 2008, 27: 431-436.
 - 4 Luo SQ, Xiong JW, Li M. Antifeeding activity of abstract from *Semiaquilegia adoxoides* (DC.) Makino against *Pieris rapae* L. and *Plutella xylostella* (Linnaeus) [J]. J Guizhou Normal Univ; Nat Sci (贵州师范大学学报: 自科版), 2004, 22(1): 30-32.
 - 5 Wu XP, Li M. A preliminary study on the chemical components in *Semiaquilegia adoxoides* (DC.) with insecticidal activity to *Sitophilus zeamais* M. [J]. Plant Prot (植物保护), 2006, 32(5): 32-35.
 - 6 Tan WF, Wang J, Xing X, et al. Antibiotic tests of different polar extracts of *Artemisia anomala* *in vitro* [J]. J Pharm Prac (药学实践杂志), 2010, 28: 101-104.
 - 7 Niu F. Studies on the constituents and quality control of *Semiaquilegia adoxoides* (DC.) Makino [D]. Shenyang: Shenyang Pharmaceutical University (沈阳药科大学), 2006.
 - 8 Zou JH, Yang JS. Study on chemical constituents isolated from *Semiaquilegia adoxoides* [J]. Chin Pharm J (中国药学杂志), 2004, 39: 256-257.
 - 9 Xu J, Gao HY, Ma SL, et al. Chemical constituents and bioactivity of *Kalimeris indica* [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2014, 45: 3246-3250.
 - 10 Li YR, Li C, Wang ZM, et al. Chemical constituents from whole plants of *Aconitum tanguticum* (III) [J]. Chin J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2014, 39: 1163-1167.
 - 11 Li BY, Shao YT, Cao JX, et al. Chemical constituents from the fruits of *Melodinus khasianus* [J]. J Chin Med Mater (中药材), 2018, 41: 1860-1863.
 - 12 Zhang WF, Li T, Lou HY, et al. Chemical constituents from *Mahonia bodineri* [J]. Guihaia (广西植物), 2014, 34: 500-504.
 - 13 Li SS, Song X, Chai X, et al. Chemical constituents from the rhizome of *Menispermum dauricum* DC. [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2013, 25: 60-63.
 - 14 Su YF, Lan HY, Zhang ZX, et al. Chemical constituents of *Semiaquilegia adoxoides* [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2006, 37(1): 27-29.
 - 15 Lyu DX. Chemical constituents and their biological activities from *Berberis agricola* Ahrendt [D]. Chongqing: Southwest University (西南大学), 2007.
 - 16 Chen CC, Chen YP, Hsu HY. Bauhinin, a new nitrile glucoside from *Bauhina championii* [J]. J Nat Prod, 1985, 48: 933-937.
 - 17 Delphine JL, Guillaume D, Claude LD. Total synthesis of (-)-bauhinin [J]. Helvetica Chimica Acta, 2001, 84: 890-897.
 - 19 Zhu XJ, Song BJ, Yang YH, et al. Effects of resveratrol on blood glucose and antioxidant enzymes in type 2 diabetic rats [J]. Chin J Diabetes (中国糖尿病杂志), 2013, 21: 947-949.
 - 20 Thayer TC, Delano M, Liu C, et al. Superoxide production by macrophages and T cells is critical for the induction of auto-reactivity and type 1 diabetes [J]. Diabetes, 2011, 60: 2144-2151.

(上接第 1137 页)

- 17 Kidoya H, Ueno M, Yamada Y, et al. Spatial and temporal role of the apelin/APJ system in the caliber size regulation of blood vessels during angiogenesis [J]. Embo J, 2014, 27: 522-534.
- 18 Pernaute B, Spruce T, Smith KM, et al. MicroRNAs control the apoptotic threshold in primed pluripotent stem cells through regulation of BIM [J]. Gene Dev, 2014, 28: 1873-1878.