

大蓟地上组织化学成分及其抗真菌活性

姜力荣¹, 姬志勤^{*,1,2}

(1. 西北农林科技大学 植物保护学院, 陕西 杨凌 712100; 2. 陕西省植物源农药研究与开发重点实验室, 陕西 杨凌 712100)

摘要: 为筛选新型植物源杀菌剂, 对大蓟 *Cirsium japonicum* 地上组织的化学成分及其抑菌活性进行了系统研究。采用甲醇提取, 液-液萃取分离、硅胶柱层析及凝胶层析等技术从乙酸乙酯相中分离得到 13 个化合物。利用质谱和核磁共振等波谱技术确定其结构分别为 ciryneol D (1)、12 β , 20 (S)-二羟基达玛烷-24-烯-3-酮 (2)、3 β -羟基-9 (11), 12-齐墩果二烯 (3)、蒲公英甾醇 (4)、3 β -羟基豆甾-5-烯-7-酮 (5)、3 β -羟基-12 (13)-烯-齐墩果烷-11-酮 (6)、对香豆酸 (7)、(3-甲氧基酰氨基-4-甲基苯)-氨基甲酸甲酯 (8)、对羟基苯甲酸酯 (9)、4,4'-甲氧羰基氨基二苯甲烷 (10)、槲皮苷 (11)、山柰酚-3-O- α -L-鼠李糖苷 (12) 和柯伊利素-7-O-2'-O-6'-O-乙酰基- β -D-吡喃葡萄糖基- β -D-吡喃葡萄糖苷 (13), 其中, 化合物 2、3、6、8、10、12 和 13 均为首次从大蓟中分离得到。生物测定结果表明: ciryneol D (1) 对多种真菌菌丝生长表现出明显抑制作用, 其中对苹果腐烂病原菌 *Valsa mali* 的抑制效果最好, EC₅₀ 值为 23.2 μ g/mL, 对玉米弯孢病菌 *Curvularia lunata*、苹果炭疽病菌 *Colletotrichum gloesporioides* 及番茄灰霉病菌 *Botrytis cinerea* 的孢子萌发也具有明显的抑制作用, EC₅₀ 值分别为 27.5、26.4 和 81.9 μ g/mL。

关键词: 植物源杀菌剂; 大蓟; 分离鉴定; ciryneol D; 抗真菌活性

中图分类号: S482.292

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2018)03-0316-07

Chemical constituents from the aerial parts of *Cirsium japonicum* and their antifungal activities

JIANG Lirong¹, JI Zhiqin^{*,1,2}

(1. College of Plant Protection, Northwest A&F University, Yangling 712100, Shaanxi Province, China; 2. Shaanxi Province Key Laboratory Research & Development on Botanical Pesticides, Northwest A&F University, Yangling 712100, Shaanxi Province, China)

Abstract: To screen novel botanical fungicides, the investigation on the chemical constituents of the aerial parts of *Cirsium japonicum* was carried out. The plant was extracted with methanol. After liquid-liquid extraction, separation by silica gel and Sephadex LH-20 column chromatography, 13 compounds were finally obtained from the ethyl acetate phase. By comparing the NMR and MS data of the compounds with the data in literatures, they were identified as ciryneol D (1), 12 β , 20(S)-dihydroxydammar-24-en-3-one (2), 9(11), 12-dieneoleana-3 β -ol (3), taraxasterol (4), 3 β -hydroxystigmast-5-en-7-one (5), 3 β -hydroxyl-12(13)-en-olean-11-one (6), *p*-coumaric acid (7), obtucarbamate A (8), methyl 4-hydroxybenzoate (9), 4,4'-diphenylmethane-bis(methyl) carbamate (10),

收稿日期: 2018-03-14; 录用日期: 2018-04-13.

基金项目: 国家重点研发计划资助 (2017YFD0201402).

作者简介: 姜力荣, 女, 硕士研究生, E-mail: JLR1206260173@163.com; *姬志勤, 通信作者 (Author for correspondence), 男, 研究员, 主要从事天然产物农药研究, E-mail: jizhiqin@nwsuaf.edu.cn

quercitrin (**11**), kaempferol-3-*O*- α -L-rhamnoside (**12**) and chrysoeriol-7-*O*-2'-*O*-6'-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosyl- β -D-glucopyranoside (**13**). Among them, **2**, **3**, **6**, **8**, **10**, **12** and **13** were isolated from this plant for the first time. Ciryneol D (**1**) showed inhibitory effect against the mycelia growth of five species of plant pathogenic fungi. Among all the tested microorganisms, compound **1** showed best effect against *Valsa mali* with the EC₅₀ value of 23.2 μ g/mL. It also exhibited significant inhibition on the spore germination of *Curvularia lunata*, *Colletotrichum gloesporioides* and *Botrytis cinerea*, with the EC₅₀ values of 27.5, 26.4 and 81.9 μ g/mL, respectively.

Keywords: botanical fungicides; *Cirsium japonicum*; separation and identification; ciryneol D; antifungal activity

大蓟 *Cirsium japonicum* DC. 为菊科蓟属植物, 具有多种药理活性, 在中国分布极为广泛^[1-2]。据报道, 大蓟次生代谢物主要包括挥发油类、长链炔醇类、三萜和甾醇类、黄酮及黄酮苷类、木脂素类等^[3-6]。目前关于大蓟农药活性的研究报道很少, 仅有几篇有关大蓟根提取物抑菌活性的报道^[7-8]。由于大蓟地上部分的资源量较根部更多, 也更容易采集, 而且大蓟根的药用价值更大, 因此从综合利用的角度出发, 笔者对大蓟地上部分的化学成分及其抑菌活性进行了系统研究, 现将结果报道如下。

1 材料与方法

1.1 植物材料

大蓟地上组织, 2017年6月采集于陕西杨凌, 经西北农林科技大学李玉平教授鉴定为大蓟 *Cirsium japonicum* DC., 标本现存于西北农林科技大学植物保护学院农药研究所。将植物材料自然晾晒风干, 粉碎, 保存备用。

1.2 供试菌株

苹果腐烂病菌 *Valsa mali* Miyabe et Yamada、玉米弯孢病菌 *Curvularia lunata*、苹果炭疽病菌 *Colletotrichum gloesporioides*、茄子黄萎病菌 *Verticillium dahliae* Kleb 和番茄灰霉病菌 *Botrytis cinerea*, 均由西北农林科技大学农药研究所提供。

1.3 仪器及试剂

Shimadzu LC-6AD 高效液相色谱仪; Bruker RPX 500MHz 核磁共振波谱仪 (TMS 为内标); Thermo LCQ Advantage MAX 质谱仪; WPR 熔点仪 (上海精科仪器有限公司); Sephadex LH-20 (美国通用电气公司)。

噁菌酯 (azoxystrobin) 原药 (纯度 98%, 江苏

瑞邦农药厂有限公司); 柱层析硅胶 (200~300 目, 青岛海洋化工厂); 石油醚、乙酸乙酯等均为国产分析纯。

1.4 大蓟地上组织中化学成分的提取与分离

取晾干的大蓟地上组织 (10 kg), 粉碎, 用甲醇超声提取 3 次。过滤, 合并提取液, 减压浓缩, 得到甲醇浸膏。将甲醇浸膏混悬于水中, 依次用石油醚和乙酸乙酯萃取, 浓缩得到石油醚相 (121 g)、乙酸乙酯相 (105 g) 和水相 (351 g)。取乙酸乙酯相 (105 g) 用甲醇溶解, 加入硅胶拌样, 晾干研磨成粉, 湿法装柱, 干法上样, 硅胶柱依次用石油醚、 V (石油醚) : V (乙酸乙酯) = 10 : 1、8 : 1、6 : 1、4 : 1、2 : 1、1 : 1、乙酸乙酯和甲醇梯度洗脱, 收集馏分, 减压浓缩, 经 TLC (展开剂为不同比例的石油醚和乙酸乙酯) 检测后合并相同组分, 分别得到 F1 (9.64 g)、F2 (10.24 g)、F3 (11.21 g)、F4 (5.82 g)、F5 (1.18 g)、F6 (5.25 g)、F7 (6.37 g)、F8 (6.41 g)、F9 (7.28 g) 和 F10 (28.02 g) 共 10 个组分。其中 F4 经硅胶柱梯度洗脱 [洗脱剂为 V (石油醚) : V (乙酸乙酯) = 10 : 1、5 : 1、3 : 1、1 : 1 和乙酸乙酯], 共得到 F4-1 (1.06 g)、F4-2 (0.77 g)、F4-3 (0.62 g)、F4-4 (0.58 g)、F4-5 (0.46 g) 和 F4-6 (0.56 g) 6 个部分。其中, F4-2 采用 LH-20 葡聚糖凝胶柱层析, 经反复洗脱 [V (甲醇) : V (二氯甲烷) = 1 : 1] 得到化合物 **1** (20.6 mg); F4-3、F4-4 和 F4-5 继续经硅胶柱纯化 [V (石油醚) : V (乙酸乙酯) = 5 : 1] 得到化合物 **2** (15.7 mg)、**3** (3.2 mg)、**4** (9.9 mg)、**5** (4.3 mg) 和 **6** (15.4 mg)。F5 经硅胶柱层析 [V (石油醚) : V (乙酸乙酯) = 4 : 1], 得到化合物 **7** (6.5 mg)。F6 经硅胶柱梯度洗脱 [V (石油醚) : V (乙酸乙酯) = 3 : 1、1 : 1 和乙酸乙酯], 共得到 5 个部分: F6-1 (1.30 g)、F6-2 (0.74 g)、F6-3 (0.57 g)、F6-4 (0.67 g)

和 F6-5 (0.72 g)。其中, F6-3 和 F6-4 采用 ODS 反相柱层析, 经 65%~75% 甲醇水溶液梯度洗脱后, 第 2、5、7 部分有固体析出, 用甲醇重结晶分别得到化合物 **8** (10.8 mg)、**9** (11.2 mg) 和 **10** (12.4 mg)。F7、F8 均采用 LH-20 葡聚糖凝胶柱层析, 反复经甲醇洗脱后, 得到化合物 **11** (22.7 mg)、**12** (20.7 mg) 和 **13** (40.7 mg)。

1.5 抑菌活性测定

1.5.1 萃取物和分离化合物对菌丝生长的抑制作用 采用菌丝生长速率法^[7]分别测定了石油醚相、乙酸乙酯相、水相及所分离化合物对 5 种供试病原菌的抑制活性。各萃取物用含质量分数为 10% 的丙酮水溶液配制成质量浓度为 $1.00 \times 10^5 \mu\text{g/mL}$ 的样品溶液。取 1 mL 该样品溶液加入到 9 mL PDA 培养基中, 制成含药平板。所分离的化合物用含 10% 的丙酮水溶解并配制成系列浓度梯度药液, 加入到 PDA 中制成质量浓度分别为 600、300、150、75 和 $37.5 \mu\text{g/mL}$ 的含药平板。空白对照组均加入等量溶剂。以咪菌酯原药为对照药剂。将供试病原菌菌饼 (直径 0.5 cm) 分别接种于含药平板上, 于 $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 培养箱中培养 2~7 d, 待对照皿长满菌丝, 用十字交叉法测量菌落直径, 计算菌丝生长抑制率, 并进行数据处理。

1.5.2 化合物对真菌孢子萌发的抑制作用 采用孢子萌发法^[9]测定了化合物对玉米弯孢病原菌、苹果炭疽病原菌及番茄灰霉病原菌孢子萌发的抑制作用。用适量无菌水冲洗培养基中的真菌菌落, 用纱布过滤去除菌丝, 取上清液。用无菌水将供试病原菌孢子浓度调节至每 mL 10^5 个细胞, 制备孢子悬浮液。将各化合物配制成系列浓度梯度的药液, 分别与孢子悬浮液等体积混合, 使药液最终质量浓度分别为 0、12.5、25、50、100 和 $200 \mu\text{g/mL}$ 。混合液在 25°C 下恒温培养。当对照组孢子萌发率达到 80% 以上时检查结果。统计各处理组孢子萌发数, 计算萌发率, 并进行数据处理。

2 结果与分析

2.1 萃取物对菌丝生长的抑制作用

不同溶剂萃取液对 5 种供试病原真菌的抑制结果 (表 1) 表明: 在 $1.00 \times 10^4 \mu\text{g/mL}$ 下, 大蓟石油醚相和乙酸乙酯相对 5 种病原菌菌丝生长均有一定的抑制作用; 水相成分无明显活性; 乙酸乙酯相成分的抑制作用优于石油醚相, 对其中 4 种病原菌菌丝生长的抑制率超过 50%, 对苹果腐烂病原菌菌丝生长抑制率最高, 为 100%。

表 1 3 种溶剂萃取液对 5 种病原真菌菌丝生长的抑制作用 ($1.00 \times 10^4 \mu\text{g/mL}$)

供试样品 Material	抑制率 Inhibition rate/%				
	苹果腐烂病菌 <i>V. mali</i>	玉米弯孢病菌 <i>C. lunata</i>	苹果炭疽病菌 <i>C. gloesporioides</i>	茄子黄萎病菌 <i>V. dahliae</i>	番茄灰霉病菌 <i>B. cinerea</i>
石油醚相 Petroleum ether fraction	63	27	41	45	36
乙酸乙酯相 EtOAc fraction	100	51	60	53	40
水相 Aqueous fraction	0	0	0	0	0

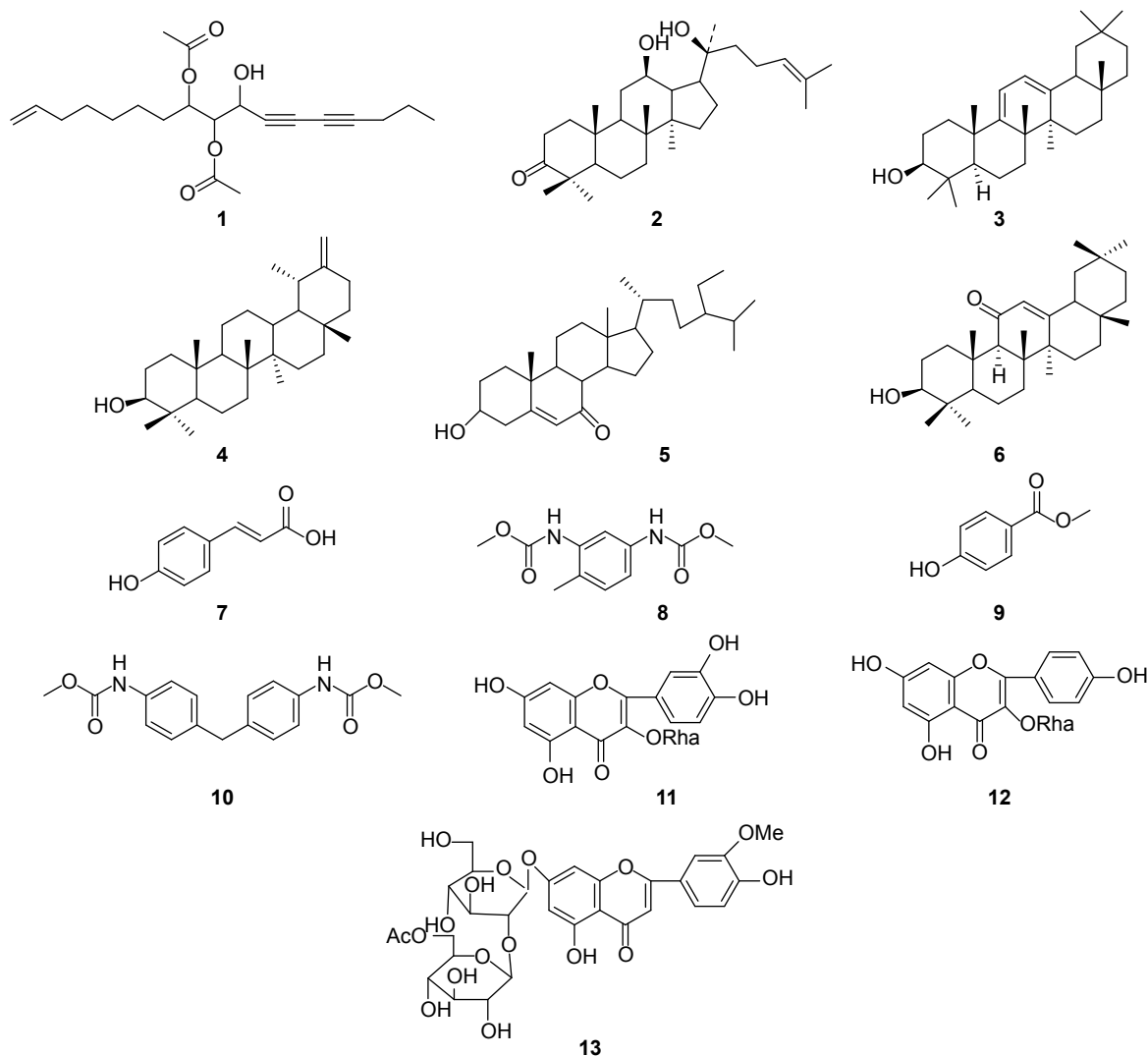
2.2 结构鉴定

采用 ¹H NMR、¹³C NMR 和 ESI-MS 对化合物 **1**~**13** 的结构进行了鉴定, 经与相关文献值分析比对, 确定其化学结构见图式 1, 其中 **1** 为长链炔烃类, **2**、**3**、**4**、**5**、**6** 为甾醇及三萜类, **7**、**8**、**9**、**10** 为芳香酰胺及羧酸类, **11**、**12**、**13** 为黄酮类及其苷类。

化合物 **1**: 黄色油状物, ESI-MS (*m/z*): 363.22 [M+H]⁺, 分子式为 C₂₁H₃₀O₅; 其 ¹H NMR 谱和 ¹³C NMR 谱数据与文献^[10]报道一致, 故该化合物鉴定为 ciryneol D。

化合物 **2**: 无色针状晶体, m.p. 194~195 $^\circ\text{C}$ (文献值^[11] 194~196 $^\circ\text{C}$); ESI-MS (*m/z*): 459.37 [M+H]⁺, 分子式为 C₃₀H₅₀O₃; 其 ¹H NMR 谱和 ¹³C NMR 谱数据与文献^[11]报道一致, 故该化合物鉴定为 12 β , 20 (*S*)-二羟基达玛烷-24-烯-3-酮 (12 β , 20 (*S*)-dihydroxydammar-24-en-3-one)。

化合物 **3**: 白色粉末, m.p. 280~283 $^\circ\text{C}$ (文献值^[12] 280~282 $^\circ\text{C}$); ESI-MS (*m/z*): 425.36 [M+H]⁺, 分子式为 C₃₀H₄₈O; 其 ¹H NMR 谱和 ¹³C NMR 谱数据与文献^[12]报道一致, 故该化合物鉴定为 3 β -羟基-9 (11),12-齐墩果二烯 (9 (11),12-



图式 1 化合物 1~13 的化学结构式

Scheme 1 Chemical structure of compounds 1-13

dieneoleana-3 β -ol)。

化合物 4: 白色粉末, m.p. 216~219 °C (文献值^[13] 218~219 °C); ESI-MS (m/z): 427.38 [M+H]⁺, 分子式为 C₃₀H₅₀O; 其 ¹H NMR 谱和 ¹³C NMR 谱数据与文献^[13]报道一致, 故该化合物鉴定为蒲公英甾醇 (taraxasterol)。

化合物 5: 无色针状晶体, m.p. 140~143 °C (文献值^[14] 140~142 °C); ESI-MS (m/z): 429.36 [M+H]⁺, 分子式为 C₂₉H₄₈O₂; 其 ¹H NMR 谱和 ¹³C NMR 谱数据与文献^[14]报道一致, 故该化合物鉴定为 3 β -羟基豆甾-5-烯-7-酮 (3 β -hydroxystigmast-5-en-7-one)。

化合物 6: 白色粉末, m.p. 170~172 °C (文献值^[15] 170~171 °C); ESI-MS (m/z): 441.38 [M+H]⁺, 分子式为 C₃₀H₄₈O₂; 其 ¹H NMR 谱和 ¹³C

NMR 谱数据与文献^[15]报道一致, 故该化合物鉴定为 3 β -羟基-12(13)-烯-齐墩果烷-11-酮 (3 β -hydroxyl-12(13)-en-olean-11-one)。

化合物 7: 黄色粉末, m.p. 210~212 °C (文献值^[16] 210~212 °C); ESI-MS (m/z): 165.04[M+H]⁺, 分子式为 C₉H₈O₃; 其 ¹H NMR 谱和 ¹³C NMR 谱数据与文献^[16]报道一致, 故该化合物鉴定为对香豆酸 (*p*-coumaric acid)。

化合物 8: 白色固体, m.p. 220~224 °C (文献值^[17] 222~224 °C); ESI-MS (m/z): 239.11 [M+H]⁺, 分子式为 C₁₁H₁₄N₂O₄; 其 ¹H NMR 谱和 ¹³C NMR 谱数据与文献^[17]报道一致, 故该化合物鉴定为 (3-甲氧基酰氨基-4-甲基苯)-氨基甲酸甲酯 (obtucarbamate A)。

化合物 9: 白色固体, m.p. 124~128 °C (文献

值^[18] 125~128 ℃); ESI-MS (m/z): 153.04 $[M+H]^+$, $C_8H_8O_3$; 其 1H NMR 谱和 ^{13}C NMR 谱数据与文献[18]报道一致, 故该化合物鉴定为对羟基苯甲酸酯 (methyl 4-hydroxybenzoate)。

化合物 10: 白色固体, m.p. 185~188 ℃ (文献值^[19] 186~188 ℃); ESI-MS (m/z): 315.12 $[M+H]^+$, 分子式为 $C_{17}H_{18}N_2O_4$; 其 1H NMR 谱和 ^{13}C NMR 谱数据与文献[19]报道一致, 故该化合物鉴定为 4,4'-甲氧羰基氨基二苯甲烷 (4,4'-diphenylmethane-bis(methyl) carbamate)。

化合物 11: 黄色针晶, m.p. 180~182 ℃ (文献值^[20] 180~181 ℃); ESI-MS (m/z): 448.75 $[M+H]^+$, $C_{21}H_{20}O_{11}$; 其 1H NMR 谱和 ^{13}C NMR 谱数据与文献[20]报道一致, 故该化合物鉴定为槲皮苷 (quercitrin)。

化合物 12: 黄色粉末, m.p. 210~214 ℃ (文献值^[21] 210~212 ℃); ESI-MS (m/z): 432.75 $[M+H]^+$, $C_{21}H_{20}O_{10}$; 其 1H NMR 谱和 ^{13}C NMR 谱数据与文献[21]报道一致, 故该化合物鉴定为山柰

酚-3-*O*- α -*L*-鼠李糖苷 (kaempferol-3-*O*- α -*L*-rhamnoside)。

化合物 13: 黄色粉末, m.p. 208~212 ℃ (文献值^[22] 208~210 ℃); ESI-MS (m/z): 667.85 $[M+H]^+$, $C_{30}H_{33}O_{17}$; 其 1H NMR 谱和 ^{13}C NMR 谱数据与文献[22]报道一致, 故该化合物鉴定为柯伊利素-7-*O*-2'-*O*-6'-*O*-乙酰基- β -*D*-吡喃葡萄糖基- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (chrysoeriol-7-*O*-2'-*O*-6'-*O*-acetyl- β -*D*-glucopyranosyl- β -*D*-glucopyranoside)。

2.3 化合物的抑菌活性

菌丝生长速率法测定结果表明: 所分离化合物 2~13 对供试植物病原真菌无明显活性; 而化合物 1 (ciryneol D) 对多种真菌的菌丝生长表现出明显的抑制作用, 其中对苹果腐烂病菌的抑制效果最好, EC_{50} 值约为 23.2 $\mu g/mL$, 见表 2。

孢子萌发法测定结果表明, ciryneol D 对玉米弯孢病原菌、苹果炭疽病原菌及番茄灰霉病原菌的孢子萌发具有较好的抑制作用, 其 EC_{50} 值分别为 27.5、26.4 和 81.9 $\mu g/mL$ (表 3)。

表 2 Ciryneol D 对 5 种植物病原真菌菌丝生长的抑制作用

Table 2 Inhibitory effect of ciryneol D on the mycelial growth of five plant pathogenic fungi

化合物 Compound	病原真菌 Fungi	毒力回归方程 Toxicity regression equation	决定系数 R^2	$EC_{50}/(\mu g/mL)$	95%置信区间 95% Confidence limits/ $(\mu g/mL)$
ciryneol D	苹果腐烂病菌 <i>V. mali</i>	$y = -1.918 + 1.404x$	0.981	23.2	14.4~32.3
	玉米弯孢病菌 <i>C. lunata</i>	$y = -2.151 + 1.015x$	0.976	131	102~167
	苹果炭疽病菌 <i>C. gloesporioides</i>	$y = -3.822 + 1.800x$	0.964	133	115~152
	茄子黄萎病菌 <i>V. dahliae</i>	$y = -2.647 + 1.265x$	0.990	124	101~150
	番茄灰霉病菌 <i>B. cinerea</i>	$y = -3.075 + 1.351x$	0.967	189	158~229
啞菌酯 azoxystrobin	苹果腐烂病菌 <i>V. mali</i>	$y = 0.013 + 2.661x$	0.995	0.980	0.573~1.414
	玉米弯孢病菌 <i>C. lunata</i>	$y = -0.861 + 0.853x$	0.989	10.2	7.67~13.7
	苹果炭疽病菌 <i>C. gloesporioides</i>	$y = -0.479 + 0.891x$	0.981	3.45	1.95~4.96
	茄子黄萎病菌 <i>V. dahliae</i>	$y = -0.944 + 0.853x$	0.989	12.8	9.58~17.1
	番茄灰霉病菌 <i>B. cinerea</i>	$y = -0.976 + 0.881x$	0.998	12.8	9.72~17.0

表 3 Ciryneol D 对 3 种植物病原真菌孢子萌发的抑制作用

Table 3 Inhibitory effect of ciryneol D on conidial germination of three plant pathogenic fungi

化合物 Compound	病原真菌 Fungi	毒力回归方程 Toxicity regression equation	决定系数 R^2	$EC_{50}/(\mu g/mL)$	95%置信区间 95% Confidence limits/ $(\mu g/mL)$
ciryneol D	玉米弯孢病菌 <i>C. lunata</i>	$y = -2.031 + 1.411x$	0.996	27.5	19.0~35.3
	苹果炭疽病菌 <i>C. gloesporioides</i>	$y = -2.171 + 1.527x$	0.981	26.4	18.6~33.5
	番茄灰霉病菌 <i>B. cinerea</i>	$y = -2.489 + 1.301x$	0.992	81.9	66.7~103
啞菌酯 azoxystrobin	玉米弯孢病菌 <i>C. lunata</i>	$y = 0.143 + 1.040x$	0.996	0.73	0.543~0.920
	苹果炭疽病菌 <i>C. gloesporioides</i>	$y = 1.043 + 0.870x$	0.999	0.063	0.034~0.092
	番茄灰霉病菌 <i>B. cinerea</i>	$y = 0.932 + 0.863x$	0.998	0.083	0.045~0.122

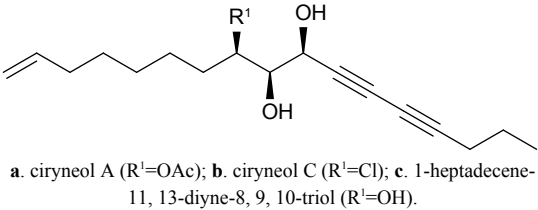
3 结论与讨论

笔者对大蓟地上组织的化学成分进行了系统

研究, 从中分离得到 13 个化合物, 并利用质谱和核磁共振氢谱和碳谱等波谱技术鉴定了其化学结

构, 其中 **2**、**3**、**6**、**8**、**10**、**12** 和 **13** 为首次从该植物中分离得到; 证实长链炔醇类化合物 **ciryneol D (1)** 为大蓟地上组织中的抑菌活性成分, 这与文献[8]中报道的大蓟根中活性成分类似。鉴于大蓟茎叶生物量大、易于采集, 且具有中药药用价值的主要是大蓟根, 因此从综合利用的角度考虑, 大蓟地上组织是一种植物源杀菌剂的潜在资源。

除了植物资源的直接利用外, 天然产物的结构修饰也是新农药开发的重要途径^[23]。大蓟中分离得到的长链炔醇类化合物其 C_8 、 C_9 、 C_{10} -位上均连有不同的取代基, 如 **ciryneol A** 的 C_8 -位为乙酰氧基, C_9 、 C_{10} -位为羟基; **ciryneol C** 的 C_8 -位为氯, C_9 、 C_{10} -位为羟基; **ciryneol D** 的 C_8 、 C_9 -位为乙酰氧基, C_{10} -位为羟基。本研究中仅分离得到 1 个活性化合物, 不能进行构效关系分析, 但从文献[8]中报道的长链炔醇类化合物抑菌活性数据可以看出, **ciryneol A**、**ciryneol C** 和 1-heptadecene-11, 13-diyne-8, 9, 10-triol (图式 2) 表现出不同的抑菌活性, 其中 **ciryneol C** 的抑菌活性最佳, 说明 C_8 -位上的羟基替换为氯原子对于抑菌活性是有利的。由此可以看出, 以长链炔醇为先导化合物, 通过在 C_8 、 C_9 、 C_{10} -位引入不同的取代基可望发现抑菌活性更为优异的化合物。



图式 2 大蓟根中分离出的 3 个聚乙炔类化合物的化学结构式

Scheme 2 Chemical structures of three polyacetylenes isolated from roots of *Cirsium japonicum*

参考文献 (Reference):

[1] 植飞, 孔令义, 彭司勋. 中药大蓟的化学及药理研究进展[J]. 中草药, 2001, 32(7): 664-667.
ZHI F, KONG L Y, PENG S X. Progress in chemical and pharmacological studies on *Cirsium japonicum*[J]. Chin Tradit Herb Drugs, 2001, 32(7): 664-667.
[2] 符玲, 龚千锋, 钟凌云. 大蓟的研究进展综述[J]. 江西中医药, 2003, 34(10): 42-43.
FU L, GONG Q F, ZHONG L Y. Summary on recent studies of thistle[J]. Jiangxi J Tradit Chin Med, 2003, 34(10): 42-43.
[3] 陈泣, 龚先锋. 大蓟的化学成分综述[J]. 广州化工, 2013, 41(14):

1-2.
CHEN Q, GONG X F. Summary of chemical compositions of *Cirsium japonicum* DC.[J]. Guangzhou Chem Ind, 2013, 41(14): 1-2.
[4] BAEK N I, PARK J D, LEE Y H, et al. A novel polyacetylene from *Cirsium* spp.[J]. Yakhak Hoeji, 1995, 39(3): 268-275.
[5] TAKAISHI Y, OKUYAMA T, MASUDA A, et al. Acetylenes from *Cirsium japonicum*[J]. Phytochemistry, 1990, 29(12): 3849-3852.
[6] LIM H, SON K H, CHANG H W, et al. Anti-inflammatory activity of pectolinarigenin and pectolinarin isolated from *Cirsium chanroenicum*[J]. Biol Pharmaceut Bull, 2008, 31(11): 2063-2067.
[7] 魏朝霞, 姚茹瑜, 唐嘉义. 大蓟提取物对植物病原真菌的抑菌活性成分研究[J]. 农药, 2013, 52(7): 529-532.
WEI Z X, YAO R Y, TANG J Y. Anti-phytopathogenic fungi active constituent in extract from *Cirsium japonicum* DC.[J]. Agrochemicals, 2013, 52(7): 529-532.
[8] YOON M Y, CHOI G J, CHOI Y H, et al. Antifungal activity of polyacetylenes isolated from *Cirsium japonicum* roots against various phytopathogenic fungi[J]. Ind Crops Prod, 2011, 34(1): 882-887.
[9] 侯颖, 徐建强, 宋宇州, 等. 三种杀菌剂对牡丹黑斑病菌菌丝生长及分生孢子萌发的影响[J]. 植物保护学报, 2014, 41(3): 367-372.
HOU Y, XU J Q, SONG Y Z, et al. Effects of carbendazim, difenoconazole and azoxystrobin on mycelial growth and conidial germination of *Alternaria suffruticosa*[J]. Acta Phytophylacica Sinica, 2014, 41(3): 367-372.
[10] TAKAISHI Y, OKUYAMA T, NAKANO K, et al. Absolute configuration of a triolacetylene from *Cirsium japonicum*[J]. Phytochemistry, 1991, 30(7): 2321-2324.
[11] 谭钦刚, 赖春华, 张贵杰, 等. 苦楝化学成分及抗糖尿病活性研究[J]. 天然产物研究与开发, 2014, 26(2): 162-166.
TAN Q G, LAI C H, ZHANG G J, et al. Chemical constituents from *Melia azedarach* and their anti-diabetes activities[J]. Nat Prod Res, 2014, 26(2): 162-166.
[12] 杨大松, 李资磊, 魏建国, 等. 霸王鞭的化学成分研究[J]. 中草药, 2013, 44(15): 2039-2043.
YANG D S, LI Z L, WEI J G, et al. Chemical constituents of *Euphorbia royleana*[J]. Chin Tradit Herb Drugs, 2013, 44(15): 2039-2043.
[13] 薛慧清, 杨红澎, 汪汉卿, 等. 黄毛橐吾三萜类成分研究[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(3): 272-275.
XUE H Q, YANG H P, WANG H Q, et al. Study on triterpenes of *Ligularia xanthotricha*[J]. China J Chin Mater Med, 2008, 33(3): 272-275.
[14] 何自伟, 吕长平, 吴王锁, 等. 葵花大蓟亲脂性化学成分研究[J]. 西北植物学报, 2007, 27(9): 1884-1887.
HE Z W, LÜ Z P, WU W S, et al. Lipophilic chemical constituents from *Cirsium souliei*[J]. Acta Botanica Boreali-Occidentalia Sinica, 2007, 27(9): 1884-1887.
[15] 王小雄. 菊科和木贼科三种药用植物化学成分及其生物活性[D].

兰州: 兰州大学, 2006.

WANG X X. Studies on the chemical constituents and bioactivities from three medicinal plants of compositae and equistaceae[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2006.

[16] 植飞, 孔令义, 彭司勋. 大蓟化学成分的研究[J]. 药学学报, 2003, 38(6): 442-447.

ZHI F, KONG L Y, PENG S X. Studies on the chemical constituents of *Cirsium japonicum* DC[J]. Acta Pharmaceutica Sinica, 2003, 38(6): 442-447.

[17] 刘晓秋, 李维维, 华会明, 等. 拳参的化学成分研究[J]. 中草药, 2006, 37(10): 1476-1478.

LIU X Q, LI W W, HUA H M, et al. Studies on the chemical constituents of *Polygonum bistorta* L.[J]. Chin Tradit Herb Drugs, 2006, 37(10): 1476-1478.

[18] 张雪, 宋启示. 锈毛千斤拔根的化学成分研究[J]. 中草药, 2009, 40(6): 865-868.

ZHANG X, SONG Q S. Studies on the chemical constituents of *Flemingia ferruginea* Grah. ex Wall.[J]. Chin Tradit Herb Drugs, 2009, 40(6): 865-868.

[19] FENG L, XU Y H, WANG S S, et al. Preventative effects of 4,4'-diphenylmethane-bis(methyl) carbamate isolated from cortex mori on human umbilical vein endothelial cell dysfunction induced by advanced glycation end products[J]. Phytoth Res, 2012, 26(3): 412-419.

[20] 张琳, 金媛媛, 田景奎. 田基黄的化学成分研究[J]. 中国药学杂志, 2007, 42(5): 341-344.

ZHANG L, JIN Y Y, TIAN J K. Studies on chemical constituents of *Hypericum japonicum*[J]. Chin Pharmaceut J, 2007, 42(5): 341-344.

[21] 倪付勇, 陈重, 许琼明, 等. 高山红景天化学成分研究[J]. 中草药, 2013, 44(7): 798-802.

NI F Y, CHEN C, XU Q M, et al. Chemical constituents from *Rhodiola sachalinensis*[J]. Chin Tradit Herb Drugs, 2013, 44(7): 798-802.

[22] WEI D X, PING L L, ZHONG J J. A new flavone glycoside and other constituents from *Carduus crispus*[J]. Pharmazie, 2005, 60(3): 233-236.

[23] 郭宗儒. 天然产物的结构改造[J]. 药学学报, 2012, 47(2): 144-157.

GUO Z R. Modification of natural products for drug discovery[J]. Acta Pharmaceutica Sinica, 2012, 47(2): 144-157.

(责任编辑: 金淑惠)

• 会 讯 •

国际食品法典农药残留委员会第 50 届年会概要

国际食品法典农药残留委员会 (CCPR) 第 50 届年会于 2018 年 4 月在海南海口市召开, 这是中国政府担任 CCPR 主席国以来举办的第 12 次大会。CCPR 主席、山西省农业科学院院长乔雄梧博士主持会议, 农业农村部马爱国总农艺师、海南省符彩香副省长、国际食品法典委员会主席科斯塔 (Guilherme Costa) 博士及联合国粮食与农业组织 (FAO) 驻华副代表张忠军先生等出席了开幕式并致辞。国内外 300 多名专家和官员参加了本次会议。

在为期一周的时间里, 代表们深入讨论了国际食品法典农药残留限量标准草案、食品和饲料分类修订草案、农药优先评估列表、国际短期膳食评估公式修订、国家农药登记数据库等 13 项议题, 审议了由 FAO 和 WHO 农药残留联合专家委员会评审推荐的 37 种农药的 590 项残留限量 (MRLs) 标准草案, 经过协商一致, 通过了其中的 386 项, 废除了 127 项老标准, 终止了 11 项标准的制定, 另有 66 项标准停留在 4、7 步。待 7 月份经国际食品法典委员会大会通过后, 国际农药残留标准总量将增加到 5 489 项。

除正式议题外, 会议还组织了小宗特色作物和国际短期膳食评估两个专题报告会, 通报、交流了第三次全球小作物峰会情况以及各国小宗作物上 MRLs 标准制定和 CAC 标准采纳情况, 以及国际短期膳食评价公式修订后可能对短期膳食摄入评估结果和现有 MRLs 的影响。此外, 还组织了食品和饲料分类修订和国际短期膳食评估公式修订两个工作组会议, 根据各国对上述两项议题内容的评论意见进行了讨论, 并根据意见对相关文件内容进行了进一步修订。

本届会议讨论了多项新议题: 智利提出的对生物农药残留限量的设定或豁免制定技术指南; 伊朗提出的对采用质谱方法定性定量测定农药残留物的技术指南进行修订; 加拿大提出的对 JMPR 参与新有效成分联合评审工作进行评估; 印度提出的对具有内分泌干扰物性质的农药制定统一风险管理指导方针等事项。会议决定就生物农药指南、质谱分析方法指南、JMPR 联合评审等问题成立相关工作组启动各项工作, 建议将内分泌干扰物事宜提交 CAC 大会讨论。日本和韩国在会议上分别通报了本国乙磷铝限量标准的制定及一律限量标准制定等情况。

中国代表团充分利用本次年会契机, 很好地宣传了近年我国农产品质量安全工作成就, 提升了我国在国际食品法典领域的影响力。

(农业农村部 农药检定所 叶贵标 供稿)