

黑龙江产麻叶千里光化学成分及其体外抗炎活性研究

潘娟¹, 范春艳¹, 李剑哲¹, 陈庆山², 张丽莉², 匡海学¹, 刘艳^{1*}

(1. 黑龙江中医药大学, 教育部北药基础与应用研究重点实验室+中药生物遗传学学科, 黑龙江哈尔滨150040; 2. 东北农业大学, 黑龙江哈尔滨150030)

摘要: **目的** 研究黑龙江产麻叶千里光化学成分及其体外抗炎活性。**方法** 运用HP-20大孔树脂、硅胶、ODS及制备型HPLC进行分离纯化, 根据理化性质与波谱数据解析所得化合物的结构。采用RAW264.7模型评价体外抗炎活性。**结果** 从中分离得到29个化合物, 分别鉴定为脱落酸(1)、(6*S*, 9*R*)-长寿花糖苷(2)、(6*R*, 9*R*)-3-oxo- α -ionol-*O*- β -*D*-glucopyranoside(3)、(*Z*)-4-[3'-(β -*D*-glucopyranosyloxy)butylidene]-3, 5, 5-trimethyl-2-cyclohexen-1-one(4)、akequintoside D(5)、saniculamoid D(6)、二氢猕猴桃内酯(7)、刺参酮(8)、款冬酮(9)、诺卡酮(10)、1 β , 6 α -dihydroxyeudesma-4(15)-ene(11)、4 β , 10 α -dihydroxy-guai-6-ene(12)、莜术醇(13)、purpureaterpene D(14)、蜂斗菜内酯A(15)、白术内酯I(16)、柚皮素(17)、苜蓿素(18)、槲皮素-3-半乳吡喃糖苷(19)、槲皮素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖醛酸苷(20)、山柰酚-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷(21)、鼠李素-3-*O*-洋槐糖苷(22)、山柰酚-3-*O*- β -*D*-葡萄糖基-(1 \rightarrow 2)- β -*D*-半乳吡喃糖苷(23)、山柰酚-3-*O*- β -*D*-葡萄糖基-(1 \rightarrow 2)- β -*D*-葡萄糖苷(24)、山柰酚-3-*O*- β -*D*-芸香糖苷(25)、9(*S*), 12(*S*), 13(*S*)-trihydroxyoctadeca-10(*E*), 15(*Z*)-dienoic acid(26)、9, 12, 13-三羟基-10, 15-十八碳烯酸甲酯(27)、5-羟基己酸-4-内酯(28)、齐墩果酸(29)。化合物3、7、15、23、25对NO的相对抑制率为(32.5 \pm 2.36)%~(34.2 \pm 6.32)%。**结论** 化合物12、20、23、26、27为首次从菊科中分离得到, 22为首次从千里光属中分离得到, 3、6~11、13~18、23~24为首次从麻叶千里光中分离得到。化合物3、7、15、23、25具有体外抗炎活性。

关键词: 麻叶千里光; 化学成分; 倍半萜; 分离鉴定; 体外抗炎活性

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2026)06-1900-11

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2026.06.017

Chemical constituents of *Senecio cannabinifolius* from Heilongjiang Province and their *in vitro* anti-inflammatory activity

PAN Juan¹, FAN Chun-yan¹, LI Jian-zhe¹, CHEN Qing-shan², ZHANG Li-li², KUANG Hai-xue¹, LIU Yan^{1*}

(1. Key Laboratory of Basic and Application Research of Beiyao, Ministry of Education+Traditional Chinese medicine biological genetics, Heilongjiang University of Chinese Medicine, Harbin 150040, China; 2. Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

ABSTRACT: **AIM** To study the chemical constituents of *Senecio cannabinifolius* Less. from Heilongjiang province and their *in vitro* anti-inflammatory activity. **METHODS** Separation and purification were performed using HP-20 macroporous resin, silica gel, ODS and preparative HPLC, the structures of the isolated compounds were then determined *via* physicochemical and spectroscopic analyses. The *in vitro* anti-inflammatory activity was evaluated by RAW264.7 model. **RESULTS** Twenty-nine compounds were isolated and identified as abscisic acid (1), (6*S*, 9*R*)-roseoside (2), (6*R*, 9*R*)-3-oxo- α -ionol-*O*- β -*D*-glucopyranoside (3), (*Z*)-4-[3'-(β -*D*-glucopyranosyloxy)butylidene]-3, 5, 5-trimethyl-2-cyclohexen-1-one (4), akequintoside D (5), saniculamoid D (6), dihydroactinidiolide (7), oplopanone (8), tussilagone (9), nootkatone (10), 1 β , 6 α -

收稿日期: 2025-10-14

基金项目: 国家重点研发计划“中医药现代化“重点专项资助项目(2024YFC3506600); 黑龙江省“双一流”学科协同创新成果建设项目(LJGXCG2022-096); 黑龙江省“春雁”团队(CYQN24014)

作者简介: 潘娟(1987—), 女, 博士, 副研究员, 从事中药药效物质基础研究。E-mail: panjuan2459@163.com

* **通信作者:** 刘艳(1987—), 女, 博士, 教授, 从事中药药效物质基础研究。E-mail: lifeliuyan@163.com

dihydroxyeudesma-4 (15) -ene (11), 4 β , 10 α -dihydroxy-guai-6-ene (12), curcumol (13), purpureaterpene D (14), bakkenolide A (15), atractylenolide I (16), naringenin (17), tricic (18), quercetin 3-galactoside (19), quercetin 3-O- β -D-glucuronide (20), kaempferol 3-O- β -D-glucoside (21), rhamnnetin-3-O-robinobioside (22), kaempferol 3-O- β -D-glucosyl (1 \rightarrow 2) - β -D-galactoside (23), kaempferol 3-O- β -D-glucosyl (1 \rightarrow 2) - β -D-glucoside (24), kaempferol-3-O- β -D-rutinoside (25), 9 (S), 12 (S), 13 (S) -trihydroxyoctadeca-10 (E), 15 (Z) -dienoic acid (26), methyl-9, 12, 13- trihydroxyoctadeca-10, 15-dienoate (27), 5-hydroxyhexan-4-olide (28), oleanolic acid (29). The relative inhibition rates of compounds 3, 7, 15, 23 and 25 on NO were (32.5 \pm 2.36)% - (34.2 \pm 6.32)%. **CONCLUSION** Compounds 12, 20, 23, 26, 27 are isolated from Asteraceae family for the first time, 22 is first isolated from *Senecio* genus, and 3, 6-11, 13-18, 23-24 are first isolated from *S. cannabifolius*. Compounds 3, 7, 15, 23 and 25 have *in vitro* anti-inflammatory activity.

KEY WORDS: *Senecio cannabifolius* Less.; chemical constituents; sesquiterpenes; isolation and identification; *in vitro* anti-inflammatory activity

麻叶千里光 *Senecio cannabifolius* Less. 是菊科千里光属麻叶系多年生草本植物, 主要分布于我国东北地区(黑龙江、吉林、内蒙古)及俄罗斯、朝鲜、日本、阿留申群岛^[1]。《中国药典》记载, 该药材性苦、寒, 归肺、肝经, 具有清热解毒、明目、利湿的功效^[2], 在民间被广泛用于治疗风热感冒、上呼吸道感染、急性扁桃体炎、咽痛、肺炎等疾病^[3-4]。现代化学研究表明, 麻叶千里光含有独特的药效成分, 如萜类、生物碱、有机酸、黄酮类、挥发油等次生代谢产物^[1]。现代药理学研究表明, 该植物提取物及其有效活性成分具有抗病毒、抗炎、抗肿瘤、抗菌、保肝等多重生物活性^[5-6], 其中抗炎活性尤为突出, 但其药效物质基础尚未完全阐明。

麻叶千里光化学成分多样且复杂, 产地因素往往也会导致化学成分含量及种类存在较大差异。因此, 针对道地产区黑龙江的麻叶千里光开展系统化学成分研究, 对于揭示该药材的抗炎活性及资源的合理开发利用具有重要意义。本研究对黑龙江产麻叶千里光的乙醇提取物进行了分离及结构鉴定, 分离采用多种现代分离手段(HP-20大孔吸附树脂、硅胶、ODS、HPLC等)进行, 鉴定则根据化合物理化性质及NMR、HR-ESI-MS等多重波谱学方法, 从中共鉴定获得29个单体化合物; 采用Griess法测定单体化合物对LPS诱导的RAW264.7巨噬细胞NO生成的影响, 从而评价其体外抗炎活性, 发现化合物3、7、15、23、25可能为黑龙江产麻叶千里光抗炎活性的重要药效物质基础。

1 材料

AVANCE NEO 600 MHz 核磁共振仪(德国Bruker公司); Waters 2424-2998 分析型高效液相

色谱仪、Xevo-TOF-MSTM型高分辨质谱仪、SunFire分析型色谱柱(4.6 mm \times 150 mm, 5 μ m)、LC-20AR HPLC(配置示差检测器)、半制备型色谱柱(Atlantis[®] Prep T3, 10 mm \times 250 mm, 5 μ m)、制备型色谱柱(SunFireTM ODS-C₁₈, 10 mm \times 250 mm, 5 μ m)(美国Waters公司)。HP-20大孔树脂(日本三菱公司); 80~100、200~300 mesh 柱层析硅胶、GF254型薄层硅胶板(青岛海洋化工有限公司); 50 μ m ODS柱用填料(日本YMC公司)。甲醇(色谱纯, 美国Thermo Fisher Scientific公司); 柱色谱用化学试剂(分析纯, 天津市化学试剂一厂); 超纯水(广州屈臣氏食品饮料有限公司)。

样品于2023年9月采自黑龙江省大兴安岭地区, 由黑龙江中医药大学药学院樊锐锋教授鉴定为菊科植物麻叶千里光 *Senecio cannabifolius* Less., 凭证标本(编号20230915)保存于黑龙江中医药大学教育部北药基础与应用研究重点实验室中药化学实验室。

2 提取与分离

将麻叶千里光干燥全草(40 Kg)粉碎, 以70%乙醇为提取溶剂, 料液比1:15, 在70 $^{\circ}$ C下加热回流提取3次, 每次2 h, 合并提取液并减压浓缩, 获得总浸膏3.8 kg(提取率9.5%)。浸膏(2.8 kg)用水分散, 通过HP-20大孔吸附树脂(流动相依次为水、50%乙醇、95%乙醇)进行分离, 得到相应部位。对黑龙江产麻叶千里光的95%乙醇部位进行硅胶柱层析, 以二氯甲烷-甲醇(1:0~0:1)梯度洗脱, 经TLC检识后合并得到Fr. A~Fr. I。

Fr. C经ODS反相柱分离, 以甲醇-水(1:9~1:0)梯度洗脱, TLC检识合并, 得到Fr. C1~

Fr. C42。Fr. C30 经硅胶柱分离，以二氯甲烷-甲醇 (50 : 1~20 : 1) 进行梯度洗脱，得到组分 Fr. C1~Fr. C42，并分离得到化合物 **11** (5.3 mg)。Fr. C30 以二氯甲烷-甲醇 (50 : 1~20 : 1) 梯度洗脱，经硅胶柱进行分离，析出化合物 **13** (8.3 mg) 和 **15** (4.9 mg)。Fr. C33 经半制备型 HPLC (流动相甲醇-水 56 : 44) 分离，得到化合物 **8** (5.9 mg, $t_R = 15.7$ min)、**10** (5.2 mg, $t_R = 20.5$ min) 和 **16** (5.2 mg, $t_R = 18.4$ min)。Fr. C40 经半制备型 HPLC (流动相甲醇-水 73 : 27) 分离，得到化合物 **5** (4.9 mg, $t_R = 15.7$ min)、**18** (2.6 mg, $t_R = 17.2$ min) 和 **26** (2.6 mg, $t_R = 22.5$ min)。

Fr. D 经 ODS 反相柱层析，以甲醇-水 (1 : 9~1 : 0) 进行梯度洗脱，TLC 检识合并后，得 Fr. D1~Fr. D40。Fr. D19 采用半制备型 HPLC (流动相甲醇-水 44 : 56) 分离，得化合物 **1** (1.8 mg, $t_R = 20.5$ min) 和 **2** (6.4 mg, $t_R = 15.4$ min)；Fr. D25 以半制备型 HPLC (流动相甲醇-水 44 : 56) 分离，得化合物 **4** (4.8 mg, $t_R = 20.5$ min) 和 **28** (3.9 mg, $t_R = 8.4$ min)；Fr. D32 使用半制备型 HPLC (流动相甲醇-水 52 : 48) 分离，得到化合物 **6** (3.6 mg, $t_R = 20.5$ min)；Fr. D35 使用半制备型 HPLC (流动相甲醇-水 55 : 45) 分离，得到化合物 **3** (3.2 mg, $t_R = 26.5$ min)、**7** (1.9 mg, $t_R = 39.7$ min)、**9** (2.3 mg, $t_R = 29.7$ min)、**14** (3.2 mg, $t_R = 46.3$ min) 和 **27** (4.9 mg, $t_R = 26.5$ min)。

Fr. E 通过 ODS 反相柱分离，以甲醇-水 (3 : 7~1 : 0) 进行梯度洗脱，得到 Fr. E1~Fr. E23。Fr. E5 使用半制备型 HPLC (流动相甲醇-水 35 : 65) 分离，得到化合物 **20** (4.9 mg, $t_R = 39.7$ min)、**21** (5.9 mg, $t_R = 33.2$ min) 和 **25** (5.9 mg, $t_R = 30.6$ min)；Fr. E14 使用制备型 HPLC (流动相甲醇-水 37 : 63) 分离，得到化合物 **17** (3.5 mg, $t_R = 19.7$ min)；Fr. E21 使用半制备型 HPLC (流动相甲醇-水 60 : 40) 分离，得到化合物 **12** (4.9 mg, $t_R = 52.7$ min) 和 **29** (4.9 mg, $t_R = 15.7$ min)。

Fr. F 以甲醇-水 (3 : 7~1 : 0) 梯度洗脱，经 ODS 反相柱进行分离，得到组分 Fr. F1~Fr. F50。Fr. F7 使用半制备型 HPLC (流动相甲醇-水 35 : 65) 分离，获得化合物 **19** (4.9 mg, $t_R = 20.5$ min) 和 **23** (3.0 mg, $t_R = 29.7$ min)；Fr. F9 使用半制备型 HPLC (流动相甲醇-水 35 : 65) 分离，获得化合物 **24** (11.9 mg, $t_R = 49.7$ min)；Fr. F18 使用半制备型 HPLC (流动相甲醇-水 40 : 60) 分离，获

得化合物 **22** (4.6 mg, $t_R = 19.7$ min)。

半制备型 HPLC 的体积流量均为 3 mL/min；制备型 HPLC 的体积流量均为 5 mL/min。

3 结构鉴定

化合物 **1**：黄色粉末状，HR-ESI-MS m/z ：265.143 5 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ ：5.74 (1H, s, H-2)，7.77 (1H, d, $J = 16.1$ Hz, H-4)，6.23 (1H, d, $J = 16.1$ Hz, H-5)，5.92 (1H, s, H-8)，2.52 (1H, d, $J = 16.9$ Hz, H-10a)，2.17 (1H, d, $J = 16.9$ Hz, H-10b)，1.06 (3H, s, H-12)，1.02 (3H, s, H-13)，1.93 (3H, d, $J = 1.3$ Hz, H-14)，2.04 (3H, d, $J = 1.3$ Hz, H-15)；¹³C-NMR (150 MHz, MeOD) δ ：201.0 (C-9)，169.4 (C-1)，166.5 (C-3)，151.0 (C-7)，137.9 (C-5)，129.4 (C-4)，127.6 (C-8)，119.6 (C-2)，80.6 (C-6)，50.7 (C-10)，42.8 (C-11)，24.6 (C-15)，23.6 (C-13)，21.2 (C-14)，19.6 (C-12)。上述核磁数据与文献 [7] 报道基本一致，故鉴定该化合物为脱落酸。

化合物 **2**：黄色粉末状，HR-ESI-MS m/z ：387.201 6 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ ：2.52 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-2a)，2.15 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-2b)，5.86 (3H, brs, H-4, 7, 8)，4.42 (1H, d, $J = 5.5$ Hz, H-9)，1.29 (3H, s, H-10)，1.03 (6H, s, H-11, 12)，1.92 (3H, s, H-13)，4.34 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-1')，3.17~3.26 (4H, m, H-2'~5')，3.84 (1H, dd, $J = 11.7, 3.4$ Hz, H-6'a)，3.63 (1H, m, H-6'b)；¹³C-NMR (150 MHz, MeOD) δ ：201.2 (C-3)，167.3 (C-5)，135.3 (C-8)，131.5 (C-7)，127.2 (C-4)，102.7 (C-1')，80.0 (C-6)，78.1 (C-3')，78.0 (C-5')，77.3 (C-9)，75.2 (C-2')，71.6 (C-4')，62.8 (C-6')，50.7 (C-2)，42.4 (C-1)，24.7 (C-12)，23.4 (C-11)，21.2 (C-10)，19.5 (C-13)。上述核磁数据与文献 [8] 报道基本一致，故鉴定该化合物为 (6*S*, 9*R*)-长寿花糖苷。

化合物 **3**：黄色粉末状，HR-ESI-MS m/z ：371.206 4 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ ：2.43 (1H, d, $J = 16.7$ Hz, H-2a)，2.07 (1H, d, $J = 16.7$ Hz, H-2b)，5.90 (1H, s, H-4)，2.67 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-6)，5.64 (1H, dd, $J = 15.4, 9.2$ Hz, H-7)，5.76 (1H, dd, $J = 15.4, 6.4$ Hz, H-8)，4.41 (1H, t, $J = 6.4$ Hz, H-9)，1.30 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-10)，1.02 (3H, s, H-11)，

0.97 (3H, s, H-12), 1.96 (3H, s, H-13), 4.36 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'), 3.37~3.17 (4H, m, H-2'~5'), 3.81 (1H, dd, $J=11.9, 2.4$ Hz, H-6'a), 3.67 (1H, dd, $J=11.9, 5.3$ Hz, H-6'b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD) δ : 202.6 (C-3), 166.4 (C-5), 138.1 (C-8), 129.0 (C-7), 125.9 (C-4), 102.3 (C-1'), 77.8 (C-3', 5'), 77.2 (C-9), 75.1 (C-2'), 71.3 (C-4'), 62.4 (C-6'), 56.6 (C-6), 48.4 (C-2), 37.2 (C-1), 28.0 (C-12), 27.3 (C-11), 24.0 (C-13), 21.2 (C-10)。上述核磁数据与文献 [9] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 (6*R*, 9*R*) -3-oxo- α -ionol-*O*- β -*D*-glucopyranoside。

化合物 4: 黄色粉末状, HR-ESI-MS m/z : 371.2053 [M+H]⁺。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD) δ : 2.33 (2H, s, H-2), 5.87 (1H, s, H-4), 6.35 (1H, t, $J=6.5$ Hz, H-7), 2.69 (2H, m, H-8), 4.05 (1H, dd, $J=12.6, 6.2$ Hz, H-9), 1.28 (3H, d, $J=6.2$ Hz, H-10), 1.29 (6H, s, H-11, 12), 2.13 (3H, s, H-13), 4.36 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'), 3.38~3.15 (4H, m, H-2'~5'), 3.88 (1H, d, $J=11.6$ Hz, H-6'a), 3.65 (1H, dd, $J=11.6, 5.6$ Hz, H-6'b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD) δ : 202.3 (C-3), 159.4 (C-5), 143.1 (C-6), 135.5 (C-7), 125.4 (C-4), 102.4 (C-1'), 78.1 (C-5'), 78.0 (C-3'), 75.7 (C-9), 75.1 (C-2'), 71.9 (C-4'), 63.1 (C-6'), 54.6 (C-2), 39.2 (C-1), 38.6 (C-8), 29.1 (C-11, 12), 22.7 (C-13), 20.1 (C-10)。上述核磁数据与文献 [10-11] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 (*Z*)-4-[3'-(β -*D*-glucopyranosyloxy) butylidene]-3, 5, 5-trimethyl-2-cyclohexen-1-one。

化合物 5: 黄色粉末状, HR-ESI-MS m/z : 387.2010 [M+H]⁺。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD) δ : 2.37 (2H, s, H-2), 5.96 (1H, s, H-4), 6.10 (1H, d, $J=9.7$ Hz, H-7), 4.92 (1H, d, $J=9.7$ Hz, H-8), 3.97 (1H, d, $J=5.0$ Hz, H-9), 1.24 (3H, s, H-10), 1.34 (3H, s, H-11), 1.38 (3H, s, H-12), 2.15 (3H, s, H-13), 4.38 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1'), 3.21 (1H, m, H-2'), 3.35 (1H, m, H-3'), 3.24 (2H, m, H-4', 5'), 3.86 (1H, d, $J=11.9$ Hz, H-6'a), 3.66 (1H, d, $J=11.9$ Hz, H-6'b); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD) δ : 201.9 (C-3), 158.9 (C-5), 145.0 (C-6), 135.3 (C-7), 127.1 (C-4), 103.0 (C-1'), 79.5 (C-9), 78.0

(C-3'), 77.9 (C-5'), 75.0 (C-2'), 71.6 (C-4'), 71.3 (C-8), 62.7 (C-6'), 54.4 (C-2), 40.0 (C-1), 29.8 (C-12), 29.7 (C-11), 22.8 (C-13), 15.4 (C-10)。上述核磁数据与文献 [12] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 akequintoside D。

化合物 6: 黄色粉末状, HR-ESI-MS m/z : 223.1690 [M+H]⁺。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD) δ : 2.12 (1H, m, H-1a), 2.04 (1H, m, H-1b), 2.06 (2H, m, H-2), 1.63 (1H, m, H-4), 1.18 (1H, m, H-5), 0.73 (1H, m, H-6), 1.74 (1H, m, H-7a), 1.62 (1H, m, H-7b), 2.65 (1H, m, H-8a), 2.56 (1H, m, H-8b), 1.97 (1H, m, H-10), 1.76 (1H, m, H-11), 0.93 (3H, d, $J=6.6$ Hz, H-12), 0.92 (3H, d, $J=6.6$ Hz, H-13), 2.16 (3H, s, H-14); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD) δ : 217.7 (C-3), 211.8 (C-9), 47.6 (C-6), 42.2 (C-8), 35.6 (C-4), 33.7 (C-2), 32.4 (C-11), 31.8 (C-5), 29.9 (C-10), 29.6 (C-14), 25.8 (C-7), 23.9 (C-1), 20.1 (C-12), 19.5 (C-13)。上述核磁数据与文献 [13] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 saniculamoid D。

化合物 7: 黄色粉末状, HR-ESI-MS m/z : 181.1223 [M+H]⁺。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD) δ : 1.78 (3H, m, H-2a, 3), 1.33 (1H, m, H-2b), 2.24 (1H, dd, $J=12.5, 3.6$ Hz, H-4a), 1.44 (1H, m, H-4b), 5.70 (1H, s, H-7), 1.28 (3H, s, H-9), 1.25 (3H, s, H-10), 1.56 (3H, s, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD) δ : 185.4 (C-2), 174.4 (C-3a), 112.9 (C-3), 89.3 (C-7a), 42.8 (C-7), 41.3 (C-5), 37.7 (C-4), 30.2 (C-9), 24.7 (C-8), 24.5 (C-10), 20.6 (C-6)。上述核磁数据与文献 [14] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为二氢猕猴桃内酯。

化合物 8: 黄色粉末状, HR-ESI-MS m/z : 239.2008 [M+H]⁺。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD) δ : 1.32~1.65 (6H, m, H-1, 2b, 3b, 8a, 9b, 11), 1.72~1.85 (3H, m, H-2a, 6, 9a), 1.96 (1H, m, H-3a), 2.73 (1H, m, H-5), 1.08 (1H, m, H-7), 1.10 (1H, m, H-8b), 0.90 (3H, d, $J=6.9$ Hz, H-12), 0.67 (3H, d, $J=6.9$ Hz, H-13), 1.15 (3H, s, H-14), 2.19 (3H, s, H-15); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD) δ : 214.8 (C-4), 73.5 (C-10), 58.0 (C-1), 56.9 (C-5), 50.8 (C-7), 48.0 (C-6), 42.8 (C-9), 30.7 (C-11), 29.8 (C-

15), 29.7 (C-3), 26.5 (C-2), 23.9 (C-8), 22.3 (C-12), 19.9 (C-14), 16.0 (C-13)。上述核磁数据与文献 [15] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为刺参酮。

化合物 9: 黄色粉末状, HR-ESI-MS m/z : 391.247 7 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ : 2.37 (1H, o, H-1a), 2.14 (4H, o, H-1b, 6'), 2.50 (1H, m, H-3), 1.49 (1H, o, H-4), 1.97 (1H, o, H-5), 2.06 (1H, o, H-6a), 1.45 (1H, m, H-6b), 5.55 (1H, s, H-7), 2.64 (1H, m, H-9), 5.11 (2H, s, H-10a, 14), 4.84 (1H, s, H-10b), 2.31 (1H, o, H-11), 0.97 (3H, d, $J=6.8$ Hz, H-12), 0.80 (3H, d, $J=6.8$ Hz, H-13), 1.22 (3H, d, $J=6.7$ Hz, H-15), 5.65 (1H, d, $J=1.3$, H-2'), 12.18 (2H, o, H-4'), 1.06 (3H, d, $J=7.4$ Hz, H-5'), 2.05 (3H, s, H-2''); ¹³C-NMR (150 MHz, MeOD) δ : 217.2 (C-2), 172.5 (C-2''), 167.4 (C-1'), 163.5 (C-3'), 147.7 (C-8), 115.6 (C-2'), 110.6 (C-10), 74.7 (C-7), 70.9 (C-14), 58.4 (C-3), 50.3 (C-4), 45.4 (C-5), 43.5 (C-1), 43.4 (C-9), 34.6 (C-4'), 32.3 (C-6), 28.8 (C-11), 21.9 (C-12), 21.1 (C-1''), 19.0 (C-6'), 15.8 (C-13), 15.5 (C-15), 12.4 (C-5')。上述核磁数据与文献 [16] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为款冬酮。

化合物 10: 黄色粉末状, HR-ESI-MS m/z : 219.174 4 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ : 5.76 (1H, s, H-1), 2.51 (1H, m, H-3a), 2.37 (1H, m, H-3b), 2.24 (1H, m, H-4), 1.98 (1H, m, H-6a), 1.34 (1H, m, H-6b), 2.27 (1H, m, H-7), 2.01 (1H, m, H-8a), 1.91 (1H, m, H-8b), 2.34 (1H, m, H-9a), 2.32 (1H, m, H-9b), 4.73 (1H, s, H-12a), 4.71 (1H, s, H-12b), 1.73 (3H, s, H-13), 1.11 (3H, s, H-14), 0.96 (3H, d, $J=6.9$ Hz, H-15); ¹³C-NMR (150 MHz, MeOD) δ : 199.9 (C-2), 170.8 (C-10), 149.2 (C-11), 124.8 (C-1), 109.4 (C-12), 44.1 (C-9), 42.2 (C-3), 40.6 (C-7), 40.4 (C-4), 39.5 (C-5), 33.1 (C-6), 31.7 (C-8), 20.9 (C-13), 16.8 (C-14), 15.0 (C-15)。上述核磁数据与文献 [17] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为诺卡酮。

化合物 11: 黄色粉末状, HR-ESI-MS m/z : 239.200 5 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ : 3.33 (1H, m, H-1), 1.78 (1H, m, H-2a),

1.55 (1H, o, H-2b), 2.29 (2H, m, H-3a, 11), 2.05 (1H, td, $J=13.1, 5.2$ Hz, H-3b), 1.71 (1H, d, $J=10.0$ Hz, H-5), 3.64 (1H, m, H-6), 1.24 (2H, m, H-7, 8b), 1.55 (1H, m, H-8a), 1.93 (1H, m, H-9a), 1.15 (1H, m, H-9b), 0.85 (3H, d, $J=7.1$ Hz, H-12), 0.94 (3H, d, $J=7.1$ Hz, H-13), 0.67 (3H, s, H-14), 4.94 (1H, s, H-15a), 4.73 (1H, s, H-15b); ¹³C-NMR (150 MHz, MeOD) δ : 146.8 (C-4), 108.8 (C-15), 79.9 (C-1), 68.1 (C-6), 56.5 (C-5), 51.7 (C-7), 43.0 (C-10), 37.5 (C-9), 36.4 (C-3), 32.9 (C-2), 26.9 (C-11), 21.6 (C-12), 19.3 (C-8), 16.3 (C-13), 12.2 (C-14)。上述核磁数据与文献 [13] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 1 β , 6 α -dihydroxyeudesma-4 (15) -ene。

化合物 12: 黄色粉末状, HR-ESI-MS m/z : 239.200 8 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ : 1.90 (1H, m, H-1), 1.77 (2H, m, H-2a, 3a), 1.60 (2H, m, H-2b, 3b), 2.20 (3H, m, H-5, 8), 5.56 (1H, d, $J=3.1$ Hz, H-6), 1.80 (1H, m, H-9a), 1.49 (1H, m, H-9b), 2.23 (1H, m, H-11), 1.00 (6H, t, $J=6.4$ Hz, H-12, 13), 1.23 (3H, s, H-14), 1.14 (3H, s, H-15); ¹³C-NMR (150 MHz, MeOD) δ : 150.3 (C-7), 123.2 (C-6), 80.7 (C-4), 75.8 (C-10), 51.4 (C-1), 50.9 (C-5), 43.6 (C-9), 41.1 (C-3), 38.6 (C-11), 26.0 (C-8), 22.5 (C-2), 22.3 (C-15), 21.9 (C-12), 21.6 (C-13), 21.3 (C-14)。上述核磁数据与文献 [18-19] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 4 β , 10 α -dihydroxy-guai-6-ene。

化合物 13: 黄色粉末状, HR-ESI-MS m/z : 237.184 9 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ : 2.18 (1H, dd, $J=11.5, 8.8$ Hz, H-1), 1.66 (1H, m, H-2), 1.95 (1H, m, H-3a), 1.55 (1H, m, H-3b), 1.89 (1H, m, H-4), 2.13 (1H, t, $J=12.4$ Hz, H-6a), 1.18 (1H, dd, $J=12.6, 6.8$ Hz, H-6b), 1.45 (1H, m, H-7), 2.52 (1H, d, $J=14.7$ Hz, H-9a), 2.48 (1H, d, $J=14.7$ Hz, H-9b), 1.71 (1H, m, H-11), 0.99 (6H, t, $J=6.8$ Hz, H-12, 15), 0.86 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H-13), 4.85 (2H, d, $J=10.0$ Hz, H-14); ¹³C-NMR (150 MHz, MeOD) δ : 146.7 (C-10), 113.2 (C-14), 105.6 (C-8), 88.8 (C-5), 56.0 (C-7), 55.8 (C-1), 40.6 (C-4), 39.7 (C-9), 35.8 (C-6), 32.0

(C-3), 30.1 (C-11), 29.3 (C-2), 23.5 (C-12, 13), 12.7 (C-15)。上述核磁数据与文献 [20] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为莪术醇。

化合物 14: 黄色粉末状, HR-ESI-MS m/z : 255.195 8 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ : 1.76 (1H, m, H-2a), 1.33 (1H, m, H-2b), 1.81 (1H, m, H-3a), 1.32 (1H, m, H-3b), 1.51 (1H, m, H-4), 2.04 (1H, m, H-5), 3.63 (1H, brs, H-6), 1.74 (1H, m, H-8a), 1.71 (1H, m, H-8b), 1.87 (1H, m, H-9a), 1.66 (1H, m, H-9b), 1.55 (1H, m, H-11), 0.92 (3H, d, $J=6.4$ Hz, H-12), 1.00 (3H, d, $J=6.4$ Hz, H-13), 3.73 (1H, d, $J=11.2$ Hz, H-14a), 3.62 (1H, d, $J=11.2$ Hz, H-14b), 1.10 (3H, s, H-15); ¹³C-NMR (150 MHz, MeOD) δ : 107.2 (C-10), 85.1 (C-6), 72.2 (C-7), 66.8 (C-14), 59.3 (C-4), 55.6 (C-1), 54.7 (C-5), 37.1 (C-2), 35.1 (C-11), 32.0 (C-9), 28.9 (C-8), 22.2 (C-12), 21.6 (C-3, 13), 20.5 (C-15)。上述核磁数据与文献 [21] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 purpureaterpene D。

化合物 15: 黄色粉末状, HR-ESI-MS m/z : 235.169 5 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ : 1.43~1.62 (6H, m, H-1a, 1b, 2a, 2b, 3a, 3b), 1.17 (1H, m, H-4), 2.26 (1H, m, H-6a), 2.09 (1H, t, $J=13.2$ Hz, H-6b), 1.97~1.99 (3H, m, H-9a, 9b, 10), 4.78 (1H, dt, $J=12.7, 2.2$ Hz, H-12a), 4.74 (1H, dt, $J=12.7, 2.2$ Hz, H-12b), 5.10 (1H, s, H-13a), 5.03 (1H, s, H-13b), 0.99 (3H, s, H-14), 0.85 (3H, d, $J=6.8$ Hz, H-15); ¹³C-NMR (150 MHz, MeOD) δ : 182.6 (C-8), 150.4 (C-11), 106.2 (C-13), 70.4 (C-12), 49.9 (C-7), 48.6 (C-6), 46.2 (C-10), 44.0 (C-5), 42.4 (C-9), 33.9 (C-4), 30.9 (C-3), 23.3 (C-1), 21.0 (C-2), 19.2 (C-15), 16.4 (C-14)。上述核磁数据与文献 [22-23] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为蜂斗菜内酯 A。

化合物 16: 黄色粉末状, HR-ESI-MS m/z : 231.137 9 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ : 1.66 (1H, m, H-1a), 1.63 (1H, m, H-1b), 1.72 (1H, m, H-2a), 1.69 (1H, m, H-2b), 2.32 (1H, m, H-3a), 2.05 (1H, m, H-3b), 2.38 (1H, m, H-5), 2.69 (1H, dd, $J=16.9, 3.9$ Hz, H-6a), 2.53 (1H, m, H-6b), 5.61 (1H, s, H-9), 1.91

(3H, s, H-13), 0.94 (3H, s, H-14), 4.91 (1H, s, H-15a), 4.63 (1H, s, H-15b); ¹³C-NMR (150 MHz, MeOD) δ : 171.5 (C-12), 148.4 (C-7), 148.2 (C-4, 8), 120.6 (C-11), 119.3 (C-9), 107.6 (C-15), 48.6 (C-5), 39.3 (C-1), 38.3 (C-10), 36.3 (C-3), 23.1 (C-6), 22.8 (C-2), 18.7 (C-14), 8.6 (C-13)。上述核磁数据与文献 [24] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为白术内酯 I。

化合物 17: 黄色无定形粉末状, HR-ESI-MS m/z : 273.075 8 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ : 5.33 (1H, dd, $J=12.9, 3.1$ Hz, H-2), 3.10 (1H, dd, $J=17.1, 13.4$ Hz, H-3a), 2.70 (1H, dd, $J=17.1, 3.1$ Hz, H-3b), 5.89 (1H, s, H-6), 5.90 (1H, s, H-8), 7.31 (2H, d, $J=8.3$ Hz, H-2', 6'), 6.82 (2H, d, $J=8.3$ Hz, H-3', 5'); ¹³C-NMR (150 MHz, MeOD) δ : 197.8 (C-4), 168.4 (C-7), 165.5 (C-5), 164.9 (C-9), 159.0 (C-4'), 131.1 (C-1'), 129.0 (C-2', 6'), 116.3 (C-3', 5'), 103.3 (C-10), 97.0 (C-6), 96.1 (C-8), 80.5 (C-2), 44.0 (C-3)。上述核磁数据与文献 [25] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为柚皮素。

化合物 18: 黄色无定形粉末状, HR-ESI-MS m/z : 331.081 8 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ : 6.98 (1H, d, $J=2.9$ Hz, H-3), 6.21 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-6), 6.57 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-8), 7.33 (2H, s, H-2', 6'), 3.89 (6H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, MeOD) δ : 181.8 (C-4), 163.6 (C-2, 7), 161.1 (C-9), 157.4 (C-5), 148.2 (C-3', 5'), 139.7 (C-4'), 120.5 (C-1'), 104.4 (C-2', 6'), 103.7 (C-3, 10), 98.7 (C-6), 94.2 (C-8), 56.4 (-OCH₃)。上述核磁数据与文献 [26] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为苜蓿素。

化合物 19: 黄色无定形粉末状, HR-ESI-MS m/z : 465.102 8 [M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ : 6.20 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-5), 6.40 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-7), 7.84 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-2'), 6.86 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 7.59 (1H, dd, $J=8.5, 2.2$ Hz, H-6'), 5.17 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1''), 3.47~3.86 (6H, m, H-2''~6''); ¹³C-NMR (150 MHz, MeOD) δ : 179.5 (C-4), 166.2 (C-7), 163.0 (C-5), 158.8 (C-2), 158.5 (C-9), 150.0 (C-4'), 145.8 (C-3'), 135.8 (C-3), 122.9 (C-1', 6'), 117.8 (C-5'), 116.1 (C-

2'), 105.6 (C-1''), 105.4 (C-10), 99.9 (C-6), 94.7 (C-8), 77.2 (C-5''), 75.1 (C-3''), 73.2 (C-2''), 70.0 (C-4''), 61.9 (C-6'')。上述核磁数据与文献 [27-28] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为槲皮素-3-半乳吡喃糖苷。

化合物 **20**: 黄色无定形粉末状, HR-ESI-MS m/z : 625.176 2 [M + H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ : 6.33 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-6), 6.58 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-8), 7.72 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-2'), 6.87 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 5.14 (1H, d, $J=7.7$ Hz, H-1''), 3.25~3.61 (9H, m, H-2'', 3'', 5'', 2'''~5'''), 3.80 (1H, d, $J=11.0$ Hz, H-4''), 7.65 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-6''), 4.50 (1H, d, $J=1.3$ Hz, H-1'''), 1.10 (3H, d, $J=6.2$ Hz, H-6'''), 3.88 (3H, s, -CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, MeOD) δ : 179.5 (C-4), 167.4 (C-7), 162.8 (C-5), 159.7 (C-9), 158.4 (C-2), 150.0 (C-4'), 145.9 (C-3'), 135.8 (C-3), 123.6 (C-6'), 123.0 (C-1'), 117.8 (C-5'), 116.1 (C-2'), 106.5 (C-6, 10), 104.5 (C-1''), 102.4 (C-1'''), 93.2 (C-8), 78.2 (C-2''), 77.2 (C-5''), 75.7 (C-3''), 73.9 (C-4''), 72.2 (C-4'''), 72.0 (C-3'''), 71.4 (C-2'''), 69.7 (C-5'''), 68.6 (C-6''), 56.5 (-OCH₃), 17.9 (C-6''')。上述核磁数据与文献 [29] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为槲皮素3-0- β -D-葡萄糖醛酸苷。

化合物 **21**: 黄色无定形粉末状, HR-ESI-MS m/z : 449.108 0 [M + H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ : 6.21 (1H, brs, H-6), 6.40 (1H, brs, H-8), 8.05 (4H, d, $J=8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.88 (4H, d, $J=8.6$ Hz, H-3', 5'), 5.20 (1H, d, $J=7.3$ Hz, H-1''), 3.29 (1H, m, H-2''), 3.42 (2H, m, H-3'', 4''), 3.20 (1H, m, H-5''), 3.89 (1H, dd, $J=12.0, 2.6$ Hz, H-6''a), 3.52 (1H, dd, $J=12.0, 5.5$ Hz, H-6''b); ¹³C-NMR (150 MHz, MeOD) δ : 179.6 (C-4), 166.0 (C-7), 163.1 (C-5), 161.6 (C-4'), 159.1 (C-2), 158.5 (C-9), 135.5 (C-3), 132.3 (C-2', 6'), 122.8 (C-1'), 116.1 (C-3', 5'), 104.0 (C-1''), 99.9 (C-6), 94.7 (C-8), 78.4 (C-5''), 78.1 (C-3''), 75.7 (C-2''), 71.4 (C-4''), 62.6 (C-6'')。上述核磁数据与文献 [30] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为山柰酚-3-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **22**: 黄色无定形粉末状, HR-ESI-MS

m/z 479.082 2 [M + H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ : 6.20 (1H, s, H-6), 6.39 (1H, s, H-8), 7.63 (2H, d, $J=10.3$ Hz, H-2', 6'), 6.85 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-3'), 5.34 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1''), 3.59~3.45 (3H, m, H-2''~4''), 3.75 (1H, d, $J=9.7$ Hz, H-5''); ¹³C-NMR (150 MHz, MeOD) δ : 179.2 (C-4), 172.1 (C-6''), 166.0 (C-7), 163.0 (C-5), 159.0 (C-2), 158.4 (C-9), 149.9 (C-4'), 146.0 (C-3'), 135.4 (C-3), 123.5 (C-6'), 122.9 (C-1'), 117.2 (C-5'), 116.0 (C-2'), 105.6 (C-10), 104.2 (C-1''), 99.9 (C-6), 94.7 (C-8), 77.6 (C-3''), 77.1 (C-5''), 75.4 (C-2''), 72.8 (C-4'')。上述核磁数据与文献 [31] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为鼠李素-3-0-洋槐糖苷。

化合物 **23**: 黄色无定形粉末状, HR-ESI-MS m/z : 595.165 5 [M + H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ : 6.21 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-6), 6.40 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-8), 8.06 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-3', 5'), 5.12 (1H, d, $J=7.1$ Hz, H-1''), 3.20~3.80 (10H, m, H-2''~6'', 2'''~5'''), 4.51 (1H, s, H-1'''), 1.12 (3H, d, $J=6.2$ Hz, H-6'''); ¹³C-NMR (150 MHz, MeOD) δ : 178.0 (C-4), 164.7 (C-7), 161.6 (C-5), 160.1 (C-4'), 158.0 (C-9), 157.2 (C-2), 134.1 (C-3), 131.0 (C-2', 6'), 121.4 (C-1'), 114.7 (C-3', 5'), 104.3 (C-1''), 103.2 (C-10), 101.0 (C-1'''), 98.6 (C-6), 93.5 (C-8), 76.8 (C-3''), 75.8 (C-5''), 74.4 (C-2''), 72.5 (C-4'''), 70.9 (C-4''), 70.7 (C-2'''), 70.0 (C-3'''), 68.3 (C-5'''), 67.2 (C-6''), 16.5 (C-6''')。上述核磁数据与文献 [32] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为山柰酚-3-O- β -D-葡萄糖基-(1 \rightarrow 2)- β -D-半乳吡喃糖苷。

化合物 **24**: 黄色无定形粉末状, HR-ESI-MS m/z : 611.160 9 [M + H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ : 6.20 (1H, s, H-6), 6.39 (1H, s, H-8), 8.01 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2', 5'), 6.92 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-3', 6'), 5.49 (1H, d, $J=3.4$ Hz, H-1''), 4.22~3.25 (12H, m, H-2''~6'', 2'''~6''') 4.55 (1H, d, $J=7.9$ Hz, H-1'''); ¹³C-NMR (150 MHz, MeOD) δ : 179.6 (C-4), 166.0 (C-7), 163.0 (C-5), 161.6 (C-4'), 159.0 (C-2), 158.5 (C-9), 135.7 (C-3), 132.4 (C-2', 5'), 122.6 (C-

1'), 116.4 (C-3', 6'), 105.8 (C-10), 105.3 (C-1''), 101.2 (C-6), 99.9 (C-1'''), 94.8 (C-8), 80.1 (C-2''), 78.0 (C-3'', 5'', 3''', 5'''), 75.2 (C-2'''), 71.3 (C-4'', 4'''), 63.4 (C-6''), 62.6 (C-6'''). 上述核磁数据与文献 [33-34] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为山柰酚 3-O- β -D-葡萄糖基 (1 \rightarrow 2) - β -D-葡萄糖苷。

化合物 25: 黄色无定形粉末状, HR-ESI-MS m/z : 611.161 0 [M + H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ : 6.17 (1H, s, H-6), 6.38 (1H, s, H-8), 8.08 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-3', 5'), 5.39 (1H, d, J = 7.4 Hz, H-1''), 4.11 ~ 3.40 (13H, m, H-2'' ~ 6'', 1''' ~ 6'''); ¹³C-NMR (150 MHz, MeOD) δ : 179.8 (C-4), 165.9 (C-7), 163.0 (C-5), 161.5 (C-4'), 158.8 (C-9), 158.4 (C-2), 134.9 (C-3), 132.4 (C-2', 6'), 122.7 (C-1'), 116.2 (C-3', 5'), 105.7 (C-10), 104.7 (C-1'''), 101.5 (C-1''), 99.8 (C-6), 94.7 (C-8), 80.1 (C-2''), 78.2 (C-5''), 77.9 (C-3'''), 76.9 (C-5'''), 75.4 (C-2'''), 74.8 (C-3''), 71.3 (C-4'''), 70.0 (C-4''), 62.6 (C-6''), 61.9 (C-6'''). 上述核磁数据与文献 [35] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为山柰酚-3-O- β -D-芸香糖苷。

化合物 26: 黄色无定形粉末状, HR-ESI-MS m/z : 329.232 2 [M + H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ : 2.28 (2H, t, J = 7.4 Hz, H-2), 1.59 (4H, m, H-3, 7), 1.33 (6H, m, H-4 ~ 6), 1.40 (2H, m, H-8), 4.05 (1H, m, H-9), 5.71 (4H, m, H-10, 11), 3.95 (1H, t, J = 5.5 Hz, H-12), 3.45 (1H, m, H-13), 2.09 (2H, m, H-14), 5.44 (2H, m, H-15, 16), 2.06 (2H, m, H-17), 0.96 (3H, t, J = 7.5 Hz, H-18); ¹³C-NMR (150 MHz, MeOD) δ : 177.9 (C-1), 136.5 (C-10), 134.3 (C-16), 131.1 (C-11), 126.4 (C-15), 75.9 (C-12), 75.8 (C-13), 73.0 (C-9), 38.3 (C-8), 35.1 (C-2), 31.5 (C-14), 30.5 (C-4), 30.4 (C-5), 30.2 (C-6), 26.5 (C-7), 26.1 (C-3), 21.7 (C-17), 14.6 (C-18)。上述核磁数据与文献 [36] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 9 (S), 12 (S), 13 (S) -trihydroxyoctadeca-10 (E), 15 (Z) -dienoic acid。

化合物 27: 黄色无定形粉末状, HR-ESI-MS m/z : 343.248 2 [M + H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ : 2.31 (2H, t, J = 5.7 Hz, H-2), 1.60

(2H, m, H-3), 1.33 (6H, m, H-4 ~ 6), 1.59 (2H, m, H-7), 1.40 (2H, m, H-8), 4.06 (1H, m, H-9), 5.72 (4H, m, H-10, 11), 3.96 (1H, m, H-12), 3.45 (1H, m, H-13), 2.09 (2H, m, H-14), 5.44 (2H, m, H-15, 16), 2.06 (2H, m, H-17), 0.96 (3H, t, J = 7.6 Hz, H-18), 3.65 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, MeOD) δ : 176.1 (C-1), 136.5 (C-10), 134.4 (C-16), 131.1 (C-11), 126.4 (C-15), 75.9 (C-13), 75.8 (C-12), 73.0 (C-9), 52.0 (-OCH₃), 38.3 (C-8), 34.8 (C-2), 31.5 (C-14), 30.5 (C-4), 30.3 (C-5), 30.1 (C-6), 26.5 (C-7), 26.0 (C-3), 21.7 (C-17), 14.6 (C-18)。上述核磁数据与文献 [37] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 9, 12, 13-三羟基-10, 15-十八碳二烯酸甲酯。

化合物 28: 黄色无定形粉末状, HR-ESI-MS m/z : 131.070 3 [M + H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ : 2.60 (2H, dd, J = 9.0, 7.8 Hz, H-2), 2.26 (2H, m, H-3), 4.47 (1H, m, H-4), 4.00 (1H, m, H-5), 1.22 (3H, d, J = 6.7 Hz, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, MeOD) δ : 180.3 (C-1), 85.6 (C-4), 68.7 (C-5), 29.4 (C-2), 22.6 (C-3), 18.7 (C-6)。上述核磁数据与文献 [38] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 5-羟基己酸-4-内酯。

化合物 29: 白色无定形粉末状, HR-ESI-MS m/z : 457.367 4 [M + H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, MeOD) δ : 1.21 (2H, brd, J = 13.2 Hz, H-1), 1.82 (4H, o, H-2a, 11, 16b, 21b), 1.57 (1H, m, H-2b), 3.45 (1H, dd, J = 10.9, 5.3 Hz, H-3), 0.87 (1H, d, J = 11.8 Hz, H-5), 1.46 (1H, td, J = 13.8, 4.1 Hz, H-6a), 1.34 (1H, m, H-6b), 1.39 (1H, m, H-7a), 1.32 (1H, m, H-7b), 1.69 (1H, t, J = 8.8 Hz, H-9), 5.50 (1H, brs, H-12), 2.19 (2H, m, H-15a, 22a), 1.51 (1H, m, H-15b), 1.96 (3H, m, H-16a, 19b, 22b), 3.31 (1H, dd, J = 14.0, 4.6 Hz, H-18), 2.05 (1H, td, J = 13.9, 4.4 Hz, H-19a), 2.11 (1H, td, J = 13.9, 3.7 Hz, H-21a), 1.29 (3H, s, H-23), 1.01 (3H, s, H-24), 0.90 (3H, s, H-25), 1.03 (6H, s, H-26, 30), 1.24 (3H, s, H-27), 0.95 (3H, s, H-29); ¹³C-NMR (150 MHz, MeOD) δ : 180.2 (C-28), 144.8 (C-13), 122.6 (C-12), 78.1 (C-3), 55.8 (C-5), 48.1 (C-9), 46.7 (C-17), 46.5 (C-19), 42.2 (C-14), 42.0 (C-18), 39.8 (C-8),

39.4 (C-4), 38.9 (C-1), 37.4 (C-10), 34.2 (C-21), 33.3 (C-22, 29), 33.2 (C-7), 31.0 (C-20), 28.8 (C-23), 28.3 (C-15), 28.1 (C-2), 26.2 (C-27), 23.8 (C-11, 16), 23.7 (C-30), 18.8 (C-6), 17.4 (C-26), 16.5 (C-24), 15.4 (C-25)。上述核磁数据与文献 [39] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为齐墩果酸。

4 体外抗炎活性评价

4.1 细胞毒性测定 采用 CCK-8 法。选取处于对数生长期的 RAW264.7 巨噬细胞, 以 1.0×10^4 个/mL 的密度接种于 96 孔细胞培养板, 实验设置空白对照组与药物处理组 (每组设置 3 个复孔), 每孔 100 μL , 其中药物处理组加入 100 μL 浓度为 100 $\mu\text{mol/L}$ 的待测化合物, 空白对照组加入等体积的含有 10% FBS、1% 青霉素/链霉素和 88% DMEM 高糖基础培养基的完全培养基。空白对照组与药物处理组均在 37 $^\circ\text{C}$ 、5% CO_2 饱和湿度的培养箱中连续孵育 24 h。待测化合物处理 24 h 后, 按照 DMEM 高糖基础培养基与 CCK-8 试剂体积比即 10 : 1 的比例, 向每孔中加入相应体积的 CCK-8 检测试剂, 在同等条件的培养箱中避光孵育 1~2 h, 最后使用酶标仪 (检测波长 490 nm) 测定各孔吸光度值。筛选条件为 RAW 264.7 巨噬细胞抑制率达到 40% 左右。

4.2 抗炎活性测定 采用 Griess 法。为评价待测化合物的抗炎活性, 在无显著细胞毒性的基础上, 选择生长状态稳定、形态均一的 RAW264.7 巨噬细胞, 利用 Griess 试剂显色法检测其化合物对 LPS 诱导产生的 NO 释放水平的影响, 以评估其体外抗炎活性。选择对数生长期的 RAW264.7 巨噬细胞, 参照前述细胞接种方法 (1.0×10^4 个/mL, 100 μL /孔), 在 37 $^\circ\text{C}$ 、5% CO_2 饱和湿度的培养箱中培养, 直至细胞完全贴壁后进行后续给药处理。实验分组设置空白对照组、LPS 模型组、化合物给药组及阳性药物对照组。其中空白对照组仅加入 100 μL DMEM 高糖完全培养基; 除空白对照外, 其余各组均加入 100 μL 浓度为 100 $\mu\text{mol/L}$ LPS 溶液以建立炎症细胞模型; 给药组在此基础上加入 100 μL 浓度为 20 $\mu\text{mol/L}$ 的单体化合物, 同时设置 20 $\mu\text{mol/L}$ 地塞米松作为阳性对照药物, 在同等条件下孵育 36 h。孵育结束后, 吸取各孔细胞培养上清液 50 μL , 转移至新的 96 孔检测板中, 分别加入等体积 Griess A (对氨基苯磺酸) 液和 Griess B 液 (α -萘胺), 充分混匀后室温避光静置显色, 采用

酶标仪 (检测波长 450 nm) 测定各孔吸光度 (A), 独立重复实验 3 次。为测定 NO 含量, 配制质量浓度为 0、20、40、60、80、100 $\mu\text{mol/L}$ 的 NO 对照品溶液, 在相同检测条件下测定 A 值。以 NO 对照品浓度为横坐标 (X), 吸光度为纵坐标 (A) 进行回归, 得到回归方程 $A = 0.008\ 871X + 0.060\ 26$ ($R^2 = 0.999\ 5$), 据此计算 NO 释放量及相对抑制率, 以此评价其抗炎活性强弱。

结果显示, 化合物 3、7、15、23、25 浓度为 20 $\mu\text{mol/L}$ 时, 各组细胞存活率均大于 90%, 提示在 20 $\mu\text{mol/L}$ 的浓度下待测化合物基本无显著细胞毒性。与 LPS 模型组相比, 化合物 3、7、15、23、25 表现出显著抗炎活性 ($P < 0.05$), 表明上述化合物均能显著抑制炎症因子的释放见表 1。

表 1 各化合物对 NO 相对抑制率的影响 ($\bar{x} \pm s$, $n = 3$)
Tab. 1 Effect of each compound on the relative inhibition rate of NO ($\bar{x} \pm s$, $n = 3$)

化合物	相对抑制率/%	化合物	相对抑制率/%
3	33.5 \pm 1.48*	7	33.0 \pm 2.54*
15	33.6 \pm 7.28*	23	34.2 \pm 6.32*
25	32.5 \pm 2.36*	地塞米松	46.5 \pm 5.59*

注: 与模型组 (相对抑制率为 0%) 比较, * $P < 0.05$ 。

5 讨论

本研究对黑龙江产麻叶千里光的 95% 乙醇提取物进行分离鉴定, 并对得到的化合物进行抗炎活性筛选, 共得到 29 种化合物, 包括 16 个倍半萜 (1~16)、9 个黄酮类 (17~25), 4 个其他类 (26~29)。其中, 化合物 12、20、23、26、27 为首次从菊科中分离得到, 22 为首次从千里光属中分离得到, 3、6~11、13~18、23~24 为首次从麻叶千里光中分离得到。本研究显著丰富了黑龙江产麻叶千里光化学成分多样性, 为其药效物质研究提供有力的实验支持。另外, 在抗炎活性方面, 化合物 3、7、15、23、25 具有体外抗炎活性, 且均无显著细胞毒性, 其中化合物 3 属于降倍半萜苷, 化合物 7、15 属于内酯型倍半萜类, 化合物 23、25 为山柰酚的糖苷衍生物。研究表明, 麻叶千里光抗炎活性物质基础多样, 黄酮与倍半萜可能发挥主要作用, 提示麻叶千里光的抗炎活性可能是多成分、多靶点协同发挥作用的结果。构效关系表明, 在倍半萜类化合物中, α 、 β -不饱和内酯环可能是影响活性强弱的关键基团, 该基团能增强抗炎活性, 如化合物 15; 黄酮类化合物中, 山柰酚 3 位糖基化衍生物 (23、25) 活性明显增强, 且二糖取代 [葡萄糖基- (1 \rightarrow 2) -半乳糖或芸香糖] 可能比单

糖取代更有利于抗炎作用,可为结构合成优化提供参考。与同属植物相比(如 *S. vulgaris*、*S. nemorensis*),从麻叶千里光中分离得到的倍半萜类型更为丰富,尤其是 eudesmane 型与 eremophilane 型同时存在,显示出该物种独特的化学分类学价值。然而,本研究尚存在一定局限性,首先活性评价仅根据体外 NO 水平,对于其可能涉及的抗炎机制未进行深入研究;其次后续研究可结合 GNPS-MS 或小分子 SMART 导向及活性导向分离技术,进一步挖掘并富集微量活性成分,同时对于活性好且量大的成分开展体内药效学及作用机制研究。

综上所述,本实验报道了黑龙江产麻叶千里光的化学成分及其抗炎活性,首次揭示了该植物中黄酮二糖苷及内酯型倍半萜的抗炎活性,该结果不仅丰富了黑龙江产麻叶千里光及其抗炎物质基础,亦可为相关抗炎药物开发提供一定的参考。

参考文献:

[1] 张国家,张亚玉,邵 财,等. 麻叶千里光化学成分研究进展及其生态栽培策略[J/OL]. 特产研究, 1-8 [2026-03-25]. <https://doi.org/10.16720/j.cnki.tcyj.2024.151>.

[2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2025 年版一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2025.

[3] 王 颖. 返魂草的药效学和急性毒性研究[D]. 大连: 大连医科大学, 2010.

[4] Sun J D, Wang X B, Jiang S, et al. Preventive effect of *Senecio cannabifolius* Less. II on perfluoroisobutylene inhalation-induced acute lung injury in rats[J]. *Int Pharm Res*, 2014, 41(4): 443-448; 472.

[5] 张国家,张亚玉,梁 浩,等. 基于 ITS2 序列的 SNP 分子标记鉴定麻叶千里光及其混伪品[J/OL]. 吉林农业大学学报, 1-10 [2026-03-25]. <https://doi.org/10.13327/j.jjlau.2025.0038>.

[6] Chen P H, Wang Y, Chen L L, et al. Comparison of the anti-inflammatory active constituents and hepatotoxic pyrrolizidine alkaloids in two *Senecio* plants and their preparations by LC-UV and LC-MS[J]. *J Pharmaceut Biomed*, 2015, 115: 260-271.

[7] 靳永亮,陈冠宜,刘文琴,等. 桂枝化学成分研究[J]. 广西植物, 2022, 42(5): 860-865.

[8] 潘其明,黄日镇,潘英明,等. 山豆根的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2016, 41(1): 96-100.

[9] Champavier Y, Comte G, Vercauteren J, et al. Nortriterpenoid and sesquiterpenoid glucosides from *Juniperus phynicea* and *Galega officinalis*[J]. *Phytochemistry*, 1999, 50(7): 1219-1223.

[10] 刘 艳,杨炳友,刘涤航,等. 洋金花倍半萜类化合物的分离与鉴定[J]. 中医药学报, 2015, 43(2): 7-9.

[11] 刘 真,祁艳艳,吴海燕,等. 藏药长梗喉毛花的活性成分研究[J]. 中药材, 2021, 44(6): 1397-1404.

[12] Nguyen T T T, Tran V A, Tran T H, et al. Megastigmanes isolated from *Boehmeria nivea* leaves and their immunomodulatory effect on IL-1 β and IL-10 production in RAW264.7 macrophages[J]. *RSC Adv*, 2025, 15(15): 11549-11561.

[13] 薛 杨,章 宸,武志博,等. 长梗米蒿中倍半萜类化学成分研究(英文)[J]. 中国药学(英文版), 2018, 27(8): 576-581.

[14] 李红亮,李 俊,赵海清,等. 新疆千叶薯蓣中化学成分及其抗氧化和抗菌活性研究[J]. 天然产物研究与开发, 2019, 31(1): 122-128.

[15] 卞玉婷,陈芳有,黄伟明,等. 宽叶金粟兰中 1 个新的倍半萜[J]. 中国中药杂志, 2021, 46(8): 2067-2071.

[16] 康 静,季飞飞,杨 波,等. 款冬花的化学成分研究[J]. 药学研究, 2016, 35(7): 373-375.

[17] Xu J, Su J, Li Y, et al. Eremophilane-type sesquiterpenes from *Alpinia oxyphylla* with inhibitory activity against nitric oxide production[J]. *Chem Nat Compd*, 2013, 49: 457-461.

[18] 吴石丽,张 凡,任嘉佳,等. 山楝果实的化学成分研究[J]. 中草药, 2022, 53(3): 671-677.

[19] 曲 扬. 多叶姜黄的化学成分研究[D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2009.

[20] Zhang H, Kang N, Qiu F, et al. Four novel metabolites from microbial transformation of curcumol by *Cunninghamella blakesleana*[J]. *Chem Pharm Bull (Tokyo)*, 2007, 55(3): 451-454.

[21] Cheng Z Y, Sun X, Liu P, et al. Sesquiterpenes from *Echinacea purpurea* and their anti-inflammatory activities[J]. *Phytochemistry*, 2020, 179: 112503.

[22] 刘守金,张 勉,王峥涛,等. 箭叶囊吾中萜类成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2006, 31(23): 1965-1967.

[23] 周慧超,贺 爽,宋 宇,等. 全缘囊吾根部化学成分及生物活性研究[J]. 新乡医学院学报, 2016, 33(12): 1017-1021; 1027.

[24] 孙 杰,王 静,孙 朝,等. 关苍术不同极性部位化学成分研究及其抗肿瘤活性研究[J]. 中南药学, 2024, 22(12): 3162-3168.

[25] Sheng X Y, Zhang H J, Zhang T T, et al. Lignan and flavonoid constituents of *Premna fulva* [J]. *Chem Nat Compd*, 2022, 58(1): 103-106.

[26] Benchadic W, Haba H, Queiroz E F, et al. Chemical composition, antioxidant and anti-inflammatory activities of whole parts of *Onobrychis crista-galli* (L.) Lam. [J]. *Nat Prod J*, 2020, 10(5): 642-654.

[27] 宋丽华,杨胜祥,李跃中,等. 金叶子叶化学成分的研究[J]. 中草药, 2009, 40(9): 1377-1380.

[28] 张焯焯,孙宝平,张文婷,等. 金背杜鹃叶化学成分研究[J]. 中南药学, 2018, 16(6): 738-741.

- [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 Technolog 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>