

[成分分析]

# 顶坛花椒枝叶乙酸乙酯部位化学成分及其体外抗氧化活性研究

李 婷, 唐艳梅, 张 鹏, 李 江, 邓璐璐, 穆淑珍\*

(贵州医科大学药学院, 贵州省天然产物研究中心, 中药功效成分发掘与利用全国重点实验室, 贵州 贵阳 550025)

**摘要:** 目的 研究顶坛花椒 *Zanthoxylum planispinum* var. *dintanensis* Y. L. Tu 枝叶乙酸乙酯部位化学成分及其体外抗氧化活性。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20、MCI 及半制备液相色谱进行分离纯化, 根据理化性质及波谱数据鉴定所得化合物的结构。采用 DPPH、ABTS<sup>+</sup> 自由基清除法评价抗氧化活性。结果 从中分离得到 18 个化合物, 分别鉴定为 phillygenin (1)、(+)-2-(3, 4-dimethoxyphenyl)-6-(3, 4-dihydroxy-phenyl)-3, 7-dioxabicyclo [3, 3, 0] octane (2)、(+)-de-4'-O-methylangabin (3)、epipinoresinol (4)、piperyamine A (5)、dioctyl phthalate (6)、3-hydroxy-7, 8-didehydro- $\beta$ -ionone (7)、dihydroaltamide (8)、4-hydroxy-3, 5-dimethoxybenzaldehyde (9)、4-acetonyl-3, 5-dimethoxy-*p*-quinol (10)、osthenol (11)、terephthalic acid bis (2-ethyl-hexyl) ester (12)、trilepisuimic acid (13)、zanthopodocarpins A (14)、zanthlignan A (15)、3-{4-(3, 5-dimethoxyphenyl) hexahydrofuro [3, 4-*c*] furan-1-yl} benzo [*d*] [1, 3] dioxole (16)、biplanispine A (17) 和 3, 7, 11, 15-tetramethylhexadec-2-en-1-ol (18)。化合物 13 对 DPPH、ABTS<sup>+</sup> 自由基的 IC<sub>50</sub> 值分别为 (10.923±0.234)、(12.836±0.563)  $\mu$ mol/L。结论 化合物 1~18 为首次从该植物中分离得到, 2~5、7、11、13、18 为首次从花椒属植物中分离得到。化合物 13 具有较强的体外抗氧化活性。

**关键词:** 顶坛花椒; 枝; 叶; 乙酸乙酯部位; 化学成分; 分离鉴定; 体外抗氧化活性

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2026)05-1533-08

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2026.05.016

## Chemical constituents from the ethyl acetate fraction of branches and leaves of *Zanthoxylum planispinum* var. *dintanensis* and their *in vitro* antioxidant activity

LI Ting, TANG Yan-mei, ZHANG Peng, LI Jiang, DENG Lu-lu, MU Shu-zhen\*

(Natural Products Research Center of Guizhou Province, State Key Laboratory for Discovery and Utilization of Functional Components in Traditional Chinese Medicines, School of Pharmaceutical Sciences, Guizhou Medical University, Guiyang 550025, China)

**ABSTRACT: AIM** To study the chemical constituents from ethyl acetate fraction of branches and leaves of *Zanthoxylum planispinum* var. *dintanensis* Y. L. Tu and their *in vitro* antioxidant activity. **METHODS** Separation and purification were performed using silica gel, Sephadex LH-20, MCI and semi-preparative HPLC, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. The antioxidant activity was evaluated using DPPH and ABTS<sup>+</sup> free radical scavenging assays. **RESULTS** Eighteen compounds were isolated and identified as phillygenin (1), (+)-2-(3, 4-dimethoxyphenyl)-6-(3, 4-dihydroxy-phenyl)-3, 7-dioxabicyclo [3, 3, 0] octane (2), (+)-de-4'-O-methylangabin (3), epipinoresinol (4), piperyamine A (5), dioctyl phthalate (6), 3-hydroxy-7, 8-didehydro- $\beta$ -ionone (7), dihydroaltamide (8), 4-hydroxy-3, 5-dimethoxybenzaldehyde (9), 4-acetonyl-3, 5-dimethoxy-*p*-quinol (10), osthenol (11), terephthalic acid bis (2-ethyl-hexyl) ester (12), trilepisuimic acid (13), zanthopodocarpins A (14), zanthlignan A (15), 3-{4-(3, 5-dimethoxyphenyl) hexahydrofuro [3, 4-*c*] furan-1-yl} benzo [*d*]

收稿日期: 2025-10-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (32360112); 贵州省科学技术项目 (QKHZDZXZ [2024] 015 号); 贵州省高层次创新型人才项目 (QKHPTRC-GCC [2023] 031 号)

作者简介: 李 婷 (1999—), 女, 硕士在读, 从事天然产物化学研究。E-mail: 1696628798@qq.com

\* 通信作者: 穆淑珍 (1978—), 女 (回族), 博士, 研究员, 从事天然药物化学研究

[1, 3] dioxole (**16**), biplanispine A (**17**) and 3, 7, 11, 15-tetramethylhexadec-2-en-1-ol (**18**). The  $IC_{50}$  values of compound **13** against DPPH,  $ABTS^+$  free radicals were ( $10.923 \pm 0.234$ ), ( $12.836 \pm 0.563$ )  $\mu\text{mol/L}$ , respectively. **CONCLUSION** Compounds **1-18** are isolated from *Z. planispinum* var. *dintanensis* for the first time, **2-5, 7, 11, 13** and **18** are first isolated from *Zanthoxylum* genus. Compound **13** has significant *in vitro* antioxidant activity.

**KEY WORDS:** *Zanthoxylum planispinum* var. *dintanensis* Y. L. Tu; branches; leaves; ethyl acetate fraction; chemical constituents; isolation and identification; *in vitro* antioxidant activity

顶坛花椒 *Zanthoxylum planispinum* var. *dintanensis* Y. L. Tu 是芸香科花椒属植物竹叶花椒的一个变种, 大多分布于贵州喀斯特地貌干热河谷地区<sup>[1]</sup>, 该地区降水季节性差异显著, 主要集中在夏、秋两季, 春冬旱与伏旱频发, 它因具备喜钙、耐旱、强适应性等特性, 已成为当地石漠化治理和山区经济发展的重要经济树种。花椒枝叶不仅作为传统调味品使用, 还具有广泛的药用价值, 可用于缓解消化不良、皮肤瘙痒及疼痛, 在巴基斯坦民间常用其嫩枝刷牙以预防牙龈疾病<sup>[2]</sup>, 陕西、贵州等地常将其叶作为调味品及新鲜蔬菜食用<sup>[3]</sup>。研究显示, 顶坛花椒果皮富含酰胺类、黄酮类成分, 并具有显著抗氧化活性<sup>[4-5]</sup>, 但国内外对其枝叶化学成分及生物活性的研究仍较有限, 尤其是系统性的成分鉴定与抗氧化活性评价尚无报道。

因此, 本研究以顶坛花椒枝叶为对象, 95%乙醇提取后以乙酸乙酯萃取, 综合运用多种现代色谱技术对其化学成分进行分离纯化, 波谱手段进行结构鉴定, 并进一步以 DPPH、 $ABTS^+$  自由基清除实验评价其体外抗氧化活性, 以期为该药材深入开发利用提供科学依据。

## 1 材料

JF21060 提取罐 (江苏巨峰机械有限公司); AM-600 MHz 核磁共振仪 (德国布鲁克公司); ESI-MSHP 1100 MSD 液质联用仪 (美国安捷伦公司); Essentia SIL-16P 半制备高效液相色谱仪 (日本岛津公司); 全波长酶标仪 (香港基因有限公司); Sephadex LH-20 (40~70  $\mu\text{m}$ , 瑞士安玛西亚公司)。硅胶 (40~80、100~200、200~300、300~400 目)、薄层硅胶 GF<sub>254</sub> (青岛海洋化工有限公司); MCI CHP-20P (75~150  $\mu\text{m}$ , 日本三菱公司); C<sub>18</sub> 反相硅胶 (20~45  $\mu\text{m}$ , 德国默克公司); XSelect CSH C<sub>18</sub> 分析色谱柱 (4.6 mm × 150 mm, 3.5  $\mu\text{m}$ ) (美国 Waters 公司)。5% 硫酸乙醇溶液、5% 磷酸乙醇 (实验室配制); 1, 1-二苯基-2-三硝基苯肼 (DPPH)、2, 2'-联胺-双 (3-乙基苯并

噻唑啉-6-磺酸)-二胺盐 (ABTS)、维生素 C、磷酸盐缓冲液 (上海源叶生物科技有限公司); 过硫酸钾 (上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 甲醇 [色谱纯, 安耐吉 (上海) 医药化学有限公司]; 石油醚、乙酸乙酯、二氯甲烷、乙醇、甲醇等 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

顶坛花椒枝叶于 2023 年 10 月采自贵州省贞丰县, 标本 (编号 GNRC-20231025) 经云南植药生物技术有限公司张君鉴定为芸香科花椒属竹叶花椒变种顶坛花椒 *Zanthoxylum planispinum* var. *Dintanensis* Y. L. Tu 的枝叶。

## 2 提取与分离

取干燥的顶坛花椒枝叶 33 kg, 粉碎, 95% 乙醇回流提取 3 次, 减压浓缩得浸膏, 加入水混悬, 乙酸乙酯萃取 3 次, 回收溶剂, 得到乙酸乙酯部位 (1 152.0 g), 经 100~200 目硅胶柱分离, 以石油醚-乙酸乙酯 (40 : 1~2 : 1) 梯度洗脱, 得到 Fr. A~Fr. D。

Fr. C 经 MCI 柱层析, 以甲醇-水 (1 : 1~9 : 1) 梯度洗脱, 得到 Fr. C1~Fr. C4。Fr. C1 (30.0 g) 和 Fr. C2 (45.2 g) 通过硅胶柱层析, 以石油醚-丙酮 (10 : 1~1 : 1) 梯度洗脱, 得到化合物 **1** (10.1 mg); Fr. C4 (25.0 g) 通过 C<sub>18</sub> 反相硅胶柱层析, 以甲醇-水 (1 : 1~19 : 1) 梯度洗脱, 得到 Fr. C4.1~Fr. C4.4, Fr. C4.2 (1.6 g) 通过硅胶柱层析, 以石油醚-乙酸乙酯 (8 : 1~1 : 1) 梯度洗脱, 得到化合物 **5** (10.0 mg)、**6** (1.0 mg)。

Fr. D (195.3 g) 通过 C<sub>18</sub> 反相硅胶柱层析, 以甲醇-水 (1 : 1~19 : 1) 梯度洗脱, 得到 Fr. D1~Fr. D5。Fr. D1 (40.0 g) 通过 Sephadex LH-20 柱层析 (流动相甲醇), 得到 Fr. D1.1~Fr. D1.6, Fr. D1.1 (0.6 g) 通过半制备 HPLC (体积流量 2.0 mL/min, 检测波长 254 nm) 纯化, 以甲醇-水 (4 : 1) 洗脱, 得到化合物 **7** (7.0 mg,  $t_R = 12.5$  min)、**8** (4.0 mg,  $t_R = 15.2$  min)、**11** (19.3 mg,  $t_R = 47.0$  min); Fr. D1.5 (0.3 g) 通过半制备

HPLC (体积流量 2.0 mL/min, 检测波长 254 nm) 纯化, 以甲醇-水 (1 : 4) 洗脱, 得到化合物 **9** (10.0 mg,  $t_R = 19.7$  min)、**10** (1.1 mg,  $t_R = 33.2$  min)。Fr. D3 (34.3 g) 通过硅胶柱层析, 以石油醚-丙酮 (10 : 1~1 : 1) 梯度洗脱, 得到化合物 **12** (5.0 mg)。Fr. D5 (25.0 g) 通过硅胶柱层析, 以石油醚-乙酸乙酯 (8 : 1~1 : 1) 梯度洗脱, 得到 Fr. D5.1~Fr. D5.3, Fr. D5.1 (5.7 g) 析出白色结晶, 经二氯甲烷重结晶, 得到化合物 **2** (37.3 mg), 剩余部分经硅胶柱分离, 以石油醚-乙酸乙酯 (8 : 1~1 : 1) 梯度洗脱, 得到化合物 **4** (37.2 mg)、**13** (19.0 mg)、**14** (10.0 mg), 再合并剩余相同部分得到 Fr. D5.1.1, Fr. D5.1.1 (0.2 g) 经 Sephadex LH-20 柱层析 (流动相甲醇), 得到化合物 **15** (25.0 mg)、**16** (25.2 mg); Fr. D5-2 (1.7 g) 析出白色结晶, 经二氯甲烷重结晶, 得到化合物 **3** (90.4 mg), 合并剩余部分, 再经 Sephadex LH-20 柱层析 (流动相甲醇), 得到化合物 **17** (30.2 mg)、**18** (2.0 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS  $m/z$ : 395.3  $[M+Na]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.94~6.83 (6H, m, H-2, 2', 5, 5', 6, 6'), 5.65 (1H, s, -OH), 4.88 (1H, d,  $J = 5.7$  Hz, H-7'), 4.43 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-7), 4.13 (1H, d,  $J = 9.4$  Hz, H-9b), 3.90 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.89 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.88 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>), 3.84 (2H, m, H-9a, 9'b), 3.33 (2H, overlap, H-9'a, 8'), 2.92 (1H, q, H-8); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 148.8 (C-3'), 147.9 (C-4'), 146.7 (C-3), 145.3 (C-4), 133.0 (C-1), 130.8 (C-1'), 119.2 (C-6'), 117.7 (C-6), 114.2 (C-5'), 111.0 (C-5), 108.9 (C-2), 108.5 (C-2'), 87.5 (C-7), 82.0 (C-7'), 71.0 (C-9), 69.7 (C-9'), 55.9 (3 $\times$ -OCH<sub>3</sub>), 54.5 (C-8), 50.1 (C-8')。上述数据与文献 [6] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 phillygenin。

化合物 **2**: 白色固体 (甲醇), ESI-MS  $m/z$ : 381.1  $[M+Na]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.89~6.71 (6H, m, H-2, 2', 5, 5', 6, 6'), 4.75 (1H, d,  $J = 4.9$  Hz, H-7), 4.68 (1H, d,  $J = 4.7$  Hz, H-7'), 4.21 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.87 (3H, s, 4-OCH<sub>3</sub>), 3.88 (2H, overlap, H-9a, 9'a), 3.86 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.09 (2H, m, H-8, 8'); <sup>13</sup>C-

NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 149.0 (C-4), 148.5 (C-3), 144.0 (C-4'), 143.7 (C-3'), 133.1 (C-1), 133.0 (C-1'), 118.4 (C-6), 118.3 (C-6'), 115.2 (C-5), 113.3 (C-2), 110.9 (C-5'), 109.1 (C-2'), 85.8 (C-7), 85.7 (C-7'), 71.6 (C-9), 71.4 (C-9'), 55.8 (-OCH<sub>3</sub> $\times 2$ ), 53.8 (C-8), 53.7 (C-8')。上述数据与文献 [7] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 (+) -2- (3, 4-dimethoxyphenyl) -6- (3, 4-dihydroxy-phenyl) -3, 7-dioxabicyclo [3, 3, 0] octane。

化合物 **3**: 黄色油状 (甲醇), ESI-MS  $m/z$ : 455.4  $[M+Na]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.55 (4H, m, H-2, 6, 2', 6'), 4.72 (2H, m, H-7, 7'), 4.27 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.90 (H-9a, m, 2H, 9'a), 3.85 (6H, overlap, 3', 5'-OCH<sub>3</sub>), 3.83 (6H, overlap, 3, 5-OCH<sub>3</sub>), 3.80 (3H, m, 4-OCH<sub>3</sub>), 3.07 (2H, s, H-8, 8'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 153.2 (C-3, 5), 147.0 (C-3', 5'), 137.2 (C-4), 136.6 (C-1), 134.1 (C-3'), 131.8 (C-1'), 102.6 (C-2', 6'), 102.5 (C-2, 6), 85.8 (C-7), 85.7 (C-7'), 71.7 (C-9, 9'), 60.6 (4-OCH<sub>3</sub>), 56.1 (3', 5'-OCH<sub>3</sub>), 56.0 (3, 5-OCH<sub>3</sub>), 54.1 (C-8, 8')。上述数据与文献 [8] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 (+) -de-4'-O-methylyangabin。

化合物 **4**: 白色粉末 (二氯甲烷), ESI-MS  $m/z$ : 381.1  $[M+Na]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.95 (1H, s, H-2'), 6.91 (1H, overlap, H-2), 6.89 (2H, overlap, H-5, 5'), 6.85 (1H, overlap, H-6), 6.79 (1H, s, H-2'), 4.86 (1H, d,  $J = 5.5$  Hz, H-7'), 4.44 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-7), 4.13 (1H, d,  $J = 9.5$  Hz, H-9b), 3.91 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.90 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.85 (2H, m, H-9a, 9'b), 3.32 (2H, m, H-9'a, 8'), 2.92 (C-8); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 146.7 (C-3), 146.4 (C-3'), 145.3 (C-4'), 144.5 (C-4), 132.9 (C-1), 130.2 (C-1'), 119.1 (C-6), 118.3 (C-6'), 114.2 (C-5, 5'), 108.5 (C-2), 108.3 (C-2'), 87.7 (C-7), 82.0 (C-7'), 70.9 (C-9'), 69.6 (C-9), 55.9 (3-OCH<sub>3</sub>), 55.9 (3-OCH<sub>3</sub>), 54.4 (C-8), 50.0 (C-8')。上述数据与文献 [9] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 epipinoresinol。

化合物 **5**: 无色油状物 (氯仿), ESI-MS  $m/z$ : 348.4  $[M+Na]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ :

5.42 (1H, t,  $J=7.0$  Hz, H-2), 4.15 (d,  $J=7.0$  Hz, 2H, H-1), 1.99 (2H, m, H-4), 1.66 (3H, s, H-18), 1.50 (1H, m, H-4), 1.36 (4H, m, H-5, 13, 19), 1.25 (10 H, m, H-7, 8, 10~12), 1.12 (4H, m, H-9, 14), 1.05 (2H, m, H-6), 0.86 (12H, m, H-16, 17, 20, 21);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 140.3 (C-3), 123.0 (C-2), 59.4 (C-1), 39.8 (C-4), 39.3 (C-14), 37.4 (C-6), 37.2 (C-8), 36.6 (C-11), 36.3 (C-9), 32.7 (C-5), 32.6 (C-19), 29.6 (C-10), 27.9 (C-15), 25.1 (C-7), 24.7 (C-13), 24.4 (C-12), 22.7 (C-17), 22.6 (C-16), 19.6 (C-20), 16.1 (C-18)。上述数据与文献 [10] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 piperamine。

化合物 6: 白色粉末 (氯仿), ESI-MS  $m/z$ : 413.5  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.73 (2H, dd,  $J=7.4, 2.4$  Hz, H-3, 6''), 7.64 (2H, m, H-4'', 5''), 4.23 (4H, d,  $J=4.2$  Hz,  $2\times\text{OCH}_2$ ), 1.75 (1H, m, H-2, 2'), 1.45 (2H, dd,  $J=12.7, 6.6$  Hz, H-3), 1.40 (2H, m, H-4, 4'), 1.36 (4H, d,  $J=3.9$  Hz, H-5, 5', 7, 7'), 0.97 (6H, m, H-6, 6', 8, 8');  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 132.2 (C-1'', 2''), 131.0 (C-4'', 5''), 128.5 (C-3'', 6''), 67.7 (C-1, 1'), 38.8 (C-2, 2'), 30.2 (C-3, 3'), 28.8 (C-4, 4'), 23.6 (C-7, 7'), 22.7 (C-5, 5'), 13.0 (C-8, 8'), 10.0 (C-6, 6')。上述数据与文献 [11] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 dioctyl phthalate。

化合物 7: 黄色油状物 (甲醇), ESI-MS  $m/z$ : 229.3  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.99 (1H, m, H-3), 2.49 (1H, dd,  $J=20.4, 7.7$  Hz, H-4b), 2.38 (3H, s, H-10), 2.08 (1H, m, H-4a), 1.97 (3H, s, H-13), 1.13 (3H, s, H-11);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 185.0 (C-9), 146.9 (C-5), 122.6 (C-6), 94.1 (C-8), 90.4 (C-7), 64.7 (C-3), 46.6 (C-2), 42.0 (C-4), 36.8 (C-1), 33.2 (C-10), 30.5 (12), 29.0 (C-11), 23.2 (C-13)。上述数据与文献 [12] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 3-hydroxy-7, 8-didehydro- $\beta$ -ionone。

化合物 8: 黄色油状物 (甲醇), ESI-MS  $m/z$ : 278.2  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.69 (2H, d,  $J=6.5$  Hz, H-10, 14), 7.49 (1H, t,  $J=6.8$  Hz, H-12), 7.42 (2H, t,  $J=8.2$  Hz, H-11,

13), 7.17 (2H, d,  $J=8.5$  Hz, H-4, 15), 6.87 (2H, d,  $J=6.8$  Hz, H-3, 16), 3.80 (3H, s, H-1), 3.70 (2H, dd,  $J=13.2, 6.8$  Hz, H-7), 2.89 (2H, t,  $J=7.0$  Hz, H-6);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 167.4 (C-8), 158.3 (C-2), 134.6 (C-9), 131.3 (C-5), 130.8 (C-12), 129.7 (C-4, 15), 128.5 (C-11, 13), 126.7 (C-10, 14), 114.1 (3, 16), 55.2 (C-1), 41.2 (C-7), 34.7 (C-6)。上述数据与文献 [13] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 dihydroaltamide。

化合物 9: 黄色油状物 (甲醇), ESI-MS  $m/z$ : 205.1  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 9.81 (1H, s, H-6), 7.15 (2H, s, H-2, 5), 3.97 (6H, s,  $2\times\text{OCH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 190.7 (C-7), 147.3 (C-3, 5), 140.7 (C-4), 128.3 (C-1), 106.6 (C-2, 6), 56.4 ( $-\text{OCH}_3\times 2$ )。上述数据与文献 [10] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 4-hydroxy-3, 5-dimethoxybenzaldehyde。

化合物 10: 无色针状 (甲醇), ESI-MS  $m/z$ : 249.1  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 5.43 (2H, s, H-6, 8), 3.76 (6H, s, H-10, 11), 2.96 (2H, s, H-3), 2.19 (3H, s, H-1);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 170.1 (C-2, 5, 7, 9), 100.4 (C-6, 8), 71.2 (C-4), 56.3 (C-10, 11), 47.2 (C-3), 31.7 (C-1)。上述数据与文献 [14] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 4-acetyl-3, 5-dimethoxy-*p*-quinol。

化合物 11: 白色固体 (甲醇), ESI-MS  $m/z$ : 253.1  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.80 (1H, d,  $J=9.3$  Hz, H-4), 7.27 (1H, d,  $J=8.4$  Hz, H-5), 6.80 (1H, d,  $J=8.5$  Hz, H-7), 6.15 (1H, d,  $J=9.3$  Hz, H-3), 5.25 (1H, t,  $J=8.8$  Hz, H-2'), 3.48 (1H, d,  $J=7.4$  Hz, H-1'), 1.83 (3H, s, H-4'), 1.65 (3H, s, H-5');  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 163.5 (C-2), 160.1 (C-8), 154.3 (C-10), 146.1 (C-4), 132.6 (C-3'), 127.3 (C-6), 122.2 (C-2'), 116.5 (C-9), 113.1 (C-7), 112.9 (C-5), 111.3 (C-3), 25.5 (C-5'), 22.3 (C-1'), 17.6 (C-4')。上述数据与文献 [15] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 osthenol。

化合物 12: 黄色油状, ESI-MS  $m/z$ : 413.3  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.10 (4H, s, Ar-H), 4.29 (4H, m, H-1'), 1.75 (2H, m, H-2'), 1.49~1.27 (16 H, m, H-3'~5', 7'),

0.97 (6H, m, H-8'), 0.92 (6H, m, H-6'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 165.9 (-COO-), 134.2 (C-1), 129.4 (C-2, 3, 5, 6), 67.7 (C-1'), 38.8 (C-2'), 30.5 (C-3'), 28.9 (C-4'), 23.9 (C-7'), 22.9 (C-5'), 14.0 (C-6'), 11.0 (C-8')。上述数据与文献 [16] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 terephthalic acid bis (2-ethyl-hexyl) ester。

化合物 13: 黄色粉末 (氯仿), ESI-MS *m/z*: 316.3 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CH<sub>3</sub>OD) δ: 7.54 (1H, d, *J*=15.8 Hz, H-8), 7.44 (1H, d, *J*=2.2 Hz, H-4), 7.42 (1H, d, *J*=2.2 Hz, H-3), 7.04 (1H, d, *J*=1 Hz, H-10), 6.94 (1H, dd, *J*=8.2, 2.2 Hz, H-14), 6.80 (2H, dd, *J*=12.4, 8.2 Hz, H-13, 16), 6.24 (1H, d, *J*=16.0 Hz, H-7); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CH<sub>3</sub>OD) δ: 171.4 (C-6), 170.4 (C-1), 151.5 (C-2), 149.4 (C-11), 146.8 (C-12), 146.8 (C-8), 146.0 (C-15), 127.8 (C-9), 123.9 (C-3), 123.3 (C-5), 122.8 (C-14), 117.7 (C-4), 116.5 (C-13), 115.8 (C-16), 115.7 (C-7), 115.1 (C-10)。上述数据与文献 [17] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 trilepisuimic acid。

化合物 14: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS *m/z*: 759.3 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CH<sub>3</sub>OD) δ: 7.27 (1H, d, *J*=8.2 Hz, H-5'), 7.00 (2H, m, H-2', 2''), 6.93 (3H, m, H-6', 5''', 6'''), 6.87 (1H, d, *J*=1.9 Hz, H-2), 6.83 (1H, m, H-6), 6.79 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-5), 5.94 (2H, s, 3-OCH<sub>2</sub>O-4), 5.51 (2H, s, 3''-OCH<sub>2</sub>O-4''), 5.43 (1H, s, H-5''), 5.31 (2H, s, 3''-OCH<sub>2</sub>O-4''), 4.88 (1H, s, H-7'''), 4.64 (1H, d, *J*=5.6 Hz, H-7), 4.50 (1H, d, *J*=7.0 Hz, H-7'), 4.42 (1H, d, *J*=6.0 Hz, H-7''), 4.22 (2H, d, *J*=10.1 Hz, H-9'b, 2''), 4.17 (1H, d, *J*=10.0 Hz, H-9'b), 4.07 (1H, t, *J*=8.8 Hz, H-9b), 3.87 (1H, m, H-9'a), 3.85 (1H, s, H-8'), 3.84 (3H, s, 3'''-OCH<sub>3</sub>), 3.83 (3H, s, 4'''-OCH<sub>3</sub>), 3.80 (2H, m, H-9''b), 3.72 (1H, m, H-9a), 3.70 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.41 (1H, m, H-8'''), 3.29 (1H, t, *J*=9.3 Hz, H-9''a), 3.85 (1H, s, H-8), 3.09 (1H, m, H-8''), 2.92 (1H, m, H-8'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CH<sub>3</sub>OD) δ: 199.5 (C-6''), 169.7 (C-4''), 154.3 (C-3'), 150.4 (C-4''), 149.6 (C-3'''), 149.4 (C-4), 148.6 (C-3), 143.3 (C-4'), 141.5 (C-1'), 136.7 (C-1), 132.8 (C-1'''), 125.8 (C-5'), 120.6 (C-6), 119.3 (C-6'),

119.2 (C-6''), 112.9 (C-5'''), 111.4 (C-2'), 110.8 (C-2'''), 109.0 (C-5), 107.5 (C-2), 103.5 (C-5''), 102.4 (3-OCH<sub>2</sub>O-4), 102.3 (3''-OCH<sub>2</sub>O-4''), 88.9 (C-7'), 86.7 (C-7), 84.6 (C-7''), 83.3 (C-7'''), 74.2 (C-2''), 73.7 (C-9''), 73.6 (C-9), 72.1 (C-9'), 70.8 (C-9'''), 56.5 (C-1''), 56.2 (C-8'), 55.9 (3', 4'''-OCH<sub>3</sub>), 53.6 (C-8''), 51.3 (C-8), 51.1 (C-8''')。上述数据与文献 [18] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 zanthpdocarpins A。

化合物 15: 白色固体 (甲醇), ESI-MS *m/z*: 381.1 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CH<sub>3</sub>OD) δ: 6.98 (1H, s, H-2'), 6.92 (2H, d, *J*=1.14 Hz, H-2, 6'), 6.88 (1H, dd, *J*=8.6, 1.9 Hz, H-5'), 6.85 (1H, m, H-6), 6.78 (1H, t, *J*=7.9 Hz, H-4), 5.93 (2H, s, -OCH<sub>2</sub>O-), 4.73 (2H, dd, *J*=12.3, 7.1 Hz, H-7, 7'), 4.23 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.86 (2H, dd, *J*=9.2, 4.4 Hz, H-9a, 9'a), 3.84 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.82 (3H, s, 5-OCH<sub>3</sub>), 3.11 (2H, m, H-8, 8'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CH<sub>3</sub>OD) δ: 150.6 (C-5), 150.1 (C-3), 149.4 (C-3'), 148.6 (C-4'), 136.5 (C-1), 135.2 (C-1'), 120.6 (C-6'), 119.8 (C-6), 112.9 (C-5'), 111.1 (C-4), 109.0 (C-2'), 107.5 (C-2), 87.3 (C-7), 87.2 (C-7'), 72.7 (C-9, 9'), 56.5 (3-OCH<sub>3</sub>), 56.5 (5-OCH<sub>3</sub>), 55.6 (C-8), 55.4 (C-8')。上述数据与文献 [19] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 zanthlignan A。

化合物 16: 白色固体, ESI-MS *m/z*: 381.1 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CH<sub>3</sub>OD) δ: 7.00 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2'), 6.94 (1H, s, H-2), 6.93 (1H, d, *J*=2.2 Hz, H-6), 6.88 (1H, d, *J*=1.7 Hz, H-6'), 6.86 (1H, dd, *J*=7.9, 1.8 Hz, H-5), 6.79 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-5'), 5.93 (2H, s, -OCH<sub>2</sub>O-), 4.88 (1H, s, H-7'), 4.44 (1H, d, *J*=6.8 Hz, H-7), 4.12 (1H, d, *J*=9.3 Hz, H-9'b), 3.86 (1H, t, *J*=12.2 Hz, H-7b), 3.84 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.82 (3H, s, 5-OCH<sub>3</sub>), 3.78 (1H, t, *J*=8.3 Hz, H-9'a), 3.38 (1H, d, *J*=18.7 Hz, H-8'), 3.26 (1H, t, *J*=9.3 Hz, H-9a), 2.92 (1H, dd, *J*=16.0, 6.6 Hz, H-8); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CH<sub>3</sub>OD) δ: 150.3 (C-3), 149.6 (C-5), 149.4 (C-3'), 148.7 (C-4'), 136.6 (C-1), 132.8 (C-1'), 120.8 (C-2'), 119.2 (C-6), 112.9 (C-2), 110.8 (C-4), 109.0 (C-5'), 107.5 (C-6'), 89.3 (C-7),

83.3 (C-7'), 72.0 (C-9), 70.7 (C-9'), 56.5 (3, 5-OCH<sub>3</sub>), 55.9 (C-8'), 51.3 (C-8)。上述数据与文献 [20] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 3-{4-(3, 5-dimethoxyphenyl) hexahydrofuro [3, 4-c] furan-1-yl} benzo [d] [1, 3] dioxole。

化合物 **17**: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 742.7 [M + Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.18 (1H, d,  $J=8.0$  Hz, H-6'), 6.92 (1H, d,  $J=2.1$  Hz, H-2'), 6.86 (1H, s, H-6'''), 6.83 (2H, t,  $J=5.8$  Hz, H-2, 2''), 6.82 (2H, d,  $J=3.8$  Hz, H-6, 5'), 6.77 (2H, t,  $J=1.0$  Hz, H-5, 5'''), 5.97 (2H, s, 3'''-OCH<sub>2</sub>O-4'''), 5.94 (2H, s, 3-OCH<sub>2</sub>O-4), 5.53 (1H, s, H-5''), 5.44 (1H, s, H-10'), 5.19 (1H, s, H-10'), 4.83 (1H, d,  $J=5.5$  Hz, H-7), 4.69 (1H, d,  $J=4.7$  Hz, H-7'''), 4.63 (1H, dd,  $J=6.3, 2.9$  Hz, H-7''), 4.43 (1H, d,  $J=7.3$  Hz, H-7'), 4.35 (1H, d,  $J=9.8$  Hz, H-2''), 4.18 (1H, dd,  $J=8.9, 6.1$  Hz, H-9''b), 4.13 (1H, m, H-9''), 4.11 (1H, m, H-9b), 3.87 (1H, m, H-9a), 3.85 (2H, m, H-9'b, 9'a), 3.78 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.68 (1H, m, H-9''a), 3.38 (1H, m, H-8''), 3.32 (2H, m, H-8, 9'a), 3.26 (1H, dd,  $J=9.9, 2.8$  Hz, H-10'), 3.14 (1H, m, H-8'''), 2.87 (1H, d,  $J=7.3$  Hz, H-8'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 196.1 (C-6''), 167.8 (C-4''), 153.1 (C-3'), 148.1 (C-4'''), 147.8 (C-4), 147.2 (C-3'''), 146.8 (C-3), 141.6 (C-1'), 140.0 (C-4'), 135.1 (C-1'''), 132.2 (C-1), 124.2 (C-6'), 119.5 (C-6'''), 118.8 (C-6), 118.4 (C-5'), 110.0 (C-2'), 108.3 (C-5, 5'''), 106.7 (C-2), 105.3 (C-3''), 103.0 (C-5''), 101.1 (C-10', 3-OCH<sub>2</sub>O-4, 3'''-OCH<sub>2</sub>O-4''), 87.4 (C-7'), 84.7 (C-7''), 84.5 (C-7'''), 82.1 (C-7), 73.2 (C-2''), 72.6 (C-9), 72.5 (C-9'''), 71.1 (C-9'), 70.0 (C-9''), 55.8 (3'-OCH<sub>3</sub>), 54.8 (C-8'''), 54.7 (C-8'), 52.1 (C-1''), 50.3 (C-8), 48.9 (C-8'')。上述数据与文献 [21] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 biplanispine A。

化合物 **18**: 无色油状物 (甲醇), ESI-MS  $m/z$ : 339.5 [M + Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO)  $\delta$ : 5.21 (1H, m, H-2), 3.92 (2H, t,  $J=4.5$  Hz, H-1), 1.92 (2H, dd,  $J=13.0, 6.1$  Hz, H-4), 1.55 (3H, s, H-20), 1.50 (1H, t,  $J=6.6$  Hz, H-15), 1.37 (2H, m, H-7, 11), 1.23 (14H, overlap, H-5~6, 8~10, 12~13), 1.12 (2H, m, H-14),

0.85 (3H, s, H-16), 0.84 (3H, s, H-17), 0.83 (3H, s, H-18), 0.82 (3H, s, H-19); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO)  $\delta$ : 135.7 (C-3), 125.3 (C-2), 57.5 (C-1), 40.1 (C-4), 38.8 (C-14), 36.7 (C-12), 36.7 (C-10), 36.6 (C-8), 36.0 (C-6), 32.1 (C-11), 32.0 (C-7), 29.0 (C-15), 27.4 (C-5), 24.5 (C-13), 24.1 (C-9), 22.6 (C-18), 22.5 (C-17), 19.6 (C-16, 19), 15.9 (C-20)。上述数据与文献 [22] 报道基本一致, 故鉴定该化合物为 3, 7, 11, 15-tetramethylhexadec-2-en-1-ol。

#### 4 体外抗氧化活性评价

4.1 DPPH 自由基清除活性 各化合物加入甲醇, 制成质量浓度为 100  $\mu\text{g/L}$  的溶液, 参照文献 [23] 报道制备 0.2 mmol/L DPPH 溶液, 作为反应底物, 设置实验组 (100  $\mu\text{L}$  样品溶液+100  $\mu\text{L}$  DPPH 溶液)、样品对照组 (100  $\mu\text{L}$  样品溶液+100  $\mu\text{L}$  甲醇)、阴性对照组 (100  $\mu\text{L}$  甲醇+100  $\mu\text{L}$  DPPH 溶液) 及阳性对照组 (100  $\mu\text{L}$  维生素 C 溶液+100  $\mu\text{L}$  DPPH 溶液), 置于 37  $^{\circ}\text{C}$  恒温箱中避光反应 1 h, 在 519 nm 波长处测定吸光度, 重复 3 次, 计算 DPPH 自由基清除率, 采用 Graphpad prism 8 软件计算 IC<sub>50</sub> 值。

4.2 ABTS<sup>+</sup> 自由基清除活性 参照文献 [24] 报道制备 ABTS<sup>+</sup> 自由基母液, 磷酸盐缓冲液将其稀释为工作液, 调整吸光度在 0.7~0.8 范围内, 以工作液为反应底物, 设置实验组 (50  $\mu\text{L}$  样品溶液+200  $\mu\text{L}$  ABTS<sup>+</sup> 溶液)、样品对照组 (50  $\mu\text{L}$  样品溶液+200  $\mu\text{L}$  甲醇)、阴性对照组 (50  $\mu\text{L}$  甲醇+200  $\mu\text{L}$  ABTS<sup>+</sup> 溶液) 及阳性对照组 (50  $\mu\text{L}$  维生素 C 溶液+150  $\mu\text{L}$  ABTS<sup>+</sup> 溶液), 置于 37  $^{\circ}\text{C}$  恒温箱中避光反应 30 min, 在 734 nm 波长处测定吸光度, 重复 3 次, 计算 ABTS<sup>+</sup> 自由基清除率, 采用 Graphpad prism 8 软件计算 IC<sub>50</sub> 值。

由表 1 可知, 化合物 **13** 对 DPPH、ABTS<sup>+</sup> 自由基具有较强的清除活性; 化合物 **1**、**2** 对 DPPH 自由基的清除活性与阳性药维生素 C 相当; 化合物 **3**、**4**、**11** 对 DPPH、ABTS<sup>+</sup> 自由基的清除活性较弱, 即各化合物作用强度依次为 **13**>**2**>**1**>**3**>**4**。

#### 5 讨论与结论

本实验以顶坛花椒枝叶 95% 乙醇提取物的乙酸乙酯部位为研究对象, 综合运用半制备 HPLC、硅胶、Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶及 MCI 中等极性填料等多种分离技术对其化学成分进行系统分离与纯化, 并通过核磁共振、高分辨质谱等波谱分析技

表 1 各化合物 IC<sub>50</sub> 值 (μmol/L,  $\bar{x} \pm s$ , n=3)

Tab.1 IC<sub>50</sub> values of various compounds (μmol/L,  $\bar{x} \pm s$ , n=3)

化合物	DPPH 自由基	ABTS <sup>+</sup> 自由基
1	49.228±2.285	80.078±1.225**
2	29.310±0.846**	53.831±2.866
3	61.386±3.033**	—
4	67.279±1.448**	99.921±5.580**
13	10.923±0.234**	12.836±0.563*
维生素 C	51.001±3.818	38.482±4.760

注:与维生素 C 比较,\*P<0.05,\*\*P<0.01。—表示活性较弱。

术结合微谱数据及 SciFinder 数据库,共鉴定出 18 个化合物,其结构类型以木脂素(1~4)、生物碱(6、8)、芳香类(7、9、12)为主。其中,化合物 2~5、7、11、13、18 为首次从花椒属植物中分离得到,丰富了该属植物化学成分的多样性。

然后,采用 DPPH、ABTS<sup>+</sup> 自由基清除实验对所得化合物进行体外抗氧化活性评价,发现化合物 13 对 2 种自由基的清除活性均显著强于阳性对照药维生素 C,具有作为天然抗氧化剂的潜力,并且化合物 1~2 对 DPPH 自由基也表现出较强的抑制作用。

结合化合物结构与其抗氧化活性之间的关系,可知(1)酚羟基的数量与其抗氧化能力呈正相关,它作为氢供体可通过中和自由基,从而中断链式反应,羟基数目增多有助于提升清除自由基的效率;(2)酚羟基的位置对其活性具有重要影响,邻位可形成分子内氢键,生成更稳定的半醌式自由基中间体,从而表现出比间位更强的抗氧化活性;(3)甲氧基的取代数量和位置也对酚羟基的抗氧化活性具有调节作用,在某些位置上可通过电子效应或空间位阻来影响酚羟基的反应性,进而调节其抗氧化活性。

综上所述,本研究系统分离并鉴定了顶坛花椒枝叶化学成分,发现多个具有显著抗氧化活性的化合物,尤其是 13,可作为天然抗氧化剂开发的重要候选物。上述结果不仅丰富了顶坛花椒化学成分数据库,也为该药材在功能食品、药品、化妆品领域的应用提供了理论支持与实验依据,后续可开展其活性成分的构效关系研究及体内活性验证,以期推动相关实际应用。

参考文献:

[1] 王登超,符羽蓉,喻阳华,等.顶坛花椒不同季节萌发枝条的果皮氨基酸累积特征[J].南方农业学报,2022,53(7):1963-1972.

[2] Sindhu Z, Iqbal Z, Khan M, et al. Documentation of ethnoveterinary practices used for treatment of different ailments in a selected hilly area of Pakistan[J]. *Int J Agric Biol*, 2010, 12(3): 353-358.

[3] 陈红林.不同品种花椒叶黄酮组分变化研究[D].咸阳:西北农林科技大学,2019.

[4] 王进.顶坛花椒抗氧化活性成分研究[D].贵阳:贵州师范大学,2015.

[5] 吴娅莉,王进,李欣,等.贵州顶坛花椒抗氧化活性成分研究[J].食品科技,2017,42(9):211-215.

[6] Hwan K J, Woo K M, Hwa R J, et al. Cytotoxic phenolic compounds from *Chionanthus retusus*[J]. *Arch Pharmacol Res*, 2009, 32(12): 1681-1687.

[7] Latip J, Hartley T G, Waterman P G, et al. Lignans and coumarins metabolites from *Melicope hayesii*[J]. *Phytochemistry*, 1999, 51(1): 107-110.

[8] Miyazawa M, Kasahara H, Kameoka H. Biotransformation of (+)-magnolol and (+)-yangabin in rat[J]. *Phytochemistry*, 1993, 32(6): 1421-1424.

[9] Okuyama E, Suzumura K, Yamazaki M, et al. Pharmacologically active components of *Todopon Puok* (*Fagraea racemosa*), a medicinal plant from Borneo[J]. *Chem Pharm Bull*, 1995, 43(12): 2200-2204.

[10] Siswina T, Rustama M, Sumiarsa D, et al. Antifungal constituents of *Piper crocatum* and their activities as ergosterol biosynthesis inhibitors discovered via *in silico* study using ADMET and drug-likeness analysis[J]. *Molecules*, 2023, 28(23): 1-15.

[11] 张文慧,肖依文,梁伟中,等.内生真菌 *Chaetomium globosum* S108 次生代谢产物分离及黑色素瘤抑制活性研究[J].天然产物研究与开发,2021,33(11):1854-1859.

[12] 陈月梅,曹南开,屠鹏飞,等.豆叶九里香的化学成分研究[J].中国中药杂志,2017,42(10):1916-1921.

[13] Xiao W L, Chen W H, Li W, et al. Chemical constituents from the stem of *Ficus pumila*[J]. *Nat Prod Res*, 2022, 38(3): 408-414.

[14] George R P, Noeleen M, Thornhill A, et al. Antineoplastic agents. Synthesis and cancer cell growth evaluation of *E*-stilstatin 3: a resveratrol structural modification[J]. *J Nat Prod*, 2009, 72(9): 1637-1642.

[15] Halstead C W, Forster P I, Waterman P G, et al. Novel metabolites from the stem bark of *Brombya* sp. Nova (Gap Creek) (Rutaceae) [J]. *Nat Prod Commun*, 2006, 1(5): 100502.

[16] 徐燕,田沙沙,朱华结.海洋真菌灰黄青霉 *Penicillium griseofulvum* 次级代谢产物中一个新的内酯醛结构[J].天然产物研究与开发,2015,27(4):559-561.

[17] Ango P Y, Kapche D W, Kuete V, et al. Chemical constituents of *Trilepisium madagascariense* (Moraceae) and their antimicrobial activity[J]. *Phytochem Lett*, 2012, 5(3): 524-528.

[18] Wang J F, Deng Y H, Yang S H, et al. Characterization and biological evaluation of six new dimeric lignans with an unusual  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated ketone motif from *Zanthoxylum simulans*[J].

- Bioorg Med Chem Letter*, 2014, 24(19): 4667-4671.
- [19] Sun Y, Zeng Q H, Lu H Q, et al. Two new lignans from *Zanthoxylum armatum*[J]. *Nat Prod Res*, 2020, 36(13): 3331-3336.
- [20] Tuyen T T, Bach P C, Nghi D H, et al. Lignans and some other non-alkaloid compounds from the stem bark of *Zanthoxylum rhetsa* and their biological activities[J]. *J Chem Res*, 2023, 47(4): 4.
- [21] Yang G Z, Hu Y, Yang B, et al. Lignans from the bark of *Zanthoxylum planispinum*[J]. *Helv Chim Acta*, 2009, 92(8): 1657-1664.
- [22] Liu Y A, Zong T Q, Wang M J, et al. Chemical constituents from the whole plant of *Odontites vulgaris* Moench and their chemotaxonomic significance[J]. *Biochem Syst Ecol*, 2023, 2024(112): 104764-104769.
- [23] Li X C. Comparative study of 1, 1-diphenyl-2-picryl-hydrazyl radical (DPPH) scavenging capacity of the antioxidant xanthenes family[J]. *Chemistryselect*, 2018, 3(46): 13081-13086.
- [24] Li X, Xiao O Y, Rong C, et al. 3', 8"-Dimerization enhances the antioxidant capacity of flavonoids: evidence from acacetin and isoginkgetin[J]. *Molecules*, 2019, 24(11): 2039-2045.

## 玄参一株内生真菌次生代谢产物及其 HepG2 细胞毒活性研究

孙伍慧, 姚思凡, 周小江\*, 赵碧清\*  
(湖南中医药大学, 湖南长沙 410208)

**摘要:** 目的 鉴定一株玄参内生真菌, 并分析其次生代谢产物及 HepG2 细胞毒活性。方法 采用形态学与分子生物学鉴定菌株 XSZ-1。发酵提取物采用 D101 大孔吸附树脂、硅胶及半制备 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 CCK-8 法评价 HepG2 细胞毒活性。结果 该菌株被鉴定为枝孢霉属真菌 *Cladosporium anthropophilum*。从中分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为 vinaceuline (1)、cirrhopetalanthin (2)、桃叶珊瑚苷 (3)、金雀异黄酮 (4)、环(酪氨酸-亮氨酸) (5)、环(脯氨酸-酪氨酸) (6)、环(脯氨酸-苯丙氨酸) (7)、aegyptolidine B (8)、chloramphenicol (9)、环(丙氨酸-异亮氨酸) (10)、环(丙氨酸-亮氨酸) (11)、环(脯氨酸-缬氨酸) (12)、环(脯氨酸-异亮氨酸) (13)、环(脯氨酸-亮氨酸) (14)、对羟基苯乙醇 (15)、2-*p*-acetoxypheylethanol (16)。化合物 5、9 的 IC<sub>50</sub> 值分别为 (94.34±4.18)、(80.86±3.21) μmol/L。结论 化合物 1~16 均为首次从该菌株中分离得到, 2~3 为首次从内生真菌中分离。化合物 5、9 具有 HepG2 细胞毒活性。

**关键词:** 玄参; 内生真菌; 次生代谢产物; 分离鉴定; HepG2 细胞; 毒活性

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2026)05-1540-08

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2026.05.017

## Secondary metabolites of an endophytic fungus from *Scrophularia ningpoensis* and their cytotoxic activity against HepG2 cells

SUN Wu-hui, YAO Si-fan, ZHOU Xiao-jiang\*, ZHAO Bi-qing\*  
(Hunan University of Chinese Medicine, Changsha 410208, China)

**ABSTRACT:** **AIM** To identify an endophytic fungus from *Scrophularia ningpoensis* Hemsl, and to analyze the secondary metabolites and their cytotoxic activity against HepG2 cells. **METHODS** The XSZ-1 strain was identified using morphological and molecular biological method. The fermentation extract was isolated and purified using D101 macroporous adsorption resin, silica gel and semi-preparative HPLC, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. The cytotoxic activity against HepG2

收稿日期: 2025-10-14

基金项目: 湖南省自然科学基金科药联合基金项目 (2024JJ8160)

作者简介: 孙伍慧 (1997—), 女, 硕士, 研究方向为中药有效成分及其质量分析。E-mail: sunwuhui@qq.com

\* 通信作者: 周小江 (1968—), 男, 博士, 教授, 研究方向为中药有效成分及其品质评价。E-mail: gale9888@163.com

赵碧清 (1972—), 女, 硕士, 副教授, 研究方向为中药有效成分及其质量分析。E-mail: qingerhn@126.com