

# 黄芩化学成分的研究

姚 雪<sup>1,2</sup>, 程云霞<sup>1,2</sup>, 陈 龙<sup>1</sup>, 刘 伟<sup>1</sup>, 王 晓<sup>1</sup>, 李奉胜<sup>3</sup>, 李 兵<sup>4</sup>, 董红敬<sup>1\*</sup>  
[1. 齐鲁工业大学 (山东省科学院), 山东省分析测试中心, 山东 济南 250014; 2. 山东中医药大学药学院, 山东 济南 250300; 3. 莱芜紫光生态园有限公司, 山东 济南 271100; 4. 鲁南制药集团股份有限公司, 山东 临沂 276006]

**摘要:** **目的** 研究黄芩 *Scutellaria baicalensis* Georgi 的化学成分。**方法** 黄芩饮片 90% 乙醇提取物采用 D101、Sephadex LH-20、ODS 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。**结果** 从中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为白杨素-6-*C*- $\alpha$ -*L*-吡喃阿拉伯糖-8-*C*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖苷 (**1**)、白杨素-6-*C*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖-8-*C*- $\beta$ -*L*-吡喃阿拉伯糖苷 (**2**)、白杨素-6-*C*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖-8-*C*- $\alpha$ -*L*-吡喃阿拉伯糖苷 (**3**)、白杨素-6-*C*- $\beta$ -*L*-吡喃阿拉伯糖-8-*C*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖苷 (**4**)、黄芩素-6-甲氧基-7-*O*- $\beta$ -葡萄糖酸苷 (**5**)、去甲汉黄芩素-7-*O*- $\beta$ -葡萄糖酸苷 (**6**)、二氢黄芩素-7-*O*-葡萄糖酸苷 (**7**)、黄芩素-7-*O*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖醛酸甲酯苷 (**8**)、汉黄芩素-7-*O*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖醛酸甲酯苷 (**9**)、木蝴蝶苷 A (**10**)、2', 4'-二羟基二氢查尔酮-3'-*C*- $\beta$ -吡喃葡萄糖-6'-*O*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖苷 (**11**)、异夏佛塔苷 (**12**)、白杨素-6, 8-*C*- $\beta$ -二吡喃葡萄糖苷 (**13**)、千层纸素-7-*O*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖醛酸甲酯苷 (**14**)。**结论** 化合物 **11~13** 为首次从该植物中分离得到。  
**关键词:** 黄芩; 化学成分; 分离鉴定  
**中图分类号:** R284.1      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1001-1528(2020)11-2935-06  
**doi:** 10.3969/j.issn.1001-1528.2020.11.021

## Chemical constituents from *Scutellaria baicalensis*

YAO Xue<sup>1,2</sup>, CHENG Yun-xia<sup>1,2</sup>, CHEN Long<sup>1</sup>, LIU Wei<sup>1</sup>, WANG Xiao<sup>1</sup>, LI Feng-sheng<sup>3</sup>, LI Bing<sup>4</sup>, DONG Hong-jing<sup>1\*</sup>  
[1. Shandong Analysis and Test Center, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250014, China; 2. Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Jinan 250300, China; 3. Laiwu Ziguang Ecological Company, Jinan 271100, China; 4. Lunan Pharmaceutical Group Co., Ltd., Linyi 276006, China]

**ABSTRACT: AIM** To study the chemical constituents from *Scutellaria baicalensis* Georgi. **METHODS** The 90% ethanol extract of *S. baicalensis* was isolated and purified by D101, Sephadex LH-20, ODS and semi-preparative HPLC, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. **RESULTS** Fourteen compounds were isolated and identified as chrysin-6-*C*- $\alpha$ -*L*-arabinopyranosyl-8-*C*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (**1**), chrysin-6-*C*- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-8-*C*- $\beta$ -*L*-arabinopyranoside (**2**), chrysin-6-*C*- $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-8-*C*- $\alpha$ -*L*-arabinopyranoside (**3**), chrysin-6-*C*- $\beta$ -*L*-arabinopyranosyl-8-*C*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (**4**), baicalein-6-methylether-7-*O*- $\beta$ -glucuronide (**5**), norwogonin-7-*O*- $\beta$ -glucuronide (**6**), dihydrobaicalein-7-*O*-glucuronide (**7**), baicalein-7-*O*- $\beta$ -*D*-glucuronopyranoside methyl ester (**8**), wogonin-7-*O*- $\beta$ -*D*-glucuronopyranoside methyl ester (**9**), oroxin A (**10**), 2, 4'-dihydroxydihydrochalcone-3'-*C*- $\beta$ -glucopyranoside-6'-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside (**11**), isoschaftoside (**12**), 6, 8-di-*C*- $\beta$ -glucosylchrysin (**13**), and oroxylin-7-*O*- $\beta$ -*D*-glucuronopyranoside methyl ester (**14**). **CONCLUSION** Compounds **11-13** are isolated from this plant for the

收稿日期: 2019-12-03  
**基金项目:** 国家自然科学基金青年基金 (81803662); 山东省自然科学基金博士基金 (ZR2017BH018); “十三五”国家重点研发计划 (2017YFC1700703); 国家中药材产业技术体系 (CARS-21); 山东省科学院国际合作项目 (2019GHZD07)  
**作者简介:** 姚 雪 (1993—), 女, 硕士生, 研究方向为中药质量控制。Tel: 18363019908, E-mail: 18363019908@163.com  
**\* 通信作者:** 董红敬 (1986—), 女, 博士, 研究方向为中药化学成分及质量控制研究。E-mail: donghongjing@sdas.org

first time.

**KEY WORDS:** *Scutellaria baicalensis* Georgi; chemical constituents; isolation and identification

黄芩为唇形科植物黄芩 *Scutellaria baicalensis* Georgi 的干燥根, 为我国传统常用清热类中药, 始载于《神农本草经》, 被列为中品, 具有清热燥湿、泻火解毒、止血、安胎的传统功效<sup>[1]</sup>。近年来, 国内外学者对黄芩的化学成分及药理作用进行了研究, 发现黄芩主要含有黄酮类、苯丙素类、甾类以及挥发油等多种成分, 具有抗炎、抗肿瘤、抗菌、降血压等多种现代药理活性<sup>[2]</sup>。本研究从黄芩水部位分离得到 14 个黄酮苷类化合物, 其中化合物 **11**~**13** 首次从该植物中分离得到。

**1 材料**

Waters 2695 高效液相色谱仪 (美国 Waters 公司); LC-20AR 制备液相色谱仪 (日本岛津公司); CHEETAHTMMP 系列中压制备液相色谱仪 (天津博纳艾杰尔科技有限公司); Waters-Symmetry C<sub>18</sub> 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm, 美国 Waters 公司); YMC Pack ODS-A 色谱柱 (250 mm×10.0 mm, 5 μm, 日本 YMC 公司); Shim-pack GIS C<sub>18</sub> 色谱柱 (250 mm×20.0 mm, 5 μm, 日本岛津仪器公司)。

色谱级乙腈、甲醇 (天津市康科德科技有限公司); 色谱级甲酸 (天津市大茂化学试剂厂); 纯水 (密理博 Millipore Direct-Q8 超纯水机制备)。实验所用黄芩饮片购于宏济堂医药有限公司中药厂。经山东中医药大学李佳教授鉴定为唇形科黄芩属植物黄芩 *Scutellaria baicalensis* Georgi 的干燥饮片

**2 提取与分离**

取黄芩饮片 9.0 kg, 加入 90% 乙醇回流提取 3 次, 抽滤后浓缩, 用蒸馏水稀释至 10 L, 采用乙酸乙酯进行萃取, 得黄芩水相和乙酸乙酯相提取物。采用 D101 大孔树脂对水相进行分离, 依次采用水、10%、30%、50%、95% 乙醇进行梯度洗脱, 分别浓缩后, 得各部位浸膏 (Fr. 水、Fr. 10%、Fr. 30%、Fr. 50%、Fr. 95%)。

取 30% 乙醇部位浸膏, 采用 ODS 中压制备柱进行分离, 甲醇-0.1% 甲酸水 (40 : 60) 为洗脱剂, 共分离得到 8 个流分 (Fr. 1~8)。取 Fr. 3 (1.083 g) 采用半制备 HPLC 进行分离, 乙腈-0.1% 甲酸水 (17.5 : 82.5) 洗脱, 得化合物 **1** (57.8 mg)、**3** (64.6 mg); 26.5~33 min 的色谱峰经 Sephadex LH-20 继续纯化, 采用甲醇洗脱, 得化合物 **4** (7.1 mg); 40 min 的色谱峰经制备 HPLC

2 次分离, 乙腈-0.1% 甲酸水 (15 : 85) 洗脱, 得化合物 **2** (41.7 mg)、**11** (18.1 mg)。取 Fr. 1 (5.350 g) 经 Sephadex LH-20 分离, 采用甲醇洗脱, 得 9 个流分 (Fr. 1.1~9), Fr. 1.8 经半制备 HPLC 分离, 甲醇-水 (29 : 71) 洗脱, 得化合物 **12** (14.2 mg); Fr. 1.4 经半制备 HPLC 分离, 甲醇-0.1% 甲酸水 (38 : 62) 洗脱, 得化合物 **13** (6.8 mg)。

取 50% 乙醇部位浸膏, 采用 ODS 中压半制备色谱柱分离, 用甲醇-0.1% 甲酸水 (45 : 55) 洗脱, 得到 22 个流分 (Fr. 1~22), 取 Fr. 7 (2.400 g) 经 Sephadex LH-20 分离, 甲醇洗脱得 13 个流分 (Fr. 7.1~13), Fr. 7.1 和 Fr. 7.9 分别为化合物 **5** (16.3 mg)、**6** (10.9 mg), Fr. 7.5 经半制备 HPLC 分离, 乙腈-0.1% 甲酸水 (32 : 68) 洗脱得化合物 **7** (11.1 mg)、**8** (9.2 mg); Fr. 7.3 经半制备 HPLC 分离, 乙腈-0.1% 甲酸水 (33 : 67) 洗脱, 得化合物 **9** (6.1 mg)、**10** (8.3 mg)、**14** (20.3 mg)。

**3 结构鉴定**

化合物 **1**: 黄色粉末; HR-ESI-MS  $m/z$ : 549.115 0 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 13.63 (1H, s, 5-OH), 7.02 (1H, s, H-3), 8.19 (2H, d,  $J = 7.6$  Hz, H-2', 6'), 7.56 (2H, m, H-3', 5'), 7.64 (1H, m, H-4'), 4.78 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-1''), 4.73 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-1'''), 3.90 (1H, m, H-2''), 3.66, 3.92 (2H, m, H-5'''), 3.84 (2H, m, H-2''', 4'''), 3.56, 3.76 (2H, m, H-6''), 3.47 (1H, m, H-3'''), 3.43 (1H, m, H-4''), 3.31 (1H, m, H-3''), 3.27 (1H, m, H-5''); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz) δ: 61.2 (C-6''), 68.4 (C-4'''), 69.6 (C-2'''), 70.1 (C-5'''), 70.6 (C-4''), 70.9 (C-2''), 73.3 (C-1''), 73.8 (C-3'''), 74.2 (C-1'''), 78.9 (C-3''), 82.0 (C-5''), 104.0 (C-10), 104.9 (C-3), 105.3 (C-8), 108.4 (C-6), 127.0 (C-3', 5'), 129.1 (C-2', 6'), 131.0 (C-1'), 132.1 (C-4'), 155.3 (C-9), 158.2 (C-5), 161.4 (C-7), 163.6 (C-2), 182.5 (C-4)。以上数据与文献 [3] 一致, 故鉴定为白杨素-6-*C*-α-*L*-吡喃阿拉伯糖-8-*C*-β-*D*-吡喃

葡萄糖苷。

化合物 2: 黄色粉末; HR-ESI-MS  $m/z$ : 549.115 7  $[M + H]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 13.48 (1H, s, 5-OH), 7.05 (1H, s, H-3), 8.16 (2H, d,  $J = 7.6$  Hz, H-2', 6'), 7.62 (1H, m, H-4'), 7.56 (2H, m, H-3', 5'), 5.55 (1H, s, H-1'''), 4.60 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-1''), 3.81 (1H, m, H-2''), 3.18 (1H, m, H-3''), 3.10 (1H, m, H-4''), 3.15 (1H, m, H-5''), 3.34, 3.68 (2H, m, H-6''), 3.82 (1H, m, H-2'''), 3.89 (1H, m, H-3'''), 4.01 (1H, m, H-4'''), 3.63, 3.76 (2H, m, H-5''');  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 182.2 (C-4), 162.3 (C-2, 7), 102.6 (C-3), 152.9 (C-5), 109.4 (C-6), 104.7 (C-8), 159.9 (C-9), 103.1 (C-10), 130.6 (C-1'), 126.4 (C-2', 6'), 129.2 (C-3', 5'), 132.1 (C-4'), 73.0 (C-1''), 71.4 (C-2''), 79.0 (C-3''), 70.0 (C-4''), 81.7 (C-5''), 61.7 (C-6''), 70.8 (C-1'''), 72.4 (C-2'''), 69.8 (C-3'''), 63.1 (C-4'''), 67.0 (C-5''')。以上数据与文献 [4] 一致, 故鉴定为白杨素-6-*C*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖-8-*C*- $\beta$ -*L*-吡喃阿拉伯糖苷。

化合物 3: 黄色粉末; HR-ESI-MS  $m/z$ : 549.162 5  $[M + H]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 13.56 (1H, s, 5-OH), 8.20 (2H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-2', 6'), 7.57 (3H, m, H-3', 4', 5'), 6.89 (1H, s, H-3), 4.69 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-1'''), 4.79 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-1''), 3.01 ~ 4.02 (sugar-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 182.0 (C-4), 165.9 (C-2), 163.0 (C-7), 159.2 (C-9), 154.1 (C-5), 131.3 (C-4'), 131.4 (C-1'), 128.6 (C-3', 5'), 126.5 (C-2', 6'), 108.4 (C-6), 104.4 (C-8), 104.0 (C-3), 103.5 (C-10), 80.9, 78.4, 73.3, 70.4, 70.0, 60.8 (Glc-C), 74.8, 74.2, 70.7, 69.2, 68.9 (Alc-C)。以上数据与文献 [5] 一致, 故鉴定为白杨素-6-*C*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖-8-*C*- $\alpha$ -*L*-吡喃阿拉伯糖苷。

化合物 4: 黄色粉末; HR-ESI-MS  $m/z$ : 549.169 2  $[M + H]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 13.73 (1H, s, 5-OH), 8.15 (2H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-2', 6'), 7.54 (2H, m, H-3', 5'), 7.59 (1H, m, H-4'), 6.87 (1H, s, H-

3), 5.23 (1H, s, H-1''), 3.93 (1H, m, H-4''), 3.84 (1H, m, H-3''), 3.78 (1H, m, H-2''), 3.50, 3.64 (2H, m, H-5''), 4.78 (1H, d,  $J = 9.2$  Hz, H-1'''), 3.86 (1H, m, H-2'''), 3.25 (1H, m, H-3'''), 3.38 (1H, m, H-4'''), 3.23 (1H, m, H-5'''), 3.53, 3.77 (2H, m, H-6''');  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 182.1 (C-4), 163.7 (C-2), 163.1 (C-7), 157.5 (C-5), 155.2 (C-9), 132.0 (C-4'), 131.1 (C-1'), 129.0 (C-3', 5'), 126.8 (C-2', 6'), 107.6 (C-6), 105.2 (C-8), 104.5 (C-3), 104.1 (C-10), 81.9 (C-5''), 78.8 (C-3''), 73.5 (C-1'''), 70.9 (C-1''), 72.1 (C-2''), 70.9 (C-2'''), 70.6 (C-3''), 70.0 (C-4''), 66.6 (C-5''), 63.2 (C-4'), 61.4 (C-6'')。以上数据与文献 [6] 一致, 故鉴定为白杨素-6-*C*- $\beta$ -*L*-吡喃阿拉伯糖-8-*C*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 5: 黄色粉末; ESI-MS  $m/z$ : 461  $[M + H]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.09 (1H, s, H-3), 7.07 (1H, s, H-8), 8.10 (2H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-2', 6'), 7.60 (3H, m, H-3', 4', 5'), 5.22 (1H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-1''), 3.66 (1H, m, H-2''), 3.64 (1H, m, H-3''), 3.76 (1H, m, H-4''), 3.84 (1H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-5''), 3.78 (3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 182.6 (C-4), 170.7 (C-6''), 163.8 (C-2), 152.6 (C-9), 156.5 (C-7), 152.4 (C-5), 132.2 (C-4'), 132.7 (C-6), 130.7 (C-1'), 129.2 (C-3', 5'), 126.5 (C-2', 6'), 106.1 (C-10), 105.0 (C-3), 99.7 (C-1''), 94.3 (C-8), 76.3 (C-5''), 72.9 (C-2''), 75.0 (C-3''), 71.8 (C-4''), 60.6 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献 [7] 一致, 故鉴定为黄芩素-6-甲氧基-7-*O*- $\beta$ -葡萄糖酸苷。

化合物 6: 黄色粉末; HR-ESI-MS  $m/z$ : 447.098 3  $[M + H]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 12.24 (1H, s, 5-OH), 7.02 (1H, s, H-3), 8.14 (2H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-2', 6'), 7.61 (3H, m, H-3', 4', 5'), 6.65 (1H, s, H-6), 5.16 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-1''), 3.37 ~ 3.98 (sugar-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 182.6 (C-4), 170.2 (C-6''), 163.6 (C-2), 152.3 (C-7), 151.2 (C-5), 144.8 (C-9), 132.2 (C-4'), 130.8 (C-1'), 129.2 (C-3',

5'), 127.2 (C-8), 126.6 (C-2', 6'), 105.5 (C-10), 105.0 (C-3), 100.5 (C-1''), 98.6 (C-6), 75.3 (C-5''), 75.2 (C-3''), 72.9 (C-2''), 71.4 (C-4'')。以上数据与文献 [8-9] 一致, 故鉴定为去甲汉黄芩素-7-O-β-葡萄糖酸苷。

化合物 **7**: 白色粉末; ESI-MS  $m/z$ : 449 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 11.74 (1H, s, 5-OH), 7.53 (2H, d,  $J=7.2$  Hz, H-2', 6'), 7.42 (3H, m, H-3', 4', 5'), 6.34 (1H, s, H-8), 5.59 (1H, dd,  $J=12.8, 2.0$  Hz, H-2), 5.03 (1H, d,  $J=6.8$  Hz, H-1''), 3.31 (1H, dd,  $J=17.2, 8.8$  Hz, H-3a), 2.80 (1H, dd,  $J=17.2, 2.4$  Hz, H-3b), 3.85 (1H, d,  $J=8.8$  Hz, H-5''), 3.28~3.35 (sugar-H); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 197.6 (C-4), 154.3 (C-7), 153.1 (C-9), 149.4 (C-5), 128.1 (C-6), 103.4 (C-10), 94.2 (C-8), 78.6 (C-2), 42.5 (C-3), 138.7 (C-1'), 126.7 (C-2', 6'), 128.5 (C-3', 4', 5'), 99.9 (C-1''), 72.8 (C-2''), 74.9 (C-3''), 71.5 (C-4''), 75.2 (C-5''), 170.4 (C-6'')。以上数据与文献 [10] 一致, 故鉴定为二氢黄芩素-7-O-葡萄糖酸苷。

化合物 **8**: 黄色粉末; ESI-MS  $m/z$ : 461 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 8.37 (1H, s, 6-OH), 8.08 (2H, d,  $J=6.4$  Hz, H-2', 6'), 7.61 (3H, m, H-3', 4', 5'), 7.05 (1H, s, H-3), 7.00 (1H, s, H-8), 5.28 (1H, d,  $J=7.2$  Hz, H-1''), 3.67 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.37~4.22 (sugar-H); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 182.5 (C-4), 163.5 (C-2), 151.3 (C-7), 149.2 (C-9), 146.8 (C-5), 130.8 (C-6), 106.2 (C-3), 104.8 (C-10), 93.6 (C-8), 130.9 (C-1'), 126.4 (C-2', 6'), 129.1 (C-3', 5'), 132.0 (C-4'), 100.0 (C-1''), 72.7 (C-2''), 75.0 (C-3''), 71.4 (C-4''), 75.3 (C-5''), 169.3 (C-6''), 51.9 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献 [6] 一致, 故鉴定为黄芩素-7-O-β-D-吡喃葡萄糖醛酸甲酯苷。

化合物 **9**: 黄色粉末; ESI-MS  $m/z$ : 475 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 12.54 (1H, s, 5-OH), 8.09 (2H, d,  $J=6.8$  Hz, H-2', 6'), 7.62 (3H, m, H-3', 4', 5'), 7.08 (1H, s, H-3), 6.72 (1H, s, H-6), 3.89 (3H, s, 8-OCH<sub>3</sub>), 3.67 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 5.35 (1H,

d,  $J=6.8$  Hz, H-1''), 3.38~4.21 (sugar-H); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 182.4 (C-4), 169.2 (C-6''), 163.6 (C-2), 156.0 (C-9), 155.9 (C-7), 149.2 (C-5), 132.3 (C-4'), 130.7 (C-1'), 129.3 (C-3', 5'), 126.4 (C-2', 6'), 105.3 (C-10), 105.4 (C-3), 99.5 (C-1''), 98.6 (C-6), 96.9 (C-8), 75.6 (C-5''), 75.1 (C-3''), 72.8 (C-2''), 71.3 (C-4''), 61.4 (8-OCH<sub>3</sub>), 52.0 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献 [11] 一致, 故鉴定为汉黄芩素-7-O-β-D-吡喃葡萄糖醛酸甲酯苷。

化合物 **10**: 黄色粉末; ESI-MS  $m/z$ : 433 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 8.36 (1H, s, 6-OH), 8.08 (2H, d,  $J=6.8$  Hz, H-2', 6'), 7.60 (3H, m, H-3', 4', 5'), 7.06 (1H, s, H-3), 7.01 (1H, s, H-8), 5.01 (1H, d,  $J=6.8$  Hz, H-1''), 3.19~3.75 (sugar-H); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 182.5 (C-4), 163.4 (C-2), 151.7 (C-7), 149.2 (C-9), 146.5 (C-5), 132.0 (C-4'), 130.8 (C-1'), 130.7 (C-6), 129.1 (C-3', 5'), 126.4 (C-2', 6'), 106.1 (C-10), 104.7 (C-3), 101.0 (C-1''), 94.2 (C-8), 77.3 (C-5''), 75.9 (C-3''), 73.2 (C-2''), 69.7 (C-4''), 60.6 (C-6'')。以上数据与文献 [12] 一致, 故鉴定为木蝴蝶苷 A。

化合物 **11**: 白色粉末; ESI-MS  $m/z$ : 583 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 2.92 (2H, t,  $J=7.2$  Hz, H-α), 3.40 (3H, m, H-5'', 4''', 5'''), 3.50 (6H, m, H-3'', 4'', 6a'', 2''', 3''', 6a''', β), 4.54 (1H, d,  $J=10.0$  Hz, H-1''), 3.89 (1H, m, H-6b''), 3.76 (1H, m, H-6b'''), 4.92 (1H, d,  $J=7.3$  Hz, H-1'''), 6.20 (1H, s, H-5'), 7.15 (1H, m, H-4), 7.25 (2H, s, H-3, 5), 7.26 (2H, s, H-2, 6); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 29.8 (C-α), 44.4 (C-β), 60.4 (C-6'''), 61.3 (C-6''), 69.3 (C-4'''), 70.4 (C-4''), 70.5 (C-2''), 73.1 (C-3'''), 73.4 (C-1''), 76.7 (C-5'''), 77.2 (C-2''), 78.9 (C-3''), 81.3 (C-5'), 94.2 (C-5'), 100.7 (C-1'''), 104.7 (C-1'), 106.4 (C-3'), 125.7 (C-4), 128.2 (C-3, 5), 128.3 (C-2, 6), 141.5 (C-1), 159.8 (C-6'), 163.6 (C-4'), 164.7 (C-2'), 204.6 (C-β')。以上数据与文献 [13] 一致, 故鉴定为 2', 4'-二羟基二氢查尔酮-

3'-C-β-吡喃葡萄糖-6'-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **12**: 黄色粉末; HR-ESI-MS  $m/z$ : 565.156 9  $[M + H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 13.82 (1H, s, 5-OH), 9.33 (1H, s, 4'-OH), 8.10 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-3', 5'), 6.77 (1H, s, H-3), 4.78 ~ 2.23 (sugar-H); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 182.0 (C-4), 163.7 (C-2), 161.2 (C-4'), 160.7 (C-5), 159.6 (C-7), 154.5 (C-9), 129.1 (C-2', 6'), 121.2 (C-1'), 116.0 (C-3', 5'), 108.6 (C-6), 104.5 (C-8), 102.8 (C-10), 102.2 (C-3), 73.6 (C-1''), 70.9 (C-2''), 78.7 (C-3''), 70.0 (C-4''), 81.4 (C-5''), 60.8 (C-6''), 74.6 (C-1'''), 68.8 (C-2'''), 75.1 (C-3'''), 69.1 (C-4'''), 70.7 (C-5''')。以上数据与文献 [14] 一致, 故鉴定为异夏佛塔苷。

化合物 **13**: 黄色粉末; HR-ESI-MS  $m/z$ : 579.178 5  $[M + H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 13.59 (1H, s, 5-OH), 8.17 (2H, m, H-2', 6'), 7.60 (3H, m, H-3', 4', 5'), 6.99 (1H, s, H-3), 5.02 (1H, m, H-1''), 4.79 (1H, m, H-1'''), 3.88 (2H, m, H-2'', 2'''), 3.75 (2H, m, H-6b'', 6b'''), 3.64 (1H, m, H-6a''), 3.56 (1H, m, H-6a'''), 3.44 (1H, m, H-4''), 3.42 (1H, m, H-4'''), 3.39 (1H, m, H-5''), 3.31 (3H, m, H-3'', 3''', 5'''); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 182.3 (C-4), 163.2 (C-2), 162.5 (C-7), 158.8 (C-9), 155.3 (C-5), 132.0 (C-4'), 131.1 (C-1'), 129.1 (C-3', 5'), 126.8 (C-2', 6'), 107.9 (C-6), 105.5 (C-8), 104.8 (C-3), 103.7 (C-10), 81.9 (C-5''), 80.9 (C-5'''), 78.9 (C-3''), 78.0 (C-3'''), 74.2 (C-1''), 73.5 (C-1'''), 71.8 (C-2''), 71.0 (C-2'''), 70.6 (C-4''), 69.1 (C-4'''), 61.3 (C-6''), 59.9 (C-6''')。以上数据与文献 [15] 一致, 故鉴定为白杨素-6, 8-C-β-二吡喃葡萄糖苷。

化合物 **14**: 黄色粉末; ESI-MS  $m/z$ : 475  $[M + H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 12.82 (1H, s, 5-OH), 8.09 (2H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-2', 6'), 7.62 (3H, m, H-3', 4', 5'), 7.13 (1H, s, H-8), 7.06 (1H, s, H-3), 5.38 (1H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-1''), 4.22 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-5''), 3.77 (3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>), 3.66 (3H, s,

-OCH<sub>3</sub>), 3.35 ~ 3.44 (sugar-H); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 182.5 (C-4), 169.1 (C-6''), 163.8 (C-2), 156.2 (C-9), 152.6 (C-5), 152.3 (C-7), 132.6 (C-6), 132.2 (C-4'), 130.7 (C-1'), 129.2 (C-3', 5'), 126.4 (C-2', 6'), 106.2 (C-10), 105.0 (C-3), 99.4 (C-1''), 94.0 (C-8), 75.6 (C-5''), 75.3 (C-3''), 72.8 (C-2''), 71.3 (C-4''), 60.3 (6-OCH<sub>3</sub>), 52.0 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献 [3, 16-18] 一致, 故鉴定为千层纸素-7-O-β-D-吡喃葡萄糖醛酸甲酯苷。

#### 4 讨论与结论

黄芩为临床常用中药材, 有效成分主要为黄酮类, 具有抗炎、抗肿瘤、抗氧化、抗心律失常、肝保护、神经元保护、提升免疫等多种药理作用。从黄芩水部位共分离鉴定了 14 个黄酮苷类化合物, 其中化合物 **11** ~ **13** 为首次从该植物中分离得到, 本实验进一步丰富了黄芩中的化学成分, 以期为后续的质量标准及药理药效的研究提供参考。

#### 参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2015 年版一部 [S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 301-302.
- [2] 马玲玲, 孙 燕. 中药黄芩药理作用的研究进展[J]. 沈阳医学院学报, 2016, 18(2): 115-117.
- [3] 周锡钦, 梁 鸿, 路新华, 等. 中药黄芩主要黄酮类成分及其生物活性研究[J]. 北京大学学报 (医学版), 2009, 41(5): 578-584.
- [4] Ji S, Li R, Wang Q, *et al.* Anti-H1N1 virus, cytotoxic and Nrf2 activation activities of chemical constituents from *Scutellaria baicalensis* [J]. *J Ethnopharmacol*, 2015, 176: 475-484.
- [5] Takagi S, Yamaki M, Inoue K. Flavone di-C-glycosides from *Scutellaria baicalensis* [J]. *Phytochemistry*, 1981, 20(10): 2443-2444.
- [6] 刘英学. 黄芩的化学成分研究 [D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2008.
- [7] Flamini G, Pardini M, Morelli I, *et al.* Flavonoid glycosides from *Centaurea pseudoscabiosa* subsp. *pseudoscabiosa* from Turkey [J]. *Phytochemistry*, 2002, 61(4): 433-437.
- [8] Wang Y Q, Matsuzaki K, Takahashi K, *et al.* Studies on the constituents of *scutellaria* species I the flavonoid glucuronides of “bo ye huang chin” *scutellaria ikonnikovii* juz [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(8): 3206-3209.
- [9] Li J R, Wang Y Q, Deng Z Z. Note: Two new compounds from *Glycyrrhiza glabra* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2005, 7(4): 677-680.
- [10] Malikov V M, Yuldashev M P. Phenolic compounds of plants of

the *Scutellaria* genus. distribution, structure, and properties [J]. *Chem Nat Compd*, 2002, 38(5): 473-519.

[ 11 ] 马兆堂, 杨秀伟. 黄连解毒汤醋酸乙酯溶性化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(18): 2080-2086.

[ 12 ] 文景兵, 张庆文, 殷志琦, 等. 木蝴蝶种子中黄酮类化学成分研究[J]. 中国药学杂志, 2011, 46(3): 170-173.

[ 13 ] Wang Y, Zhang Z, Yang L, *et al.* A new dihydrochalcone glucoside from Longdan Xiegan Decoction[J]. *Chin J Nat Med*, 2008, 6(4): 259-261.

[ 14 ] 赵素容, 卢充伟, 吴文雅, 等. 广金钱草总黄酮胶囊对照品的研究 (英文) [J]. 中成药, 2007, 29(6): 845-849.

[ 15 ] Gobbo-Neto L, Santos M D, Kanashiro A, *et al.* Evaluation of the anti-inflammatory and antioxidant activities of di-C-glu-

cosylflavones from *Lychnophora ericoides* (Asteraceae) [J]. *Planta Med*, 2005, 71(1): 3-6.

[ 16 ] Tran T V A, Malainer C, Schwaiger S, *et al.* Screening of vietnamese medicinal plants for NF-κB signaling inhibitors: Assessing the activity of flavonoids from the stem bark of *Oroxylum indicum*[J]. *J Ethnopharmacol*, 2015, 159: 36-42.

[ 17 ] Cox P J, Durham D G, Liu I X, *et al.* Extraction of baicalin and characterization of derivatives. X-ray structure of 7-hydroxy-5, 6-dimethoxyflavone 7-glucuronide methyl ester dehydrate[J]. *J Chem Res*, 2000, 2000(12): 548-550.

[ 18 ] Tomimori T, Miyaichi Y, Kizu H. On the flavonoid constituents from the roots of *Scutellaria baicalensis* GEORGI. I [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1982, 102(4): 388-391.

## UPLC-QTOF-MS 法分析沙棘果实、叶和枝的成分

郑文惠, 白海英, 王丽瑶, 包芳, 杨志刚\*  
(兰州大学药学院, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:**目的 UPLC-QTOF-MS 法分析沙棘 *Hippophae rhamnoides* L. 果实、叶和枝的成分。方法 沙棘果实 80% 乙醇提取物的分析采用硅胶、大孔树脂、Sephadex LH-20、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。通过 UPLC-QTOF-MS 对沙棘果实、叶和枝不同部位化学成分进行分析。结果 从中分离得到 6 个化合物, 分别鉴定为桉柳黄素-3-*O*-β-*D*-葡萄糖-7-*O*-α-*L*-鼠李糖苷 (1)、异鼠李素-3-*O*-β-*D*-葡萄糖-7-*O*-α-*L*-鼠李糖苷 (2)、1-甲基-1, 2, 3, 4-四氢吡啶-3-羧酸 (3)、异鼠李素-3-*O*-β-*D*-槐二糖-7-*O*-α-*L*-鼠李糖苷 (4)、芦丁 (5)、异鼠李素-3-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 (6)。共鉴定 30 个化合物, 包括 8 个鞣质类和 22 个黄酮类, 其中 25 个化合物为 3 种部位的共有成分。结论 化合物 3 为首次从沙棘属植物中分离得到。该方法准确稳定, 重复性好, 可用于沙棘的质量控制。

**关键词:** 沙棘; 果实; 叶; 枝; 化学成分; 分离鉴定; UPLC-QTOF-MS

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1001-1528(2020)11-2940-08  
doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2020.11.022

## Analysis of constituents in the fruit, leaf and twig of *Hippophae rhamnoides* by UHPL-QTOF-MS

ZHENG Wen-hui, BAI Hai-ying, WANG Li-yao, BAO Fang, YANG Zhi-gang\*  
(School of Pharmacy, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

**ABSTRACT:** AIM To analyze constituents in the fruit, leaf and twig of *Hippophae rhamnoides* L. by UHPL-QTOF-MS. METHODS The 80% ethanol extract from the fruit of *H. rhamnoides* was isolated and purified by silica,

收稿日期: 2019-11-09  
基金项目: 国家重点研发计划政府间国际科技创新合作重点专项 (2016YFE0129000); 甘肃省中医药管理局科研课题 (GZK-2015-21); 兰州大学中央高校基本科研业务费专项资金资助 (lzujbky-2017-k26, lzujbky-2017-sp40)  
作者简介: 郑文惠 (1995—), 女, 硕士生, 从事药物分析、代谢组学研究。E-mail: zhengwh17@lzu.edu.cn  
\* 通信作者: 杨志刚 (1979—), 男, 博士, 副教授, 从事中药药效物质基础及代谢组学研究。Tel: (0931) 8915202, E-mail: yangzg@lzu.edu.cn  
网络出版日期: 2020-06-19  
网络出版地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1368.R.20200619.1316.004.html>