

珠光香青化学成分及其抗氧化活性研究

刘冰倩¹，李彪²，陈剑锋¹，尉小琴¹，刘呈雄¹，邹坤¹，程凡^{1*}

(1. 三峡大学生物与制药学院, 天然产物研究与利用湖北省重点实验室, 湖北 宜昌 443002; 2. 宜昌市夷陵区公共检验检测中心, 湖北 宜昌 443002)

摘要: 目的 研究珠光香青的化学成分及其抗氧化活性。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20 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 DPPH 法和 ABTS 法评价抗氧化活性。结果 从中分离得到 23 个化合物, 分别鉴定为反式银锻苷 (1)、4'-羟基去氢醉椒素 (2)、芹菜素 (3)、3-O-山柰酚-3-O-乙酰基-6-O- (p-肉桂酰基) - α -D-吡喃葡萄糖苷 (4)、山柰酚 (5)、槲皮素-3-O- β -D- (6-O-Z-p-肉桂酰基) -吡喃葡萄糖苷 (6)、银锻苷 (7)、紫云英苷 (8)、3, 5-二羟基-7, 8-二甲氧基黄酮 (9)、己二酸二乙基己酯 (10)、3, 5-二羟基-6, 7, 8-三甲氧基黄酮 (11)、豆甾醇 (12)、myriophylloside B (13)、1-十六烷醇 (14)、绿原酸 (15)、4-羟基-N- {4- [3- (4-羟基苯基) -E-丙烯酰氨基] -丁基} -苯酰胺 (16)、3, 6-二甲基-2, 5-哌嗪二酮 (17)、 β -腺苷 (18)、5, 6-去氢醉椒素 (19)、山柰酚-3-O- (2", 6"-二-O-E-p-肉桂酰基) - β -D-吡喃葡萄糖苷 (20)、山柰酚-3-O- (3"-O-反式-p-肉桂酰基) - (6"-O-反式-阿魏酰基) - β -D-吡喃葡萄糖苷 (21)、4, 5-二咖啡酰奎宁酸丁酯 (22)、3, 4-二咖啡酰奎宁酸丁酯 (23)。化合物 1、7、22~23 对 DPPH 自由基的 IC_{50} 值为 $(24.67 \pm 1.63) \sim (53.41 \pm 1.61) \mu\text{mol/L}$, 8、21~23 对 ABTS⁺ 自由基的 IC_{50} 值为 $(15.22 \pm 0.89) \sim (41.66 \pm 6.29) \mu\text{mol/L}$ 。结论 化合物 9、19~23 为首次从香青属植物中分离得到, 2、10、13~14、16~17 为首次从该植物中分离得到。化合物 1、7~8、21~23 具有较强的抗氧化活性。

关键词: 珠光香青; 化学成分; 分离鉴定; 抗氧化活性

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2025)11-3651-10

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2025.11.018

Chemical constituents from *Anaphalis margaritacea* and their antioxidant activity

LIU Bing-qian¹, LI Biao², CHEN Jian-feng¹, YU Xiao-qin¹, LIU Cheng-xiong¹, ZOU Kun¹, CHENG Fan^{1*}

(1. Key Laboratory of Natural Products Research and Development, China Three Gorges University, College of Biological and Pharmaceutical Sciences, Yichang 443002, China; 2. Public Inspection and Testing Center of Yiling District, Yichang 443002, China)

ABSTRACT: AIM To study the chemical constituents of *Anaphalis margaritacea* (L.) Benth. & Hook. f. and their antioxidant activities. **METHODS** Separation and purification were performed using silica gel, Sephadex LH-20 and semi-preparative HPLC, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. The antioxidant activity was determined by DPPH method and ABTS method.

RESULTS Twenty-three compounds were isolated and identified as trans-tilidroside (1), 4'-hydroxydehydrokawain (2), apigenin (3), 3-O-kaempferol-3-O-acetyl-6-O- (p-coumaroyl) - α -D-glucopyranoside (4), kaempferol (5), quercetin-3-O- β -D- (6-O-Z-p-coumaroyl) -glucopyranoside (6), tiliroside (7), kaempferol-3-O- β -D-glucoside (8), 3, 5-dihydroxy-7, 8-dimethoxyflavone (9), bis (2-ethylhexyl) adipate (10), 3, 5-dihydroxy-6, 7, 8-trimethoxyflavone (11), stigmasterol (12), myriophylloside B (13), 1-hexadecanol (14), chlorogenic acid (15), 4-hydroxy-N- {4- [3- (4- hydroxyphenyl) -E-

收稿日期: 2025-04-03

基金项目: 国家自然科学基金 (82204237)

作者简介: 刘冰倩 (1999—), 女, 硕士生, 从事天然药物化学研究。E-mail: 1653224285@qq.com

* 通信作者: 程凡 (1973—), 男, 博士, 副教授, 从事天然药物化学研究。E-mail: chengf@ctgu.edu.cn

acryloylamino]-butyl]-benzamide (**16**) , 3, 6-dimethylpiperazine-2, 5-dione (**17**) , β -adenosine (**18**) , 5, 6-dehydrokawain (**19**) , kaempferol-3-O-(2", 6"-di-O-E-p-coumaroyl)- β -D-glucopyranoside (**20**) , kaempferol-3-O-(3"-O-E-p-coumaroyl)-(6"-O-E-feruloyl)- β -D-glucopyranoside (**21**) , 4, 5-di-caffeoylequinic acid butyl ester (**22**) , 3, 4-di-caffeoylequinic acid butyl ester (**23**) . The IC_{50} values of compounds **1**, **7**, **22-23** against DPPH free radicals were $(24.67 \pm 1.63) - (53.41 \pm 1.61) \mu\text{mol/L}$, and the IC_{50} values of compounds **8**, **21-23** against ABTS⁺ free radicals were $(15.22 \pm 0.89) - (41.66 \pm 6.29) \mu\text{mol/L}$. **CONCLUSION** Compounds **9**, **19-23** are isolated from genus *Anaphalis* for the first time, and **2**, **10**, **13**, **14**, **16**, **17**, **19-23** are first isolated from this plant. Compounds **1**, **7-8**, **21-23** have strong antioxidant activity.

KEY WORDS: *Anaphalis margaritacea* (L.) Benth. & Hook. f.; chemical constituents; isolation and identification; antioxidant activity

珠光香青 *Anaphalis margaritacea* (L.) Benth. & Hook. f. 为菊科香青属植物, 又名山荻, 主要分布于四川、湖北西部、湖南南部与广西北部地区, 常见于亚高山及低山的草地、石砾地带、山沟及道路两侧^[1]。研究表明, 香青属植物主要含有黄酮类^[2]、酚类^[3]、糖类^[4]、萜类^[5]、生物碱类^[6-7]等成分, 具有抗氧化^[8]、抗肿瘤、抗炎^[9]、降糖^[10]、抗菌、镇咳平喘、止咳祛痰^[11]等多种生物活性。目前, 国内外对珠光香青的研究较少, 为丰富香青属植物的化学成分, 本研究对珠光香青全草的化学成分进行了分离鉴定, 共得到23个化合物, 其中大多为黄酮类成分。大量研究表明, 黄酮类化合物有优异的抗氧化性能, 并且有研究发现高海拔地区的植物由于受到低氧低温及强紫外线等环境的胁迫, 往往具有更强的抗氧化能力^[12]。本实验所用的珠光香青采集于海拔较高的神农架林区, 为进一步探究开发其药用价值, 本研究采用DPPH法和ABTS法测定所得化合物的抗氧化活性, 以期为珠光香青的开发利用提供参考依据。

1 材料

AVANCE 400核磁共振波谱仪、Amozon SL+1200液相色谱-双重漏斗传输离子阱质谱仪(德国Bruker公司); Thermo ISQ LT单四极杆气质联用仪(美国Thermo Fishers Scientific公司); Waters 1525 EF高效液相色谱仪(美国Waters公司); P2050半制备液相色谱仪(广州睿柏仪器科技有限公司); 低温冷冻干燥机(美国Labconco公司); MS-MS万分之一电子天平(瑞士梅特勒-托利多公司)。Venusil XBP C₁₈色谱柱(天津博纳艾杰尔科技有限公司); GF₂₅₄薄层层析硅胶板、正向色谱硅胶(200~300目, 青岛海洋化工有限公司); Sephadex LH-20葡萄糖凝胶(北京索莱宝科技有限公司)。1, 1-二苯基-2-三硝基苯肼、2-2'-联氮-双-

(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)、过硫酸钾、L-抗坏血酸(上海麦克林生化科技股份有限公司)。乙腈、甲醇(色谱纯, 美国Tedia公司); 水为三蒸水; 其他试剂均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司)。

实验用珠光香青于2023年8月采自湖北省神农架林区, 由三峡大学生物与制药学院王玉兵教授鉴定为菊科香青属植物珠光香青 *Anaphalis margaritacea* Benth et Hook f. 的全草。凭证标本现保存于三峡大学天然产物研究与利用湖北省重点实验室。

2 提取与分离

取珠光香青全草5.08 kg, 自然干燥后粉碎, 用95%乙醇(50 L)冷浸提取5次, 每隔7 d提取1次, 合并醇提液, 浓缩得到总浸膏585.9 g。将总浸膏加入适量水使其混悬, 依次采用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取, 经减压浓缩干燥后, 分别得到石油醚部位(82.5 g)、乙酸乙酯部位(258.1 g)和正丁醇部位(43.5 g)。

石油醚部位(50.0 g)经硅胶柱分离, 以石油醚-乙酸乙酯(100:0~0:100)梯度洗脱, 得到组分Fr. 1~Fr. 10, Fr. 5(37.4 mg)经Sephadex LH-20分离, 以二氯甲烷-甲醇(1:1)洗脱, 得到化合物**14**(10.1 mg); Fr. 6(206.5 mg)经薄层色谱制备, 以石油醚-乙酸乙酯(5:1)展开, 得到化合物**12**(7.2 mg); Fr. 7(324.3 mg)通过Sephadex LH-20分离, 以二氯甲烷-甲醇(1:1)洗脱, 得到化合物**9**(7.8 mg)和**11**(4.5 mg); Fr. 10(246.3 mg)经Sephadex LH-20分离, 以二氯甲烷-甲醇(1:1)洗脱, 得到化合物**10**(8.2 mg)。

乙酸乙酯部位(88.3 g)经硅胶柱分离, 以二氯甲烷-甲醇(100:0~0:100)梯度洗脱, 得到

组分 Fr. 1 ~ Fr. 13 和化合物 **2** (10.0 mg)。Fr. 5 (25.0 mg) 经半制备 HPLC 纯化, 以乙腈-水 (50 : 50) 洗脱, 得到化合物 **3** (5.7 mg, $t_R = 9$ min)。Fr. 6 (23.6 mg) 经半制备 HPLC (体积流量 3 mL/min) 分离, 以乙腈-水 (48 : 52) 洗脱, 得到化合物 **5** (6.2 mg, $t_R = 10$ min)。Fr. 8 (42.8 mg) 经半制备 HPLC (体积流量 3 mL/min) 分离, 以乙腈-水 (38 : 62) 洗脱, 得到化合物 **22** (7.3 mg) 和 **23** (6.5 mg)。Fr. 9 (18.4 mg) 经半制备 HPLC (体积流量 3 mL/min) 分离, 以乙腈-水 (40 : 60) 洗脱, 得到化合物 **4** (6.5 mg, $t_R = 12$ min)。Fr. 11 (80.8 mg) 经半制备 HPLC (体积流量 2 mL/min) 纯化, 以乙腈-水 (25 : 75) 洗脱, 得到化合物 **1** (13.5 mg, $t_R = 16$ min)、**19** (3.3 mg, $t_R = 12$ min) 和 **21** (4.3 mg, $t_R = 20$ min)。Fr. 12 (16.0 g) 经硅胶柱分离, 以二氯甲烷-甲醇 (25 : 1 ~ 0 : 1) 梯度洗脱, 得到 Fr. 12.1 ~ Fr. 12.14, Fr. 12.9 (3.8 g) 经反向硅胶柱分离, 以甲醇-水 (20 : 80 ~ 100 : 0) 梯度洗脱, 得到 Fr. 12.9.1 ~ Fr. 12.9.7, Fr. 12.9.3 (800.7 mg) 经 Sephadex LH-20 分离, 以二氯甲烷-甲醇 (1 : 1) 洗脱, 得 Fr. 12.9.3.2 (21.2 mg) 和 Fr. 12.9.3.6 (18.4 mg), 二者经半制备 HPLC (体积流量 3 mL/min) 分离, 分别以乙腈-水 (48 : 52) 和乙腈-水 (36 : 64) 洗脱, 得到化合物 **16** (3.1 mg, $t_R = 9$ min) 和 **20** (3.3 mg, $t_R = 10$ min); Fr. 12.12 (43.3 mg) 经半制备 HPLC (体积流量 3 mL/min) 分离, 以乙腈-水 (35 : 65) 洗脱, 得到化合物 **6** (5.5 mg, $t_R = 25$ min) 和 **7** (5.3 mg, $t_R = 28$ min); Fr. 12.13 (31.6 mg) 经半制备 HPLC (体积流量 2 mL/min) 分离, 以乙腈-水 (30 : 70) 洗脱, 得到化合物 **8** (5.7 mg, $t_R = 15$ min)。

正丁醇部位 (40.0 g) 经大孔树脂柱分离, 以乙醇-水 (10 : 90 ~ 90 : 10) 梯度洗脱, 得到组分 Fr. 1 ~ Fr. 12。Fr. 5 (402.3 mg) 经 Sephadex LH-20 层析, 以纯甲醇洗脱, 得到 Fr. 5.1 ~ Fr. 5.9, Fr. 5.7 (50.6 mg) 经半制备 HPLC (体积流量 2 mL/min) 分离, 以甲醇-水 (18 : 82) 洗脱, 得到化合物 **17** (7.1 mg, $t_R = 8$ min) 和 **18** (7.7 mg, $t_R = 12$ min); Fr. 5.8 (28.8 mg) 经半制备 HPLC (体积流量 2 mL/min) 分离, 以甲醇-水 (13 : 87) 洗脱, 得到化合物 **15** (8.6 mg, $t_R = 5$ min)。Fr. 12 (35.4 mg) 经半制备 HPLC (体积流量 3 mL/min) 分离, 以甲醇-水 (34 : 66) 洗脱, 得到

化合物 **13** (6.6 mg, $t_R = 22$ min)。半制备 HPLC 的检测波长均为 203 nm。

3 结构鉴定

化合物 1: 淡黄色固体, ESI-MS m/z : 594.9
 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 7.97 (2H, d, J = 2.1 Hz, H-2, 6'), 7.39 (2H, d, J = 2.1 Hz, H-2', 6'), 7.33 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-7''), 6.85 (2H, d, J = 2.1 Hz, H-3', 5'), 6.79 (2H, d, J = 1.9 Hz, H-3'', 5''), 6.34 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-8), 6.14 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-6), 6.10 (1H, d, J = 4.2 Hz, H-8''), 5.44 (1H, d, J = 4.2 Hz, H-1''), 4.26 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6' α), 4.04 (1H, dd, J = 6.4, 2.1 Hz, H-6' β); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 156.3 (C-2), 132.9 (C-3), 177.1 (C-4), 161.0 (C-5), 99.0 (C-6), 166.1 (C-7), 93.7 (C-8), 156.1 (C-9), 103.3 (C-10), 120.7 (C-1'), 130.7 (C-2', 6'), 115.7 (C-3', 5'), 156.0 (C-4'), 101.0 (C-1''), 74.0 (C-2''), 74.1 (C-3''), 69.8 (C-4''), 76.1 (C-5''), 62.9 (C-6''), 124.8 (C-1''), 130.1 (C-2''), 6''), 115.0 (C-3'', 5''), 160.0 (C-4''), 144.5 (C-7''), 113.5 (C-8''), 165.2 (C-9'')。

以上数据与文献 [13] 报道基本一致, 故鉴定为反式银
 锷昔。

化合物 2: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 245.1 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.45~7.51 (2H, d, *J* = 6.6 Hz, H-3', 5'), 7.24 (1H, d, *J* = 16.1 Hz, H-8), 6.80 (2H, d, *J* = 6.6 Hz, H-2', 6'), 6.78 (1H, d, *J* = 16.1 Hz, H-7), 6.22 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-5), 5.59 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-3), 9.89 (1H, s, H-4'), 3.82 (3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.2 (C-2), 88.6 (C-3), 171.5 (C-4), 56.8 (C-OCH₃), 100.6 (C-5), 159.4 (C-6), 116.2 (C-7), 134.9 (C-8), 126.7 (C-1'), 129.8 (C-2', 6'), 116.6 (C-3', 5'), 159.4 (C-4')。以上数据与文献 [14] 报道基本一致, 故鉴定为 4'-羟基去氢醉椒素。

化合物 3: 黄色无定形粉末, ESI-MS *m/z*: 271.0 [M + H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.95 (1H, s, H-5), 10.83 (1H, s, H-7), 10.35 (1H, s, H-4'), 7.91 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-2', 6'), 6.92 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-3'.

5')，6.76 (1H, s, H-3)，6.45 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-8)，6.16 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6)； ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 161.4 (C-2), 102.8 (C-3), 181.7 (C-4), 157.4 (C-5), 94.0 (C-6), 163.7 (C-7), 98.9 (C-8), 161.4 (C-9), 103.5 (C-10), 121.1 (C-1')，128.5 (C-2', 6')，116.0 (C-3', 5')，161.2 (C-4')。以上数据与文献[15]报道基本一致，故鉴定为芹菜素。

化合物4：黄色粉末，ESI-MS m/z : 636.6 [$\text{M} + \text{H}$]⁺。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.55 (1H, brs, H-5)，10.83 (1H, brs, H-7)，9.98 (1H, brs, H-4')，8.00 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-3')，7.98 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-5')，7.39 (2H, d, $J=1.9$ Hz, H-2'', 6'')，7.35 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H- β)，6.86~6.89 (2H, d, $J=2.0$ Hz, H-3', 5')，6.79 (2H, d, $J=8.3$ Hz, H-3'', 5'')，6.35 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8)，6.09 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6)，6.13 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-7)，5.50 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1')，4.69 (1H, t, $J=9.7$ Hz, H-3'')，4.26 (1H, d, $J=10.2$ Hz, H-6'')，3.99 (1H, m, H-6')，3.52 (1H, m, H-5'')，3.43 (1H, m, H-4')，3.40 (1H, m, H-2'')，2.03 (3H, s, acetyl)； ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.9 (C-2)，133.3 (C-3)，177.5 (C-4)，161.6 (C-5)，99.5 (C-6)，160.4 (C-7)，94.3 (C-8)，156.9 (C-9)，103.9 (C-10)，121.2 (C-1')，131.2 (C-2', 6')，115.6 (C-3', 5')，160.4 (C-4')，101.5 (C-1'')，71.8 (C-2'')，74.6 (C-3'')，68.3 (C-4'')，73.8 (C-5'')，62.4 (C-6'')，166.4 (C=O)，113.8 (α -CH)，145.3 (β -CH)，125.3 (C-1'')，130.7 (C-2'', 6'')，116.3 (C-3'', 5'')，160.5 (C-4'')，170.1 (COO-)，21.3 (CH₃)。以上数据与文献[16]报道基本一致，故鉴定为3-O-山柰酚-3-O-乙酰基-6-O-(*p*-肉桂酰基)- α -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物5：黄色无定形粉末，ESI-MS m/z : 287.1 [$\text{M} + \text{H}$]⁺。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.48 (1H, s, H-5)，10.74 (1H, s, H-7)，10.14 (1H, s, H-4')，9.38 (1H, s, H-3)，6.18 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6)，6.43 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8)，6.88~6.94 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H-3', 5')，7.99~8.10 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H-2', 6')； ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.2

(C-2)，136.2 (C-3)，176.4 (C-4)，161.2 (C-5)，98.7 (C-6)，164.6 (C-7)，94.0 (C-8)，159.7 (C-9)，103.4 (C-10)，122.2 (C-1')，130.0 (C-2', 6')，116.0 (C-3', 5')，156.7 (C-4')。以上数据与文献[17]报道基本一致，故鉴定为山柰酚。

化合物6：黄色无定形粉末，ESI-MS m/z : 610.8 [$\text{M} + \text{H}$]⁺。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.52 (2H, d, $J=2.2$ Hz, H-5'', 9'')，7.54 (2H, d, $J=1.9$ Hz, H-2', 6')，6.82 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-5')，6.77 (2H, d, $J=2.2$ Hz, H-6'', 8'')，6.31 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8)，6.15 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6)，5.47 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-2'')，5.49 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1'')，4.26 (1H, dd, $J=12.0$, 2.0 Hz, H-6'a)，4.03 (1H, dd, H-6'b)，3.18~3.24 (4H, H-2''~5'')； ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.6 (C-2)，133.5 (C-3)，177.6 (C-4)，161.6 (C-5)，99.5 (C-6)，166.7 (C-7)，94.1 (C-8)，156.8 (C-9)，103.9 (C-10)，121.9 (C-1')，115.6 (C-2')，145.1 (C-3')，149.1 (C-4')，116.2 (C-5')，121.4 (C-6')，101.3 (C-1'')，74.5 (C-2'')，76.8 (C-3'')，70.4 (C-4'')，74.8 (C-5'')，63.6 (C-6'')，165.4 (C-1'')，114.1 (C-2'')，143.7 (C-3'')，125.4 (C-4'')，130.6 (C-5'', 9'')，114.8 (C-6'', 8'')，160.3 (C-7'')。以上数据与文献[18]报道基本一致，故鉴定为槲皮素-3-O- β -D-(6-O-Z-p-肉桂酰基)-吡喃葡萄糖苷。

化合物7：淡黄色无定形粉末，ESI-MS m/z : 595.1 [$\text{M} + \text{H}$]⁺。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.37 (1H, s, H-6)，6.14 (1H, s, H-8)，8.00 (2H, d, $J=2.0$ Hz, H-2', 6')，6.78 (2H, d, $J=2.6$ Hz, H-3', 5')，4.28 (2H, d, $J=11.9$ Hz, H-6")，6.86 (2H, d, $J=2.1$ Hz, H-2'', 6'')，7.39 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3'', 5'')，7.33 (1H, d, $J=11.3$ Hz, H- α)，6.11 (1H, d, $J=10.2$ Hz, H- β)； ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.8 (C-2)，133.5 (C-3)，177.8 (C-4)，161.6 (C-5)，99.4 (C-6)，165.3 (C-7)，94.2 (C-8)，156.9 (C-9)，104.1 (C-10)，121.2 (C-1')，131.3 (C-2', 6')，116.2 (C-3', 5')，160.3 (C-4')，104.1 (C-1'')，76.7 (C-2'')，74.7 (C-3'')，70.4 (C-4'')，74.6 (C-5'')，

63.4 (C-6''), 101.5 (C-1''), 130.6 (C-2''), 114.1 (C-3''), 160.5 (C-4''), 114.1 (C-5''), 130.6 (C-6''), 116.2 (C- α), 145.1 (C- β), 166.7 (C- γ)。以上数据与文献[19]报道基本一致,故鉴定为银锻昔。

化合物8: 黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 449.1 [M+N]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.03 (2H, d, *J*=8.9 Hz, H-2', 6'), 6.84~6.90 (2H, d, *J*=8.9 Hz, H-3', 5'), 6.15 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6), 6.37 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), 5.45 (1H, d, *J*=7.3 Hz, H-1''), 3.55 (1H, d, *J*=11.4 Hz, H-6'' α), 3.33 (1H, dd, *J*=11.7, 3.9 Hz, H-6'' β), 3.18 (2H, m, H-2'', 3''), 3.08 (2H, m, H-4'', 5''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 157.0 (C-2, 9), 133.5 (C-3), 177.7 (C-4), 166.3 (C-5), 99.6 (C-6), 161.6 (C-7), 94.3 (C-8), 103.9 (C-9), 121.4 (C-1'), 131.3 (C-2', 6'), 115.6 (C-3', 5'), 160.5 (C-4'), 101.4 (C-1''), 77.9 (C-2''), 76.9 (C-3''), 70.3 (C-4''), 74.7 (C-5''), 61.3 (C-6'')。以上数据与文献[20]报道基本一致,故鉴定为紫云英昔。

化合物9: 黄色晶体, ESI-MS m/z : 315.0 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 5.75 (1H, s, H-2), 4.02 (1H, s, H-3), 6.58 (1H, s, H-6), 7.47~7.57 (3H, m, H-2', 4', 6'), 7.59 (2H, dt, *J*=7.2, 1.7 Hz, H-3', 5'), 12.17 (1H, s, 5-OH), 3.82 (1H, s, H-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 144.5 (C-2), 137.2 (C-3), 176.8 (C-4), 103.6 (C-4a), 156.0 (C-5), 95.3 (C-6), 158.1 (C-7), 130.1 (C-8), 158.1 (C-8a), 131.0 (C-1'), 127.6 (C-2'), 128.6 (C-3'), 130.2 (C-4'), 128.7 (C-5'), 127.6 (C-6'), 56.5 (7-OCH₃), 61.0 (8-OCH₃)。以上数据与文献[21]报道基本一致,故鉴定为3,5-二羟基-7,8-二甲氧基黄酮。

化合物10: 无色油状物, ESI-MS m/z : 371.3 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 3.92 (4H, dd, *J*=2.9, 5.7 Hz), 2.28 (4H, t, *J*=6.5 Hz), 1.51~1.55 (4H, t, *J*=7.2 Hz), 1.45~1.51 (4H, m), 1.32 (4H, m), 1.28 (8H, m), 0.85 (12H, t); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 173.1 (2C, COO), 66.2 (2C, CH₂), 38.7 (2C, CH₂), 33.7 (2C, CH₂),

30.3 (2C, CH₂), 29.0 (2C, CH₂), 24.4 (2C, CH₂), 23.7 (2C, CH₂), 22.9 (2C, CH₂), 14.3 (2C, CH₂), 11.2 (2C, CH₃)。以上数据与文献[22]报道基本一致,故鉴定为己二酸二乙基己酯。

化合物11: 黄色晶体, ESI-MS m/z : 345.1 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.17 (1H, s, 5-OH), 8.15~8.20 (2H, m, H-2', 6'), 7.48~7.61 (3H, m, H-3'~5'), 6.58 (1H, s, 3-OH), 4.02 (3H, s, 8-OCH₃), 3.91 (3H, d, *J*=2.1 Hz, 6-OCH₃), 3.82 (3H, d, *J*=2.4 Hz, 7-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 146.1 (C-2), 137.2 (C-3), 177.0 (C-4), 147.9 (C-5), 137.2 (C-6), 152.4 (C-7), 132.5 (C-8), 146.7 (C-9), 105.7 (C-10), 131.0 (C-1'), 127.6 (C-2', C-6'), 130.2 (C-4'), 128.7 (C-3', C-5'), 60.7 (6-OCH₃), 61.8 (7-OCH₃), 61.5 (8-OCH₃)。以上数据与文献[23]报道基本一致,故鉴定为3,5-二羟基-6,7,8-三甲氧基黄酮。

化合物12: 无色结晶, ESI-MS m/z : 412.9 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.35 (2H, d, *J*=5.1 Hz, H-6), 5.14 (1H, dd, *J*=15.1, 8.6 Hz, H-22), 5.01 (1H, dd, *J*=15.2, 8.7 Hz, H-23), 3.50~3.55 (1H, t, *J*=5.1 Hz, H-3), 1.02 (3H, s, H-21), 0.92 (3H, t, *J*=6.5 Hz, H-29), 0.84 (6H, m, H-26, 27), 0.82 (3H, s, H-19), 0.69 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 33.9 (C-1), 31.9 (C-2), 71.8 (C-3), 40.5 (C-4), 140.7 (C-5), 121.8 (C-6), 31.9 (C-7), 31.7 (C-8), 50.1 (C-9), 36.5 (C-10), 21.2 (C-11), 39.7 (C-12), 42.3 (C-13), 56.0 (C-14), 24.4 (C-15), 29.0 (C-16), 56.8 (C-17), 12.3 (C-18), 19.4 (C-19), 40.6 (C-20), 21.1 (C-21), 138.4 (C-22), 129.3 (C-23), 51.3 (C-24), 32.0 (C-25), 19.9 (C-26), 21.1 (C-27), 25.4 (C-28), 12.0 (C-29)。以上数据与文献[24]报道基本一致,故鉴定为豆甾醇。

化合物13: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 889.1 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.37 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6), 6.75 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), 7.38 (1H, m, H-2'), 6.86 (1H, d, *J*=2.1 Hz, H-5'), 7.99 (1H, dd, *J*=

2.1 Hz, H-6') , 7.36 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2") , 6.79 (2H, d, $J = 2.1$ Hz, H-3", 5") , 7.33 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6") , 7.36 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-7") , 6.09 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-8") , 5.44 (1H, brs, H-a1) , 1.21 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-a6) , 4.26 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-1) , 3.03~3.07 (1H, d, H-2) , 3.20 (1H, d, H-3) , 3.16 (1H, d, H-4) , 3.51 (1H, d, H-5) , 4.15 (1H, d, H-6) , 5.46 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1") , 3.41 (1H, d, H-2") , 3.39 (1H, d, H-3") , 3.57 (1H, d, H-2") , 3.85 (1H, d, H-4") , 3.62 (1H, d, H-5") ; ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.8 (C-2) , 133.5 (C-3) , 177.8 (C-4) , 160.3 (C-5) , 101.5 (C-6) , 161.6 (C-7) , 94.2 (C-8) , 156.8 (C-9) , 104.1 (C-10) , 121.2 (C-1') , 115.6 (C-2') , 145.1 (C-3') , 149.1 (C-4') , 116.2 (C-5') , 121.8 (C-6') , 125.8 (C-1") , 130.6 (C-2") , 116.3 (C-3") , 161.6 (C-4") , 131.3 (C-5") , 116.2 (C-6") , 145.6 (C-7") , 114.2 (C-8") , 166.6 (C-9") , 101.5 (C-a1) , 70.5 (C-a2) , 70.5 (C-a3) , 71.5 (C-a4) , 70.4 (C-a5) , 19.0 (C-a6) , 104.1 (C-o1) , 74.7 (C-o2) , 76.7 (C-o3) , 70.4 (C-o4) , 74.6 (C-o5) , 64.5 (C-o6) , 101.5 (C-i1) , 76.7 (C-i2) , 74.7 (C-i3) , 70.4 (C-i4) , 67.4 (C-i5)。以上数据与文献[25]报道基本一致, 故鉴定为myriophylloside B。

化合物14: 白色结晶, ESI-MS m/z : 243.3 [$\text{M}+\text{H}$]⁺。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.85~0.90 (3H, t, $J = 6.9$ Hz, H-16) , 1.25 (26H, brs, H-3~15) , 1.55~1.65 (2H, m, H-2) , 3.64 (2H, t, $J = 6.6$ Hz, H-1) ; ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 63.1 (C-1) , 32.8 (C-2) , 31.9 (C-3) , 29.4~29.7 (C-4~13) , 25.8 (C-14) , 22.7 (C-15) , 14.1 (CH₃)。以上数据与文献[26]报道基本一致, 故鉴定为1-十六烷醇。

化合物15: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z : 355.1 [$\text{M} + \text{H}$]⁺。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.41~7.49 (1H, s, H-7') , 7.04~7.08 (1H, s, H-2') , 6.95~6.99 (1H, dd, $J = 8.2$, 3.0 Hz, H-6') , 6.76 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5') , 6.19 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-8') , 5.10 (1H, m, H-3) , 3.92 (1H, m, H-4) , 3.62 (1H, m, H-5) , 1.86~2.00 (1H, m, H-2 β) , 2.09 (2H, m, H-

6) , 1.75 (1H, m, H-2 α) ; ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 73.6 (C-1) , 37.0 (C-2, 6) , 71.9 (C-3) , 69.7 (C-4) , 66.5 (C-5) , 125.9 (C-1') , 115.3 (C-2') , 145.2 (C-3') , 146.3 (C-4') , 116.4 (C-5') , 121.6 (C-6') , 145.2 (C-7') , 116.4 (C-8') , 166.8 (C-9') , 177.3 (COOH)。以上数据与文献[27]报道基本一致, 故鉴定为绿原酸。

化合物16: 黄色固体, ESI-MS m/z : 355.4 [$\text{M}+\text{H}$]⁺。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.11 (1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-8) , 7.99 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-10') , 7.49~7.59 (2H, dt, $J = 8.7$ Hz, H-2, 6) , 7.39~7.47 (2H, dt, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6') , 7.28~7.34 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-7') , 6.76 (2H, dd, $J = 2.5$, 8.6 Hz, H-3', 5') , 6.70 (2H, dd, $J = 2.6$, 8.6 Hz, H-3', 5') , 6.39 (1H, d, $J = 10.3$ Hz, H-8') , 3.22 (2H, m, H-9) , 3.14 (2H, m, H-12) , 1.48 (2H, m, H-10) , 1.53 (2H, m, H-11) ; ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 125.8 (C-1) , 129.2 (C-2, 6) , 115.6 (C-3, 5) , 158.9 (C-4) , 165.7 (C-7) , 36.4 (C-9) , 26.7 (C-10) , 27.8 (C-11) , 36.6 (C-12) , 126.1 (C-1') , 129.8 (C-2', 6') , 115.7 (C-3', 5') , 158.8 (C-4') , 138.8 (C-7') , 118.4 (C-8') , 165.5 (C-9')。以上数据与文献[28]报道基本一致, 故鉴定为4-羟基-N- {4- [3- (4-羟基苯基) -E-丙烯酰氨基] -丁基} -苯酰胺。

化合物17: 白色晶体, ESI-MS m/z : 144.3 [$\text{M}+\text{H}$]⁺。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 3.17 (1H, q, $J = 6.9$ Hz, H-3, 6) , 1.23 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-7, 8) , 8.09 (1H, brs, NH) ; ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 168.7 (C-2, 5) , 49.1 (C-3, 6) , 19.0 (C-7, 8)。以上数据与文献[29]报道基本一致, 故鉴定为3, 6-二甲基-2, 5-哌嗪二酮。

化合物18: 黄色固体, ESI-MS m/z : 268.1 [$\text{M}+\text{H}$]⁺。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.35 (1H, s, H-8) , 8.13 (1H, s, H-2) , 5.87 (1H, d, $J = 6.2$ Hz, H-1') , 5.45 (2H, m, H-2', 5') , 5.21 (1H, d, $J = 4.6$ Hz, H-3') , 4.59 (1H, dd, $J = 6.2$, 4.9 Hz, H-2') , 4.14 (1H, dd, $J = 5.0$, 3.0 Hz, H-3') , 3.96 (1H, q, $J = 3.3$ Hz, H-4') , 3.65 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-5'a) , 3.55

(1H, dd, $J = 12.2, 3.7$ Hz, H-5' b); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 152.9 (C-2), 149.5 (C-4), 119.8 (C-5), 156.6 (C-6), 140.4 (C-8), 88.4 (C-1'), 74.0 (C-2'), 71.1 (C-3'), 86.4 (C-4'), 62.1 (C-5')。以上数据与文献[30]报道基本一致, 故鉴定为 β -腺苷。

化合物19: 黄色固体, ESI-MS m/z : 229.3 [$\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.37 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-3), 5.63 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-5), 6.26 (2H, d, $J = 2.2$ Hz, H-7), 7.40 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-8), 7.27 (1H, m, H-10), 7.32 (1H, m, H-11), 7.60 (1H, m, H-12), 7.62 (1H, m, H-13), 7.62 (1H, m, H-14), 3.83 (3H, s, OCH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.2 (C-2), 89.4 (C-3), 171.4 (C-4), 101.2 (C-5), 159.1 (C-6), 119.3 (C-7), 134.3 (C-8), 134.3 (C-9), 129.4 (C-10), 129.3 (C-11), 129.4 (C-12), 129.4 (C-13), 129.4 (C-14), 56.9 (OCH_3)。以上数据与文献[31]报道基本一致, 故鉴定为5, 6-去氢醉椒素。

化合物20: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z : 741.2 [$\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.58 (1H, s, H-5), 7.94 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.75~6.83 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.31 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-6), 6.10 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 7.54 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H- γ'''), 6.38 (1H, d, $J = 10.4$ Hz, H- β'''), 7.52 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2'', 6''), 6.70 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3'', 5''), 7.31 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H- γ'''), 6.15 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H- β'''), 7.35 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-2''', 6'''), 6.78 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-3''', 5'''), 5.74 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, Glc-1); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 159.2 (C-2), 133.0 (C-3), 177.7 (C-4), 161.7 (C-5), 99.3 (C-6), 165.2 (C-7), 94.1 (C-8), 156.8 (C-9), 104.1 (C-10), 121.5 (C-1'), 130.6 (C-2'), 115.2 (C-3'), 160.3 (C-4'), 115.2 (C-5'), 130.6 (C-6'), 98.4 (C-1'), 74.5 (C-2'), 74.8 (C-3''), 70.5 (C-4''), 74.8 (C-5''), 63.6 (C-6''), 165.9 (C- α'''), 114.1 (C- β'''), 145.0 (C- γ'''), 125.4 (C-1''), 130.6 (C-2''), 116.3 (C-3''), 160.3 (C-4''), 116.3 (C-5''), 130.6 (C-

6''), 166.7 (C- α'''), 113.7 (C- β'''), 145.3 (C- γ'''), 125.8 (C-1''), 130.6 (C-2''), 116.6 (C-3''), 160.3 (C-4''), 130.6 (C-2''), 116.6 (C-3'')）。以上数据与文献[32]报道基本一致, 故鉴定为山柰酚-3-O- (2'', 6''-二-O-*E*-p-肉桂酰基) - β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物21: 黄色无定形粉末, ESI-MS m/z : 771.4 [$\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.13~6.15 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-6), 6.37 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 7.93~7.97 (2H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2, 6'), 6.84 (2H, d, $J = 3.3$ Hz, H-3', 5'), 5.48 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, H-1''), 3.41 (1H, m, H-4''), 3.50 (1H, m, H-5''), 4.22~4.30 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-6''), 4.14 (1H, m, H-3''), 6.34 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H- β'''), 7.53~7.56 (3H, m, H- γ''' , 2'', 6''), 6.75~6.81 (2H, m, H-3'', 5''), 6.19 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H- β'''), 7.38 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H- γ'''), 7.36 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2''), 6.83 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-5''), 6.86 (1H, dd, $J = 1.8$ Hz, H-6''), 4.00~4.10 (3H, s, H-3''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 157.0 (C-2), 133.1 (C-3), 177.8 (C-4), 161.6 (C-5), 99.2 (C-6), 164.9 (C-7), 94.2 (C-8), 157.0 (C-9), 104.3 (C-10), 121.2 (C-1'), 130.6 (C-2'), 115.2 (C-3'), 160.4 (C-4'), 115.5 (C-5'), 131.3 (C-6'), 101.5 (C-1'), 74.4 (C-2''), 76.7 (C-3''), 70.4 (C-4''), 74.6 (C-5''), 63.1 (C-6''), 166.7 (C- α'''), 115.0 (C- β'''), 145.1 (C- γ'''), 125.7 (C-1''), 133.5 (C-2''), 116.2 (C-3''), 159.3 (C-4''), 116.2 (C-5''), 133.5 (C-6''), 168.7 (C- α'''), 114.1 (C- β'''), 144.2 (C- γ'''), 127.1 (C-1''), 133.5 (C-2''), 116.2 (C-3''), 159.3 (C-4''), 116.2 (C-5''), 133.5 (C-6''), 55.4 (C-3'')）。以上数据与文献[33]报道基本一致, 故鉴定为山柰酚-3-O- (3''-O-反式-p-肉桂酰基) - (6''-O-反式-阿魏酰基) - β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物22: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z : 573.2 [$\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.51 (1H, s, H-3'), 7.47 (1H, s, H-3''), 7.01 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-5'), 7.04 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-5''), 6.97 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-9'), 6.98 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-9''), 6.76

(2H, s, H-8', 8''), 6.28 (1H, s, H-2'), 6.14 (1H, s, H-2''), 5.62 (1H, t, J = 3.7 Hz, H-5), 5.17 (1H, t, J = 3.7 Hz, H-4), 4.00~4.03 (1H, m, H-3), 4.00 (1H, s, H-8), 2.01 (1H, d, J = 4.0 Hz, H-6 β), 1.53 (2H, m, H-9), 1.25~1.28 (2H, m, H-10), 0.79 (3H, s, H-11); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 72.9 (C-1), 30.5 (C-2, 6), 64.7 (C-3), 71.4 (C-4), 70.4 (C-5), 173.7 (C-7), 64.7 (C-8), 30.5 (C-9), 19.0 (C-10), 14.0 (C-11), 166.5 (C-1'), 114.1 (C-2', 2''), 146.1 (C-3'), 126.0 (C-4'), 115.0 (C-5', 5''), 145.4 (C-6'), 148.8 (C-7'), 115.1 (C-8'), 121.8 (C-9'), 165.8 (C-1''), 146.1 (C-3''), 125.8 (C-4''), 145.9 (C-6''), 149.1 (C-7''), 115.2 (C-8''), 121.7 (C-9'')。

以上数据与文献[34]报道基本一致, 故鉴定为4, 5-二咖啡酰奎宁酸丁酯。

化合物23: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z : 573.1 [$\text{M}+\text{H}$]⁺。 ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.52 (1H, s, H-7'), 7.48 (1H, s, H-7'), 7.01 (2H, d, J = 2.0 Hz, H-6', 6''), 6.98 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-5'), 6.96 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-5''), 6.74 (2H, d, J = 2.0 Hz, H-2', 2''), 6.24 (1H, s, H-8'), 6.14 (1H, s, H-8''), 5.55 (1H, m, H-3), 4.95 (1H, d, J = 3.2 Hz, H-4), 4.02 (2H, dd, J = 10.8, 6.6 Hz, H-5, 8), 2.26 (1H, s, H-6), 2.00 (1H, m, H-2), 1.97 (2H, d, J = 3.6 Hz, H-2, 6), 1.52 (2H, dd, J = 7.2, 3.3 Hz, H-9), 1.25~1.31 (2H, m, H-10), 0.81 (3H, s, H-11); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 73.6 (C-1), 38.1 (C-2), 68.3 (C-3), 72.5 (C-4), 64.8 (C-5), 36.5 (C-6), 173.4 (C-7), 125.7 (C-1'), 114.3 (C-2'), 146.0 (C-3'), 149.0 (C-4'), 115.1 (C-5'), 121.9 (C-6'), 146.1 (C-7', 7''), 116.3 (C-8', 5''), 165.7 (C-9'), 125.9 (C-1''), 113.7 (C-2''), 146.2 (C-3''), 149.2 (C-4''), 122.0 (C-6''), 115.3 (C-8''), 166.4 (C-9''), 64.8 (C-1''), 30.5 (C-2''), 19.0 (C-3''), 14.0 (C-4'')。

以上数据与文献[35]报道基本一致, 故鉴定为3, 4-二咖啡酰奎宁酸丁酯。

4 抗氧化活性研究

4.1 DPPH自由基清除活性 参照文献[36-37]的方法并稍作修改。取DPPH 0.008 g, 加入100

mL无水乙醇溶解, 配制成0.2 mmol/L DPPH溶液。取化合物适量, 用无水乙醇分别配制为0.2、0.1、0.05、0.025、0.0125、0.00625 mg/mL的样品溶液。实验分为阴性对照组 (150 μL DPPH溶液+50 μL 无水乙醇)、样品组 (150 μL DPPH溶液+50 μL 样品溶液)和样品对照组 (150 μL 无水乙醇+50 μL 样品溶液), 按分组在96孔板中加入相应溶液, 室温避光反应30 min后, 于517 nm波长处测定吸光度。以抗L-抗坏血酸为阳性对照, 实验平行3次, 计算IC₅₀值。

4.2 ABTS⁺自由基清除活性 将7 mmol/L ABTS水溶液与2.45 mmol/L K₂S₂O₈水溶液按体积比1:1混合, 室温静置12~16 h, 制备ABTS母液。用无水乙醇稀释母液, 使其在734 nm波长下的吸光度为0.7±0.02, 得到ABTS工作液。实验分为阴性对照组 (150 μL ABTS工作液+50 μL 无水乙醇)、样品组 (150 μL ABTS工作液+50 μL 样品溶液)和样品对照组 (150 μL 无水乙醇+50 μL 样品溶液), 按分组在96孔板中加入相应溶液, 室温避光反应30 min后, 于734 nm波长处测定吸光度。以L-抗坏血酸为阳性对照, 实验平行3次, 计算IC₅₀值。

4.3 抗氧化活性测定结果 化合物1~23分别配制成0.2 mg/mL的样品溶液, 经过DPPH和ABTS⁺自由基清除实验初次筛选后, 选择清除率大于50%的化合物1、3~9、15、21~23进行DPPH和ABTS⁺自由基清除实验。

由表1可知, 化合物1、3~8、15、22~23均能有效清除DPPH自由基, 其中化合物1、7、22~23清除能力较强, 且略高于阳性药, 4、6、8、21清除能力略低于阳性药, 3、5、15的DPPH自由基清除能力较弱。化合物1、3~9、21~23均能有效清除ABTS⁺自由基, 其中化合物22~23清除能力较强, 略高于阳性药, 1、5~8、21清除效果较好, 3、4、9、15清除能力较弱。

5 讨论

本研究从珠光香青全草中分离鉴定出23个化合物, 其中主要包括黄酮、苯丙素、脂肪醇等类型化合物。通过抗氧化活性筛选, 发现化合物1、4~9、21~23具有良好的抗氧化活性, 分析结构发现其中大多为黄酮类化合物, 表明珠光香青中的主要抗氧化活性成分为黄酮类。本研究丰富了珠光香青的化学成分及珠光香青属的化合成分种类, 可为其进一步药效物质基础研究及开发利用提供一定的理论依据。

表1 各化合物的 IC_{50} 值 ($\mu\text{mol/L}$, $\bar{x}\pm s$, $n=3$)Tab. 1 The IC_{50} values of the compounds ($\mu\text{mol/L}$, $\bar{x}\pm s$, $n=3$)

化合物	DPPH 清除力	ABTS ⁺ 清除力
1	53.41±1.61 [*]	72.31±0.87 [*]
3	104.83±1.95 [*]	257.40±3.26 [*]
4	77.18±3.03 [*]	100.28±1.93 [*]
5	115.81±2.78 [*]	62.95±1.50 ^{**}
6	73.54±5.43 [*]	64.68±2.29 [*]
7	49.61±2.11 ^{**}	70.51±2.65 [*]
8	67.55±2.02 [*]	40.28±1.28 ^{**}
9	>500	192.43±1.11 [*]
15	106.58±2.40 [*]	382.72±4.30 [*]
21	73.8±4.16 [*]	41.66±6.29 [*]
22	24.67±1.63 ^{**}	15.22±0.89 ^{**}
23	44.18±4.16 ^{**}	22.25±4.12 ^{**}
L-抗坏血酸	58.18±0.36	32.91±0.542

注: 与 L-抗坏血酸比较, ^{*} $P<0.05$, ^{**} $P<0.01$ 。

参考文献:

- [1] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志 (第75卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1999: 152.
- [2] Yi C, Long X, Kai L, et al. The antihypertensive potential of flavonoids from Chinese herbal medicine: a review [J]. *Pharmacol Res*, 2021, 174, 105919.
- [3] Ren Z, Wu Q, Shi Y. Flavonoids and triterpenoids from *Anaphalis margaritacea* [J]. *Chem Nat Compd*, 2009, 45(5): 728-730.
- [4] 杨正明, 地久此岬, 兰建龙, 等. 基于 UPLC 指纹图谱及多成分含量测定的火草质量控制研究 [J]. 中国中药杂志, 2023, 48(11): 3000-3013.
- [5] 封士兰, 潘宣. 珠光香青挥发油化学成分分析 [J]. 中成药, 2000, 22(6): 50-51.
- [6] Nie Z L, Funk V, Sun H, et al. Molecular phylogeny of *Anaphalis* (Asteraceae, Gnaphalieae) with biogeographic implications in the northern hemisphere [J]. *J Plant Res*, 2013, 126(1): 17-32.
- [7] 樊珊, 李国超, 姬生国. 乳白香青的生药学研究 [J]. 华西药学杂志, 2024, 39(4): 395-398.
- [8] Tian C L, Liu X, Chang Y, et al. Investigation of the anti-inflammatory and antioxidant activities of luteolin, kaempferol, apigenin and quercetin [J]. *S Afr J Bot*, 2021, 137: 257-264.
- [9] Pawlaczek I, Czerchawski L, Pilecki W, et al. Polyphenolic-polysaccharide compounds from selected medicinal plants of Asteraceae and Rosaceae families: Chemical characterization and blood anticoagulant activity [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 77(3): 568-575.
- [10] Hao D, Gu X, Xiao P G. Anemone medicinal plants: ethnopharmacology, phytochemistry and biology [J]. *Acta Pharm Sin B*, 2017, 7(2): 146-158.
- [11] Wang B H, Cao J J, Zhang B, et al. Structural characterization, physicochemical properties and α -glucosidase inhibitory activity of polysaccharide from the fruits of wax apple [J]. *Carbohydr Polym*, 2019, 211: 227-236.
- [12] Yue D W, Cai W R, Ding B L, et al. Separation and preparation of the main flavonoids in *Flos Dolichoris Lablab* and their antioxidant activity [J]. *Food Sci Technol Res*, 2021, 27(3): 429-440.
- [13] Perihan G, Dilem S D, Nur G Ç, et al. Bioactivity-guided isolation of anti-inflammatory principles from *Cistus parviflorus* Lam [J]. *Rec Nat Prod*, 2019, 13(3): 226-235.
- [14] Doug H, Chen S X, Xu H X, et al. A new antiplatelet diarylheptanoid from *Alpinia blepharocalyx* [J]. *J Nat Prod*, 1998, 61(1): 142-144.
- [15] 任英杰, 曹彦刚, 曾梦楠, 等. 薯蓣茎叶化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2021, 56(12): 963-970.
- [16] 杨熟英, 李振麟, 赵艳敏, 等. 黄蜀葵花化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(14): 2827-2831; 2842.
- [17] 李羽晗, 王欣, 石继祥, 等. 柿叶的化学成分研究 [J]. 华西药学杂志, 2018, 33(4): 388-392.
- [18] Liu Y F, Zhang C L, Yu D Q, et al. Acylated flavonol glycosides and δ -truxinate derivative from the aerial parts of *Lysimachia clethroides* [J]. *Phytochemistry Lett*, 2015, 11: 116-119.
- [19] 刘梦影, 俞雅芮, 黄娇, 等. 高海拔大马士革玫瑰的黄酮类化学成分 [J]. 合成化学, 2022, 30(5): 387-392.
- [20] 闫志慧, 杨宗发, 赵娜, 等. 藏药柳茶的化学成分研究 [J]. 中国药业, 2021, 30(20): 44-47.
- [21] 向康林, 韩庆通, 赵琳, 等. 粘毛黄芩全草的化学成分研究 [J]. 中草药, 2019, 50(24): 5917-5923.
- [22] Wu J N, Chen X T, Su J, et al. Chemical constituents of *Bangia fuscopurpurea* [J]. *Chem Nat Compd*, 2019, 55(3): 528-530.
- [23] Puyvelde L V, Kimpe N D, Munyabvo V, et al. Isolation of flavonoids and a chalcone from *Helichrysum odoratissimum* and synthesis of helichrysetin [J]. *J Nat Prod*, 1989, 52(3): 629-633.
- [24] 黄艳萍, 宋家玲, 吴继平, 等. 凉粉草化学成分分离鉴定 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(6): 77-81.
- [25] Lu J H, Liu Y, Zhao Y Y, et al. New flavonoids from *Oxytropis myriophylla* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2004, 52(2): 276-278.
- [26] Schiano M A, López C S, Novo F O, et al. Elongation of the hydrophobic chain as a molecular switch: discovery of capsaicin derivatives and endogenous lipids as potent transient receptor potential vanilloid channel 2 antagonists [J]. *J Med Chem*, 2018, 61(18): 8255-8281.
- [27] 温静, 倪帅聪, 马海小林莫, 等. 卷柏化学成分及抗肿瘤活性研究 [J]. 中药材, 2025, 48(1): 114-118.
- [28] Hu B, Khutishvili M, Fayvush G, et al. Phytochemical investigations and antimicrobial activities of *Anchusa azurea* [J]. *Chem Nat Compd*, 2020, 56(1): 119-121.
- [29] Pokorna A, Bobal P, Oravec M, et al. Investigation of

- permeation of theophylline through skin using selected piperazine-2, 5-diones [J]. *Molecules*, 2019, 24 (3): 566-566.
- [30] 杨瑞昆, 邬思芳, 同君, 等. 雷公藤乙酸乙酯部位和水部位化学成分的分离与鉴定[J]. 中国药房, 2019, 30 (5): 638-641.
- [31] Momochika K, Takashi M, Akio W, et al. 5, 6-Ddehydokawain from *Alpinia zerumbet* promotes osteoblastic MC3T3-E1 cell differentiation[J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2016, 80 (7): 1425-1432.
- [32] Yamashita N, Etoh H, Sakata K, et al. An acylated kaempferol glucoside isolated from *Quercus dentata* as a repellent against the blue mussel *Mytilus edulis*[J]. *Agric Biol Chem*, 1989, 53 (5): 1383-1385.
- [33] Liu H, Orjala J, Sticher O, et al. Acylated flavonol glycosides from leaves of *Stenochlaena palustris*[J]. *J Nat Prod*, 1999, 62 (1): 70-75.
- [34] 杨馨, 黄颖, 徐念智, 等. 壮药盒果藤咖啡酰奎尼酸类化学成分及抗肿瘤活性研究[J/OL]. 中药材, 2025, (2): 348-354. (2025-02-26) [2025-08-29]. <https://doi.org/10.13863/j.issn1001-4454.2025.02.014>.
- [35] 姜雪冰, 王知斌, 孙延平, 等. 东北蒲公英根的化学成分研究[J]. 中成药, 2023, 45 (6): 1887-1891.
- [36] Chen J C, Zhang X, Huo D, et al. Preliminary characterization, antioxidant and α -glucosidase inhibitory activities of polysaccharides from *Mallotus furetianus*[J]. *Carbohydr Polym*, 2019, 215: 307-315.
- [37] 丁允章, 孔黎春, 张奕嘉, 等. 紫色红曲霉 Mp-21 次级代谢产物抗氧化及抑制 α -葡萄糖苷酶活性的研究[J]. 微生物学报, 2022, 62 (1): 103-118.

基于 LC-MS 和 GC-MS 的霍山石斛花化学成分分析

冀乐园^{1,2}, 林启焰^{2,3}, 吴金湘^{1,2}, 王倩^{1,2}, 韩邦兴^{2,3}, 王业才⁴, 刘东^{2,3*}

(1. 安徽中医药大学, 安徽 合肥 230012; 2. 安徽省大别山特色生物资源保护与利用重点实验室, 安徽 六安 237012; 3. 安徽省中药生态农业工程研究中心, 安徽 六安 237012; 4. 霍山县中药产业发展中心, 安徽 六安 237012)

摘要: 目的 建立 LC-MS 和 GC-MS 法分析霍山石斛花的化学成分。方法 LC-MS 法采用 Zorbax Eclipse C₁₈ 色谱柱 (2.1 mm×100 mm, 1.8 μ m); 流动相水 (含 0.1% 甲酸) -乙腈, 梯度洗脱; 体积流量 0.3 mL/min; 电喷雾离子源; 正、负离子扫描。GC-MS 法采用顶空固相微萃取法进行样品前处理, 分析采用 HP-5MS 色谱柱 (30 m×0.25 mm, 0.25 μ m); 柱温程序升高 (初始 50 $^{\circ}$ C, 保持 2 min; 5 $^{\circ}$ /min 升至 180 $^{\circ}$ C, 保持 5 min; 10 $^{\circ}$ /min 升至 250 $^{\circ}$ C, 保持 5 min); 电子轰击离子源。结果 LC-MS 共鉴定出 62 种化学成分, 包括 35 种黄酮类、4 种香豆素类、6 种生物碱、6 种萜类、3 种氨基酸、2 种多酚类、2 种酮类、4 种其他类; GC-MS 共鉴定出 101 种挥发性成分, 包括酮类、醛类、醇类、酯类、醚类、酸类等。结论 该方法可全面分析霍山石斛花的化学成分, 为阐明其药效物质基础提供科学依据。

关键词: 霍山石斛; 花; 成分分析; 挥发油; LC-MS; GC-MS

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-1528(2025)11-3660-11

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2025.11.019

收稿日期: 2025-06-04

基金项目: 国家重点研发计划 (2023YFC3503804); 安徽省大别山中医药研究院专项资金 (0041124010); 2024 年度安徽省高校科研计划项目重点项目 (2024AH051997); 2023 年度安徽省现代中药产业共性技术研究中心开放课题 (AHTCMGTRC-2023-08); 安徽省中药生态农业工程研究中心科研创新平台专项 (WXZR202314); 2024 年青年骨干教师境内访学研修项目 (JNFX2024049); 2021 年度第二学期皖西学院高层次人才科研启动基金 (WGKQ2021080)

作者简介: 冀乐园 (1998—), 女, 硕士, 从事中药药效物质基础研究。E-mail: jly2566@163.com

*通信作者: 刘东 (1984—), 男, 博士, 教授, 从事中药资源开发与利用研究。E-mail: liudong3000@163.com