腾冲重楼根茎的化学成分及抗菌活性研究

杨莹莉[1,2]，白　雪[1]，杨　珺[1]，罗吉凤[1]，段晓燕[1]，王跃虎[1*]

1. 中国科学院昆明植物研究所 资源植物与生物技术重点实验室和植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室，云南 昆明　650201
2. 中国科学院大学，北京　100049

摘　要：目的　研究藜芦科植物腾冲重楼 *Paris tengchongensis* 根茎的化学成分及抗菌活性。**方法**　采用 HPD100 大孔吸附树脂、正相硅胶、RPC_{18} 硅胶和 Sephadex LH-20 凝胶色谱，以及半制备高效液相色谱等方法进行分离和纯化，利用 NMR 和 MS 等波谱数据对化合物的化学结构进行鉴定。对分离到的化合物用微量稀释法进行抗细菌和真菌活性评价。**结果**　从腾冲重楼根茎 70%乙醇提取物中分离并鉴定了 16 个化合物，分别为 parisvanioside A（**1**）、kingianoside K（**2**）、7-氧薯蓣皂苷（**3**）、pariposide A（**4**）、parisvanioside B（**5**）、parisrugoside H（**6**）、(25*R*)-17α-羟基螺甾-5-烯-3β-基 *O*-β-*D*-吡喃葡萄糖基-(1→4)-*O*-[α-*L*-吡喃鼠李糖基-(1→2)]-β-*D*-吡喃葡萄糖苷（**7**）、麦冬皂苷 C′（**8**）、纤细薯蓣皂苷（**9**）、重楼皂苷I（**10**）、重楼皂苷II（**11**）、重楼皂苷VI（**12**）、pennogenin 3-*O*-β-chacotrioside（**13**）、重楼皂苷 H（**14**）、重楼皂苷VII（**15**）和 β-蜕皮激素（**16**）。化合物 **3**、**5**～**15** 对絮状表皮癣菌有较强抑制作用，50%最低抑菌浓度（50% minimun inhibitory concentration，MIC_{50}）为 0.07～93.60 μmol/L；化合物 **5**～**15** 对红色毛癣菌有较强抑制作用，MIC_{50} 为 0.06～73.08 μmol/L；化合物 **3**、**5**～**8**、**10**～**15** 对石膏样小孢子菌有很强的抑制作用，MIC_{50} 为 0.04～69.92 μmol/L。**结论**　化合物 **1**～**7** 为首次从腾冲重楼中分离得到；化合物 **7**、**12**～**15** 对白色念珠菌氟康唑耐药株抑制率可达 100%。化合物 **11** 对絮状表皮癣菌抑菌效果最好，MIC_{50} 为（0.07±0.004）μmol/L；化合物 **11** 对红色毛癣菌抑菌效果最好，MIC_{50} 为（0.06±0.003）μmol/L；化合物 **11** 对石膏样小孢子菌抑菌效果最好，MIC_{50} 为（0.04±0.001）μmol/L。腾冲重楼中含有的甾体皂苷有治疗皮肤及深部真菌感染的潜力。

关键词：藜芦科；腾冲重楼；甾体皂苷；抗菌活性；7-氧薯蓣皂苷；重楼皂苷II

中图分类号：R284.1　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0253 - 2670(2024)05- 1466 - 11

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2024.05.006

Studies on chemical constituents and antimicrobial activities of rhizomes of *Paris tengchongensis*

YANG Yingli[1,2], BAI Xue[1], YANG Jun[1], LUO Jifeng[1], DUAN Xiaoyan[1], WANG Yuehu[1]

1. Key Laboratory of Plant Resources and Biotechnology, and State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201, China
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Objective　To investigate the chemical constituents from the rhizomes of *Paris tengchongensis* Y. H. Ji, C.J. Yang & Y. L. Huan (Melanthiaceae) and their antibacterial and antifungal activities. **Methods**　The separations and purifications were taken by HPD100 macroporous resin, normal phase silica gel, reversed-phase (RP) C_{18} silica gel, Sephadex LH-20 gel chromatography, and semi-preparative high-performance liquid chromatography (HPLC). The chemical structures of the isolated compounds were determined by combining spectroscopic data of nuclear magnetic resonance (NMR), mass spectrum (MS), etc. These isolates were tested for antibacterial and antifungal activities by microdilution method. **Results**　A total of 16 compounds were isolated and identified from 70% ethanol extract of the rhizomes of *P. tengchongensis*, which were identified to be parisvanioside A (**1**), kingianoside K (**2**), 7-oxodioscin (**3**), pariposide A (**4**), parisvanioside B (**5**), parisrugoside H (**6**), (25*R*)-17α-hydroxyspirost-5-en-3β-yl *O*-β-*D*-glucopyranosyl-(1→4)-*O*-[α-*L*-rhamnopyranosyl-(1→2)]-β-*D*-glucopyranoside (**7**), ophiopogonin C′ (**8**), gracillin (**9**), paris saponin I

收稿日期：2023-12-03

基金项目：国家自然科学基金面上项目（32070361）

作者简介：杨莹莉，女，硕士研究生，研究方向为民族植物学。E-mail: yangyingli@mail.kib.ac.cn

***通信作者：**王跃虎，男，副研究员，研究方向为民族药物学和民族植物学。E-mail: wangyuehu@mail.kib.ac.cn

(**10**), paris saponin II (**11**), paris saponin VI (**12**), pennogenin 3-*O*-β-chacotrioside (**13**), paris saponin H (**14**), paris saponin VII (**15**), and β-ecdysterone (**16**). Compound **3** and **5**—**15** exhibited strong inhibitory effects against *Epidermophyton floccosum*, with MIC_{50} (50% minimun inhibitory concentration) values ranging from 0.07 to 93.60 μmol/L; Compound **5**—**15** exhibited strong inhibitory effects against *Trichophyton rubrum*, with MIC_{50} values ranging from 0.06 to 73.08 μmol/L; Compounds **3**, **5**—**8** and **10**—**15** exhibited very strong inhibitory effects against *Microsporum gypseum*, with MIC_{50} values ranging from 0.04 to 69.92 μmol/L. **Conclusion** Compounds **1**—**7** are isolated from *P. tengchongensis* for the first time. Compounds **7**, and **12**—**15** can inhibit 100% the fluconazole-resistant strain of *Candida albicans*. Compound **11** has the best antifungal effect on *Epidermophyton floccosum*, MIC_{50}=(0.07±0.004) μmol/L. Compound **11** has the best antifungal effect on *Trichophyton rubrum*, MIC_{50}=(0.06±0.003) μmol/L. Compound **11** has the best antifungal effect on *Microsporum gypseum*, MIC_{50}=(0.04 ± 0.001) μmol/L. The steroidal saponins in this plant have the potential to treat skin and invasive fungal infections.

Key words: Melanthiaceae; *Paris tengchongensis* Y. H. Ji, C.J. Yang & Y. L. Huan; steroidal saponins; antibacterial and antifungal activities; 7-oxodioscin; paris saponin II

重楼属 *Paris* L.植物为藜芦科（Melanthiaceae）多年生草本植物，生长在常绿阔叶林、落叶阔叶林、针叶林、竹丛和灌木丛中[1-2]；包括 33 个种和 15 个变种[2]，主要分布于欧亚大陆的热带和温带地区，中国大部分地区均有分布。西南地区居多[2-3]。重楼属植物有很高的药用价值，在民间，有十几个种或变种作为药用植物被利用。据《中国药典》2020 年版记载，重楼药材的基原植物是云南重楼（滇重楼）*Pari polyphylla* Smith var. *yunnanensis* (Franch.) Hand. -Mazz.和七叶一枝花 *P. polyphylla* Smith var. *chinensis* (Franch.) Hara。重楼具有清热解毒、消肿止痛、凉肝定惊等功效，用于治疗疔疮痈肿、咽喉肿痛、蛇虫咬伤、跌扑伤痛、惊风抽搐等病症[4]。云南重楼提取物[5]和球药隔重楼 *P. fargesii* Franch.根茎提取物[6]已被批准为化妆品原料。

腾冲重楼 *P. tengchongensis* Y. H. Ji, C.J. Yang & Y. L. Huang 仅发现于云南，生长于海拔 2 750～3 200 m 常绿阔叶林、竹林和灌丛中[7]，腾冲重楼被当地居民当作重楼药材使用，一般用于治疗毒蛇咬伤和跌打伤痛[8]。目前，关于腾冲重楼化学成分研究的文献较少，仅报道了从腾冲重楼中分离得到的 20 个甾体皂苷类化合物，其中，化合物 paristengoside A 对人红白细胞白血病 HEL 细胞和人乳腺癌 MDA-MB-231 细胞的生长有一定的抑制作用[9]。为了更全面地认识和合理利用腾冲重楼，本研究对腾冲重楼进行了化学成分研究和抗菌活性评价。从其根茎提取物中共分离出 16 个化合物（图 1），分别鉴定为 parisvanioside A（**1**）、kingianoside K（**2**）、7-氧薯蓣皂苷（7-oxodioscin，**3**）、pariposide A（**4**）、parisvanioside B（**5**）、parisrugoside H（**6**）、(25*R*)-17α-羟基螺甾-5-烯-3β-基 *O*-β-*D*-吡喃葡萄糖基-(1→4)-*O*-[α-*L*-吡喃鼠李糖基-(1→2)]-β-*D*-吡喃葡萄糖苷（(25*R*)-17α-hydroxyspirost-5-en-3β-yl *O*-β-*D*-glucopyranosyl-(1→4)-*O*-[α-*L*-rhamnopyranosyl-(1→2)]-β-*D*-glucopyranoside，**7**）、麦冬皂苷 C′（ophiopogonin C′，**8**）、纤细薯蓣皂苷（gracillin，**9**）、重楼皂苷I（paris saponin I，**10**）、重楼皂苷 II（paris saponin II，**11**）、重楼皂苷VI（paris saponin VI，**12**）、pennogenin 3-*O*-β-chacotrioside（**13**）、重楼皂苷 H（paris saponin H，**14**）、重楼皂苷VII（paris saponin VII，**15**）和 β-蜕皮激素（β-ecdysone，**16**）。其中化合物 **1**～**7** 首次从腾冲重楼中分离得到。

1 仪器与材料

HPD-100 型大孔树脂（上海吉至生化科技有限公司），柱色谱用硅胶（80～100、200～300、300～400 目，青岛美高集团有限公司），反相（RP）C_{18} 硅胶（40～75 μm，Fuji Silysia Chemical 有限公司），Sephadex LH-20 凝胶色谱（GE Healthcare Bio-Sciences AB），薄层色谱（TLC）板（100 mm×50 mm，青岛美高化工有限公司），SK3300LH 型超声波清洗器（上海科导超声仪器有限公司），旋转蒸发仪（瑞士 BUCHI 公司），AL204 型电子分析天平（梅特勒托利多仪器有限公司），循环水真空泵（巩义市予华仪器有限责任公司），SB-1300 型水浴锅（上海爱朗仪器有限公司），500 MHz/800 MHz 核磁共振波谱仪（德国 Brucker 公司），DFS 型快原子轰击离子源质谱仪（Thermo Fisher Scientific），Agilent 1200 Series 高效液相色谱仪半制备。

实验用腾冲重楼根茎样品于 2021 年 10 月采自云南省兰坪县重楼种植基地，经中国科学院昆明植物研究所杨珺实验师鉴定为藜芦科重楼属植物腾冲重楼 *P. tengchongensis* Y. H. Ji, C. J. Yang & Y. L.

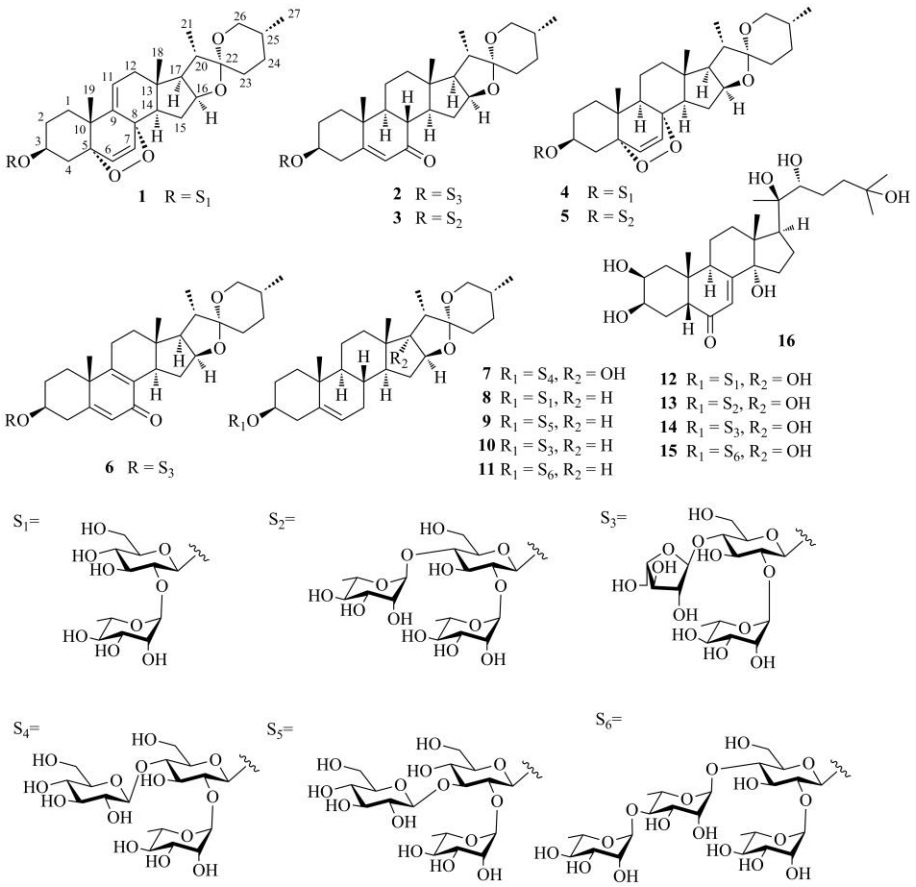

图 1　化合物 1～16 的化学结构

Fig. 1　Chemical structures of compounds 1—16

Huang，凭证标本（YJ2021050）保存于中国科学院昆明植物研究所植物标本室。

2　提取与分离

腾冲重楼干燥根茎（3 kg）粉碎，加 70%乙醇（3L）60 ℃超声提取 6 次（每次 1 h），滤过，取滤液，60 ℃减压回收溶剂，得粗提物浸膏（660.0 g），加水（1 L）混悬，分别用等体积石油醚、醋酸乙酯和正丁醇分别萃取 5 次，60 ℃减压浓缩，得石油醚部分（118.1 mg）、醋酸乙酯部分（3.1 g）和正丁醇部分（182.0 g）。将正丁醇部分（170.2 g）用 4 L 蒸馏水溶解，过 HPD100 大孔树脂柱，乙醇-水（30%→50%→70%→95%）梯度洗脱后得 4 部分：T1（1.7 g）、T2（5.4 g）、T3（22.7 g）和 T4（50.0 g）。T1（1.7 g）经 RP C_{18} 硅胶柱色谱及 Sephadex LH-20 凝胶柱（甲醇）分离纯化后，得到化合物 **16**（78.1 mg）。T2（5.4 g）经 RP C_{18} 硅胶柱色谱分段及 HPLC（乙腈-水 40∶60）分离纯化后得到化合物 **15**（4.9 mg，t_R＝21.4 min）和 **14**（11.7 mg，t_R＝27.0 min）。T3（22.7 g）经 RP C_{18} 硅胶柱色谱得到 T3-1（2.3 g）和 T3-2（12.3 g）。T3-1 经硅胶柱色谱（二氯甲烷-甲醇 15∶1→1∶1）得到 T3-1-1（57.9 mg）、T3-1-2（567.8 mg）和 T3-1-3（34.7 mg）3 个组分。T3-1-1 用 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱（甲醇）及 HPLC（甲醇-水 77∶23）分离纯化得到化合物 **1**（1.1 mg，t_R＝25.5 min）、**4**（5.7 mg，t_R＝32.4 min）、**7**（2.8 mg，t_R＝22.3 min）和 **12**（19.1 mg，t_R＝23.7 min）。T3-1-2 用 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱（甲醇）及 HPLC（甲醇-水 83∶17）分离纯化得到化合物 **5**（1.1 mg，t_R＝32.5 min）、**6**（1.1 mg，t_R＝23.0 min）、**3**（0.9 mg，t_R＝29.3 min）和 **13**（26.9 mg，t_R＝25.7 min）。T3-1-3 经 HPLC（甲醇-水 68∶32）分离纯化后得到化合物 **2**（0.5 mg，t_R＝34.2 min）。T3-2 经硅胶柱色谱（二氯甲烷-甲醇 15∶1→1∶1）得到 T3-2-1（88.5 mg）、T3-2-2（1.0 g）和 T3-2-3（10.1 mg）3 个组分。T3-2-1 用 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱（MeOH）及 HPLC（甲醇-水 85∶15）分离纯化得到化合物 **8**（3.5 mg，t_R＝25.0 min）。T3-2-2 经 RP C_{18} 硅胶柱色谱（80.7 mg）及 HPLC（乙腈-水 45∶55）分离纯化得到化合物 **11**（6.7

mg，t_R＝17.9 min）和 **9**（5.2 mg，t_R＝21.6 min）。T3-2-3 经反复重结晶（甲醇）得化合物 **10**（9.1 mg）。

3 结构鉴定

化合物 **1**：白色无定型粉末，分子式为 $C_{39}H_{58}O_{14}$。ESI-MS *m*/*z*: 774 [M＋Na]$^+$，$[\alpha]_D^{24}$ −19.2 (*c* 0.10, MeOH)。^{1}H-NMR (500 MHz, pyridine-d_5) δ: 6.64 (1H, d, *J* = 8.6 Hz, H-7), 6.37 (1H, brs, H-1″), 6.29 (1H, d, *J* = 8.6 Hz, H-6), 5.47 (1H, m, H-11), 4.88 (1H, d, *J* = 7.3 Hz, H-1′), 4.26 (2H, m, H_2-6′), 1.74 (3H, d, *J* = 6.2 Hz, H_3-6″), 1.20 (3H, s, H_3-19), 1.04 (3H, d, *J* = 6.7 Hz, H_3-21), 0.87 (3H, s, H_3-18), 0.65 (3H, d, *J* = 4.7 Hz, H_3-27)；^{13}C-NMR (125 MHz, pyridine-d_5) δ: 143.7 (C-9), 136.4 (C-6), 130.5 (C-7), 119.1 (C-11), 109.2 (C-22), 101.7 (C-1″), 100.7 (C-1′), 82.7 (C-5), 80.5 (C-16), 79.3 (C-3′), 77.9 (C-5′), 77.5 (C-8), 77.2 (C-2′), 74.0 (C-4″), 73.5 (C-3), 72.6 (C-3″), 72.2 (C-2″), 71.3 (C-4′), 69.2 (C-5″), 66.7 (C-26), 62.1 (C-6′), 61.3 (C-17), 48.3 (C-14), 42.1 (C-20), 41.3 (C-13), 41.2 (C-12), 38.4 (C-10), 33.3 (C-4), 32.8 (C-1), 31.5 (C-23), 30.3 (C-25), 29.6 (C-15), 29.2 (C-2), 28.9 (C-24), 25.3 (C-19), 18.5 (C-6″), 17.0 (C-27), 16.9 (C-18), 14.3 (C-21)。以上数据与文献报道数据基本一致[10]，故鉴定化合物 **1** 为 parisvanioside A。

化合物 **2**：白色无定型粉末，分子式为 $C_{44}H_{68}O_{17}$。ESI-MS *m*/*z*: 891 [M＋Na]$^+$，$[\alpha]_D^{23}$ −55.8 (*c* 0.11, MeOH)。^{1}H-NMR (500 MHz, pyridine-d_5) δ: 5.74 (1H, brs, H-6), 6.30 (1H, brs, H-1″), 5.92 (1H, brs, H-1‴), 4.93 (1H, m, H-1′), 4.32, 4.23 (2H, m, H_2-6′), 4.25, 4.16 (2H, m, H_2-5‴), 1.75 (3H, d, *J* = 5.9 Hz, H_3-6″), 1.13 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, H_3-21), 1.10 (3H, s, H_3-19), 0.83 (3H, s, H_3-18), 0.66 (3H, d, *J* = 4.3 Hz, H_3-27)；^{13}C-NMR (125 MHz, pyridine-d_5) δ: 200.7 (C-7), 164.9 (C-5), 126.1 (C-6), 109.4 (C-1‴), 109.1 (C-22), 101.6 (C-1″), 100.2 (C-1′), 86.5 (C-4‴), 82.5 (C-2‴), 80.8 (C-16), 77.7 (C-2′), 77.5 (C-3‴), 76.8 (C-3), 76.8 (C-3′), 76.8 (C-5′), 76.7 (C-4′), 73.9 (C-4″), 72.6 (C-3″), 72.4 (C-2″), 69.3 (C-5″), 66.6 (C-26), 62.3 (C-6′), 61.7 (C-17), 61.2 (C-5‴), 49.8 (C-14), 49.6 (C-9), 44.8 (C-8), 41.7 (C-20), 41.0 (C-13), 38.6 (C-4), 38.5 (C-10), 38.5 (C-12), 36.2 (C-1), 34.1 (C-15), 31.6 (C-23), 30.4 (C-25), 29.5 (C-2), 29.0 (C-24), 20.9 (C-11), 18.4 (C-6″), 17.1 (C-27), 16.8 (C-19), 16.2 (C-18), 14.9 (C-21)。以上数据与文献报道数据基本一致[11]，故鉴定化合物 **2** 为 kingianoside K。

化合物 **3**：白色无定型粉末，分子式为 $C_{45}H_{70}O_{17}$，$[\alpha]_D^{24}$ −18.7 (*c* 0.18, MeOH)，ESI-MS *m*/*z*: 907 [M＋Na]$^+$。^{1}H-NMR (500 MHz, pyridine-d_5) δ: 6.40 (1H, brs, H-1″), 5.84 (1H, brs, H-1‴), 5.76 (1H, s, H-6), 1.74 (3H, d, *J* = 6.2 Hz, H_3-6‴), 1.62 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, H_3-6″), 1.12 (3H, d, *J* = 6.9 Hz, H_3-21), 1.10 (3H, s, H_3-19), 0.82 (3H, s, H_3-18), 0.66 (3H, d, *J* = 4.8 Hz, H_3-27)；^{13}C-NMR (125 MHz, pyridine-d_5) δ: 200.8 (C-7), 165.0 (C-5), 126.0 (C-6), 109.0 (C-22), 102.6 (C-1‴), 101.6 (C-1″), 100.2 (C-1′), 81.1 (C-16), 78.3 (C-4′), 77.6 (C-5′), 77.2 (C-2′), 76.8 (C-3′), 76.5 (C-3), 73.8 (C-4‴), 73.6 (C-4″), 72.5 (C-3‴), 72.4 (C-3″), 72.3 (C-2‴), 72.2 (C-2″), 70.2 (C-5‴), 69.2 (C-5″), 66.5 (C-26), 61.6 (C-17), 61.0 (C-6′), 49.7 (C-14), 49.5 (C-9), 44.7 (C-8), 41.7 (C-20), 40.9 (C-13), 38.6 (C-4), 38.5 (C-10), 38.4 (C-12), 36.2 (C-1), 34.1 (C-15), 31.5 (C-23), 30.3 (C-25), 29.5 (C-2), 28.9 (C-24), 20.8 (C-11), 18.4 (C-6‴), 18.2 (C-6″), 17.0 (C-19), 16.8 (C-27), 16.2 (C-18), 14.9 (C-21)。以上数据与文献报道数据基本一致[12]，故鉴定化合物 **3** 为 7-氧薯蓣皂苷。

化合物 **4**：白色无定型粉末，分子式为 $C_{39}H_{60}O_{14}$，$[\alpha]_D^{20}$ −78.8 (*c* 0.10, MeOH)，ESI-MS *m*/*z*: 775 [M＋Na]$^+$。^{1}H-NMR (500 MHz, pyridine-d_5) δ: 6.49 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-7), 6.37 (1H, d, *J* = 1.2 Hz, H-1″), 6.22 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-6), 4.88 (1H, d, *J* = 7.3 Hz, H-1′), 1.74 (3H, d, *J* = 6.2 Hz, H_3-6″), 1.08 (3H, d, *J* = 6.9 Hz, H_3-21), 0.93 (3H, s, H_3-19), 0.88 (3H, s, H_3-18), 0.66 (3H, d, *J* = 5.8 Hz, H_3-27)；^{13}C-NMR (125 MHz, pyridine-d_5) δ: 136.1 (C-6), 130.7 (C-7), 109.3 (C-22), 101.9 (C-1″), 101.1 (C-1′), 82.2 (C-5), 80.9 (C-16), 79.6 (C-3′), 78.7 (C-8), 78.1 (C-5′), 77.5 (C-2′), 74.2 (C-4″), 74.0 (C-3), 72.8 (C-3″), 72.5 (C-2″), 71.6 (C-4′), 69.4 (C-5″), 66.9 (C-26), 62.8 (C-17), 62.4 (C-6′), 51.8 (C-9), 51.5 (C-14), 42.3 (C-13), 41.5 (C-20), 39.6 (C-12), 37.6 (C-10), 35.0 (C-1), 34.5 (C-4), 31.8 (C-23), 30.6 (C-25), 29.2 (C-2), 29.2 (C-24), 29.1 (C-15), 23.2 (C-11), 18.7 (C-19), 18.2 (C-6″), 17.3 (C-27), 17.0 (C-18), 14.9 (C-21)。以上数据与文献报道数据基本一致[13]，故鉴定化合物 **4** 为 pariposide A。

化合物 **5**：白色无定型粉末，分子式为 $C_{45}H_{70}O_{18}$，$[\alpha]_D^{24}$ −53.4 (*c* 0.19, MeOH)，ESI-MS *m*/*z*: 921 [M＋Na]$^+$。^{1}H-NMR (800 MHz, pyridine-d_5) δ:

6.50 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-7), 6.35 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-6), 6.32 (1H, brs, H-1″), 5.81 (1H, brs, H-1‴), 4.78 (1H, d, *J* = 7.1 Hz, H-1′), 1.74 (3H, d, *J* = 6.1 Hz, H_3-6‴), 1.61 (3H, d, *J* = 6.2 Hz, H_3-6″), 1.10 (3H, d, *J* = 6.9 Hz, H_3-21), 0.94 (3H, s, H_3-19), 0.89 (3H, s, H_3-18), 0.67 (3H, d, *J* = 5.0 Hz, H_3-27)；^{13}C-NMR (200 MHz, pyridine-d_5) *δ*: 135.2 (C-6), 130.2 (C-7), 109.0 (C-22), 102.3 (C-1‴), 101.5 (C-1″), 100.3 (C-1′), 81.9 (C-5), 80.4 (C-16), 78.3 (C-8), 77.9 (C-4′), 77.2 (C-2′), 76.2 (C-5′), 73.5 (C-4‴), 73.5 (C-4″), 73.3 (C-3), 72.2 (C-3″), 72.1 (C-3‴), 72.0 (C-2‴), 71.9 (C-2″), 69.9 (C-5″), 69.0 (C-5‴), 66.4 (C-26), 62.2 (C-17),60.6 (C-6′), 51.3 (C-14), 51.0 (C-9), 41.9 (C-13), 41.0 (C-20), 39.1 (C-12), 37.0 (C-10), 34.5 (C-1), 33.9 (C-4), 31.3 (C-2), 30.0 (C-25), 29.5 (C-23), 28.7 (C-15), 28.5 (C-24), 22.8 (C-11), 18.1 (C-6‴), 18.0 (C-19), 17.8 (C-27), 16.8 (C-18), 16.5 (C-6″), 14.4 (C-21)。以上数据与文献报道数据基本一致[10]，故鉴定化合物 **5** 为 parisvanioside B。

化合物 **6**：白色无定型粉末，分子式为 $C_{44}H_{66}O_{17}$，$[\alpha]_D^{23}$ −74.5 (*c* 0.08, MeOH)，ESI-MS *m*/*z*: 889 $[M+Na]^+$。^{1}H-NMR (800 MHz, pyridine-d_5) *δ*: 6.41 (1H, s, H-1″), 6.29 (1H, s, H-6), 5.92 (1H, s, H-1‴), 4.95 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1′), 1.79 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, H_3-6″), 1.33 (1H, s, H-19), 1.13 (3H, d, *J* = 7.0 Hz, H_3-21), 0.83 (3H, s, H_3-18), 0.67 (3H, d, *J* = 5.2 Hz, H_3-27)；^{13}C-NMR (200 MHz, pyridine-d_5) *δ*: 185.3 (C-7), 161.1 (C-5), 133.0 (C-9), 126.7 (C-6), 109.3 (C-1‴), 109.1 (C-22), 102.6 (C-1″), 101.5 (C-1′) 86.4 (C-4‴), 82.4 (C-2‴), 81.8 (C-16), 77.9 (C-4′), 77.6 (C-3), 77.3 (C-3‴), 76.7 (C-3′), 76.7 (C-2′), 76.7 (C-5′), 73.8 (C-4″), 72.4 (C-3″), 72.3 (C-2″), 69.2 (C-5″), 66.5 (C-26), 62.2 (C-5‴), 61.1 (C-6′), 60.2 (C-17), 47.9 (C-14), 42.1 (C-10), 42.0 (C-20), 40.4 (C-13), 38.4 (C-4), 35.5 (C-12), 34.4 (C-1), 32.9 (C-15), 31.6 (C-23), 31.5 (C-25), 30.3 (C-2), 29.7 (C-24), 23.9 (C-11), 23.2 (C-19), 18.4 (C-6″), 18.2 (C-27), 17.0 (C-18), 15.8 (C-19)。以上数据与文献报道数据基本一致[14]，故鉴定化合物 **6** 为 parisrugoside H。

化合物 **7**：白色无定型粉末，分子式为 $C_{45}H_{72}O_{18}$，$[\alpha]_D^{20}$ −40.4 (*c* 0.20, MeOH)，ESI-MS *m*/*z*: 923 $[M+Na]^+$。^{1}H-NMR (800 MHz, pyridine-d_5) *δ*: 6.38 (1H, s, H-1″), 5.28 (1H, brd, *J* = 4.1 Hz, H-6), 5.01 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1′), 1.76 (3H, d, *J* = 6.3 Hz, H_3-6″), 1.23 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, H_3-21), 1.05 (3H, s, H-19), 0.95 (3H, s, H_3-18), 0.67 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, H_3-27)；^{13}C-NMR (200 MHz, pyridine-d_5) *δ*: 140.5 (C-5), 121.5 (C-6), 109.6 (C-22), 104.2 (C-1‴), 101.5 (C-1″), 101.0 (C-1′), 89.9 (C-17), 89.7 (C-16), 82.4 (C-4′),79.4 (C-5‴), 78.0 (C-3‴), 77.6 (C-3), 77.6 (C-3′), 77.4 (C-2′), 77.0 (C-5′), 74.7 (C-2‴), 73.9 (C-4″), 72.6 (C-3″), 72.3 (C-2″), 71.5 (C-4‴), 69.2 (C-5″), 66.6 (C-26), 62.4 (C-6‴) , 62.2 (C-6′), 52.7 (C-14), 49.9 (C-9), 44.9 (C-20), 44.5 (C-13), 38.7 (C-4), 37.3 (C-1), 36.9 (C-10), 32.1 (C-7), 31.8 (C-15), 31.5 (C-12), 31.4 (C-8), 30.3 (C-25), 30.1 (C-2), 29.9 (C-23), 28.5 (C-24), 20.7 (C-11), 19.2 (C-19), 18.4 (C-6″), 17.0 (C-27), 16.9 (C-18), 9.5 (C-21)。以上数据与文献报道数据基本一致[15]，故鉴定化合物 **7** 为 (25*R*)-17α-羟基螺甾-5-烯-3β-基 *O*-β-*D*-吡喃葡萄糖基-(1→4)-*O*-[α-*L*-吡喃鼠李糖基-(1→2)]-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **8**：白色无定型粉末，分子式为 $C_{39}H_{62}O_{12}$，$[\alpha]_D^{25}$ −66.8 (*c* 0.21, MeOH)，ESI-MS *m*/*z*: 745 $[M+Na]^+$。^{1}H-NMR (500 MHz, pyridine-d_5) *δ*: 6.36 (1H, d, *J* = 1.0 Hz, H-1″), 5.29 (1H, brd, *J* = 5.5 Hz, H-6), 5.02 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1′), 1.76 (3H, d, *J* = 6.2 Hz, H_3-6″), 1.12 (3H, d, *J* = 7.0 Hz, H_3-21), 1.03 (3H, s, H_3-19), 0.80 (3H, s, H_3-18), 0.67 (3H, d, *J* = 5.5 Hz, H_3-27；^{13}C-NMR (125 MHz, pyridine-d_5) *δ*: 140.9 (C-5), 121.8 (C-6), 109.3 (C-22), 102.1 (C-1″), 100.4 (C-1′), 81.2 (C-16), 79.7 (C-2′), 78.3 (C-3), 78.0 (C-3′), 77.9 (C-5′), 74.2 (C-4″), 72.9 (C-3″), 72.6 (C-2″), 71.8 (C-4′), 69.6 (C-5″), 66.9 (C-26), 62.9 (C-17), 62.9 (C-6′), 56.7 (C-14), 50.3 (C-9), 42.0 (C-20), 40.5 (C-13), 39.9 (C-12), 39.0 (C-4), 37.5 (C-1), 37.2 (C-10), 32.3 (C-7), 32.3 (C-15), 31.9 (C-23), 31.7 (C-8), 30.6 (C-25), 30.2 (C-2), 29.3 (C-24), 21.2 (C-11), 19.5 (C-19), 18.7 (C-6″), 17.4 (C-27), 16.4 (C-18), 15.1 (C-21)。以上数据与文献报道数据基本一致[16]，故鉴定化合物 **8** 为麦冬皂苷 C′。

化合物 **9**：白色无定型粉末，分子式为 $C_{45}H_{72}O_{17}$，$[\alpha]_D^{24}$ −127.6 (*c* 0.18, MeOH)，ESI-MS *m*/*z*: 907 $[M+Na]^+$。^{1}H-NMR (500 MHz, pyridine-d_5) *δ*: 6.40 (1H, brs, H-1″), 5.30 (1H, brd, *J* = 5.1 Hz, H-6), 5.11 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1‴), 4.95 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1′), 3.96 (1H, m, H-3), 1.77 (3H, d, *J* = 6.2 Hz, H_3-6″), 1.14 (3H, d, *J* = 7.0 Hz, H_3-21), 1.10 (3H, s, H_3-

19), 0.82 (3H, s, H_3-18), 0.69 (3H, d, J = 5.1 Hz, H_3-27)；^{13}C-NMR (125 MHz, pyridine-d_5) δ: 140.8 (C-5), 121.9 (C-6), 109.3 (C-22), 104.6 (C-1‴), 102.3 (C-1″), 100.0 (C-1′), 89.6 (C-3′), 81.1 (C-16), 78.8 (C-5‴), 78.6 (C-3‴), 77.9 (C-3), 77.7 (C-5′), 77.0 (C-2′), 75.0 (C-2‴), 74.2 (C-4″), 72.8 (C-3″), 72.5 (C-2″), 71.5 (C-4‴), 69.6 (C-4′), 69.6 (C-5″), 66.9 (C-26), 62.9 (C-17), 62.4 (C-6‴), 62.4 (C-6′), 56.7 (C-14), 50.3 (C-9), 42.0 (C-20), 40.5 (C-13), 39.9 (C-12), 38.7 (C-4), 37.5 (C-1), 37.1 (C-10), 32.3 (C-7), 32.2 (C-15), 31.8 (C-8), 31.7 (C-23), 30.6 (C-25), 30.1 (C-2), 29.3 (C-24), 21.1 (C-11), 19.4 (C-19), 18.7 (C-6″), 17.4 (C-27), 16.4 (C-18), 15.1 (C-21)。以上数据与文献报道数据基本一致[17-18]，故鉴定化合物 **9** 为纤细薯蓣皂苷。

化合物 **10**：无色针状结晶（甲醇），mp 276～278 ℃，分子式为 $C_{44}H_{70}O_{16}$，$[\alpha]_D^{25}$ −121.3 (*c* 0.26, MeOH)，ESI-MS *m*/*z*: 877 $[M+Na]^+$。^{1}H-NMR (500 MHz, pyridine-d_5) δ: 6.28 (1H, d, J = 1.1 Hz, H-1″), 5.92 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-1‴), 5.29 (1H, brd, J = 5.5 Hz, H-6), 1.76 (3H, d, J = 6.2 Hz, H_3-6″), 1.12 (3H, d, J = 6.2 Hz, H_3-21), 1.03 (3H, s, H_3-19), 0.81 (3H, s, H_3-18), 0.68 (3H, d, J = 5.5 Hz, H_3-27)；^{13}C-NMR (126 MHz, pyridine-d_5) δ: 140.8 (C-5), 121.8 (C-6), 109.6 (C-1‴), 109.3 (C-22), 102.0 (C-1″), 100.2 (C-1′), 86.7 (C-4‴), 82.7 (C-16), 81.1 (C-2‴), 78.1 (C-3), 77.9 (C-5′), 77.7 (C-3‴), 77.4 (C-2′), 77.0 (C-4′), 76.7 (C-3′), 74.2 (C-4″), 72.8 (C-3″), 72.5 (C-2″), 69.5 (C-5″), 66.9 (C-26), 62.9 (C-17), 62.5 (C-5‴), 61.4 (C-6′), 56.6 (C-14), 50.3 (C-9), 42.0 (C-20), 40.5 (C-13), 39.9 (C-12), 39.0 (C-4), 37.5 (C-1), 37.2 (C-10), 32.3 (C-7), 32.2 (C-15), 31.8 (C-23), 31.7 (C-8), 30.6 (C-25), 30.2 (C-2), 29.3 (C-24), 21.1 (C-11), 19.4 (C-19), 18.7 (C-6″), 17.3 (C-27), 16.4 (C-18), 15.1 (C-21)。以上数据与文献报道数据基本一致[19-20]，故鉴定化合物 **10** 为重楼皂苷 I。

化合物 **11**：白色无定型粉末，分子式为 $C_{51}H_{82}O_{20}$，$[\alpha]_D^{24}$ −130.9 (*c* 0.16, MeOH)，ESI-MS *m*/*z*: 1037 $[M+Na]^+$。^{1}H-NMR (500 MHz, pyridine-d_5) δ: 6.41 (1H, brs, H-1″), 6.30 (1H, brs, H-1⁗), 5.85 (1H, brs, H-1‴), 5.31 (1H, brd, J = 5.0 Hz, H-6), 4.95 (1H, d, J = 7.0 Hz, H-1′), 1.77 (3H, d, J = 6.2 Hz, H_3-6″), 1.60 (1H, d, J = 2.7 Hz, H_3-6‴), 1.59 (1H, d, J = 2.8 Hz, H_3-6⁗), 1.14 (3H, d, J = 6.9 Hz, H_3-21), 1.05 (3H, s, H_3-19), 0.83 (3H, s, H_3-18), 0.69 (3H, d, J = 5.2 Hz, H_3-27)；^{13}C-NMR (125 MHz, pyridine-d_5) δ: 140.8 (C-5), 121.9 (C-6), 103.4 (C-1⁗), 102.3 (C-1″), 102.3 (C-1‴), 100.4 (C-1′), 81.2 (C-16), 80.5 (C-2′), 78.1 (C-5′), 78.0 (C-4⁗), 77.8 (C-4′), 77.7 (C-3), 77.1 (C-3′), 74.2 (C-4″), 74.1 (C-4‴), 73.4 (C-2″), 72.9 (C-2⁗), 72.7 (C-3″), 72.6 (C-3⁗), 70.5 (C-3‴), 69.6 (C-5″), 68.4 (C-5‴), 66.9 (C-26), 62.9 (C-17), 61.3 (C-6′), 56.7 (C-14), 50.3 (C-9), 42.0 (C-20), 40.5 (C-13), 39.9 (C-12), 39.0 (C-4), 37.6 (C-1), 37.2 (C-10), 32.4 (C-7), 32.3 (C-15), 31.9 (C-8), 31.7 (C-23), 30.7 (C-25), 30.2 (C-2), 29.3 (C-24), 21.2 (C-11), 19.5 (C-19), 19.0 (C-6″), 18.7 (C-6‴), 18.5 (C-6⁗), 17.4 (C-27), 16.4 (C-18), 15.1 (C-21)。以上数据与文献报道数据基本一致[21]，故鉴定化合物 **11** 为重楼皂苷II。

化合物 **12**：白色针状结晶（甲醇），mp 261～264 ℃，分子式为 $C_{39}H_{62}O_{13}$，$[\alpha]_D^{25}$ −113.0 (*c* 0.25, MeOH)，ESI-MS *m*/*z*: 761 $[M+Na]^+$。^{1}H-NMR (500 MHz, pyridine-d_5) δ: 6.38 (1H, brs, H-1″), 5.28 (1H, brd, J = 5.0 Hz, H-6), 1.77 (3H, d, J = 6.3 Hz, H_3-6″), 1.20 (3H, d, J = 7.1 Hz, H_3-21), 1.08 (3H, s, H_3-19), 0.95 (3H, s, H_3-18), 0.68 (3H, d, J = 5.6 Hz, H_3-27)；^{13}C-NMR (125 MHz, pyridine-d_5) δ: 140.8 (C-5), 121.8 (C-6), 109.8 (C-22), 102.1 (C-1″), 100.3 (C-1′), 90.2 (C-17), 90.0 (C-16), 79.7 (C-2′), 78.3 (C-5′), 77.9 (C-3), 77.8 (C-3′), 74.2 (C-4″), 72.9 (C-2″), 72.6 (C-3″), 71.8 (C-4′), 69.5 (C-5″), 66.7 (C-26), 62.7 (C-6′) , 53.0 (C-14), 50.2 (C-9), 45.2 (C-13), 44.8 (C-20), 39.0 (C-4), 37.6 (C-1), 37.2 (C-10), 32.5 (C-7), 32.4 (C-8), 32.1 (C-15), 31.8 (C-12), 31.8 (C-23), 30.4 (C-25), 30.2 (C-2), 28.8 (C-24), 21.0 (C-11), 19.5 (C-19), 18.7 (C-6″), 17.3 (C-27), 17.2 (C-18), 9.8 (C-21)。以上数据与文献报道数据基本一致[22]，故鉴定化合物 **12** 为重楼皂苷VI。

化合物 **13**：白色无定型粉末，分子式为 $C_{45}H_{72}O_{17}$，$[\alpha]_D^{23}$ −191.8 (*c* 0.08, MeOH)，ESI-MS *m*/*z*: 907 $[M+Na]^+$。^{1}H-NMR (500 MHz, pyridine-d_5) δ: 6.35 (1H, brs, H-1″), 5.81 (1H, brs, H-1‴), 1.71 (3H, d, J = 6.2 Hz, H_3-6″), 1.60 (3H, d, J = 6.1 Hz, H_3-6‴), 1.21 (3H, d, J = 7.1 Hz, H_3-27), 1.05 (3H, s, H_3-19), 0.93 (3H, s, H_3-18), 0.66 (3H, d, J = 5.7 Hz, H_3-21)；^{13}C-NMR (125 MHz, pyridine-d_5) δ: 140.8 (C-5), 121.9 (C-6), 109.9 (C-22), 102.9 (C-1⁗), 102.1 (C-1″), 100.2 (C-1′), 90.2 (C-17), 90.0 (C-16), 78.6 (C-2′),78.1 (C-4′),

78.1 (C-5′), 77.9 (C-3), 76.9 (C-3′), 74.1 (C-4‴), 73.9 (C-4″), 72.8 (C-2″), 72.8 (C-3″), 72.7 (C-2‴), 72.5 (C-3‴), 70.4 (C-5‴), 69.5 (C-5″), 66.7 (C-26), 62.5 (C-6′), 53.0 (C-14), 50.2 (C-9), 45.2 (C-13), 44.8, (C-20), 38.9 (C-4), 37.5 (C-10), 37.1 (C-1), 32.4 (C-12), 32.3 (C-7), 32.1 (C-8), 32.1 (C-23), 31.8 (C-15), 30.4 (C-25), 30.1 (C-2), 28.8 (C-24), 20.9 (C-11), 19.4 (C-19), 18.6 (C-6‴), 18.5 (C-6″), 17.3 (C-27), 17.2 (C-18), 9.8 (C-21)。以上数据与文献报道数据基本一致[23]，故鉴定化合物 **13** 为 pennogenin 3-*O*-β-chacotrioside。

化合物 **14**：白色无定型粉末，分子式为 $C_{44}H_{70}O_{17}$，$[\alpha]_D^{24}$ −138.6 (*c* 0.17, MeOH)，ESI-MS *m*/*z*: 893 [M＋Na]$^+$。^{1}H-NMR (500 MHz, pyridine-d_5) δ: 6.28 (1H, brs, H-1‴), 5.92 (1H, brs, H-1‴), 5.28 (1H, brd, *J* = 3.8 Hz, H-6), 4.94 (1H, *J* = 7.6 Hz, H-1′), 1.75 (3H, *J* = 6.3 Hz, H$_3$-6″), 1.22 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, H$_3$-21), 1.08 (3H, s, H$_3$-19), 0.94 (3H, s, H$_3$-18), 0.67 (3H, d, *J* = 5.9 Hz, H$_3$-27)；^{13}C-NMR (125 MHz, pyridine-d_5) δ: 140.8 (C-5), 121.9 (C-6), 109.9 (C-1‴), 109.7 (C-22), 102.0 (C-1″), 100.2 (C-1′), 90.2 (C-17), 90.1 (C-16), 86.7 (C-4‴), 82.7 (C-2‴), 78.1 (C-3‴), 77.9 (C-3), 77.8 (C-3′), 77.5 (C-2′) , 77.0 (C-5′), 76.8 (C-4′), 74.2 (C-4″), 72.9 (C-3″), 72.5 (C-2″), 69.6 (C-5″), 66.8 (C-26), 62.5 (C-5‴), 61.4 (C-6′), 53.1 (C-14), 50.3 (C-9), 45.2 (C-13), 44.8 (C-20), 39.0 (C-4), 37.6 (C-1), 37.2 (C-10), 32.5 (C-15), 32.4 (C-7), 32.1 (C-12), 32.1 (C-23), 31.9 (C-8), 30.5 (C-25), 30.2 (C-2), 28.9 (C-24), 21.0 (C-11), 19.5 (C-19), 18.7 (C-6″), 17.4 (C-27), 17.2 (C-18), 9.8 (C-21)。以上数据与文献报道数据基本一致[24]，故鉴定化合物 **14** 为重楼皂苷 H。

化合物 **15**：白色针状结晶（甲醇），mp 263～265 ℃，化学式为 $C_{51}H_{82}O_{21}$，$[\alpha]_D^{24}$ −235.7 (*c* 0.07, MeOH)，ESI-MS *m*/*z*: 1053 [M＋Na]$^+$。^{1}H-NMR (500 MHz, pyridine-d_5) δ: 6.41 (1H, brs, H-1‴), 6.29 (1H, brs, H-1⁗), 5.85 (1H, brs, H-1″), 5.32 (1H, brd, *J* = 6.0 Hz, H-6), 1.76 (3H, d, *J* = 6.3 Hz, H$_3$-6‴), 1.60 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, H$_3$-6⁗), 1.59 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, H$_3$-6″), 1.22 (3H, d, *J* = 7.3 Hz, H$_3$-21), 1.08 (3H, s, H$_3$-19), 0.95 (3H, s, H$_3$-18), 0.67 (1H, d, *J* = 5.6 Hz, H$_3$-27)；^{13}C-NMR (125 MHz, pyridine-d_5) δ: 140.8 (C-5), 121.9 (C-6), 109.8 (C-22), 103.4 (C-1‴), 102.2 (C-1″), 102.2 (C-1⁗), 100.3 (C-1′), 90.2 (C-17), 90.0 (C-16), 80.4 (C-4‴), 78.0 (C-2′), 78.0 (C-4′), 77.8 (C-3), 77.7 (C-3′), 77.0 (C-5′), 74.2 (C-4″), 74.1 (C-4⁗), 73.3 (C-3‴), 72.9 (C-3″), 72.9 (C-2‴), 72.9 (C-3⁗), 72.7 (C-2⁗), 72.6 (C-2″), 70.5 (C-5⁗), 69.6 (C-5″), 68.3 (C-5‴), 66.7 (C-26), 61.2 (C-6′), 53.1 (C-14), 50.3 (C-9), 45.2 (C-13), 44.8 (C-20), 39.0 (C-4), 37.6 (C-1), 37.6 (C-12), 37.2 (C-10), 32.5 (C-7), 32.4 (C-15), 32.1 (C-23), 31.8 (C-8), 30.5 (C-25), 30.2 (C-2), 28.8 (C-24), 21.0 (C-11), 19.5 (C-19), 18.9 (C-6⁗), 18.7 (C-6″), 18.5 (C-6‴), 17.3 (C-27), 17.3 (C-18), 9.8 (C-21)。以上数据与文献报道数据基本一致[25]，故鉴定化合物 **15** 为重楼皂苷VII。

化合物 **16**：白色无定型粉末，分子式为 $C_{27}H_{44}O_7$，$[\alpha]_D^{25}$ ＋36.2 (*c* 0.13, MeOH)，ESI-MS *m*/*z*: 503 [M＋Na]$^+$, 984 [2M＋Na]$^+$。^{1}H-NMR (500 MHz, pyridine-d_5) δ: 6.24 (1H, d, *J* =2.2 Hz, H-7), 4.22 (1H, m, H-3), 4.19 (1H, m, H-2), 3.87 (1H, m, H-22), 3.58 (1H, m, H-9), 3.00 (1H, m, H-5), 2.99 (1H, m, H-17), 1.58 (3H, s, H$_3$-21), 1.36 (6H, s, H$_3$-26,27), 1.21 (3H, s, H$_3$-18), 1.06 (3H, s, H$_3$-19)；^{13}C-NMR (125 MHz, pyridine-d_5) δ: 203.6 (C-6), 166.2 (C-8), 121.7 (C-7), 84.2 (C-14), 77.6 (C-22), 76.9 (C-20), 69.6 (C-25), 68.2 (C-2), 68.1 (C-3), 51.5 (C-5), 50.2 (C-17), 48.2 (C-13), 42.7 (C-24), 38.7 (C-10), 38.0 (C-1), 34.5 (C-9), 32.5 (C-4) ,32.1 (C-12), 31.8 (C-15), 30.2 (C-27), 30.0 (C-26), 27.5 (C-23), 24.5 (C-19), 21.7 (C-21), 21.5 (C-16), 21.2 (C-11), 18.0 (C-18)。以上数据与文献报道数据基本一致[26]，故鉴定化合物 **16** 为 β-蜕皮激素。

4 抗细菌、真菌活性实验

对分到的化合物进行抗细菌和抗真菌活性实验，参照文献中的方法进行活性评价[27]。

4.1 抗细菌实验

将单体化合物溶于 DMSO 中，放入 96 孔板中稀释，在各孔中加入细菌菌液（大肠埃希氏菌 ATCC25922、金黄色葡萄球菌金黄亚种 ATCC29213、铜绿假单胞菌 ATCC27853、耐甲氧西林金黄色葡萄球菌 ATCC43300），终浓度为 5×10^5 CFU/mL；设置培养基为空白对照、细菌对照以及头孢他啶、青霉素 G 钠阳性药对照。37 ℃培养 24 h，酶标仪检测 625 nm 吸光度（*A*）值，计算细菌抑制率。

细菌抑制率＝($A_{\text{空白对照}}-A_{\text{实验}}$)/$A_{\text{空白对照}}$

结果显示，化合物 **1** 和 **3**～**16** 均对大肠埃希氏菌 ATCC25922、金黄色葡萄球菌金黄亚种 ATCC29213、铜绿假单胞菌 ATCC27853、耐甲氧西林金黄色葡萄球

菌 ATCC43300 无明显抑制作用，在化合物浓度为 100 μmol/L 时，其抑制率低于 50%。

4.2 抗真菌实验

将化合物溶于 DMSO 中，放入 96 孔板中稀释，在各孔中加入真菌菌液（絮状表皮癣菌 CBS 566.94、红色毛癣菌 ATCC4438、石膏样小孢子菌 CBS118893、白色念珠菌氟康唑耐药株），终浓度为 1×10^5 CFU/mL（白色念珠菌氟康唑耐药株）和 5×10^5 CFU/mL（丝状真菌）；设置培养基为空白对照、真菌对照以及两性霉素 B、盐酸特比萘芬阳性药对照。白色念珠菌氟康唑耐药株 37 ℃培养 24 h，丝状真菌 25 ℃培养 5 d，酶标仪检测 625 nm A 值，计算真菌抑制率。

真菌抑制率＝($A_{空白对照}-A_{实验}$)/$A_{空白对照}$

当浓度为 100 μmol/L 时，化合物 **3** 对絮状表皮癣菌和石膏样小孢子菌抑制率为 70%～74%；化合物 **5**、**6**、**8**、**9** 对絮状表皮癣菌、红色毛癣菌和石膏样小孢子菌的抑制率为 65%～96%；化合物 **7**、**10**～**15** 对白色念珠菌氟康唑耐药株、絮状表皮癣菌、红色毛癣菌和石膏样小孢子菌的抑制率为 54%～100%（表 1）。故进一步对絮状表皮癣菌、红色毛癣菌和石膏样小孢子菌有抑制活性的化合物进行 50%最低抑菌浓度（50% minimun inhibitory concentration，MIC_{50}）测试，结果显示，化合物 **3**、**5**～**15** 对絮状表皮癣菌有较强抑制作用（表 2），MIC_{50} 为 0.07～93.60 μmol/L；化合物 **5**～**15** 对红色毛癣菌有较强抑制作用（表 3），MIC_{50} 为 0.06～73.08 μmol/L；化合物 **3**、**5**～**8**、**10**～**15** 对石膏样小孢子菌有很强的抑制作用（表 4），MIC_{50} 为 0.04～69.92 μmol/L。

表 1 腾冲重楼化合物对 4 种真菌的抑制作用 (n = 3)

Table 1 Inhibitory effects of compounds from *P. tengchongensis* on four strains of fungi (n = 3)

化合物	浓度/(μmol·L^{-1})	抑制率/%			
		白色念珠菌氟康唑耐药株	絮状表皮癣菌	红色毛癣菌	石膏样小孢子菌
两性霉素 B	0.5	100.1±0.1	—	—	—
盐酸特比萘芬	3	—	99.0±0.9	—	99.6±0.4
	15	—	—	97.0±0.6	—
1	100	12.8±0.5	5.4±1.6	20.9±1.7	13.2±2.4
3	100	7.3±1.0	70.4±0	46.6±2.0	74.8±2.0
4	100	16.3±3.1	33.8±1.2	36.7±0.4	20.0±2.2
5	100	19.5±0.8	78.0±1.3	80.4±1.6	93.0±0.4
6	100	24.2±3.6	82.9±0.5	64.8±0.8	95.4±0
7	100	100.0±0.1	94.4±1.2	95.6±1.8	98.1±0.3
8	100	17.9±1.7	80.3±2.2	79.4±5.1	94.7±0.6
9	100	39.7±0.8	83.6±2.2	91.8±0.4	96.0±0.3
10	100	96.4±0.3	73.0±2.0	77.4±0.3	91.2±0
11	100	79.6±0.2	54.2±1.2	69.0±0.4	84.5±0.6
12	100	100.0±0.1	98.0±0.9	97.0±1.7	99.1±0.4
13	100	100.0±0	98.2±0.9	96.7±0.9	99.3±0.3
14	100	99.6±0.2	98.2±1.8	97.8±1.2	100.1±0
15	100	100.0±0	96.5±0.4	98.2±0.6	98.8±0.4
16	100	−0.02±0.7	−46.8±0.5	15.5±0.6	7.6±3.7

表 2 化合物对絮状表皮癣菌的 MIC_{50} 值 (n = 3)

Table 2 MIC_{50} values of compounds against *Epidermophyton floccosum* (n = 3)

化合物	浓度/(μmol·L^{-1})	抑制率/%	MIC_{50}/(μmol·L^{-1})	化合物	浓度/(μmol·L^{-1})	抑制率/%	MIC_{50}/(μmol·L^{-1})
盐酸特比萘芬	0.03	98.0±1.6	0.006±0.00	**5**	100	74.7±1.9	7.91±0.13
	0.015	68.2±0.4	—		50	87.2±0.6	—
	0.007 5	57.1±2.6	—		25	91.8±0.4	—
	0.003 75	27.9±1.3	—		12.5	94.1±0.4	—
	0.001 875	3.8±3.0	—		6.25	27.3±2.1	—
3	100	65.3±1.8	46.51±3.06	**6**	100	85.4±1.0	73.41±0.77
	50	55.3±5.1	—		50	6.1±1.5	—
	25	8.7±0.9	—		25	−0.1±4.8	—
	12.5	−6.5±2.1	—		12.5	0.2±3.8	—
	6.25	−8.3±3.8	—		6.25	−17.9±1.3	—

表 2（续）

化合物	浓度/(μmol·L^{-1})	抑制率/%	MIC_{50}/(μmol·L^{-1})	化合物	浓度/(μmol·L^{-1})	抑制率/%	MIC_{50}/(μmol·L^{-1})
7	100	94.8±1.5	14.5±0.07	**11**	0.2	100.0±1.3	—
	50	96.4±0.7	—		0.04	22.5±3.0	—
	25	97.6±1.3	—	**12**	100	99.2±0.0	10.90±0.14
	12.5	37.2±0.9	—		50	97.8±0.7	—
	6.25	26.4±2.6	—		25	99.2±0.0	—
8	25	91.8±2.6	1.71±0.03		12.5	64.1±1.5	—
	5	97.3±1.3	—		6.25	−8.8±1.3	—
	1	26.3±1.6	—	**13**	25	97.7±0.6	1.62±0.06
	0.2	11.2±1.3	—		5	97.5±0.7	—
	0.04	5.5±3.1	—		1	29.7±2.4	—
9	25	100.0±0.0	0.37±0.01		0.2	11.2±2.2	—
	5	100.0±1.3	—		0.04	−9.6±2.6	—
	1	100.0±1.3	—	**14**	25	99.0±1.3	2.03±0.08
	0.2	16.8±3.2	—		5	100.0±3.3	—
	0.04	0.5±2.2	—		1	10.5±2.1	—
10	25	100.0±1.3	0.09±0.002		0.2	7.7±0.9	—
	5	98.7±1.0	—		0.04	−52.2±2.9	—
	1	100.0±2.2	—	**15**	25	100.0±2.3	1.65±0.08
	0.2	100.0±1.7	—		5	99.8±2.2	—
	0.04	−7.7±1.6	—		1	27.6±2.6	—
11	25	90.3±2.6	0.07±0.004		0.2	32.9±17.1	—
	5	96.2±2.9	—		0.04	−53.5±3.2	—
	1	100.0±1.3	—				

表 3　化合物对红色毛癣菌的 MIC_{50} 值 (n = 3)

Table 3　MIC_{50} values of compounds against *Trichophyton rubrum* of (n = 3)

化合物	浓度/(μmol·L^{-1})	抑制率/%	MIC_{50}/(μmol·L^{-1})	化合物	浓度/(μmol·L^{-1})	抑制率/%	MIC_{50}/(μmol·L^{-1})
盐酸特比萘芬	15	93.8±0.3	3.94±0.05	**10**	25	96.5±1.5	0.09±0.00
	7.5	88.3±3.5	—		5	97.3±1.5	—
	3.75	47.1±1.0	—		1	100.0±1.9	—
	1.875	20.7±1.7	—		0.2	96.3±2.9	—
	0.937 5	6.3±0.7	—		0.04	6.0±2.5	—
5	100	77.7±0.8	47.19±0.79	**11**	25	90.3±1.5	0.06±0.00
	50	51.5±2.5	—		5	97.7±0.3	—
	25	18.5±1.4	—		1	100.0±1.2	—
	12.5	13.8±2.0	—		0.2	100.0±0.6	—
	6.25	7.9±4.6	—		0.04	29.3±2.6	—
6	100	77.4±1.7	73.08±1.63	**12**	100	91.0±0.4	17.50±0.90
	50	16.9±2.4	—		50	89.9±2.2	—
	25	12.3±1.4	—		25	90.1±0.8	—
	12.5	9.2±0.5	—		12.5	18.0±1.4	—
	6.25	6.5±1.7	—		6.25	20.1±0.3	—
7	100	88.6±0.6	32.37±0.58	**13**	25	99.4±0.9	1.86±0.03
	50	87.6±0.6	—		5	96.7±0.6	—
	25	27.6±2.5	—		1	20.8±1.5	—
	12.5	12.3±3.3	—		0.2	16.9±3.5	—
	6.25	13.5±3.3	—		0.04	18.6±0.0	—
8	25	93.4±2.8	1.57±0.05	**14**	25	100.0±0.9	1.94±0.29
	5	99.2±4.8	—		5	98.3±0.3	—
	1	31.1±1.2	—		1	23.3±0.0	—
	0.2	29.7±9.2	—		0.2	29.4±3.7	—
	0.04	22.9±17.0	—		0.04	23.1±2.4	—
9	25	96.9±0.9	0.35±0.01	**15**	25	100.0±2.3	1.63±0.09
	5	98.1±0.3	—		5	100.0±0.3	—
	1	98.5±1.8	—		1	27.8±3.5	—
	0.2	24.5±3.2	—		0.2	30.1±2.2	—
	0.04	5.1±1.8	—		0.04	26.8±0.0	—

表 4 化合物对石膏样小孢子菌的 MIC_{50} 值 (n = 3)

Table 4 MIC_{50} values of compounds against *Microsporum gypseum* of (n = 3)

化合物	浓度/(μmol·L^{-1})	抑制率/%	MIC_{50}/(μmol·L^{-1})	化合物	浓度/(μmol·L^{-1})	抑制率/%	MIC_{50}/(μmol·L^{-1})
盐酸特比萘芬 [a]	0.03	89.3±2.2	0.01±0.000 1	**10**	25	100.0±0.5	0.14±0.01
	0.015	63.7±0.3			5	100.0±1.1	
	0.007 5	38.0±0.6			1	100.0±1.3	
	0.003 75	18.8±1.4			0.2	70.1±2.9	
	0.001 875	−27.7±0.1			0.04	−16.9±1.7	
3	100	84.5±3.2	59.53±0.08	**11**	5	99.9±0.3	0.04±0.001
	50	38.4±1.2			1	100.0±0.2	
	25	10.7±1.4			0.2	58.7±0.9	
	12.5	−3.7±0.6			0.04	56.4±0.9	
	6.25	−13.9±1.9			0.008	−17.8±2.6	
5	100	92.1±0.3	11.32±0.57	**12**	100	98.9±0.3	9.57±0.12
	50	72.8±1.0			50	99.1±0.4	
	25	68.2±1.6			25	98.9±0.6	
	12.5	57.4±4.6			12.5	65.6±3.0	
	6.25	7.9±1.4			6.25	25.5±4.8	
6	100	86.9±4.0	69.92±1.31	**13**	25	100.0±0.8	2.13±0.07
	50	15.6±0.7			5	100.0±1.5	
	25	12.0±3.7			1	4.5±3.3	
	12.5	8.9±2.9			0.2	2.6±0.6	
	6.25	3.2±1.0			0.04	−17.9±3.8	
7	100	97.3±0.1	13.36±0.43	**14**	25	100.0±0.7	1.93±0.05
	50	98.3±0.2			5	100.0±0.3	
	25	98.2±1.3			1	15.7±1.7	
	12.5	44.8±2.8			0.2	12.4±0.7	
	6.25	10.5±1.3			0.04	7.6±2.9	
8	25	99.6±0.9	1.56±0.02	**15**	25	100.0±0.3	1.79±0.04
	5	100.0±1.1			5	100.0±0.9	
	1	30.3±0.4			1	21.8±1.5	
	0.2	2.4±1.1			0.2	0.6±1.5	
	0.04	−1.0±0.4			0.04	−2.4±6.8	

5 讨论

为了更进一步发掘其利用价值，本研究对腾冲重楼正丁醇萃取物进行系统的研究。通过对腾冲重楼根茎的提取、分离，共得到 16 个化合物，其中化合物 **1**～**7** 为首次从腾冲重楼中分离得到，丰富了腾冲重楼的化学成分类型。

前人仅报道了腾冲重楼中化合物的细胞毒活性[9]，本研究较系统地评价了该物种中化合物的抗细菌和抗真菌活性。研究显示滇重楼甲醇提取物可抑制宋内氏痢疾杆菌、粘质沙雷氏菌、大肠杆菌、金黄色葡萄球菌[28]。实验结果发现 16 个化合物均对大肠埃希氏菌、金黄色葡萄球菌金黄亚种、铜绿假单胞菌、耐甲氧西林金黄色葡萄球菌无明显抑制作用。皮肤癣菌是常见的临床病原真菌，会引起人类头发、皮肤及指趾甲的感染，可用两性霉素 B、盐酸特比萘芬、伊曲康唑、伏立康唑、泊沙康唑、艾沙康唑等药物进行治疗[29]，但重楼皂苷进行抗皮肤癣菌方面的研究较少，故进行抗皮肤癣菌方面的研究。陆克乔等[30]的研究发现，滇重楼的正丁醇提取物能有效抑制体外白色念珠菌的生物膜形成，可抑制白色念珠菌。化合物 **7**、**12**～**15** 对白色念珠菌氟康唑耐药株抑制率可达 100%。化合物 **11** 对絮状表皮癣菌、红色毛癣菌、石膏样小孢子菌抑菌效果最好，MIC_{50} 值分别为 0.07、0.06、0.04 μmol/L。目前只对腾冲重楼进行抗菌活性的研究，后续可进行细胞毒活性等的测试，使对腾冲重楼的研究更加全面。腾冲重楼化合物对深部真菌白色念珠菌氟康唑耐药株和 3 种皮肤癣菌有较好的抑制作用，为今后对腾冲重楼治疗皮肤及深部真菌感染疾病方面的开发利用提供参考。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

[1] Ji Y H. A monograph of *Paris* (Melanthiaceae) [M].

Beijing: Science Press, 2020: 33.

[2] Ding Y G, Zhao Y L, Zhang J, *et al*. The traditional uses, phytochemistry, and pharmacological properties of *Paris* L. (Liliaceae): A review [J]. *J Ethnopharmacol*, 2021, 278: 114293.

[3] 李恒. 重楼属植物 [M]. 北京: 科学出版社, 2008: 117, 133-136.

[4] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 271-272.

[5] 已使用化妆品原料目录 (2021 年版) [EB/OL]. [2023-10-10]. http://www.hzpwjc.cn/inci/index.php.

[6] 中国《化妆品新原料备案目录》2021—2023 年最新清单 [EB/OL]. [2023-10-10]. http://hzpwjc.cn/fg/post/128.html.

[7] Ji Y H, Yang C J, Huang Y L. A new species of *Paris* sect. Axiparis (Melanthiaceae) from Yunnan, China [J]. *Phytotaxa*, 2017, 306(3): 234.

[8] 王杰. 腾冲重楼和皱叶重楼的化学成分及其生物活性研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2020.

[9] Wang J, Li D, Ni W, *et al*. Molecular networking uncovers steroidal saponins of *Paris tengchongensis* [J]. *Fitoterapia*, 2020, 145: 104629.

[10] Yan H, Ni W, Yu L L, *et al*. Parisvaniosides A—E, five new steroidal saponins from *Paris vaniotii* [J]. *Steroids*, 2022, 177: 108949.

[11] Yu H S, Ma B P, Song X B, *et al*. Two new steroidal saponins from the processed *Polygonatum kingianum* [J]. *Helv Chim Acta*, 2010, 93(6): 1086-1092.

[12] Ali Z, Smillie T J, Khana I A. 7-Oxodioscin, a new spirostan steroid glycoside from the rhizomes of *Dioscorea nipponica* [J]. *Nat Prod Commun*, 2013, 8(3): 319-321.

[13] Wu X, Wang L, Wang G C, *et al*. New steroidal saponins and sterol glycosides from *Paris polyphylla* var. *yunnanensis* [J]. *Planta Med*, 2012, 78(15): 1667-1675.

[14] Yu L L, Wang S, Wang J, *et al*. Steroidal saponin components and their cancer cell cytotoxicity from *Paris rugosa* [J]. *Phytochemistry*, 2022, 204: 113452.

[15] Matsuo Y, Shinoda D, Nakamaru A, *et al*. Steroidal glycosides from the bulbs of *Fritillaria meleagris* and their cytotoxic activities [J]. *Steroids*, 2013, 78(7): 670-682.

[16] Han X W, Yu H, Liu X M, *et al*. Complete ^{1}H and ^{13}C NMR assignments of diosgenyl saponins [J]. *Magn Reson Chem*, 1999, 37(2): 140-144.

[17] Hu K, Dong A, Yao X, *et al*. Antineoplastic agents; I. three spirostanol glycosides from rhizomes of *Dioscorea collettii* var. *hypoglauca* [J]. *Planta Med*, 1996, 62(6): 573-575.

[18] Zou C C, Hou S J, Shi Y, *et al*. The synthesis of gracillin and dioscin: Two typical representatives of spirostanol glycosides [J]. *Carbohydr Res*, 2003, 338(8): 721-727.

[19] Cui Y, Zhang X F, Hu G F, *et al*. A diosgenyl saponin extracted from rhizomes of *Paris polyphylla* smith: structure elucidated from NMR data [J]. *J Magn Reson*, 2006, 23(3): 367-372.

[20] Namba T, Huang X L, Shu Y Z, *et al*. Chronotropic effect of the methanolic extracts of the plants of the *Paris* species and steroidal glycosides isolated from P. vietnamensis on spontaneous beating of myocardial cells1 [J]. *Planta Med*, 1989, 55(6): 501-505.

[21] Yu H, Han X W, Liu X M, *et al*. NMR studies on synthesized diosgenyl saponin analogs [J]. *Magn Reson Chem*, 2000, 38(8): 704-706.

[22] Ono M, Takamura C, Sugita F, *et al*. Two new steroid glycosides and a new sesquiterpenoid glycoside from the underground parts of *Trillium kamtschaticum* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2007, 55(4): 551-556.

[23] Nakano K, Murakami K, Takaishi Y, *et al*. Studies on the constituents of *Heloniopsis orientalis* (Thunb.) C.Tanaka [J]. *Chem Pharm Bull*, 1989, 37(1): 116-118.

[24] 赵万顺, 高文远, 黄贤校, 等. 球药隔重楼的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(6): 1017-1020.

[25] 景松松, 王颖, 李雪娇, 等. 黑籽重楼化学成分及其抗肿瘤活性研究 [J]. 中草药, 2017, 48(6): 1093-1098.

[26] Girault J P, Lafont R. The complete ^{1}H-NMR assignment of ecdysone and 20-hydroxyecdysone [J]. *J Insect Physiol*, 1988, 34(7): 701-706.

[27] 段晓燕, 岳美岑, 杨珺, 等. 皱叶重楼根茎的化学成分及抗菌活性研究 [J]. 中国中药杂志, 2023, 48(11): 2981-2988.

[28] 王宇飞, 江媛, 杨成金, 等. 滇重楼化学成分、药理作用和临床应用研究进展 [J]. 中草药, 2022, 53(23): 7633-7648.

[29] 刘加, 梁官钊, 刘维达. 絮状表皮癣菌的基础与临床研究进展 [J]. 中国真菌学杂志, 2019, 14(6): 376-380.

[30] 陆克乔, 张梦翔, 施高翔, 等. 云南重楼正丁醇提取物对白念珠菌生物膜形成的抑制作用 [J]. 中草药, 2016, 47(3): 440-446.

[责任编辑 王文倩]