

双参的化学成分及抗炎活性研究

邓茂鑫¹, 张洪川^{2#}, 马开悦¹, 王海名¹, 张颖¹, 施琼仙¹, 刘晶¹, 李维蛟^{1*}, 董发武^{1*}

1. 云南中医药大学 中药学院/云南省中药材加工与炮制重点实验室/云南省教育厅云南特色饮片炮制研究重点实验室(筹), 云南 昆明 650500
2. 崇左市人民医院/崇左市生物医学临床转化重点实验室, 广西 崇左 532200

摘要: 目的 研究彝药双参 *Triplostegia glandulifera* 干燥块根的化学成分, 并评价其体外抗炎活性。方法 综合运用硅胶、Sephadex LH-20、ODS 及半制备型高效液相色谱技术等进行分离纯化; 通过理化性质与波谱数据鉴定化合物结构; 采用 CCK-8 法与 Griess 法分别测定化合物的细胞毒性及对一氧化氮(NO)释放的抑制作用。结果 从双参干燥块根的乙醇提取物中分离得到 24 个化合物, 分别鉴定为 3,4-二甲氧基苯甲醇-*O*-[β -D-呋喃糖基(1 \rightarrow 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷] (1)、sysamarin B (2)、primulagenin A (3)、齐墩果酸-3-*O*-[α -L-吡喃鼠李糖基-(1 \rightarrow 3)- β -D-吡喃木糖基-(1 \rightarrow 3)- α -L-吡喃鼠李糖基-(1 \rightarrow 2)- α -L-吡喃阿拉伯糖苷] (4)、齐墩果酸-3-*O*- α -L-吡喃阿拉伯糖苷 (5)、咖啡酸 (6)、咖啡酸乙酯 (7)、(2'*R*,3'*R*)-2',3'-二羟基-4'-甲氧基咖啡酰丁酸酯 (8)、5-*O*-[(*E*)-咖啡酰基]-奎宁酸 (9)、4,5-二-*O*-咖啡酰奎宁酸甲酯 (10)、丁香酚基-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (11)、(2 α ,3 β)-7-*O*-甲基雪松素 (12)、(7*S*,8*R*)-赤式-7,9,9'-三羟基-3,3'-二甲氧基-8-*O*-4'-新木脂素-4-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (13)、(+)-松脂醇 (14)、(-)-松脂醇 (15)、(+)-丁香脂素-*O*- β -D-双吡喃葡萄糖苷 (16)、原儿茶酸乙酯 (17)、橘皮素 (18)、橙皮苷 (19)、(1*S*,3*S*)-1-甲基-1,2,3,4-四氢- β -咔啉-3-羧酸 (20)、诺宁生物碱 B (21)、土的宁灵碱 (22)、1-(β -D-ribofuranosyl)-1*H*-1,2,4-triazone (23)、肌苷 (24)。化合物 2、4、5、19 可显著抑制 NO 释放, 其中化合物 4、5 的半数抑制浓度 (median inhibition concentration, IC₅₀) 分别为 (23.76 \pm 1.22)、(23.87 \pm 0.23) μ mol/L。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为双参酚苷 A (triplostegia phenolic glycoside A); 化合物 2~5、7~24 均为首次从双参属植物中分离得到; 化合物 2、4、5 和 19 具有较强体外抗炎活性。

关键词: 双参; 抗炎活性; 双参酚苷 A; 齐墩果酸-3-*O*- α -L-吡喃阿拉伯糖苷; 咖啡酸乙酯; 橙皮苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2026)08-2989-11

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2026.08.012

Chemical constituents and anti-inflammatory activities of *Triplostegia glandulifera*

DENG Maoxin¹, ZHANG Hongchuan², MA Kaiyue¹, WANG Haiming¹, ZHANG Ying¹, SHI Qiongxian¹, LIU Jing¹, LI Weijiao¹, DONG Fawu¹

1. Key Laboratory of Yunnan Provincial Department of Education for Processing Research on Characteristic Prepared Drug in Pieces, Yunnan Key Laboratory of Chinese Medicine Processing, College of Chinese Materia Medica, Yunnan University of Chinese Medicine, Kunming 650500, China
2. The People's Hospital Chongzuo, Chongzuo Key Laboratory of Biomedical Clinical Transformation, Chongzuo 532200, China

Abstract: Objective To systematically investigate the chemical constituents and in vitro anti-inflammatory activities of the dried tuberous roots of *Triplostegia glandulifera*. **Method** Compounds were isolated and purified by silica gel, Sephadex LH-20, ODS column chromatography and semi-preparative HPLC. Their structures were identified by physicochemical properties and spectroscopic data. The cytotoxicity and inhibitory effects on nitric oxide (NO) production were evaluated by CCK-8 assay and Griess method, respectively. **Results** Twenty-four compounds were isolated and identified as 3,4-dimethoxybenzyl alcohol-*O*-[β -D-apiofuranosyl-

收稿日期: 2026-01-07

基金项目: 国家自然科学基金基金项目 (82260758); 国家自然科学基金项目 (31860092); BK-高等教育“121”工程专项-云南省一流学科-中药学 (30271109904); 云南省高层次人才培养支持计划“青年拔尖人才”专项项目 (YNWR-QNBJ-2020-255)

作者简介: 邓茂鑫, 硕士研究生。E-mail: 1637628122@qq.com

*通信作者: 李维蛟, 研究员, 硕士生导师, 主要从事药用植物病理学及濒危药用植物发掘利用。E-mail: liweijiao163@163.com
董发武, 教授, 硕士生导师, 主要从事中药民族药改善男性生殖系统疾病的药效物质基础及作用机制研究。
E-mail: dongfawu085@163.com

(1→6)-β-D-glucopyranoside] (1), sysamarin B (2), primulagenin A (3), oleanolic acid-3-O-[α-L-rhamnopyranosyl-(1→3)-β-D-xylopyranosyl-(1→3)-α-L-rhamnopyranosyl-(1→2)-α-L-arabinopyranoside] (4), oleanolic acid-3-O-α-L-arabinopyranoside (5), caffeic acid (6), ethyl caffeate (7), (2'R,3'R)-2',3'-dihydroxy-4'-methoxy caffeoyl butyrate (8), 5-O-[(E)-caffeoyl]-quinic acid (9), methyl 4,5-di-O-caffeoyl quinate (10), eugenyl-O-β-D-gucopyranoside (11), rel-(2α,3β)-7-O-methylcedrusin (12), (7S,8R)-erythro-7,9,9'-trihydroxy-3,3'-dimethoxy-8-O-4'-neolignan-4-O-β-D-glucopyranoside (13), (+)-pinoresinol (14), (-)-pinoresinol (15), (+)-syringaresinol-O-β-D-diglucoopyranoside (16), ethyl protocatechuate (17), tangeretin (18), hesperidin (19), (1S,3S)-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-β-carboline-3-carboxylic acid (20), nonialkaloid B (21), strychnovoline (22), 1-(β-D-ribofuranosyl)-1H-1,2,4-triazone (23), and inosine (24). Compounds 2, 4, 5 and 19 showed significant inhibitory activities against NO production. The IC₅₀ values of compounds 4 and 5 were (23.76 ± 1.22) and (23.87 ± 0.23) μmol/L, respectively, which were comparable to that of dexamethasone.

Conclusion Compound 1 is a new compound. Compounds 2–5 and 7–24 were isolated from the genus *Triplostegia* for the first time. Compounds 2, 4, 5 and 19 possess potent *in vitro* anti-inflammatory activities.

Key words: *Triplostegia glandulifera* Wall. ex DC.; anti-inflammatory activity; triplostegia phenolic glycoside A; oleanolic acid-3-O-α-L-arabinopyranoside; ethyl caffeate; hesperidin

双参为川续断科双参属植物双参 *Triplostegia glandulifera* Wall. ex DC.的干燥块根^[1], 又名双肾参、童子参、萝卜参和羊蹄参等, 彝药名为则色^[2]。作为彝医的特色补益药, 其性平, 味甘、微苦, 归心、肝、脾和肾经, 具益肾养肝、健脾宁心之效^[1]。临床主治肝肾亏虚所致腰膝酸软、头晕乏力、不孕不育、月经不调、心悸失眠等症, 民间亦有膳食疗法的应用^[3]。现代化学成分研究表明, 双参含有环烯醚萜、三萜、生物碱、木脂素、香豆素等类型成分, 具有抗氧化、抗炎、降血糖等多种药理活性^[4-5]。目前双参的化学成分与药理作用研究尚不够系统深入, 为进一步阐明其药效物质基础, 为临床应用及开发利用提供科学依据, 本研究对双参乙醇提取物进行系统分离与结构鉴定。结果共分离鉴定化合物 24 个, 分别鉴定为 3,4-二甲氧基苯甲醇-O-[β-D-呋喃芹糖基(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷] (3,4-dimethoxybenzyl alcohol-O-[β-D-apiofuranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranoside], 1)、sysamarin B (2)、primulagenin A (3)、齐墩果酸-3-O-[α-L-吡喃鼠李糖基-(1→3)-β-D-吡喃木糖基-(1→3)-α-L-吡喃鼠李糖基-(1→2)-α-L-吡喃阿拉伯糖苷] (oleanolic acid-3-O-[α-L-rhamnopyranosyl-(1→3)-β-D-xylopyranosyl-(1→3)-α-L-rhamnopyranosyl-(1→2)-α-L-arabinopyranoside], 4)、齐墩果酸-3-O-α-L-吡喃阿拉伯糖苷 (oleanolic acid-3-O-α-L-arabinopyranoside, 5)、咖啡酸 (caffeic acid, 6)、咖啡酸乙酯 (ethyl caffeate, 7)、(2'R,3'R)-2',3'-二羟基-4'-甲氧基咖啡酰丁酸酯[(2'R,3'R)-2',3'-dihydroxy-4'-methoxy caffeoyl butyrate, 8]、5-O-[(E)-咖啡酰基]-奎宁酸 (5-O-[(E)-caffeoyl]-quinic acid, 9)、4,5-二-O-咖啡酰奎宁酸甲酯 (methyl 4,5-di-O-

caffeoyl quinate, 10)、丁香酚基-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (eugenyl-O-β-D-gucopyranoside, 11)、(2α,3β)-7-O-甲基雪松素[rel-(2α,3β)-7-O-methylcedrusin, 12]、(7S,8R)-赤式-7,9,9'-三羟基-3,3'-二甲氧基-8-O-4'-新木脂素-4-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 [(7S,8R)-erythro-7,9,9'-trihydroxy-3,3'-dimethoxy-8-O-4'-neolignan-4-O-β-D-glucopyranoside, 13]、(+)-松脂醇 [(+)-pinoresinol, 14]、(-)-松脂醇 [(-)-pinoresinol, 15]、(+)-丁香脂素-O-β-D-双吡喃葡萄糖苷 [(+)-syringaresinol-O-β-D-diglucoopyranoside, 16]、原儿茶酸乙酯 (ethyl protocatechuate, 17)、橘皮素 (tangeretin, 18)、橙皮苷 (hesperidin, 19)、(1S,3S)-1-甲基-1,2,3,4-四氢-β-咪啉-3-羧酸 [(1S,3S)-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-β-carboline-3-carboxylic acid, 20]、诺宁生物碱 B (nonialkaloid B, 21)、土的宁灵碱 (strychnovoline, 22)、1-(β-D-ribofuranosyl)-1H-1,2,4-triazone (23)、肌苷 (inosine, 24)。其中化合物 1 为新化合物, 命名为双参酚苷 A, 结构见图 1。除化合物 6 外, 其余 22 个化合物均为首次从双参属植物中分离得到。同时, 本研究采用脂多糖 (lipopolysaccharide, LPS) 诱导 RAW264.7 细胞炎症模型, 以地塞米松为阳性对照, 评价单体化合物的体外抗炎活性。结果显示, 化合物 2、4、5 和 19 具有较强体外抗炎活性, 其中化合物 4、5 的半数抑制浓度 (median inhibition concentration, IC₅₀) 分别为 (23.76 ± 1.22)、(23.87 ± 0.23) μmol/L。

1 材料与仪器

1.1 药材

双参购于昆明新螺蛳湾药材市场, 产地云南丽

色谱(200~300目),用二氯甲烷-甲醇(15:1→0:1)梯度洗脱合并得Fr. 5-1~5-5。Fr. 5-1经Sephadex LH-20凝胶柱色谱、半制备HPLC分离纯化(水-乙腈44:56)得化合物**3**(15 mg, $t_R=30$ min)、**4**(7 mg, $t_R=36$ min)、**23**(3.6 mg, $t_R=24$ min)。Fr. 5-5经Sephadex LH-20凝胶柱色谱、半制备HPLC分离纯化(水-乙腈86:14)得到化合物**1**(4 mg, $t_R=36.9$ min)、**2**(36 mg, $t_R=30$ min)、**22**(15 mg, $t_R=20.9$ min)。

2.2 化合物的水解及衍生化反应

新化合物**1**取1 mg溶解于HCL(2 mol/L, 3 mL)溶液中,在105 °C油浴锅中回流3.5 h。冷却后,反应混合物进行减压浓缩(加水反复浓缩3次至中性);用水-氯仿萃取3次,水层减压浓缩后得到单糖的混合物。分析条件为:色谱柱Agilent-XDB-C₁₈(250 mm×9.4 mm, 5 μm),柱温30 °C,洗脱条件为乙腈-水25%~40%(0~30 min),体积流量0.8 mL/min,检测波长365、254 nm。化合物**1**葡萄糖($t_R=14.08$ min)与D-葡萄糖标准品($t_R=14.00$ min)保留时间基本一致;芹糖($t_R=19.51$ min)与D-芹糖标准品($t_R=19.25$ min)保留时间基本一致,确定化合物**1**中含有D-葡萄糖与D-芹糖。

3 结构鉴定

化合物**1**: 无色固体, $[\alpha]_D^{24} -10.22$ (c 0.09, MeOH), UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 201、228、278; IR ν_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 433 (羟基)、1 630、1 516、1 419 (苯环)。通过高分辨质谱(HR-ESI-MS)中的准分子离子峰 m/z : 461.166 1 [M-H]⁻ (计算值 461.166 4), 确定其分子式为C₂₀H₃₀O₁₂, 不饱和度为6。

化合物**1**的¹H-NMR(600 MHz, CD₃OD)谱(表1)芳香区呈现一组典型的ABX偶合系统信号 [δ_H 7.08 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-2), 6.94 (1H, dd, $J=8.1, 1.9$ Hz, H-6), 6.90 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-5)], 推断结构中存在1个1,3,4-三取代芳香环。还检测到2个甲氧基特征信号 [δ_H 3.81 (3H, s) 和 δ_H 3.83 (3H, s)]。¹³C-NMR(150 MHz, CD₃OD)谱(表1)结合DEPT与HSQC谱共显示20个碳信号, 归属于2个氧化甲基、4个亚甲基(3个含氧)、10个次甲基(7个含氧)及4个季碳(3个sp²杂化)。芳香碳信号 δ_C 131.7 (s)、113.4 (d)、150.4 (s)、150.2 (s)、112.5 (d)和122.2 (d)进一步确认苯环结构,¹H-NMR谱中 δ_H 4.29 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1') 和 δ_H 5.04 (1H, d, $J=2.5$ Hz, H-1'') 结合¹³C-NMR谱中2个糖端基碳信

表1 化合物**1**的¹H-NMR、¹³C-NMR数据(600/150 MHz, CD₃OD)

Table 1 ¹H-NMR, ¹³C-NMR data for compound **1** (600/150 MHz, CD₃OD)

碳位	δ_H	δ_C
1	7.08 (d, $J=1.9$ Hz)	131.7
2		113.4
3		150.4
4		150.2
5	6.90 (d, $J=8.1$ Hz)	112.5
6	6.94 (dd, $J=8.1, 1.9$ Hz)	122.2
7	4.81 (d, $J=11.6$ Hz), 4.60 (d, $J=11.6$ Hz)	71.6
OCH ₃	3.81 (3H, s)	56.5
OCH ₃	3.83 (3H, s)	56.5
1'	4.29 (1H, d, $J=7.8$ Hz)	102.8
2'	3.22 (1H, m)	75.1
3'	3.30 (1H, m)	78.1
4'	3.22 (1H, m)	71.8
5'	3.38 (1H, m)	77.0
6'	3.62 (1H, dd, $J=11.3, 6.4$ Hz), 4.01 (1H, m)	70.1
1''	5.04 (1H, d, $J=2.5$ Hz)	111.1
2''	3.94 (1H, d, $J=2.5$ Hz)	78.0
3''		80.6
4''	3.77 (1H, d, $J=9.7$ Hz) 3.99 (1H, d, $J=9.6$ Hz)	75.0
5''	3.58 (2H, m)	65.5

号(δ_C 102.8, 111.1)提示结构中含2个糖基。综上,推断化合物**1**为苯甲醇苷类。与已知苯甲醇苷类化合物bretschneideroside C^[6]的NMR数据对比发现,二者结构高度相似。主要差异在于化合物**1**中1个季碳信号(δ_C 150.2)较化合物bretschneideroside C的相应信号(δ_C 146.6)明显向低场位移,且化合物**1**多出1个甲氧基信号。HMBC谱中, δ_H 3.81 (3H, s, -OMe)与 δ_C 150.2 (C-4)的远程相关信号,结合分子量差异(较bretschneideroside C多14),证实化合物**1**的C-4位为甲氧基取代,而非bretschneideroside C中的羟基取代。综合以上信息,确定母核为3,4-二甲氧基苯甲醇。

结合化合物**1**的¹H-¹H COSY和HMBC相关图谱的解析,进一步证实了上述的推断,具体的相关数据如下:¹H-¹H COSY谱(图2)中H-4/H-5/H-6、H-1'/H-2'/H-3'/H-4'/H-5'/H-6'、H-1''/H-2''/H-3''的信号相关, HMBC谱(图2)中关键信号包括: H-2与C-6、C-7信号相关, H-5与C-7信号相关, H-

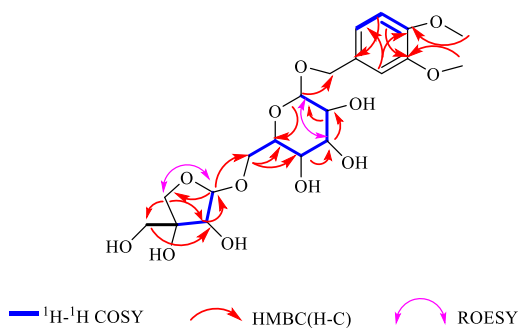


图2 化合物1的COSY、HMBC及ROESY关键信号

Fig. 2 Key COSY, HMBC and ROESY correlations of compound 1

6与C-2、C-4信号相关，-OMe与C-3/C-4信号相关，H-1'与C-7信号相关，H-1''与C-6'信号相关，证实了糖基部分连接于C-7位，2糖形成(1→6)连接。确定了化合物1的平面结构。

糖基部分通过水解衍生化^[7]，并与文献报道的葡萄糖和芹糖数据^[8]对照。确定化合物1含有β-D-葡萄糖与β-D-芹糖，结构鉴定为3,4-二甲氧基苯甲醇-O-[β-D-呋喃芹糖基(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷]。经SciFinder数据库检索证实该化合物为未见文献报道的新化合物，命名为双参酚苷A，结构见图2。

化合物2: 白色无定型粉末; ESI-MS m/z : 779.6 [M+K]⁺; 分子式C₄₇H₈₀O₆, 不饱和度8。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 5.26 (1H, t, J = 3.8 Hz, H-12), 3.73 (1H, m, H-2), 3.37 (1H, t, J = 9.7 Hz, H-23b), 3.36 (1H, d, J = 9.7 Hz, H-23b), 3.28 (1H, brd, J = 11.1 Hz, H-3), 1.30 (1H, m, H-15'), 1.29 (1H, m, H-14'), 1.28~1.32 (10H, m, H-4'-13'), 1.19 (3H, s, -OMe), 1.14 (3H, s, H-27), 1.06 (1H, m, H-15a), 0.91 (3H, d, J = 7.1 Hz, H-30), 0.90 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-29), 0.87 (3H, s, H-25), 0.87 (3H, s, H-26), 0.84 (3H, s, H-24); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 177.3 (C-28), 175.0 (C-1'), 139.9 (C-13), 126.7 (C-12), 78.5 (C-3), 69.8 (C-2), 66.5 (C-23), 54.7 (C-18), 54.7 (-OMe), 49.2 (C-17), 48.4 (C-5), 48.2 (C-17), 47.9 (C-1), 48.0 (C-9), 40.5 (C-19), 40.4 (C-20), 38.9 (C-10), 38.5 (C-22), 35.3 (C-2'), 33.6 (C-7), 33.3 (C-14'), 29.2~31.8 (C-4'~9'), 31.6 (C-21), 30.6~30.7 (C-10'~13'), 28.9 (C-15), 25.3 (C-16), 24.4 (C-11), 24.6 (C-27), 24.0 (C-15'), 21.6 (C-30), 19.8 (C-8), 17.9 (C-26), 17.8 (C-25), 17.8 (C-29), 13.9 (C-16'), 14.1 (C-24)。以上数据与文献报道基本一致^[9]，故鉴定化合物2为synamarin B。

化合物3: 白色无定型粉末; ESI-MS m/z : 457.4

[M-H]⁻; 分子式为C₃₀H₅₀O₃, 不饱和度6。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 5.27 (1H, t, J = 3.7 Hz, H-12), 4.29 (1H, d, J = 11.2 Hz, H-28b), 3.82 (1H, m, H-16), 3.84 (1H, dd, J = 11.5, 5.3 Hz, H-28a), 3.15 (1H, dd, J = 11.7, 4.5 Hz, H-3), 1.19 (3H, s, H-23), 1.06 (3H, s, H-30), 0.97 (3H, s, H-29), 0.96 (3H, s, H-27), 0.91 (3H, s, H-26), 0.87 (3H, s, H-25), 0.84 (3H, s, H-24); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 143.3 (C-13), 123.4 (C-12), 78.1 (C-3), 75.5 (C-16), 71.5 (C-28), 57.2 (C-5), 47.7 (C-9), 42.9 (C-18), 42.9 (C-14), 40.7 (C-8), 40.7 (C-17), 40.3 (C-4), 39.9 (C-1), 39.7 (C-19), 38.2 (C-10), 35.0 (C-15), 35.0 (C-21), 34.3 (C-7), 33.7 (C-29), 30.6 (C-20), 29.0 (C-23), 28.9 (C-2), 28.8 (C-27), 27.2 (C-22), 24.4 (C-11), 24.2 (C-30), 19.5 (C-6), 17.8 (C-26), 16.9 (C-24), 16.0 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[10]，故鉴定化合物3为primulagenin A。

化合物4: 白色固体; ESI-MS m/z : 1 035.3 [M+Na]⁺; 分子式为C₅₂H₈₄O₁₉, 不饱和度11。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 5.25 (1H, t, J = 3.5 Hz, H-12), 5.20 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-1'''), 5.19 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'), 4.51 (1H, d, J = 5.0 Hz, H-1'), 4.48 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1'''), 3.87 (1H, dd, J = 11.8, 5.5 Hz, H-5'), 3.49 (1H, m, H-3), 3.40 (1H, dd, J = 8.7, 4.7 Hz, H-18), 1.26 (3H, s, H-27), 1.25 (3H, d, J = 6.3 Hz, H-6''), 1.25 (3H, d, J = 6.3 Hz, H-6'''), 1.19 (3H, s, H-23), 1.04 (3H, s, H-24), 1.07 (3H, s, H-25), 1.04 (3H, s, H-30), 0.96 (3H, s, H-29), 0.94 (3H, s, H-26); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 181.6 (C-28), 145.5 (C-13), 123.7 (C-12), 106.4 (C-1'''), 105.2 (C-1'), 102.5 (C-1'''), 101.5 (C-1''), 90.7 (C-3), 83.4 (C-3'''), 83.6 (C-2'''), 82.5 (C-3''), 76.4 (C-2'''), 75.7 (C-2'), 74.0 (C-3'), 73.9 (C-4'''), 72.8 (C-4''), 72.3 (C-3'''), 71.8 (C-2''), 69.9 (C-4'''), 69.9 (C-5'''), 69.1 (C-4'), 69.0 (C-5'), 67.0 (C-5'''), 64.7 (C-5'), 57.1 (C-5), 49.2 (C-9), 47.9 (C-17), 47.7 (C-19), 42.8 (C-18), 42.9 (C-14), 40.6 (C-8), 40.5 (C-1), 40.5 (C-4), 37.9 (C-10), 35.0 (C-15), 33.9 (C-7), 33.9 (C-21), 33.7 (C-29), 31.4 (C-20), 28.9 (C-22), 28.6 (C-23), 27.1 (C-2), 26.6 (C-27), 24.7 (C-11), 24.7 (C-16), 24.3 (C-30), 19.7 (C-6), 18.2 (C-26), 18.2 (C-6'''), 17.9 (C-6''), 17.3 (C-24), 16.1 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[11]，故鉴定化合物4为齐墩果酸-3-O-[α-L-吡喃鼠李糖基-(1→3)-β-D-吡喃木糖基-(1→3)-α-L-吡喃鼠李糖基-(1→2)-α-L-吡喃阿拉伯糖苷]。

化合物 **5**: 白色无定型粉末; ESI-MS m/z : 603.0 $[M-H]^-$; 分子式为 $C_{35}H_{56}O_8$, 不饱和度 8。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.25 (1H, t, $J = 4.1$ Hz, H-12), 4.31 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1'), 3.17 (1H, dd, $J = 11.8, 4.5$ Hz, H-3), 2.89 (1H, dd, $J = 4.0, 14.5$ Hz, H-18), 1.17 (3H, s, H-27), 1.05 (3H, s, H-23), 0.96 (3H, s, H-25), 0.95 (3H, s, H-26), 0.95 (3H, s, H-30), 0.91 (3H, s, H-29), 0.85 (3H, s, H-24); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 180.1 (C-28), 143.9 (C-13), 123.7 (C-12), 107.2 (C-1'), 90.7 (C-3), 74.3 (C-2'), 72.8 (C-3'), 69.8 (C-4'), 66.4 (C-5'), 57.2 (C-5), 49.0 (C-9), 47.4 (C-17), 46.9 (C-19), 42.9 (C-18), 41.8 (C-14), 40.2 (C-4), 40.6 (C-8), 37.9 (C-10), 37.9 (C-1), 33.6 (C-7), 34.0 (C-22), 33.6 (C-29), 31.7 (C-20), 30.0 (C-15), 28.8 (C-23), 27.2 (C-2), 26.4 (C-27), 24.5 (C-16), 24.5 (C-21), 23.9 (C-30), 23.9 (C-11), 19.8 (C-6), 16.9 (C-26), 16.9 (C-24), 16.1 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **5** 为齐墩果酸 3-*O*- α -L-吡喃阿拉伯糖苷。

化合物 **6**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 179.1 $[M-H]^-$; 分子式为 $C_9H_8O_4$, 不饱和度 6。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.45 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 6.94 (1H, s, H-2), 6.92 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.77 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6), 6.27 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 168.7 (C-9), 149.4 (C-4), 147.2 (C-7), 146.5 (C-3), 128.7 (C-1), 122.9 (C-6), 116.9 (C-8), 115.7 (C-5), 112.9 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **6** 为咖啡酸。

化合物 **7**: 淡黄色粉末; ESI-MS m/z : 207.1 $[M-H]^-$; 分子式为 $C_{11}H_{12}O_4$, 不饱和度 6。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.54 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 7.04 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2), 6.94 (1H, dd, $J = 8.1, 1.9$ Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.25 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8), 4.22 (2H, q, $J = 7.1$ Hz, H-1'), 1.32 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-2'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 169.4 (C-9), 149.6 (C-4), 146.9 (C-7), 146.7 (C-3), 127.7 (C-1), 122.9 (C-6), 116.7 (C-5), 115.3 (C-8), 115.2 (C-2), 61.6 (C-1'), 14.8 (C-2')。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **7** 为咖啡酸乙酯。

化合物 **8**: 白色无定型粉末; ESI-MS m/z : 335.1 $[M+Na]^+$; 分子式为 $C_{14}H_{16}O_8$, 不饱和度 7。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.56 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 7.04 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2), 6.98 (1H, dd, $J = 8.2$ Hz, 2.1 Hz, H-6), 6.76 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.31 (1H,

$J = 15.9$ Hz, H-8), 4.36 (1H, dd, $J = 11.3, 5.2$ Hz, H-1'a), 4.30 (1H, dd, $J = 11.3, 6.2$ Hz, H-1'b), 4.31 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-3'), 4.06 (1H, m, H-2'), 3.71 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 175.3 (C-4'), 168.5 (C-9), 149.6 (C-4), 147.2 (C-7), 146.8 (C-3), 131.8 (C-1), 122.8 (C-6), 116.3 (C-5), 115.1 (C-2), 114.8 (C-8), 74.3 (C-3'), 71.6 (C-2'), 68.6 (C-1'), 52.7 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **8** 为 (2'*R*,3'*R*)-2',3'-二羟基-4'-甲氧基咖啡酰丁酸酯。

化合物 **9**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 353.3 $[M-H]^-$; 分子式为 $C_{16}H_{18}O_9$, 不饱和度 8。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.57 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7'), 7.03 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.94 (1H, dd, $J = 8.2$ Hz, 2.1 Hz, H-6'), 6.76 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.30 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8'), 5.35~5.38 (1H, m, H-5), 4.12 (1H, m, H-3), 3.67 (1H, dd, $J = 9.9$ Hz, 3.2 Hz, H-4), 2.12 (1H, m, H-6), 2.00 (1H, m, H-2a), 1.95 (1H, m, H-2b); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 181.3 (-COOH), 169.4 (C-9'), 149.5 (C-4'), 146.9 (C-7'), 146.8 (C-3'), 127.8 (C-1'), 122.9 (C-6'), 116.6 (C-5'), 115.6 (C-8'), 115.2 (C-2'), 77.9 (C-1), 75.1 (C-5), 73.1 (C-4), 72.5 (C-3), 40.7 (C-2), 39.0 (C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **9** 为 5-*O*-[(*E*)-咖啡酰基]-奎宁酸。

化合物 **10**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 529.2 $[M-H]^-$; 分子式为 $C_{26}H_{26}O_{12}$, 不饱和度 14。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.61 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7''), 7.51 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7'), 7.04 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.02 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2''), 6.92 (1H, dd, $J = 8.2, 2.1$ Hz, H-6'), 6.79 (1H, dd, $J = 8.2, 2.1$ Hz, H-6''), 6.76 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5', 5''), 6.30 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8''), 6.18 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8'), 5.55 (1H, m, H-5), 5.12 (1H, m, H-4), 4.36 (1H, m, H-3), 3.70 (3H, s, -OCH₃), 2.32 (1H, m, H-6a), 2.25 (1H, m, H-6b), 1.99~2.21 (2H, m, H-2a, 2b); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 175.3 (C-7), 168.7 (C-9''), 168.1 (C-9'), 150.0 (C-4'), 150.0 (C-4''), 147.7 (C-7), 147.7 (C-7''), 147.1 (C-3''), 146.8 (C-3'), 127.6 (C-1''), 127.4 (C-1'), 123.1 (C-6'), 123.1 (C-6''), 116.5 (C-5'), 116.5 (C-5''), 115.1 (C-8'), 115.1 (C-8''), 114.4 (C-2'), 114.6 (C-2''), 75.8 (C-1), 74.8 (C-4), 69.2 (C-5), 68.9 (C-3), 53.2 (-OCH₃), 38.8 (C-2), 38.4 (C-6)。以上数据与文献报

道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **10** 为 4,5-二-*O*-咖啡酰奎宁酸甲酯。

化合物 **11**: 白色油状物; ESI-MS m/z : 327.2 $[M+H]^+$; 分子式为 $C_{16}H_{22}O_7$, 不饱和度 6。¹H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.10 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6), 6.85 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-3), 6.74 (1H, dd, $J = 1.5, 8.2$, H-5), 5.99 (1H, m, H-8), 5.08 (1H, dd, $J = 1.5, 17.1$ Hz, H-9b), 5.06 (1H, dd, $J = 1.5, 9.7$ Hz, H-9a), 4.86 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1'a), 3.87 (1H, d, $J = 11.9$ Hz, H-6'b), 3.86 (3H, s, -OCH₃), 3.72 (1H, dd, $J = 4.7, 11.9$ Hz, H-6'a), 3.41 (2H, d, $J = 6.7$ Hz, H-7); ¹³C-NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 151.7 (C-2), 147.2 (C-1), 139.9 (C-4), 137.4 (C-8), 123.0 (C-5), 119.0 (C-3), 116.9 (C-9), 115.0 (C-6), 103.9 (C-1'), 79.1 (C-5'), 78.9 (C-3'), 75.9 (C-2'), 72.3 (C-4'), 63.3 (C-6'), 57.8 (C-OCH₃), 41.9 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **11** 为丁香酚基-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **12**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 383.5 $[M+Na]^+$; 分子式为 $C_{20}H_{24}O_6$, 不饱和度 9。¹H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.99 (1H, d, $J = 1.8, H-2'$), 6.87 (1H, dd, $J = 2.0, 8.2$ Hz, H-6), 6.80 (1H, d, $J = 8.2, H-5'$), 6.81 (1H, s, H-4), 6.77 (1H, s, H-6), 5.53 (1H, d, $J = 6.2$ Hz, H-2), 3.89 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.81 (3H, s, 7-OCH₃), 3.77 (2H, m, H-3a, 3'a), 3.59 (1H, m, H-5c), 3.48 (1H, m, H-3), 2.67 (1H, m, H-5a), 1.84 (1H, m, H-5b); ¹³C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 149.5 (C-3'), 147.9 (C-7a, 4'), 145.7 (C-7), 134.3 (C-5), 135.2 (C-1'), 130.2 (C-4a), 119.9 (C-6'), 118.1 (C-4), 116.5 (C-5'), 114.4 (C-6), 110.9 (C-2'), 89.0 (C-2), 65.7 (C-3a, 3'a), 62.6 (C-5c), 56.9 (7-OCH₃), 56.7 (3'-OCH₃), 55.8 (C-8), 35.8 (C-5b), 33.3 (C-5a)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **12** 为 (2 α ,3 β)-7-*O*-甲基雪松素。

化合物 **13**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 541.3 $[M+H]^+$; 分子式为 $C_{26}H_{36}O_{12}$, 不饱和度 9。¹H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.10 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5), 7.08 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2), 6.94 (1H, dd, $J = 2.0, 8.4$ Hz, H-6), 6.82 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.80 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.65 (1H, dd, $J = 2.0, 8.2$ Hz, H-6'), 4.28 (1H, m, H-8), 3.80 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.78 (3H, s, 3-OCH₃), 3.53 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-9'), 2.59 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-7'), 1.80 (2H, m, H-8'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 152.1 (C-3'), 150.5 (C-3), 147.5 (C-4),

147.3 (C-4'), 138.4 (C-1'), 137.9 (C-1), 121.9 (C-6'), 121.3 (C-6), 119.7 (C-5'), 117.5 (C-5), 114.0 (C-2), 114.0 (C-2'), 103.0 (C-1''), 86.3 (C-8), 78.2 (C-5''), 77.8 (C-3''), 75.0 (C-2''), 73.9 (C-7), 71.5 (C-4''), 62.7 (C-6''), 62.0 (C-9), 62.2 (C-9'), 56.6 (3'-OCH₃), 56.5 (3-OCH₃), 35.7 (C-8), 32.7 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **13** 为 (7*S*,8*R*)-赤式-7,9,9'-三羟基-3,3'-二甲氧基-8-*O*-4'-新木脂素-4-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **14**: 白色无定型粉末; ESI-MS m/z : 381.0 $[M+Na]^+$; 分子式为 $C_{20}H_{22}O_6$, 不饱和度 10。¹H-NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.96 (2H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2, 2'), 6.83 (2H, dd, $J = 8.1, 2.0$ Hz, H-6, 6'), 6.78 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5, 5'), 4.72 (2H, d, $J = 4.1$ Hz, H-7, 7'), 4.25 (2H, dd, $J = 9.0, 6.8$ Hz, H-9a, 9'a), 3.87 (6H, s, -OCH₃), 3.85 (2H, dd, $J = 9.2, 3.6$ Hz, H-9b, 9'b), 3.16 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 149.7 (C-3, 3'), 147.9 (C-4, 4'), 134.0 (C-1, 1'), 120.7 (C-6, 6'), 116.3 (C-5, 5'), 111.3 (C-2, 2'), 87.7 (C-7, 7'), 72.8 (C-9, 9'), 56.6 (-OCH₃), 55.6 (C-8, 8')。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **14** 为 (+)-松脂醇。

化合物 **15**: 白色无定型粉末; ESI-MS m/z : 381.0 $[M+Na]^+$; 分子式为 $C_{20}H_{22}O_6$, 不饱和度 10。¹H-NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.85 (2H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2, 2'), 6.72 (2H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6, 6'), 6.67 (2H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5, 5'), 4.61 (2H, d, $J = 4.1$ Hz, H-7, 7'), 4.14 (2H, dd, $J = 8.8, 6.8$ Hz, H-9b, 9'b), 3.76 (2H, dd, $J = 8.8, 6.8$ Hz, H-9a, 9'a), 3.76 (6H, s, H-3', 3''-OCH₃), 3.05 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 148.9 (C-3, 3'), 147.1 (C-4, 4'), 133.3 (C-1, 1'), 119.9 (C-6, 6'), 115.9 (C-5, 5'), 110.9 (C-2, 2'), 87.4 (C-7, 7'), 72.5 (C-9, 9'), 56.2 (-OCH₃), 55.1 (C-8, 8')。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **15** 为 (-)-松脂醇。

化合物 **16**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 765.1 $[M+Na]^+$; 分子式为 $C_{34}H_{46}O_{18}$, 不饱和度 12。¹H-NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 6.64 (4H, s, H-2, 6, 2', 6'), 4.85 (2H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1'', 1'''), 4.65 (2H, d, $J = 3.7$ Hz, H-7, 7'), 4.22 (2H, dd, $J = 6.0, 5.6$ Hz, H-9, 9'), 3.81 (2H, dd, $J = 9.3, 3.2$ Hz, H-9, 9'), 3.74 (12H, s, 3, 5, 3', 5'-OCH₃), 3.51 (2H, d, $J = 10.5$ Hz, H-6'', 6'''), 3.40 (1H, d, $J = 10.3$ Hz, H-6''), 3.05~3.18 (8H, m, H-2''~

5", 2""~5""); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 152.9 (C-3, 3', 5, 5'), 137.8 (C-1, 1'), 134.0 (C-4, 4'), 104.5 (C-2, 2'), 104.0 (C-6, 6'), 102.9 (C-1'', 1''), 85.3 (C-7, 7'), 77.3 (C-3'', 3''), 76.6 (C-5'', 5''), 74.3 (C-2'', 2''), 71.5 (C-9, 9'), 70.0 (C-4'', 4''), 61.0 (C-6'', 6''), 56.8 (3, 3', 5, 5'- OCH_3), 53.9 (C-8, 8')。以上数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **16** 为 (+)-丁香脂素-O- β -D-双吡喃葡萄糖苷。

化合物 **17**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 181.2 [M-H] $^-$; 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$, 不饱和度 5。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.42 (1H, br s, H-2), 6.95 (1H, dd, $J = 8.1, 2.0$ Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 4.22 (2H, q, $J = 7.1$ Hz, H-1'), 1.32 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-2'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 168.6 (C-7), 151.1 (C-4), 146.3 (C-3), 124.2 (C-1), 122.9 (C-6), 116.5 (C-5), 115.0 (C-2), 61.4 (C-1'), 14.6 (C-2')。以上数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **17** 为原儿茶酸乙酯。

化合物 **18**: 浅黄色粉末; ESI-MS m/z : 373.1 [M+H] $^+$; 分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_7$, 不饱和度 11。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 8.00 (2H, dd, $J = 8.6, 1.8$ Hz, H-2', H-6'), 7.14 (2H, dd, $J = 8.5, 1.8$ Hz, H-3', 5'), 6.70 (1H, s, H-3), 4.13, 4.05, 3.95, 3.92, 3.90 (15H, s, 5- OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 179.5 (C-4), 164.6 (C-2), 164.0 (C-4), 154.1 (C-7), 150.4 (C-5), 149.3 (C-9), 145.9 (C-6), 139.8 (C-8), 128.7 (C-2', 6'), 124.5 (C-1'), 115.7 (C-10), 115.7 (C-3', 5'), 106.9 (C-3), 62.7, 62.6, 62.2, 62.2, 55.8 (5 \times - OCH_3)。以上数据与文献报道基本一致^[25], 故鉴定化合物 **18** 为橘皮素。

化合物 **19**: 黄色粉末; ESI-MS m/z : 611.3 [M+H] $^+$; 分子式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_{15}$, 不饱和度 12。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.00 (1H, s, 5-OH), 9.09 (1H, s, 3'-OH), 6.93 (3H, m, H-2', 5', 6'), 6.12 (2H, m, H-6, 8), 5.48 (1H, dd, $J = 12.2, 3.2$ Hz, H-2), 4.96 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 4.68 (1H, d, $J = 2.7$ Hz, H-1'''), 3.76 (3H, s, 4'- OCH_3), 3.20 (1H, m, H-3a), 2.76 (1H, m, H-3b), 1.07 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 197.1 (C-4), 165.2 (C-7), 163.1 (C-5), 162.3 (C-9), 148.0 (C-4'), 146.5 (C-3'), 130.9 (C-1'), 118.2 (C-6'), 114.2 (C-2'), 112.1 (C-5'), 103.4 (C-10), 100.7 (C-1''), 99.5 (C-1'''), 96.4 (C-6), 95.3 (C-8), 78.4 (C-2), 76.3 (C-3''), 75.6 (C-5''), 73.0

(C-2''), 72.1 (C-4''), 70.7 (C-3''), 70.3 (C-2''), 69.6 (C-4''), 68.4 (C-5''), 66.1 (C-6''), 55.7 (- OCH_3), 42.1 (C-3), 17.9 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[26], 故鉴定化合物 **19** 为橙皮苷。

化合物 **20**: 白色固体; ESI-MS m/z : 229.2 [M-H] $^-$; 分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$, 不饱和度 8。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.51 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 7.37 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-8), 7.18 (1H, t, $J = 7.6$ Hz, H-7), 7.08 (1H, t, $J = 7.6$ Hz, H-6), 4.74 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1), 3.99 (1H, dd, $J = 5.2, 12.0$ Hz, H-3), 3.50 (1H, dd, $J = 5.1, 16.3$ Hz, H-4a), 3.06 (1H, m, H-4), 1.79 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, - CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 173.7 (C-11), 138.6 (C-8a), 131.4 (C-9a), 127.7 (C-4b), 123.5 (C-7), 120.6 (C-6), 119.2 (C-5), 112.4 (C-8), 108.0 (C-4a), 59.7 (C-3), 51.1 (C-1), 24.6 (C-4), 17.2 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[27], 故鉴定化合物 **20** 为 (1*S*,3*S*)-1-甲基-1,2,3,4-四氢- β -咔啉-3-羧酸。

化合物 **21**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 225.2 [M+Na] $^+$; 分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$, 不饱和度 7。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.50 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-4), 7.34 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-7), 7.16 (1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-6), 7.06 (1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-5), 4.88 (1H, m, H-11), 4.14 (1H, dd, $J = 11.8, 5.6$ Hz, H-9), 3.41 (1H, dd, $J = 16.4, 5.2$ Hz, H-8a), 3.18 (1H, dd, $J = 12.0, 2.5$ Hz, H-8b), 1.74 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-12); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 138.5 (C-7a), 132.0 (C-2), 128.0 (C-3a), 122.9 (C-6), 120.5 (C-5), 119.3 (C-4), 112.3 (C-7), 107.1 (C-3), 55.2 (C-9), 49.6 (C-11), 24.9 (C-8), 19.7 (C-12)。以上数据与文献报道基本一致^[28], 故鉴定化合物 **21** 为诺宁生物碱 B。

化合物 **22**: 白色粉末; ESI-MS m/z : 248.1 [M+Na] $^+$; 分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_4$, 不饱和度 5。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.18 (1H, s, H-3), 3.90 (1H, t, $J = 3.2$ Hz, H-7), 3.48 (3H, s, - OCH_3), 3.48 (1H, m, H-5), 2.65 (1H, m, H-9), 2.40 (1H, m, H-6b), 2.24 (1H, m, H-8), 1.61 (1H, m, H-6a), 1.26 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, CH_3 -10); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 175.8 (C-1), 168.0 (C-11), 134.3 (C-3), 111.2 (C-4), 74.0 (C-7), 51.8 (C- OCH_3), 48.1 (C-9), 47.6 (C-8), 44.2 (C-6), 35.9 (C-5), 14.8 (C-10)。以上数据与文献报道基本一致^[29], 故鉴定化合物 **22** 为土的宁灵碱。

化合物 **23**: 黄色针状结晶 (甲醇); ESI-MS m/z :

202.1 [M+H]⁺; 分子式为 C₇H₁₁N₃O₄, 不饱和度 4。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 8.35 (1H, s, H-3), 8.21 (1H, s, H-5), 5.99 (1H, d, *J* = 6.3 Hz, H-1'), 4.77 (1H, t, *J* = 5.7 Hz, H-4'), 4.37 (1H, dd, *J* = 5.0, 3.0 Hz, H-3'), 4.20 (1H, d, *J* = 2.7 Hz, H-2'), 3.89 (1H, dd, *J* = 12.5, 2.5 Hz, H-5'a), 3.76 (1H, dd, *J* = 12.6, 2.6 Hz, H-5'b); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 153.7 (C-5), 142.2 (C-3), 91.5 (C-1'), 88.4 (C-4'), 75.7 (C-2'), 72.9 (C-3'), 63.7 (C-5')。以上数据与文献报道基本一致^[30], 故鉴定化合物 **23** 为 1-(β-D-ribofuranosyl)-1H-1, 2, 4-triazole。

化合物 **24**: 白色针状结晶 (甲醇); ESI-MS *m/z*: 291.0 [M+Na]⁺; 分子式为 C₁₀H₁₂N₄O₅, 不饱和度 7。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 8.34 (1H, s, H-8), 8.21 (1H, s, H-2), 5.60 (1H, d, *J* = 6.4 Hz, H-1'), 4.77 (1H, t, *J* = 5.1 Hz, H-2'), 4.36 (1H, t, *J* = 5.1 Hz, H-3'), 4.18 (1H, d, *J* = 2.6 Hz, H-4'), 3.89 (1H, dd, *J* = 12.5, 2.5 Hz, H-5'b), 3.76 (1H, dd, *J* = 12.5, 2.7 Hz, H-5'a); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 157.8 (C-6), 153.7 (C-4), 150.3 (C-8), 142.2 (C-2), 127.2 (C-5), 91.5 (C-1'), 88.4 (C-4'), 75.7 (C-2'), 72.9 (C-3'), 63.7 (C-5')。以上数据与文献报道基本一致^[31], 故鉴定化合物 **24** 为肌昔。

4 抗炎活性测试

4.1 细胞活力检测

采用 CCK-8 法测定化合物对 RAW264.7 细胞毒性, 按 1 × 10⁵ 个/mL 的细胞密度将对数生长期的 RAW264.7 细胞接种在 96 孔板中, 于 37 °C 细胞培养箱中孵育, 24 h 后用不同浓度 (160、80、40、20、10、5 μmol/L) 的化合物分别处理细胞 24 h, 加入 CCK-8 试剂, 混匀避光孵育 1.5 h 后在 450 nm 波长处测定吸光度 (*A*), 计算细胞存活率。

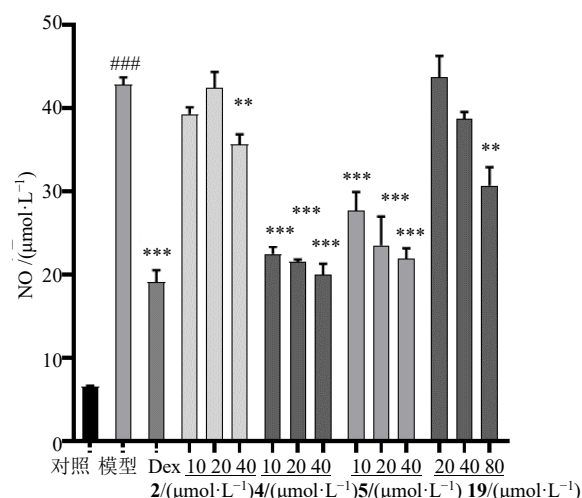
4.2 NO 水平测定

采用 Griess 法测定化合物对 LPS 刺激 RAW264.7 细胞产生炎症因子 NO 的影响。按 2 × 10⁵ 个/mL 的细胞密度将对数生长的 RAW264.7 细胞接种在 24 孔板中。500 μL/孔孵育 24 h 后分别加入阳性药 (20、10、5 μmol/L) 和不同浓度的化合物, 预保护 2 h 再加入 1 μg/mL LPS 刺激 RAW264.7 细胞, 24 h 后取细胞上清液加入 Griess 试剂混匀在 540 nm 处测定 *A*。以亚硝酸钠标准品稀释得到的系列浓度 (1~100 μmol/L) 为横坐标, *A* 值为纵坐标, 绘制标准曲线, 获得线性回归方程。根据样品的 *A* 值,

通过标准曲线计算亚硝酸盐浓度, 以此反映 NO 的生成水平, 进一步利用 Origin 2021 软件拟合计算半数抑制浓度 (median inhibition concentration, IC₅₀)。

4.3 活性结果

用 CCK-8 法测定各单体化合物对 RAW264.7 细胞的毒性。结果显示, 三萜类化合物 (**2~5**) 在 80 μmol/L 及以上浓度呈现一定细胞毒性, 因此选取 10、20、40 μmol/L 进行抗炎活性筛选; 化合物 (**1、6~24**) 在 160 μmol/L 以下对细胞存活率无显著影响, 存活率均在 80% 以上, 故选取 20、40、80 μmol/L 开展抗炎活性评价。以 DXMS 为阳性对照, 共筛选得到 4 个抗炎活性显著的化合物, 其中化合物 **4、5、19** 呈明显浓度相关性抑制 NO 释放, 即抗炎作用随给药浓度降低而逐渐减弱 (图 3), 所有化合物的 IC₅₀ 值见表 2。



与对照组相比: ###*P* < 0.01; 与模型组相比: **P* < 0.05 ***P* < 0.01 ****P* < 0.001。

###*P* < 0.01 vs control group; **P* < 0.05 ***P* < 0.01 ****P* < 0.001 vs model group.

图 3 化合物 **2、4、5** 和 **19** 对 LPS 诱导 RAW264.7 细胞产生 NO 的影响

Fig. 3 Effects of compounds **2, 4, 5** and **19** on NO production in LPS-induced RAW264.7 cells

5 讨论

双参为彝医特色药材, 其药效物质基础尚未系统阐明, 限制了其临床应用与深度开发利用。本研究对双参 85%乙醇提取物的醋酸乙酯部位与正丁醇部位进行系统分离, 共鉴定化合物 24 个, 涵盖三萜类 (**2~5**)、简单苯丙素类 (**6~11**)、木脂素类 (**12~16**)、酚酸类 (**17**)、黄酮类 (**18、19**)、生物碱类 (**20~22**) 及核苷类 (**23、24**) 等多种结构类

型,丰富了双参属植物的化学成分多样性。已有研

表2 化合物对 LPS 诱导 RAW264.7 细胞释放 NO 水平的
影响 ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

Table 2 Inhibitory effects of test compounds on NO
secretion in LPS-induced RAW 264.7 macrophages
($\bar{x} \pm s, n = 3$)

化合物	IC ₅₀ /($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	化合物	IC ₅₀ /($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	54.25±0.79	13	>50
2	31.52±0.22	14	>50
3	41.49±2.40	15	46.97±1.42
4	23.76±1.22	16	>50
5	24.87±0.23	17	49.74±0.29
6	47.09±2.19	18	42.52±4.10
7	>50	19	31.16±1.29
8	>50	20	>50
9	>50	21	>50
10	>50	22	>50
11	>50	23	>50
12	>50	24	>50
DXMS	12.46±0.99		

究表明,黄酮、酚酸、苯丙素、木脂素、三萜及生物碱类成分普遍具有抗炎、抗氧化、抑制炎症因子释放等药理活性^[32-34],基于此,本研究开展体外抗炎活性筛选,旨在明确双参抗炎功效的物质基础,为其后续开发利用提供科学依据。

炎症是机体对外界刺激的防御性应答,而过度炎症反应可诱发多种疾病^[35],寻找高效低毒的天然抗炎活性成分是当前药物研发的重要方向。发掘高效低毒的天然抗炎活性成分已成为当前药物研发的重要方向。本研究采用 LPS 诱导 RAW264.7 细胞炎症模型,对所得化合物进行体外抗炎活性评价。结果显示,三萜类化合物 2、4、5 及黄酮类化合物 19 具有较强体外抗炎活性。

三萜类化合物 2、4、5 显示较强体外抗炎活性,其中化合物 4、5 的作用强度与阳性药地塞米松相当;而其他三萜类成分(如化合物 3)未表现出明显抗炎活性。结合结构特征分析,三萜类化合物的抗炎活性可能与其取代基类型与连接位点密切相关^[36],化合物 2、4、5 均含有羰基、糖基等极性取代基,且多位于 C-3、C-28 等活性位点;化合物 3 取代基种类少且位点偏离活性区域,可能导致抗炎活性较弱。黄酮类化合物中,仅化合物 19 显示较强抗炎活性,化合物 18 无明显活性。黄酮抗炎活性通

常与 A/B 环取代模式及 C 环构型相关^[37],化合物 19 的 A/B 环富含羟基与糖基取代,可提升水溶性并增强与靶点的氢键结合能力;而化合物 18 的 B 环以甲氧基等非极性基团为主,抗炎作用较弱。

三萜类化合物的多环母核结构稳定、修饰位点丰富,易于通过结构衍生实现活性优化,是其发挥显著抗炎活性的重要结构基础^[38]。黄酮类以苯并吡喃酮为母核,依靠稳定芳香共轭体系保持活性构象,其羟基等官能团易与生物靶点形成氢键;抗炎机制多与清除自由基、抑制关键炎症通路有关^[39]。相比之下,简单苯丙素类化合物在本研究中仅显示出一定的抗炎活性,这与文献中报道的其具有广泛但强度不一的药理活性相符^[40]。值得注意的是,苯丙素结构单元经聚合形成木脂素类化合物时,其生物活性可能会发生转变。至于生物碱和核苷类化合物,在本研究结果中未观察到显著的抗炎作用。

本研究仅完成体外抗炎评价,活性化合物的体内药效与具体作用机制仍待深入验证;新化合物 1 的发现进一步丰富了双参属植物的化学成分库。结合双参临床功效,后续可拓展抗氧化、免疫调节、镇痛等活性研究,系统挖掘其药用价值;同时扩大活性筛选范围,阐明更多成分与临床适应症的关联。综上,本研究系统开展化学成分分离与抗炎活性评价,明确了双参体外抗炎的关键活性成分,丰富了其物质基础,为阐释彝药双参的药效机制、促进临床转化与开发利用提供科学依据。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 云南省食品药品监督管理局. 云南省中药材标准 (第一册) [M]. 昆明: 云南美术出版社, 2005: 276.
- [2] 赵国平, 戴慎, 陈仁寿. 中药大辞典 [M]. 第 2 版. 上海: 上海科学技术出版社, 2006: 3875.
- [3] 王国强. 全国中草药汇编: 卷一 [M]. 3 版. 北京: 人民卫生出版社, 2014: 746.
- [4] 李剑美, 周明敏, 李学玲, 等. 民族药双参本草考证及现代研究概述 [J]. 新中医, 2021, 53(11): 1-4.
- [5] 杨群, 王怡林, 姚杰. 彝药双参须根有效成分 FTIR 分析 [J]. 光散射学报, 2007, 19(3): 272-275.
- [6] Liu C M, Li B, Shen Y H, et al. Heterocyclic compounds and aromatic diglycosides from *Bretschneidera sinensis* [J]. *J Nat Prod*, 2010, 73(9): 1582-1585.
- [7] Ai Y J, Yu Z, Chen Y Q, et al. Rapid determination of the monosaccharide composition and contents in tea polysaccharides from yingshuang green tea by pre-column

- derivatization HPLC [J]. *J Chem*, 2016, 2016: 6065813.
- [8] 方泗杨, 张兴贵, 叶宇, 等. 青钱柳中一个新的酯苷类化合物 [J]. 中国药科大学学报, 2023, 54(1): 56-61.
- [9] Hu Y K, Wang L, Li Y Y, *et al.* Five new triterpenoids from *Syzygium samarangense* (Bl.) Merr. et Perry [J]. *Phytochem Lett*, 2018, 25: 147-151.
- [10] Segiet-Kujawa E, Kaloga M. Triterpenoid saponins of *Eleutherococcus senticosus* roots [J]. *J Nat Prod*, 1991, 54(4): 1044-1048.
- [11] Ma W G, Wang D Z, Zeng Y L, *et al.* Three triterpenoid saponins from *Triplostegia grandiflora* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(10): 3401-3404.
- [12] 周荧, 刘艳丽, 李笑然, 等. 茶叶中三萜及其苷类化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(9): 1990-1994.
- [13] 蒋丹, 吕泉, 徐凤敏, 等. 预知子化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2015, 50(19): 1670-1672.
- [14] 戴忠, 王峰, 王钢力, 等. 穗花蛇菰的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(21): 1798-1800.
- [15] Cao Y G, Li H W, Cao B, *et al.* Two new phenylpropanoids and a new dihydrostilbenoid from the flower buds of *Magnolia biondii* Pamp and their acetylcholinesterase inhibitory activities [J]. *Nat Prod Res*, 2021, 35(19): 3233-3240.
- [16] Argoti J C, Linares-Palomino P J, Salido S, *et al.* On-line activity screening for radical scavengers from *Baccharis chilco* [J]. *Chem Biodivers*, 2013, 10(2): 189-197.
- [17] Ela M A A, El-Lakany A M, Abdel-Kader M S, *et al.* New quinic acid derivatives from hepatoprotective *Inula crithmoides* root extract [J]. *Helv Chim Acta*, 2012, 95(1): 61-66.
- [18] Fujita T, Nakayama M. Perilloside a, a monoterpene glucoside from *Perilla frutescens* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(9): 3265-3267.
- [19] Seidel V, Bailleul F, Waterman P G. Novel oligorhamnosides from the stem bark of *Cleistopholis glauca* [J]. *J Nat Prod*, 2000, 63(1): 6-11.
- [20] 匡海学, 王斌, 吴倩倩, 等. 尖叶假龙胆化学成分的研究 [J]. 中成药, 2017, 39(12): 2546-2550.
- [21] 于洋, 高昊, 戴毅, 等. 梔子中的木脂素类成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(4): 509-514.
- [22] 刘文娟, 王立波. 祖师麻中的木脂素类成分 [J]. 中国药物化学杂志, 2010, 20(4): 304-306.
- [23] 舒尊鹏, 徐炳清, 邢娜, 等. 锦灯笼化学成分 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(21): 99-102.
- [24] 徐雅桐, 张博文, 刘晏灵, 等. 草麻黄根中 1 个新萜类化合物 [J]. 中草药, 2025, 56(14): 4933-4937.
- [25] 董发武, 段玲慧, 饶高雄, 等. 橘叶化学成分的分离鉴定 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(21): 46-50.
- [26] 陈林, 王琦, 吴蓓, 等. 百尾参化学成分的分离与鉴定 (II) [J]. 中草药, 2018, 49(20): 4803-4807.
- [27] 魏伟, 范春林, 王贵阳, 等. 广王不留行的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(5): 615-621.
- [28] Zhang B, Yu Z X, Zhou X M, *et al.* New alkaloids from the noni juice with potential α -glucosidase inhibitory activity [J]. *Fitoterapia*, 2021, 153: 104946.
- [29] 施香琴, 马国需, 张虹, 等. 东南茜草藤的化学成分研究 [J]. 中国药师, 2018, 21(3): 380-384.
- [30] 李丹丹, 丁丽琴, 杨灵, 等. 海蒿子含氮有机化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(9): 1735-1739.
- [31] 乔方良, 夏天爽, 张成中, 等. 三斑海马的化学成分研究 [J]. 药学实践与服务, 2023, 41(9): 540-543.
- [32] Алиев А М, 袁昌齐. 川续断科植物的化学成分和药理作用 [J]. 国外医学·药学分册, 1983, 10(1): 7-9.
- [33] Ji X Y, Liu N, Huang S C, *et al.* A comprehensive review of licorice: The preparation, chemical composition, bioactivities and its applications [J]. *Am J Chin Med*, 2024, 52(3): 667-716.
- [34] Zhang H F, Teng K, Zang H. *Actinidia arguta* (Sieb. et zucc.) planch. ex Miq.: A review of phytochemistry and pharmacology [J]. *Molecules*, 2023, 28(23): 7820.
- [35] Cui R J, Wang Y C, Wang M Y, *et al.* Anti-inflammatory effects of bioactive peptides from Chinese herbal medicine: A review [J]. *Am J Chin Med*, 2025, 53(7): 1951-1982.
- [36] Wei X F, Wang Y K, Liu R T, *et al.* Review of natural plant-derived seco-triterpenoids and derived saponins from 2020 to 2023: New compounds, distributions, diverse activities and structure-activity relationships [J]. *Phytochem Rev*, 2024, 23(4): 1117-1166.
- [37] Wang T Y, Li Q, Bi K S. Bioactive flavonoids in medicinal plants: Structure, activity and biological fate [J]. *Asian J Pharm Sci*, 2018, 13(1): 12-23.
- [38] Malik J, Mandal S C. Pentacyclic triterpenoids: Diversity, distribution and their propitious pharmacological potential [J]. *Phytochem Rev*, 2025, 24(5): 4791-4823.
- [39] Jiang W J, Daikonya A, Ohkawara M, *et al.* Structure-activity relationship of the inhibitory effects of flavonoids on nitric oxide production in RAW_{264.7} cells [J]. *Bioorg Med Chem*, 2017, 25(2): 779-788.
- [40] 袁海梅, 邱露, 宋雨, 等. 花椒属植物苯丙素类成分及其药理活性研究进展 [J]. 中国中药杂志, 2021, 46(22): 5760-5772.