

## 薤白不同极性部位的化学成分研究

武建发<sup>1,2</sup>, 崔颖<sup>1</sup>, 丁卫星<sup>1</sup>, 董蕊<sup>1,2</sup>, 石磊岭<sup>3</sup>, 张晶<sup>1,2\*</sup>, 王露露<sup>4\*</sup> (1. 吉林农业大学中药材学院, 长春 130118; 2. 吉林省道地药材开发利用国际联合研究中心, 长春 130118; 3. 新疆维吾尔自治区中药民族药研究所, 乌鲁木齐 830092; 4. 长春科技学院医药学院, 长春 130600)

**摘要:**目的 研究薤白不同极性部位的化学成分。方法 通过萃取法、硅胶柱色谱、反相硅胶(ODS)柱色谱、半制备高效液相等分离技术对薤白中的化学成分进行分离纯化,并采用高分辨电喷雾质谱和核磁共振波谱(NMR)等技术对化合物进行结构鉴定;同时,利用2,2-二苯基-1-苦基肼自由基(DPPH·)和2,2'-氨基-二(3-乙基-苯并噻唑啉磺酸-6)铵盐自由基(ABTS·)清除法测定各化合物的体外抗氧化活性。结果 从薤白中分离得到24个化合物,其中,石油醚部位2个,分别鉴定为:油酸(1)和月桂酸(2);二氯甲烷部位5个,分别鉴定为山柰素(3)、异鼠李素(4)、齐墩果酸(5)、菝葜皂苷元(6)和替告皂苷元(7);正丁醇部位16个,分别鉴定为(+)-儿茶素(8)、槲皮苷(9)、哈巴苷(10)、木兰花碱(11)、辛弗林(12)、没食子酸(13)、紫丁香苷(14)、胸苷(15)、鸟苷(16)、 $\beta$ -谷甾醇(17)、豆甾醇(18)、胡萝卜苷(19)、邻苯二甲酸二丁酯(20)、L-色氨酸(21)、7,7'-双-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-8,8'-二羟甲基-四氢呋喃-4-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(22)和晚香玉苷B(23);水部位1个,鉴定为甜菜碱(24)。体外抗氧化结果显示,化合物9对DPPH·和ABTS·的清除能力最强,IC<sub>50</sub>分别为(0.32±0.11)mg·mL<sup>-1</sup>和(0.03±0.02)mg·mL<sup>-1</sup>。结论 化合物2~5、8~12、20和22~24均为首次从该植物中分离得到,其中化合物22和23首次从百合科植物中分离得到。

**关键词:**薤白;不同极性部位;百合科;黄酮;甾体

doi:10.11669/cpj.2025.03.003 中图分类号:R282 文献标志码:A 文章编号:1001-2494(2025)03-0223-11

## Chemical Composition of Different Polar Sites of *Allii Macrostemonis* Bulbus

WU Jianfa<sup>1,2</sup>, CUI Ying<sup>1</sup>, DING Weixing<sup>1</sup>, DONG Rui<sup>1,2</sup>, SHI Leiling<sup>3</sup>, ZHANG Jing<sup>1,2\*</sup>, WANG Lulu<sup>4\*</sup> (1. College of Chinese Medicinal Materials, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China; 2. Jilin Provincial International Joint Research Center for the Development and Utilization of Authentic Medicinal Materials, Changchun 130118, China; 3. Xinjiang Institute of Chinese and Ethnic Medicine, Urumqi 830092, China; 4. School of Medicine, Changchun Sci-Tech University, Changchun 130600, China)

**ABSTRACT:OBJECTIVE** To study the chemical constituents of different polar parts of *Allii macrostemonis* Bulbus. **METHODS** The chemical constituents in *Allii macrostemonis* Bulbus were isolated and purified by extraction, silica gel column chromatography, reversed-phase silica (ODS) column chromatography, and semi-preparative high-performance liquid chromatography. The compounds were structurally characterized by high-resolution electrospray ionization mass spectrometry and nuclear magnetic resonance spectrometry (NMR). Meanwhile, the antioxidant activity of each of the compound was determined *in vitro* using the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl free radical (DPPH·) and the 2,2'-amino-bis(3-ethyl-benzothiazoline sulfonate-6) ammonium salt radical (ABTS·) scavenging method. **RESULTS** Twenty-four compounds were isolated from *Allii macrostemonis* Bulbus. Two compounds were isolated from the petroleum ether fraction and identified as oleic acid (1) and dodecanoic acid (2). Five compounds were isolated from the dichloromethane fraction and identified as kaempferol (3), isorhamnetin (4), oleanolic acid (5), sarsasapogenin (6), and tigogenin (7). Sixteen compounds were isolated from the n-butanol fraction and identified as (+)-catechin (8), quercetin (9), harpagide (10), magnoflorine (11), synephrine (12), gallic acid (13), syringin (14), thymidine (15), guanosine (16),  $\beta$ -sitosterol (17), stigmaterol (18), daucosterol (19), dibutyl phthalate (20), L-tryptophan (21), respectively, 7,7'-bis-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-8,8'-dihydroxymethyl-tetrahydrofuran-4-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (22), and polianthoside B (23). One compound, betaine

**基金项目:**吉林省科技发展计划项目资助(20240305012YY)

**作者简介:**武建发,男,硕士研究生 研究方向:中药化学 \* **通讯作者:**张晶,女,博士,教授,博士生导师 研究方向:中药药效物质基础与作用机制 Tel:(0431)84533358;王露露,女,博士,副教授 研究方向:中药药效物质基础与作用机制

(24), was isolated from the aqueous fraction. The *in vitro* antioxidant results showed that compound 9 had the strongest scavenging ability for DPPH· and ABTS·, with IC<sub>50</sub> values of (0.32 ± 0.11) mg · mL<sup>-1</sup> and (0.03 ± 0.02) mg · mL<sup>-1</sup>, respectively.

**CONCLUSION** Compounds 2–5, 8–12, 20 and 22–24 are isolated from this plant for the first time, with compounds 22 and 23 being isolated for the first time from Liliaceae family.

**KEY WORDS:** *Allii macrostemonis* Bulbus; different polar site; liliaceae; flavonoid; steroid

薤白是一种传统的理气药,《中国药典》2020年版一部中规定薤白的两种基源植物为小根蒜(*Allium macrostemon* Bunge)或薤(*Allium chinense* G. Don.)<sup>[1]</sup>。2002年,薤白被列为第一批药食同源类药材。作为药物,薤白具有通阳散结,行气导滞之功,为治疗“胸痹心痛”之要药;作为食品,薤白为五辛之一,可以用来制作泡菜、煮粥、熬汤等,亦可直接食用。随着大众对食品药品安全意识的提升,薤白作为一种药食同源的植物备受瞩目。天然产物化学研究表明<sup>[2]</sup>,薤白中主要含有挥发油、甾体皂苷类、苯丙素类、黄酮类、多糖和含氮化合物等成分,其中挥发油和甾体皂苷是其主要的药效成分。现代药理学研究显示<sup>[3]</sup>,薤白具有抗血小板聚集、抗炎、抗氧化、抗血管内皮病变、平喘和抗癌等多种药理活性。以薤白为基础开发的中成药,包括血滞通胶囊、镇心痛口服液和痛泻宁颗粒等,已被用于临床上治疗高脂血症、冠心病、心绞痛和腹痛腹泻等病症<sup>[2]</sup>。

尽管近年来薤白的研究成果斐然,但其质量标志物仍未明确。为更好地阐明薤白的药效物质基础,推动薤白质量标志物的发掘,以提升药材整体标准的制订,明确其特征性品质评价指标,本研究对薤白的不同极性部位进行了系统分离,纯化出24个化合物,分别鉴定为油酸(oleic acid, 1)、月桂酸(dodecanoic acid, 2)、山柰素(kaempferol, 3)、异鼠李素(isorhamnetin, 4)、齐墩果酸(oleanolic acid, 5)、菝葜皂苷元(sarsasapogenin, 6)、替告皂苷元(tigogenin, 7)、(+)-儿茶素[(+)-catechin, 8]、槲皮苷(queretin, 9)、哈巴苷(harpagide, 10)、木兰花碱(magnoflorine, 11)、辛弗林(synephrine, 12)、没食子酸(gallic acid, 13)、紫丁香苷(syringin, 14)、胸苷(thymidine, 15)、鸟苷(guanosine, 16)、β-谷甾醇(β-sitosterol, 17)、豆甾醇(stigmasterol, 18)、胡萝卜苷(daucosterol, 19)、邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, 20)、L-色氨酸(L-tryptophan, 21)、7,7'-双-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-8,8'-二羟甲基-四氢呋喃-4-O-β-D-吡喃葡萄糖苷[7,7'-bis-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-8,8'-dihydroxymethyl-tetrahydrofuran-4-O-β-D-glucopyranoside, 22]、晚香玉苷B(poliant-

side B, 23)和甜菜碱(betaine, 24),结构式见图1。其中,化合物2~5、8~12、20和22~24均为首次从该植物中分离得到。

## 1 仪器与材料

Bruker AV III 600 核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司);LYO QUEST-55 真空冷冻干燥机(西班牙 Telstar 公司);LTQ-Orbitrap XL 高分辨电喷雾质谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司);Eclassical P3500 半制备型高效液相色谱仪(大连依利特分析仪器有限公司);N-1300D 旋转蒸发器(日本 EYELA 公司);KQ5200DB 数控超声波清洗仪(昆山超声波仪器有限公司);PL303 电子分析天平(瑞士 Mettler Toledo 公司);色谱柱为 COSMOSIL 5C<sub>18</sub>-MS-II 型色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm, 日本 Nacalai Tesque 公司);100~200、200~300 和 300~400 目柱层析硅胶(青岛海洋化工有限公司);50 μm ODS-A-HG C<sub>18</sub> 填料(日本 YMC 公司);薄层硅胶 G<sub>254</sub>(青岛海洋化工有限公司);分析级甲醇、乙醇、正丁醇、丙酮、乙酸乙酯、二氯甲烷、石油醚、环己烷、硫酸、盐酸、冰醋酸、维生素 C(vitamin C, VC)、2,2-二苯基-1-苦基肼(2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl, DPPH)、高硫酸钾和 2,2'-氨基-二(3-乙基-苯并噻唑啉磺酸-6)铵盐[2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid), ABTS](北京化工厂);色谱级甲醇和乙腈(美国 Thermo Fisher Scientific 公司);分析级 α-萘酚、镁粉、碘化铊钾、乙酸酐、茚三酮和对二甲氨基苯甲醛(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。

实验用薤白购于长春中药材市场,经吉林农业大学张晶教授鉴定为百合科(Liliaceae)葱属(*Allium*)植物小根蒜(*Allium macrostemon* Bunge)的干燥鳞茎。标本(20210971)保存于吉林农业大学中药材学院中药化学研究室。

## 2 提取与分离

将 3.0 kg 薤白粉碎后过 40 目筛,以固液比 1:5 加石油醚(60~90 °C)浸泡 1 h,室温下 100 W 超声辅助提取 30 min,抽滤,重复 6 次,合并石油醚提取

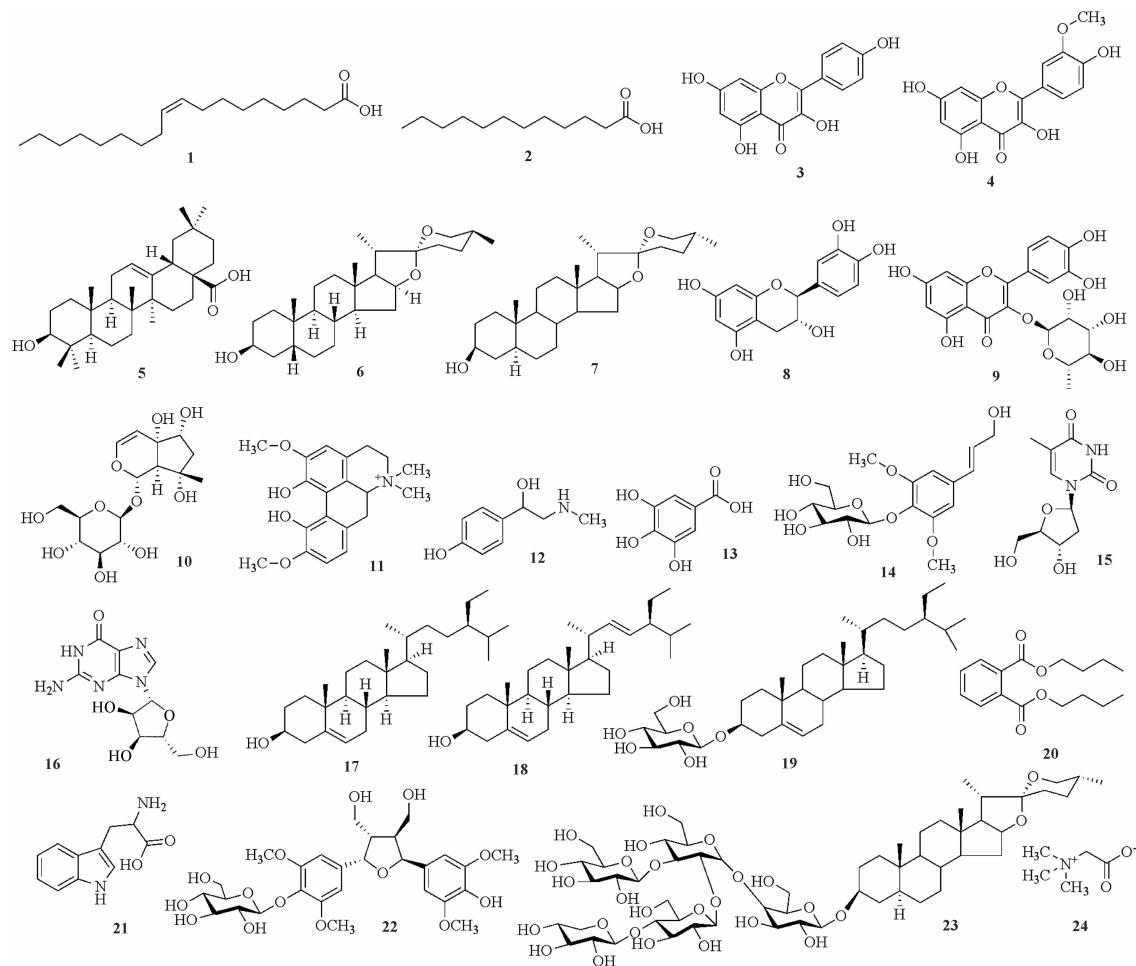


图1 薤白不同极性部位化合物1~24的结构式

Fig. 1 Structural formulae of compounds 1–24 from different polar parts of *allii macrostemonis bulbis*

液, 35 °C 减压浓缩至无醚味后即得石油醚提取物 (5.11 g)。将石油醚提取后的药材残渣按固液比 1:5, 加入体积分数 80% 的乙醇溶液浸泡 1 h, 100 W 超声辅助提取 30 min, 抽滤, 重复 6 次, 合并滤液, 35 °C 减压浓缩至无醇味后, 冻干即得薤白体积分数 80% 乙醇提取物 (1 401.22 g)。将薤白体积分数 80% 乙醇提取物 (1 000 g) 加水分散, 依次使用石油醚、二氯甲烷和正丁醇萃取, 每种溶剂分别萃取 3 次, 分别合并各萃取液, 35 °C 减压浓缩至无溶剂气味后, 分别冻干即得薤白石油醚萃取部位 (2.46 g)、二氯甲烷萃取部位 (2.87 g)、正丁醇萃取部位 (27.56 g) 和水部位 (923.11 g)。取石油醚萃取物 (2.46 g) 进行柱层析 (200~300 目), 以环己烷-乙酸乙酯 (1:0~1:4) 梯度洗脱, 经薄层色谱 (TLC) 检测, 共得到 3 个流分 Fr. 1.1~3。其中 Fr. 1.2 经柱层析 (200~300 目), 以石油醚-乙酸乙酯 (9:1~0:1) 梯度洗脱, 得到 4 个洗脱部分 (Fr. 1.2.1~4)。Fr. 1.2.2 经柱层析 (300~400 目), 以石油醚-乙酸

乙酯 (15:1) 等度洗脱, 得到化合物 1 (10.11 mg), Fr. 1.2.4 经甲醇重结晶得到化合物 2 (7.31 mg)。取二氯甲烷萃取物 (2.87 g) 进行柱层析 (100~200 目), 以二氯甲烷-乙酸乙酯 (15:1~1:1) 梯度洗脱, 经 TLC 检测, 共得到 5 个流分 Fr. 2.1~5。其中 Fr. 2.2 经柱层析 (200~300 目), 以二氯甲烷-甲醇 (9:1~4:1) 梯度洗脱, 得到 4 个洗脱部分 (Fr. 2.2.1~4); Fr. 2.2.3 经 ODS 柱层析, 以甲醇-水 (13:7) 洗脱, 得到化合物 3 (5.17 mg)。Fr. 2.3 经半制备液相, 以甲醇-水 (2:3) 等度洗脱, 得到化合物 4 (4.57 mg,  $t_R = 35.2$  min)。Fr. 2.5 经柱层析 (200~300 目), 以二氯甲烷-甲醇 (3:0.1~0:1) 梯度洗脱, 得到 4 个洗脱部分 (Fr. 2.5.1~4); Fr. 2.5.2 经 ODS 柱层析, 乙腈-水 (4:1) 等度洗脱, 得化合物 6 (15.54 mg); Fr. 2.5.3 经 ODS 柱层析, 以乙腈-水 (4:1) 等度洗脱, 得到化合物 7 (12.43 mg); Fr. 2.5.4 经甲醇重结晶得到化合物 5 (5.33 mg)。正丁醇萃取物 (27.56 g) 进行柱层析 (200~300 目), 以

二氯甲烷-甲醇-水(5:2:1~13:8:2)梯度洗脱,经TLC检测,共得到12个流分Fr. 3.1~12。其中Fr. 3.2经柱层析(300~400目),以石油醚-乙酸乙酯(20:1~1:1)梯度洗脱,得到4个洗脱部分(Fr. 3.2.1~4);Fr. 3.2.1经甲醇重结晶得化合物**19**(15.67 mg);Fr. 3.2.2经甲醇重结晶得到化合物**15**(7.22 mg);Fr. 3.2.3经ODS柱层析,以甲醇-水(1:9~3:7)梯度洗脱,得化合物**18**(54.32 mg);Fr. 3.2.4经ODS柱层析,以甲醇-水(1:9~3:7)梯度洗脱,得到化合物**17**(56.48 mg)。Fr. 3.3经ODS柱层析,以甲醇-水(1:9~1:1)梯度洗脱,得到5个洗脱部分(Fr. 3.3.1~5);Fr. 3.3.1经柱层析(300~400目),以二氯甲烷-甲醇(5:1)等度洗脱,得到3个洗脱部分(Fr. 3.3.1.1~3);Fr. 3.3.1.1经半制备液相,以甲醇-水(13:7)等度洗脱,得到化合物**8**(5.11 mg,  $t_R = 6.2$  min);Fr. 3.3.1.2经ODS柱层析,以甲醇-水(1:4~7:3)等度洗脱,得到化合物**9**(4.32 mg);Fr. 3.3.1.3经甲醇重结晶得到化合物**13**(5.46 mg);Fr. 3.3.2经ODS柱层析,以甲醇-水(1:4~2:3)梯度洗脱,得到化合物**14**(22.61 mg);Fr. 3.3.4经ODS柱层析,以甲醇-水(2:3~3:2)梯度洗脱,得到化合物**23**(23.37 mg)。Fr. 3.8经ODS柱层析,以甲醇-水(1:4~7:3)梯度洗脱,得到化合物**22**(8.16 mg)。Fr. 3.9经ODS柱层析,以甲醇-水(7:13)等度洗脱,得到化合物**20**(16.76 mg)。Fr. 3.10经ODS柱层析,以甲醇-水(7:13)等度洗脱,得到化合物**10**(3.13 mg)和化合物**16**(7.22 mg)。Fr. 3.11经ODS柱层析,以甲醇-水(3:17)等度洗脱,得到化合物**11**(3.17 mg)。Fr. 3.12经300~400目柱层析硅胶,以乙酸乙酯-丙酮(4:1~1:1)梯度洗脱,得到化合物**12**(3.41 mg)和化合物**21**(16.42 mg)。取水部位(923.11 g)以savage法<sup>[4]</sup>除去其中的蛋白质,并用体积分数90%的乙醇沉淀多糖,将除杂后部分(8.13 g)经ODS柱层析,以甲醇-水(3:17~3:7)梯度洗脱,得到4个洗脱部分(Fr. 4.1~4),Fr. 4.1经半制备液相,以乙腈-水(3:7)等度洗脱,得到化合物**24**(4.21 mg,  $t_R = 16.4$  min)。

### 3 结构鉴定

化合物**1**:无色油状液体,正离子ESI-MS得其 $m/z$ 为:283.2655[M+H]<sup>+</sup>,再结合其<sup>1</sup>H-NMR和<sup>13</sup>C-NMR谱图,确定其分子式为C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>。该化合物<sup>1</sup>H-NMR( $\delta$ , 600 MHz, chloroform-*d*) $\delta_H$  5.35(2H,

m, H-9, 10), 2.34(2H, t,  $J = 7.56$  Hz, H-2), 2.02(4H, m, H-8, 11), 1.63(2H, m, H-3), 1.25~1.37(20H, m, H-4~7, 12~17), 0.89(3H, m, H-18)。<sup>13</sup>C-NMR( $\delta$ , 150 MHz, chloroform-*d*) $\delta_C$  180.54(C-1), 34.13(C-2), 24.66(C-3), 29.09(C-4), 29.79(C-5), 29.69(C-6), 29.37(C-7), 27.23(C-8), 127.90(C-9), 130.00(C-10), 27.16(C-11), 29.17(C-12), 29.60(C-13), 29.55(C-14), 29.05(C-15), 31.93(C-16), 22.60(C-17), 14.09(C-18),核磁数据通过与文献[5]报道对比,鉴定化合物**1**为油酸。

化合物**2**:白色结晶性粉末(甲醇),正离子ESI-MS得其 $m/z$ 为:201.1875[M+H]<sup>+</sup>,再结合其<sup>1</sup>H-NMR和<sup>13</sup>C-NMR谱图,确定其分子式为C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>。该化合物<sup>1</sup>H-NMR( $\delta$ , 600 MHz, pyridine-*d*<sub>5</sub>) $\delta_H$  2.15(2H, t,  $J = 8.40$  Hz, H-2), 1.43(2H, m, H-3), 1.25~1.34(16H, m, H-4~11), 0.88(3H, t,  $J = 6.72$  Hz, H-12)。<sup>13</sup>C-NMR( $\delta$ , 150 MHz, pyridine-*d*<sub>5</sub>) $\delta_C$  178.28(C-1), 34.41(C-2), 32.61(C-3), 30.53(C-4), 30.48(C-5), 30.42(C-6), 30.41(C-7), 30.28(C-8), 30.10(C-9), 24.43(C-10), 23.43(C-11), 14.78(C-12),核磁数据通过与文献[6]报道对比,鉴定化合物**2**为月桂酸。

化合物**3**:黄色粉末,HCl-Mg反应为阳性,Molish反应为阴性,提示该化合物可能为黄酮类化合物。正离子ESI-MS得其 $m/z$ 为:287.0566[M+H]<sup>+</sup>,再结合其<sup>1</sup>H-NMR和<sup>13</sup>C-NMR谱图,确定其分子式为C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>。该化合物<sup>1</sup>H-NMR( $\delta$ , 600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) $\delta_H$ 在低场区提示存在4个烯氢质子信号 $\delta_H$  6.16(1H, d,  $J = 2.04$  Hz, H-6), 6.41(1H, d,  $J = 2.04$  Hz, H-8), 8.01(1H, dd,  $J = 6.84, 2.10$  Hz, H-2'), 6.6'(1H, d,  $J = 6.84, 2.10$  Hz, H-3', 5')和4个羟基质子信号 $\delta_H$  10.78(1H, s, 3-OH), 12.46(1H, s, 5-OH), 9.40(1H, s, 7-OH), 10.10(1H, s, 4'-OH)。<sup>13</sup>C-NMR( $\delta$ , 150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) $\delta_C$  146.82(C-2), 135.70(C-3), 175.94(C-4), 160.73(C-5), 98.22(C-6), 163.91(C-7), 93.50(C-8), 156.19(C-9), 103.06(C-10), 121.69(C-1'), 129.54(C-2', 6'), 115.47(C-3', 5'), 159.22(C-4'),核磁数据通过与文献[7]报道对比,鉴定化合物**3**为山柰素。

化合物**4**:黄色粉末,HCl-Mg反应为阳性,Molish反应为阴性,提示该化合物可能为黄酮类化合物。正离子ESI-MS得其 $m/z$ 为:317.0654[M+H]<sup>+</sup>,再结合其<sup>1</sup>H-NMR和<sup>13</sup>C-NMR谱图,确定其分子式为C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>。该化合物<sup>1</sup>H-NMR( $\delta$ , 600 MHz,

DMSO- $d_6$ ) 在低场区提示存在 5 个烯氢质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.19 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-6), 6.48 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-8), 7.75 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-2'), 6.94 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5'), 7.69 (1H, dd,  $J = 8.4, 2.1$  Hz, H-6') 和 4 个羟基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  9.77 (1H, s, 3-OH), 12.47 (1H, s, 5-OH), 10.79 (1H, s, 7-OH), 9.47 (1H, s, 4'-OH); 高场区提示存在 1 个甲氧基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  3.36 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>)。  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\delta$ , 150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta_{\text{C}}$  147.37 (C-2), 135.86 (C-3), 175.90 (C-4), 160.70 (C-5), 98.23 (C-6), 163.94 (C-7), 93.62 (C-8), 156.17 (C-9), 103.04 (C-10), 121.98 (C-1'), 111.65 (C-2'), 148.81 (C-3'), 146.63 (C-4'), 115.55 (C-5'), 121.73 (C-6'), 55.75 (OCH<sub>3</sub>), 核磁数据通过与文献[8]报道对比, 鉴定化合物 4 为异鼠李素。

化合物 5: 白色结晶性粉末(甲醇), Molish 反应为阴性, Liebermann-Burchard 反应为阳性, 与体积分数 10% 的(浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-EtOH) 溶液于薄层硅胶板上加热后, 呈现棕红色, 提示该化合物可能为三萜类化合物。正离子 ESI-MS 得其  $m/z$  为: 479.354 4 [M + Na]<sup>+</sup>, 再结合其  $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  谱图, 确定其分子式为 C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>。该化合物  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ , 600 MHz, methanol- $d_4$ ) 在高场区提示存在 6 个甲基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  0.94 (3H, s, 23-CH<sub>3</sub>), 0.90 (3H, s, 24-CH<sub>3</sub>), 0.78 (3H, s, 25-CH<sub>3</sub>), 0.74 (3H, s, 26-CH<sub>3</sub>), 1.13 (3H, s, 27-CH<sub>3</sub>), 0.91 (3H, s, 29-CH<sub>3</sub>), 0.87 (3H, s, 30-CH<sub>3</sub>); 5.21 (1H, t,  $J = 3.60$  Hz, H-12), 3.11 (1H, dd,  $J = 11.52, 4.74$  Hz, H-3), 2.81 (1H, dd,  $J = 13.92, 4.14$  Hz, H-18)。  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\delta$ , 150 MHz, methanol- $d_4$ )  $\delta_{\text{C}}$  39.82 (C-1), 27.86 (C-2), 79.70 (C-3), 39.84 (C-4), 56.75 (C-5), 19.50 (C-6), 33.57 (C-7), 40.54 (C-8), 48.65 (C-9), 38.16 (C-10), 23.97 (C-11), 123.64 (C-12), 145.21 (C-13), 42.87 (C-14), 28.73 (C-15), 24.04 (C-16), 47.24 (C-17), 42.72 (C-18), 47.63 (C-19), 31.62 (C-20), 34.88 (C-21), 33.82 (C-22), 28.83 (C-23), 15.89 (C-24), 16.32 (C-25), 17.71 (C-26), 26.39 (C-27), 181.89 (C-28), 24.52 (C-29), 34.00 (C-30), 核磁数据通过与文献[9]报道对比, 鉴定化合物 5 为齐墩果酸。

化合物 6: 白色无定形粉末, Molish 反应为阴性, Liebermann-Burchard 反应为阳性, 与 E 试反应为阴性, 与 10% 的浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-EtOH 于薄层硅胶板上加热后, 呈现紫红色, 提示该化合物可能为螺甾烷醇型化合物。正离子 ESI-MS 得其  $m/z$  为: 439.320 1

[M + Na]<sup>+</sup>, 再结合其  $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  谱图, 确定其分子式为 C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>3</sub>。该化合物  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ , 600 MHz, chloroform- $d$ ) 在高场区提示存在 4 个甲基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  0.75 (3H, s, 18-CH<sub>3</sub>), 0.97 (3H, s, 19-CH<sub>3</sub>), 1.07 (3H, d,  $J = 7.08$  Hz, 21-CH<sub>3</sub>), 0.99 (3H, d,  $J = 6.90$  Hz, 27-CH<sub>3</sub>); 4.11 (1H, brs, H-3), 4.40 (1H, q,  $J = 7.32$  Hz, H-16), 3.95 (1H, dd,  $J = 10.98, 2.64$  Hz, H-26a), 3.30 (1H, d,  $J = 10.98$  Hz, H-26b)。  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\delta$ , 150 MHz, chloroform- $d$ )  $\delta_{\text{C}}$  30.07 (C-1), 27.20 (C-2), 67.25 (C-3), 31.87 (C-4), 36.65 (C-5), 26.68 (C-6), 26.66 (C-7), 35.39 (C-8), 40.43 (C-9), 35.40 (C-10), 21.02 (C-11), 40.80 (C-12), 41.72 (C-13), 56.59 (C-14), 33.65 (C-15), 81.15 (C-16), 62.18 (C-17), 16.65 (C-18), 24.06 (C-19), 42.23 (C-20), 14.49 (C-21), 109.89 (C-22), 26.06 (C-23), 25.89 (C-24), 27.93 (C-25), 65.28 (C-26), 16.18 (C-27), 核磁数据通过与文献[10]报道对比, 鉴定化合物 6 为菝葜皂苷元。

化合物 7: 白色无定形粉末, Molish 反应为阴性, Liebermann-Burchard 反应为阳性, 与 E 试反应为阴性, 与体积分数 10% 的浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-EtOH 于薄层硅胶板上加热后, 呈现紫红色, 提示该化合物可能为螺甾烷醇型化合物。正离子 ESI-MS 得其  $m/z$  为: 417.338 5 [M + H]<sup>+</sup>, 再结合其  $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  谱图, 确定其分子式为 C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>3</sub>。该化合物  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ , 600 MHz, chloroform- $d$ ) 在高场区提示存在 4 个甲基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  0.76 (3H, s, 18-CH<sub>3</sub>), 0.81 (3H, s, 19-CH<sub>3</sub>), 0.95 (3H, d,  $J = 7.02$  Hz, 21-CH<sub>3</sub>), 0.79 (3H, d,  $J = 6.36$  Hz, 27-CH<sub>3</sub>);  $\delta_{\text{H}}$  3.58 (1H, m, H-3), 4.38 (1H, q,  $J = 7.38$  Hz, H-16), 3.47 (1H, m, H-26a), 3.37 (1H, t,  $J = 10.98$  Hz, H-26b)。  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\delta$ , 150 MHz, chloroform- $d$ )  $\delta_{\text{C}}$  37.08 (C-1), 32.37 (C-2), 71.44 (C-3), 38.32 (C-4), 44.94 (C-5), 28.73 (C-6), 31.90 (C-7), 35.23 (C-8), 54.46 (C-9), 35.70 (C-10), 21.19 (C-11), 40.19 (C-12), 40.69 (C-13), 56.43 (C-14), 31.62 (C-15), 80.99 (C-16), 62.28 (C-17), 16.65 (C-18), 12.50 (C-19), 41.73 (C-20), 14.65 (C-21), 109.41 (C-22), 31.49 (C-23), 28.92 (C-24), 30.43 (C-25), 66.98 (C-26), 17.29 (C-27), 核磁数据通过与文献[11]报道对比, 鉴定化合物 7 为替告皂苷元。

化合物 8: 白色无定形粉末, 正离子 ESI-MS 得其  $m/z$  为: 291.081 3 [M + H]<sup>+</sup>, 再结合其  $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  谱图, 确定其分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>。该化

合物<sup>1</sup>H-NMR( $\delta$ ,600 MHz, methanol-*d*<sub>4</sub>) 在低场区提示存在 5 个烯氢质子信号  $\delta_{\text{H}}$  5.88(1H, d,  $J$  = 2.28 Hz, H-6), 5.80(1H, d,  $J$  = 2.28 Hz, H-8), 6.79(1H, d,  $J$  = 1.98 Hz, H-2'), 6.71(1H, d,  $J$  = 8.10 Hz, H-5'), 6.67(1H, dd,  $J$  = 8.40, 1.98 Hz, H-6');  $\delta_{\text{H}}$  4.51(1H, d,  $J$  = 7.50 Hz, H-2), 3.93(1H, m, H-3), 2.45(1H, dd,  $J$  = 16.08, 8.16 Hz, H-4a), 2.80(1H, dd,  $J$  = 16.08, 5.40 Hz, H-4b)。<sup>13</sup>C-NMR( $\delta$ , 150 MHz, methanol-*d*<sub>4</sub>) $\delta_{\text{C}}$  82.86(C-2), 68.81(C-3), 28.54(C-4), 157.84(C-5), 96.23(C-6), 157.59(C-7), 95.45(C-8), 156.92(C-9), 100.78(C-10), 132.19(C-1'), 115.23(C-2'), 146.25(C-3'), 146.23(C-4'), 116.05(C-5'), 120.03(C-6'), 核磁数据通过与文献[12]报道对比, 鉴定化合物 **8** 为 (+)-儿茶素。

化合物 **9**: 黄色粉末, HCl-Mg 反应为阳性, Molish 反应为阳性, 提示该化合物可能为黄酮苷类化合物。正离子 ESI-MS 得其  $m/z$  为: 449.104 5 [M + H]<sup>+</sup>, 再结合其<sup>1</sup>H-NMR 和<sup>13</sup>C-NMR 谱图, 确定其分子式为 C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>11</sub>。该化合物<sup>1</sup>H-NMR( $\delta$ ,600 MHz, methanol-*d*<sub>4</sub>) 在低场区提示存在 5 个烯氢质子信号  $\delta_{\text{H}}$  7.29(1H, d,  $J$  = 2.10 Hz, H-2'), 7.26(1H, dd,  $J$  = 8.28, 2.16 Hz, H-6'), 6.87(1H, d,  $J$  = 8.28 Hz, H-5'), 6.33(1H, d,  $J$  = 2.10 Hz, H-8), 6.16(1H, d,  $J$  = 2.10 Hz, H-6) 和一个糖端基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  5.30(1H, d,  $J$  = 1.62 Hz, Rha-H-1''); 4.17(1H, q,  $J$  = 1.74 Hz, Rha-H-2''), 3.70(1H, dd,  $J$  = 9.48, 3.36 Hz, Rha-H-3''), 3.29(1H, d,  $J$  = 9.54 Hz, Rha-H-4''), 3.37(1H, m, Rha-H-5''), 0.89(1H, d,  $J$  = 6.18 Hz, Rha-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR( $\delta$ , 150 MHz, methanol-*d*<sub>4</sub>) $\delta_{\text{C}}$  158.54(C-2), 136.22(C-3), 179.65(C-4), 163.24(C-5), 99.81(C-6), 165.95(C-7), 94.70(C-8), 159.32(C-9), 105.87(C-10), 122.84(C-1'), 116.89(C-2'), 146.44(C-3'), 149.82(C-4'), 116.36(C-5'), 122.94(C-6'), 103.55(Rha-C-1''), 72.04(C-2''), 72.08(C-3''), 73.22(C-4''), 71.90(C-5''), 17.66(C-6''), 核磁数据通过与文献[13]报道对比, 鉴定化合物 **9** 为槲皮苷。

化合物 **10**: 白色无定形粉末, 正离子 ESI-MS 得其  $m/z$  为: 365.145 3 [M + H]<sup>+</sup>, 再结合其<sup>1</sup>H-NMR 和<sup>13</sup>C-NMR 谱图, 确定其分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub>。该化合物<sup>1</sup>H-NMR( $\delta$ ,600 MHz, methanol-*d*<sub>4</sub>) 在低场区提示存在 2 个烯氢质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.27(1H, d,  $J$  = 6.42 Hz, H-3), 4.90(1H, dd,  $J$  = 6.42, 1.44 Hz, H-4) 和 1 个糖端基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  4.52(1H, d,  $J$  = 7.92 Hz, H-

1');  $\delta_{\text{H}}$  5.69(1H, d,  $J$  = 1.08 Hz, H-1), 3.85(1H, dd,  $J$  = 11.88, 1.98 Hz, H-6), 3.66(1H, t,  $J$  = 4.32 Hz, H-6'a), 3.62(1H, dd,  $J$  = 11.88, 5.76 Hz, H-6'b), 3.16(1H, dd,  $J$  = 9.30, 7.92 Hz, H-2'), 3.33(1H, t,  $J$  = 8.58 Hz, H-3'), 3.24(1H, m, H-4'), 2.49(1H, brs, H-9), 1.86(1H, dd,  $J$  = 13.62, 4.80 Hz, H-7'a), 1.75(1H, m, H-7'b)。 <sup>13</sup>C-NMR( $\delta$ , 150 MHz, methanol-*d*<sub>4</sub>) $\delta_{\text{C}}$  93.14(C-1), 143.52(C-3), 108.41(C-4), 72.40(C-5), 77.51(C-6), 47.23(C-7), 78.30(C-8), 59.58(C-9), 24.89(C-10), 99.36(Glc-C-1'), 74.48(C-2'), 78.11(C-3'), 71.74(C-4'), 78.17(C-5'), 62.81(C-6'), 核磁数据通过与文献[14-15]报道对比, 鉴定化合物 **10** 为哈巴昔。

化合物 **11**: 黄色粉末, 与改良 K<sub>4</sub>BiI<sub>7</sub> 反应呈阳性, 提示该化合物可能为含氮化合物, 正离子 ESI-MS 得其  $m/z$  为: 365.161 2 [M + Na]<sup>+</sup>, 根据氮规则, 再结合其<sup>1</sup>H-NMR 和<sup>13</sup>C-NMR 谱图, 确定其分子式为 C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>4</sub><sup>+</sup>。该化合物<sup>1</sup>H-NMR( $\delta$ ,600 MHz, methanol-*d*<sub>4</sub>) 低场区提示 3 个烯氢质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.53(1H, s, H-3), 6.54(1H, d,  $J$  = 7.94 Hz, H-8), 6.70(1H, d,  $J$  = 7.92 Hz, H-9); 高场区提示 4 个甲基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  3.78(3H, s, 2-OCH<sub>3</sub>), 3.82(3H, s, 10-OCH<sub>3</sub>), 3.29(3H, s, N-CH<sub>3</sub>), 2.86(3H, s, N-CH<sub>3</sub>);  $\delta_{\text{H}}$  3.18(1H, m, H-4a'), 2.70(1H, dd,  $J$  = 17.28, 4.14 Hz, H-4b'), 3.36(1H, m, H-5a'), 3.54(1H, m, H-5b'), 3.96(1H, brd,  $J$  = 12.36 Hz, H-6a), 2.54(1H, brt,  $J$  = 12.96 Hz, H-7a'), 3.02(1H, dd,  $J$  = 12.54, 3.42 Hz, H-7b')。 <sup>13</sup>C-NMR( $\delta$ , 150 MHz, methanol-*d*<sub>4</sub>) $\delta_{\text{C}}$  151.76(C-1), 150.42(C-2), 109.51(C-3), 116.11(C-3a), 24.71(C-4), 62.42(C-5), 71.23(C-6a), 31.77(C-7), 123.58(C-7a), 117.24(C-8), 110.60(C-9), 153.11(C-10), 149.48(C-11), 126.04(C-11a), 123.44(C-11b), 121.07(C-11c), 56.01(2-OCH<sub>3</sub>), 56.30(10-OCH<sub>3</sub>), 53.89(N-CH<sub>3</sub>), 43.49(N-CH<sub>3</sub>), 核磁数据通过与文献[16]报道对比, 鉴定化合物 **11** 为木兰花碱。

化合物 **12**: 白色结晶性粉末(甲醇), 与改良 K<sub>4</sub>BiI<sub>7</sub> 反应呈阳性, 提示该化合物可能为含氮化合物, 正离子 ESI-MS 得其  $m/z$  为: 190.081 1 [M + Na]<sup>+</sup>, 根据氮规则, 再结合其<sup>1</sup>H-NMR 和<sup>13</sup>C-NMR 谱图, 确定其分子式为 C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>。该化合物<sup>1</sup>H-NMR( $\delta$ ,600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) 在低场区提示存在 2 个烯氢质子信号  $\delta_{\text{H}}$  7.10(2H, d,  $J$  = 8.34 Hz, H-2, 6), 6.68(2H, d,  $J$  = 8.52 Hz, H-3, 5); 在高场区提示

存在 1 个甲基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  2.28 (3H, s, N-CH<sub>3</sub>);  $\delta_{\text{H}}$  2.54 (1H, m, H-8a), 2.48 (1H, m, H-8b), 4.50 (1H, q,  $J = 4.20$  Hz, H-7)。<sup>13</sup>C-NMR ( $\delta$ , 150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta_{\text{C}}$  134.88 (C-1), 127.04 (C-2, 6), 114.68 (C-3, 5), 156.22 (C-4), 70.85 (C-7), 59.92 (C-8), 35.97 (N-CH<sub>3</sub>), 核磁数据通过与文献[17]报道对比, 鉴定化合物 **12** 为辛弗林。

化合物 **13**: 白色结晶性粉末 (甲醇), 正离子 ESI-MS 得其  $m/z$  为: 171.021 1 [M + H]<sup>+</sup>, 再结合其 <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 谱图, 确定其分子式为 C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>。该化合物 <sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$ , 600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) 在低场区提示存在 1 个烯氢质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.73 (2H, s, H-2, 6)。<sup>13</sup>C-NMR ( $\delta$ , 150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta_{\text{C}}$  120.58 (C-1), 108.87 (C-2, 6), 145.58 (C-3, 5), 138.16 (C-4), 167.69 (C-7), 核磁数据通过与文献[18]报道对比, 鉴定化合物 **13** 为没食子酸。

化合物 **14**: 白色针状结晶 (甲醇), Molish 反应为阳性, 正离子 HR-ESI-MS 得其  $m/z$  为: 395.141 0 [M + Na]<sup>+</sup>, 再结合其 <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 谱图, 确定其分子式为 C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>9</sub>。该化合物 <sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$ , 600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) 在低场区提示存在烯氢质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.70 (2H, s, H-3, 5), 6.44 (1H, d,  $J = 15.90$  Hz, H-7), 6.32 (1H, dt,  $J = 15.84, 5.04$  Hz, H-8) 和糖端基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  4.88 (1H, d,  $J = 7.38$  Hz, H-1');  $\delta_{\text{H}}$  4.08 (2H, m, H-9), 3.74 (6H, s, OCH<sub>3</sub> × 2)。<sup>13</sup>C-NMR ( $\delta$ , 150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta_{\text{C}}$  133.78 (C-1), 152.74 (C-2, 6), 104.42 (C-3, 5), 132.62 (C-4), 128.46 (C-7), 130.21 (C-8), 61.50 (C-9), 102.53 (C-1'), 74.19 (C-2'), 77.27 (C-3'), 69.93 (C-4'), 76.57 (C-5'), 60.89 (C-6'), 56.36 (OCH<sub>3</sub> × 2), 核磁数据通过与文献[19]报道对比, 鉴定化合物 **14** 为紫丁香苷。

化合物 **15**: 白色结晶性粉末 (甲醇), 与改良 K<sub>4</sub>BiI<sub>7</sub> 反应呈阳性, 提示该化合物可能为含氮化合物, 正离子 ESI-MS 得其  $m/z$  为: 243.241 1 [M + H]<sup>+</sup>, 根据氮规则, 再结合其 <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 谱图, 确定其分子式为 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。该化合物 <sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$ , 600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) 在低场区提示存在亚氨基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  11.15 (1H, brs, -NH), 烯氢质子信号  $\delta_{\text{H}}$  7.58 (1H, s, H-6) 和糖端基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.05 (1H, t,  $J = 6.48$  Hz, H-1'); 在高场区提示存在 1 个甲基信号  $\delta_{\text{H}}$  1.65 (3H, s, CH<sub>3</sub>);  $\delta_{\text{H}}$  1.95 (2H, m, H-2'), 3.64 (1H, s, H-3'), 4.12 (1H, m, H-4'), 3.47 (1H, d,  $J = 9.24$  Hz, H-5' a), 3.42 (1H, d,  $J = 10.80$  Hz, H-5' b)。<sup>13</sup>C-NMR ( $\delta$ , 150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta_{\text{C}}$  150.5 (C-2),

163.9 (C-4), 109.51 (C-5), 136.25 (C-6), 83.85 (Rib-C-1'), 39.48 (C-2'), 70.55 (C-3'), 87.34 (C-4'), 61.43 (C-5'), 12.4 (CH<sub>3</sub>), 核磁数据通过与文献[20]报道对比, 鉴定化合物 **15** 为胸苷。

化合物 **16**: 白色结晶性粉末 (甲醇), 与改良 K<sub>4</sub>BiI<sub>7</sub> 反应呈阳性, 提示该化合物可能为含氮化合物, 正离子 ESI-MS 得其  $m/z$  为: 306.449 6 [M + Na]<sup>+</sup>, 根据氮规则, 再结合其 <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 谱图, 确定其分子式为 C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>。该化合物 <sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$ , 600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) 提示存在亚氨基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  10.61 (1H, s, -NH), 烯氢质子信号  $\delta_{\text{H}}$  7.79 (1H, s, H-8), 氨基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.05 (1H, s, -NH<sub>2</sub>), 糖端基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  5.02 (1H, d,  $J = 4.68$  Hz, H-1') 和 3 个羟基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  5.53 (1H, d,  $J = 6.00$  Hz, 1'-OH), 5.29 (1H, d,  $J = 6.06$  Hz, 2'-OH), 4.92 (1H, t,  $J = 5.52$  Hz, 3'-OH);  $\delta_{\text{H}}$  4.24 (1H, dd,  $J = 11.10, 5.94$  Hz, H-2'), 3.92 (1H, dd,  $J = 8.22, 4.62$  Hz, H-3'), 3.71 (1H, dd,  $J = 7.44, 3.78$  Hz, H-4'), 3.44 (1H, m, H-5' a), 3.36 (1H, m, H-5' b)。<sup>13</sup>C-NMR ( $\delta$ , 150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta_{\text{C}}$  153.85 (C-2), 151.54 (C-4), 116.75 (C-5), 157.08 (C-6), 135.91 (C-8), 86.48 (Rib-C-1'), 70.58 (C-2'), 73.88 (C-3'), 85.40 (C-4'), 61.56 (C-5'), 核磁数据通过与文献[21]报道对比, 鉴定化合物 **16** 为鸟苷。

化合物 **17**: 白色针状结晶 (氯仿), Molish 为阴性, Liebermann-Burchard 反应为阳性, 与体积分数 10% 的浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-EtOH 于薄层硅胶板上加热后, 呈现紫红色, 提示该化合物可能为甾醇类化合物。正离子 HR-ESI-MS 得其  $m/z$  为: 415.451 1 [M + H]<sup>+</sup>, 再结合其 <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 谱图, 确定其分子式为 C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O。该化合物 <sup>1</sup>H-NMR ( $\delta$ , 600 MHz, chloroform-*d*) 在高场区提示存在 6 个甲基信号  $\delta_{\text{H}}$  0.67 (3H, s, H-18), 0.81 (3H, d,  $J = 6.78$  Hz, H-21), 0.84 (6H, dd,  $J = 7.38, 2.40$  Hz, H-26, 27), 0.92 (3H, d,  $J = 6.48$  Hz, H-29) 和 1.00 (3H, s, H-19); 在低场区提示存在 1 个烯氢质子信号  $\delta_{\text{H}}$  5.35 (1H, d,  $J = 5.04$  Hz, H-6);  $\delta_{\text{H}}$  3.52 (1H, m, H-3), 2.24 (1H, m, H-8), 1.22 (1H, m, H-9), 1.46 (1H, m, H-14), 1.84 (1H, m, H-17), 1.86 (1H, m, H-20), 1.81 (1H, m, H-24), 2.30 (1H, m, H-25)。<sup>13</sup>C-NMR ( $\delta$ , 150 MHz, chloroform-*d*)  $\delta_{\text{C}}$  37.37 (C-1), 31.78 (C-2), 71.95 (C-3), 42.44 (C-4), 140.87 (C-5), 121.88 (C-6), 34.04 (C-7), 32.01 (C-8), 50.23 (C-9), 36.63 (C-10), 19.98 (C-11), 39.88 (C-12), 42.42 (C-13),

56.15 (C-14), 23.17 (C-15), 26.12 (C-16), 56.88 (C-17), 12.12 (C-18), 19.55 (C-19), 36.28 (C-20), 18.91 (C-21), 28.39 (C-22), 24.44 (C-23), 45.93 (C-24), 29.22 (C-25), 19.55 (C-26), 19.15 (C-27), 21.21 (C-28), 12.00 (C-29), 核磁数据通过与文献[22-23]报道对比, 鉴定化合物 **17** 为  $\beta$ -谷甾醇。

化合物 **18**: 白色针状结晶(氯仿), Molish 为阴性, Liebermann-Burchard 反应为阳性, 与体积分数 10% 的浓  $H_2SO_4$ -EtOH 于薄层硅胶板上加热后, 呈现紫红色, 提示该化合物可能为甾醇类化合物。正离子 HR-ESI-MS 得其  $m/z$  为: 413.701 1  $[M + H]^+$ , 再结合其  $^1H$ -NMR 和  $^{13}C$ -NMR 谱图, 确定其分子式为  $C_{29}H_{48}O$ 。该化合物  $^1H$ -NMR ( $\delta$ , 600 MHz, chloroform- $d$ ) 在高场区提示存在 6 个甲基信号  $\delta_H$  0.68 (3H, s, H-18), 0.79 (3H, d,  $J = 5.52$  Hz, H-27), 0.81 (3H, d,  $J = 7.44$  Hz, H-26), 0.84 (3H, d,  $J = 6.30$  Hz, H-29), 1.02 (3H, d,  $J = 6.72$  Hz, H-21) 和 1.01 (3H, s, H-19); 在低场区提示存在 3 个烯氢质子信号  $\delta_H$  5.35 (1H, d,  $J = 5.04$  Hz, H-6), 5.14 (1H, dd,  $J = 15.12, 8.70$  Hz, H-22), 5.01 (1H, dd,  $J = 15.12, 8.76$  Hz, H-23);  $\delta_H$  3.52 (1H, m, H-3), 2.23 (1H, m, H-8), 1.26 (1H, m, H-9), 1.47 (1H, m, H-14), 1.83 (1H, m, H-17), 2.03 (1H, m, H-20), 1.86 (1H, m, H-24), 2.29 (1H, m, H-25)。 $^{13}C$ -NMR ( $\delta$ , 150 MHz, chloroform- $d$ )  $\delta_C$  37.37 (C-1), 31.77 (C-2), 71.94 (C-3), 42.33 (C-4), 140.87 (C-5), 121.86 (C-6), 31.77 (C-7), 32.02 (C-8), 50.25 (C-9), 36.64 (C-10), 21.19 (C-11), 39.79 (C-12), 42.42 (C-13), 56.04 (C-14), 24.50 (C-15), 29.08 (C-16), 56.98 (C-17), 12.18 (C-18), 19.11 (C-19), 40.67 (C-20), 21.26 (C-21), 138.48 (C-22), 129.37 (C-23), 51.37 (C-24), 32.02 (C-25), 21.36 (C-26), 19.55 (C-27), 25.56 (C-28), 12.42 (C-29), 核磁数据通过与文献[24]报道对比, 鉴定化合物 **18** 为豆甾醇。

化合物 **19**: 白色结晶性粉末(氯仿), Molish 与 Liebermann-Burchard 反应为阳性, 与体积分数 10% 的浓  $H_2SO_4$ -EtOH 于薄层硅胶板上加热后, 呈现紫红色, 提示该化合物可能为甾体糖苷类化合物。正离子 ESI-MS 得其  $m/z$  为: 599.429 1  $[M + Na]^+$ , 再结合其  $^1H$ -NMR 和  $^{13}C$ -NMR 谱图, 确定其分子式为  $C_{35}H_{60}O_6$ 。该化合物  $^1H$ -NMR ( $\delta$ , 600 MHz, pyridine- $d_5$ ) 在高场区提示存在 6 个甲基信号  $\delta_H$  0.34 (3H, s, 18- $CH_3$ ), 0.92 (3H, s, 19- $CH_3$ ), 0.89 (3H, d,  $J = 7.38$  Hz, 21- $CH_3$ ), 0.85 (3H, d,  $J = 6.84$  Hz, 26-

$CH_3$ ), 0.64 (3H, s, 27- $CH_3$ ), 0.87 (3H, t,  $J = 3.36$  Hz, 29- $CH_3$ ); 在低场区提示存在 1 个烯氢质子信号  $\delta_H$  5.34 (1H, t,  $J = 2.28$  Hz, H-6)、1 个糖端基质子信号  $\delta_H$  5.07 (1H, d,  $J = 7.68$  Hz, H-1') 和其他糖基质子信号  $\delta_H$  4.08 (1H, t,  $J = 8.28$  Hz, H-2'), 4.31 (2H, m, H-3', H-4'), 4.00 (1H, m, H-5'), 4.58 (1H, dd,  $J = 11.82, 2.22$  Hz, H-6'a), 4.43 (1H, dd,  $J = 11.76, 5.22$  Hz, H-6'b);  $\delta_H$  3.95 (1H, m, H-3), 2.47 (1H, m, H-8), 1.66 (1H, m, H-9), 1.81 (1H, m, H-14), 1.95 (1H, m, H-17), 2.12 (1H, m, H-20), 1.87 (1H, m, H-24), 2.73 (1H, m, H-25)。 $^{13}C$ -NMR ( $\delta$ , 150 MHz, pyridine- $d_5$ )  $\delta_C$  37.95 (C-1), 30.73 (C-2), 79.11 (C-3), 39.81 (C-4), 141.36 (C-5), 122.43 (C-6), 32.65 (C-7), 32.51 (C-8), 50.79 (C-9), 37.40 (C-10), 21.76 (C-11), 40.41 (C-12), 42.95 (C-13), 57.28 (C-14), 24.99 (C-15), 29.04 (C-16), 56.69 (C-17), 12.45 (C-18), 19.91 (C-19), 36.88 (C-20), 19.49 (C-21), 34.66 (C-22), 26.79 (C-23), 46.49 (C-24), 29.89 (C-25), 19.67 (C-26), 20.48 (C-27), 23.85 (C-28), 12.64 (C-29), 103.04 (Glc-C-1'), 75.84 (C-2'), 79.03 (C-3'), 72.14 (C-4'), 78.53 (C-5'), 63.29 (C-6'), 核磁数据通过与文献[25]报道对比, 鉴定化合物 **19** 为胡萝卜苷。

化合物 **20**: 浅黄色油状物, 正离子 HR-ESI-MS 得其  $m/z$  为: 279.347 6  $[M + H]^+$ , 再结合其  $^1H$ -NMR 和  $^{13}C$ -NMR 谱图, 确定其分子式为  $C_{16}H_{22}O_4$ 。该化合物  $^1H$ -NMR ( $\delta$ , 600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta_H$  7.68 (2H, dd,  $J = 5.82, 3.30$  Hz, H-3, 6), 7.63 (2H, dd,  $J = 5.64, 3.36$  Hz, H-4, 5), 4.18 (4H, t,  $J = 6.54$  Hz, H-2', 2''), 1.60 (4H, m, H-3', 3''), 1.33 (4H, m, H-4', 4''), 0.87 (6H, t,  $J = 7.38$  Hz, H-5', 5'')。 $^{13}C$ -NMR ( $\delta$ , 150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta_C$  131.73 (C-1, 2), 128.72 (C-3, 6), 131.60 (C-4, 5), 167.03 (COO-1', 1''), 65.08 (C-2', 2''), 30.04 (C-3', 3''), 18.71 (C-4', 4''), 13.62 (C-5', 5''), 核磁数据通过与文献[26]报道对比, 鉴定化合物 **20** 为邻苯二甲酸二丁酯。

化合物 **21**: 淡黄色粉末, 与茚三酮试剂呈阳性, 提示该化合物可能为氨基酸类成分, 正离子 ESI-MS 得其  $m/z$  为: 205.235 3  $[M + H]^+$ , 根据氮规则, 再结合其  $^1H$ -NMR 和  $^{13}C$ -NMR 谱图, 确定其分子式为  $C_{11}H_{12}N_2O_2$ 。该化合物  $^1H$ -NMR ( $\delta$ , 600 MHz, methanol- $d_4$ ) 低场区提示存在 5 个烯氢质子信号  $\delta_H$  7.65 (1H, d,  $J = 7.92$  Hz, H-4), 7.30 (1H, d,  $J = 8.10$  Hz,

H-7), 7.15 (1H, s, H-2), 7.07 (1H, t,  $J = 7.20$  Hz, H-6), 6.99 (1H, t,  $J = 7.20$  Hz, H-5);  $\delta_{\text{H}}$  3.84 (1H, dd,  $J = 9.36, 4.08$  Hz, H-11), 3.46 (1H, dd,  $J = 15.18, 3.96$  Hz, H-10a), 3.11 (1H, dd,  $J = 15.24, 9.36$  Hz, H-10b)。 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\delta$ , 150 MHz, methanol- $d_4$ )  $\delta_{\text{C}}$  128.45 (C-2), 112.44 (C-3), 119.33 (C-4), 120.11 (C-5), 122.75 (C-6), 109.43 (C-7), 138.39 (C-8), 125.18 (C-9), 28.41 (C-10), 56.54 (C-11), 174.31 (COOH), 核磁数据通过与文献[27]报道对比, 鉴定化合物 **21** 为 L-色氨酸。

化合物 **22**: 白色无定形粉末, Molish 反应为阳性, 正离子 ESI-MS 得其  $m/z$  为: 599.235  $1[\text{M} + \text{H}]^+$ , 再结合其  $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  谱图, 确定其分子式为  $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_{14}$ 。该化合物  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ , 600 MHz, DMSO- $d_6$ ) 在低场区提示存在烯氢质子信号  $\delta_{\text{H}}$  6.97 (2H, s, H-2, 6) 和 6.93 (2H, s, H-2', 6') 和糖端基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  4.60 (1H, dd,  $J = 4.50, 12.36$  Hz, H-1'');  $\delta_{\text{H}}$  3.68 (6H, s,  $\text{OCH}_3 \times 2$ ), 3.65 (6H, s,  $\text{OCH}_3 \times 2$ )。  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\delta$ , 150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta_{\text{C}}$  140.23 (C-1), 105.65 (C-2), 153.86 (C-3), 137.73 (C-4), 154.45 (C-5), 105.81 (C-6), 86.81 (C-7), 55.51 (C-8), 72.76 (C-9), 132.49 (C-1'), 104.44 (C-2'), 149.33 (C-3'), 138.69 (C-4'), 149.75 (C-5'), 138.45 (C-6'), 86.95 (C-7'), 55.26 (C-8'), 72.45 (C-9'), 56.70 ( $\text{OCH}_3 \times 2$ ), 56.89 ( $\text{OCH}_3 \times 2$ ), 105.14 (C-1''), 76.53 (C-2''), 78.83 (C-3''), 71.98 (C-4''), 79.14 (C-5''), 62.99 (C-6''), 核磁数据通过与文献[28]报道对比, 鉴定化合物 **22** 为 7,7'-双-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-8,8'-二羟甲基-四氢呋喃-4- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **23**: 白色无定形粉末, Molish 与 Liebermann-Burchard 反应为阳性, 但与 E 试剂反应为阴性, 与 10% 的浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -EtOH 于薄层硅胶板上加热后, 呈现紫红色, 放置一段时间后, 最终呈现黄绿色, 提示该化合物可能为螺甾烷醇型皂苷。正离子 ESI-MS 得其  $m/z$  为: 1219.576  $6[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 再结合其  $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  谱图, 确定其分子式为  $\text{C}_{56}\text{H}_{92}\text{O}_{27}$ 。该化合物  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ , 600 MHz, pyridine- $d_5$ ) 在高场区提示存在 4 个甲基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  0.63 (3H, s, 18- $\text{CH}_3$ ), 0.83 (3H, s, 19- $\text{CH}_3$ ), 1.15 (3H, d,  $J = 6.90$  Hz, 21- $\text{CH}_3$ ), 0.70 (3H, d,  $J = 5.40$  Hz, 27- $\text{CH}_3$ ); 在低场区提示存在 5 个糖端基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  4.90 (1H, d,  $J = 7.56$  Hz, Gal-H-1'), 5.17 (1H, br, Glc-H-1''), 5.52 (1H, d,  $J = 7.56$  Hz, Glc-H-1'''),

5.31 (1H, d,  $J = 7.86$  Hz, Glc-H-1''''') 和 5.16 (1H, br, Xyl-H-1''''')。  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\delta$ , 150 MHz, pyridine- $d_5$ )  $\delta_{\text{C}}$  37.62 (C-1), 30.35 (C-2), 78.27 (C-3), 35.24 (C-4), 45.06 (C-5), 29.37 (C-6), 32.84 (C-7), 35.67 (C-8), 54.80 (C-9), 36.25 (C-10), 21.72 (C-11), 40.58 (C-12), 41.23 (C-13), 56.87 (C-14), 32.59 (C-15), 81.83 (C-16), 63.46 (C-17), 17.10 (C-18), 12.76 (C-19), 42.44 (C-20), 15.54 (C-21), 109.70 (C-22), 32.26 (C-23), 29.73 (C-24), 31.07 (C-25), 63.48 (C-26), 17.82 (C-27), 102.82 (Gal-C-1'), 73.66 (C-2'), 76.02 (C-3'), 80.74 (C-4'), 76.59 (C-5'), 61.06 (C-6'), 105.42 (Glc-C-1''), 81.59 (C-2''), 88.91 (C-3''), 71.27 (C-4''), 77.72 (C-5''), 62.74 (C-6''), 104.47 (Glc-C-1'''), 74.46 (C-2'''), 87.73 (C-3'''), 70.31 (C-4'''), 78.44 (C-5'''), 62.47 (C-6'''), 105.21 (Glc-C-1'''''), 75.75 (C-2'''''), 79.05 (C-3'''''), 71.84 (C-4'''''), 79.02 (C-5'''''), 62.66 (C-6'''''), 105.42 (Xyl-C-1'''''), 75.36 (C-2'''''), 77.93 (C-3'''''), 71.21 (C-4'''''), 67.31 (C-5'''''), 核磁数据通过与文献[29]报道对比, 鉴定化合物 **23** 为晚香玉苷 B。

化合物 **24**: 白色结晶性粉末 (甲醇), 与改良  $\text{K}_4\text{BiI}_7$  反应呈阳性, 提示该化合物可能为含氮化合物, 正离子 ESI-MS 得其  $m/z$  为: 118.081  $1[\text{M} + \text{H}]^+$ , 根据氮规则, 再结合其  $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  谱图, 确定其分子式为  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$ 。  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ , 600 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta_{\text{H}}$  3.84 (2H, s, N- $\text{CH}_2$ ), 3.20 (9H, s,  $3 \times \text{N-CH}_3$ )。  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\delta$ , 150 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta_{\text{C}}$  51.61 ( $3 \times \text{N-CH}_3$ ), 64.38 (N- $\text{CH}_2$ ), 167.53 (C=O), 核磁数据通过与文献[30]报道对比, 鉴定化合物 **24** 为甜菜碱。

## 4 体外抗氧化活性测定及结果

### 4.1 DPPH · 清除能力试验

参照文献[31]方法, 稍作修改。精确吸取 100  $\mu\text{L}$  样品溶液于 96 孔板中, 而后加入 100  $\mu\text{L}$  DPPH 溶液 ( $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 各孔吹打均匀后于 25  $^\circ\text{C}$  恒温箱中避光反应 30 min。反应完成后, 于 517 nm 波长处测量吸光度值 ( $A_x$ )。对照组以无水乙醇代替 DPPH 溶液 ( $A_y$ )。VC 作为阳性对照, 步骤与上述相同。所有测量值均设 3 个复孔平行, 按公式 1 计算清除率。

$$\text{DPPH} \cdot \text{清除率}(\%) = \frac{A_0 - (A_x - A_y)}{A_0} \times 100\%$$

公式(1)

$A_x$  为不同浓度样品溶液加入 DPPH 溶液的吸光

度值; $A_y$ 为不同浓度样品加入无水乙醇的吸光度值; $A_0$ 为无水乙醇加入 DPPH 溶液的吸光度值。

#### 4.2 ABTS·清除能力试验

参照文献[32]方法,稍作修改。精密称取 19.2 mg ABTS 和 3.31 mg 高硫酸钾,加水溶解后定容至 5 mL 量瓶中即得 ABTS 母液。27 °C 避光反应 14 h 后,用无水乙醇稀释该母液至 734 nm 波长处吸光度为(0.7 ± 0.1),即得 ABTS 溶液。精确吸取 100 μL 样品溶液于 96 孔板中,而后加入 100 μL ABTS 溶液,各孔吹打均匀后于 25 °C 恒温箱中避光反应 30 min。反应完成后,于 734 nm 波长处测量吸光度值( $A_x$ )。对照组以无水乙醇代替 ABTS 溶液( $A_y$ )。VC 作为阳性对照,步骤与上述相同。所有测量值均设 3 个复孔平行,按公式 2 计算清除率。

$$\text{ABTS} \cdot \text{清除率}(\%) = \frac{A_0 - (A_x - A_y)}{A_0} \times 100\% \quad \text{公式(2)}$$

$A_x$ 为不同浓度样品溶液加入 ABTS 溶液的吸光度值; $A_y$ 为不同浓度样品加入无水乙醇的吸光度值; $A_0$ 为无水乙醇加入 ABTS 溶液的吸光度值。

#### 4.3 体外抗氧化结果

DPPH·清除能力试验的结果显示,除化合物 3、4、8、9、13 和 22 外,其余化合物对 DPPH·的清除能力均很弱或无清除作用,其中化合物 9 的作用最强,半抑制浓度( $IC_{50}$ )为(0.32 ± 0.11) mg · mL<sup>-1</sup>;ABTS·清除能力试验的结果显示,所有化合物对 ABTS·均有清除活性,这可能其清除机制有关,其中化合物 9 的活性最强, $IC_{50}$ 为(0.03 ± 0.02) mg · mL<sup>-1</sup>。

## 5 讨论

薤白作为一种药食同源类药材,具有价格低廉、营养丰富的优势,并在我国广泛的自然分布及人工种植。本研究从薤白的体积分数 80% 乙醇提取物的不同萃取部位(石油醚、二氯甲烷、正丁醇和水部位)中分离、纯化并鉴定出 24 个化合物,包括 2 个脂肪酸(1 和 2),4 个黄酮类化合物(3、4、8 和 9),2 个萜类化合物(5 和 10),6 个甾体类化合物(6、7、17~19 和 23),3 个生物碱类化合物(11、12 和 24),1 个有机酸(13),2 个苯丙素类化合物(14 和 22),2 个核苷(15 和 16),1 个酯类化合物(20)和 1 个氨基酸(21)。体外抗氧化试验结果表明,化合物 9 对两种自由基的清除活性较强,这为

薤白中黄酮类成分的活性开发与利用提供了前期基础。同时,本研究中的 13 种化合物(2~5、8~12、20 和 22~24)为首次从薤白中分离得到,且化合物 22 和 23 首次从百合科植物中分离得到。本研究进一步丰富了薤白中的化学成分,为其质量标志物的发掘和质量评价标准的建立提供了重要参考。

## REFERENCES

- [1] Ch. P(2020) Vol I (中国药典 2020 年版·一部)[S]. 2020: 392.
- [2] WU J F, WANG L L, CUI Y, et al. *Allii macrostemonis* Bulbus: a comprehensive review of ethnopharmacology, phytochemistry and pharmacology[J]. *Molecules*, 2023, 28(6): 2485.
- [3] YAO Z H, QIN Z F, DAI Y, et al. Phytochemistry and pharmacology of *Allii macrostemonis* Bulbus, a traditional Chinese medicine[J]. *Chin J Nat Med* (中国天然药物), 2016, 14(7): 481-498.
- [4] HE F, YANG Y, YANG G, et al. Components and antioxidant activity of the polysaccharide from *Streptomyces virginia* H03[J]. *Z Naturforsch C*, 2008, 63(3/4): 181-188.
- [5] WANG Q H, ERERDUNBU L G, XU Y H, et al. Study on chemical constituents of *Artemisia integrifolia* L. [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2018, 53(20): 1726-1728.
- [6] HUANG X X, HE E M, LIAO J R, et al. Chemical constituents in Stem Bark of *Schima superba*[J]. *Subtrop Plant Sci* (亚热带植物科学), 2020, 49(3): 175-178.
- [7] YU L, YANG S, HUANG Z G, et al. Chemical constituents from *Hedyotis diffusa* Willd. [J]. *J Trop Subtrop Bot* (热带亚热带植物学报), 2023, 31(1): 147-152.
- [8] ZHU D H, ZHANG J K, LI M, et al. Chemical constituents of dichloromethane extract from *Ephedra equisetina* Bunge[J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2023, 58(3): 236-242.
- [9] CHEN Q Q, ZOU X L, CHOU G X. Chemical constituents from *Callicarpae Nudiflorae* Folium[J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2023, 54(1): 15-28.
- [10] YANG Y Y, WANG Z X. Isolation and identification of chemical constituents from the rhizome of *Asparagus cochinchinensis*[J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2009, 26(10): 796-799.
- [11] AGRAWAL P K, JAIN D C, GUPTA R K, et al. Carbon-13 NMR spectroscopy of steroidal saponin and steroidal saponins [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(11): 2479-2496.
- [12] DANG Z N, HAN Y, ZHANG Y Q, et al. Chemical constituents from vines of *Aspidopterys obcordata*[J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2023, 54(14): 4433-4441.
- [13] ZHONG X N, OTSUKA H, IDE T, et al. Three flavonol glycosides from leaves of *Myrsine seguini* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 46(5): 943-946.
- [14] LI Y M, JIANG S H, GAO W Y, et al. Iridoid glycosides from *Scrophularia ningpoensis* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 50(1): 101-104.
- [15] POTTERAT O, SAADOU M, HOSTETTSMANN K. Iridoid glucosides from *Rogeria adenophylla* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(3): 889-892.

- [16] BARBOSA-FILHO J M, DA-CUNHA E V L, CORNÉLIO M L, *et al.* Cissaglaberrimine, an aporphine alkaloid from *Cissampelos glaberrima* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(5): 959-961.
- [17] HUANG S Y, HU S L, SHI J G, *et al.* Studies on chemical constituents from the flower of *Citrus aurantium* [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 2001, 24(12): 865-867.
- [18] ZHANG Y, DEWITT D L, MURUGESAN S, *et al.* Novel lipid-peroxidation-and cyclooxygenase-inhibitory tannins from *Picrorhiza kurroa* seeds [J]. *Chem Biodivers*, 2004, 1(3): 426-441.
- [19] ZHUANG L G, SELIGMANN O, WAGNER H. Daphneticin, a coumarinolignoid from *Daphne tangutica* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(2): 617-619.
- [20] GEORGE A L, HRUSKA F E, OGILVIE K K, *et al.* Proton magnetic resonance studies of 2'-deoxynucleosides and nucleotides in the syn conformation [J]. *Can J Chem*, 1978, 56(9): 1170-1176.
- [21] BAO X M, QIAO J W, ZUO Y F. Chemical constituents from *Lonicera japonica* [J]. *Chin Tradit Pat Med* (中成药), 2022, 44(5): 1501-1505.
- [22] LU J L, WU M F, HUANG M Y, *et al.* Chemical constituents from underground parts of *Fallopia dumetorum* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2023, 54(2): 473-483.
- [23] LI X, XU H N, LI S X, *et al.* Study on chemical constituents of "Taibai Qi Yao" *Fallopia mutiflora* var. *ciliinervis* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2023, 54(4): 1043-1050.
- [24] WU B, LIU Y, LI Y X, *et al.* Chemical constituents from the fruits of *Decasnea insignis* [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 2022, 45(9): 2107-2112.
- [25] FAIZI S, ALI M, SALEEM R, *et al.* Complete <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR assignments of stigma-5-en-3-O-β-glucoside and its acetyl derivative [J]. *Magn Reson Chem*, 2001, 39(7): 399-405.
- [26] LI J T, YIN B L, LIU Y, *et al.* Mono-aromatic constituents of *Dendrobium longicornu* [J]. *Chem Nat Comp*, 2009, 45(2): 234-236.
- [27] LI G Q, DENG Z W, LI J, *et al.* Chemical constituents from starfish *Asterias rollestoni* [J]. *J Chin Pharm Sci* (中国药学英文版), 2004, 13(2): 81-86.
- [28] GÓNGORA L, MÁÑEZ S, GINER R M, *et al.* Phenolic glycosides from *Phagnalon rupestre* [J]. *Phytochemistry*, 2002, 59(8): 857-860.
- [29] JIN J M, ZHANG Y J, YANG C R. Spirostanol and furostanol glycosides from the fresh tubers of *Polianthes tuberosa* [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(1): 5-9.
- [30] LIU Y T, GONG P H, XIAO F Q, *et al.* Chemical constituents and antioxidant, anti-inflammatory and anti-tumor activities of *Melilotus officinalis* (Linn.) Pall [J]. *Molecules*, 2018, 23(2): 271.
- [31] SHARMA O P, BHAT T K. DPPH antioxidant assay revisited [J]. *Food Chem*, 2009, 113(4): 1202-1205.
- [32] WANG J, LIU K, LI X, *et al.* Variation of active constituents and antioxidant activity in *Scabiosa tschiliensis* Grunning from different stages [J]. *J Food Sci Technol*, 2017, 54(8): 2288-2295.

(收稿日期:2024-06-12)

## 关于推荐第二十届中国药学会科学技术奖候选项目的通知

各专业委员会,各省、自治区、直辖市、计划单列市及副省级城市药学会:

中国药学会科学技术奖是2005年7月经中华人民共和国科学技术部批准设立的我国药学领域的科学技术奖,每年评选一次,2006年至2024年已经十九次推评颁奖,颁奖活动在每年举办的中国药学会大会开幕式上进行。

第二十届中国药学会科学技术奖候选项目,奖励最高名额分别为:一等奖3名、二等奖5名、三等奖8名,项目奖励金额(含税)分别为50 000元、30 000元、10 000元人民币。我会将从获奖项目中,择优提名国家科学技术奖。

申报截止时间为2025年5月16日,以邮戳为准。

推荐和申报有关事宜,详见中国药学会网站(<http://www.cpa.org.cn>)《关于推荐第二十届中国药学会科学技术奖候选项目的通知》。

doi:10.11669/cpj.2025.03.004

[本刊讯]