广西植物 Guihaia Jun. 2024, 44(6): 1017-1027 http://www.guihaia-journal.com

DOI: 10.11931/guihaia.gxzw202309012

张馨予, 罗日措, 王洪玲, 等, 2024. 藏药黄帚橐吾化学成分及抗炎活性研究 [J]. 广西植物, 44(6): 1017-1027.
ZHANG XY, LUO RC, WANG HL, et al., 2024. Chemical constituents and anti-inflammatory activity from *Ligularia virgaurea* [J]. Guihaia, 44(6): 1017-1027.

藏药黄帚橐吾化学成分及抗炎活性研究

张馨予[1], 罗日措[1], 王洪玲[1*], 梁文娟[2]

(1. 江西中医药大学 中药资源与民族药研究中心, 南昌 330004; 2. 云南农业大学 食品科技学院, 昆明 650201)

摘 要: 黄帚橐吾(*Ligularia virgaurea*)为藏药“日肖”的基原植物之一,具有清热解毒、干黄水功效。为探究黄帚橐吾抗炎活性成分,该研究采用硅胶柱色谱、凝胶柱色谱、ODS 反相柱色谱等进行分离纯化,通过各种波谱学方法对化合物进行结构鉴定,并采用脂多糖(LPS)诱导的 RAW264.7 细胞模型测定化合物对一氧化氮(NO)的抑制活性。结果表明:(1)从黄帚橐吾石油醚和正丁醇部位共分离得到 21 个化合物,分别鉴定为 spiroeuryolide(**1**)、cacalol acetate(**2**)、oplopenone(**3**)、8-ethyl-palmosalide A(**4**)、1-hydroxy-3, 7-dimethyl-2-(pent-3-enyl) benzofuran(**5**)、丁香脂素-*O*-*β*-D-葡萄糖苷(**6**)、松脂酚-*O*-*β*-D-葡萄吡喃糖苷(**7**)、isoeucommin A(**8**)、eucommin A(**9**)、6,7-二甲氧基香豆素(**10**)、阿魏酸(**11**)、咖啡酸乙酯(**12**)、咖啡酸甲酯(**13**)、阿魏酸甲酯(**14**)、阿魏酸乙酯(**15**)、咖啡酸(**16**)、2-[(2′*E*)-3′, 7′-dimethyl-2′, 6′-octadienyl]-4-methoxy-6-methylphenol(**17**)、2, 8-dimethyl-6-methoxy-2-(4′-methylpent-3′-enyl)-chromene(**18**)、*β*-谷甾醇(**19**)、dodecyl (*Z*)-9-hexadecenoate(**20**)、hexacosanal(**21**)。其中,化合物 **1**-**4**、**6**、**11**-**16**、**18**、**20**、**21** 为首次从黄帚橐吾中分离得到。(2)体外抗炎实验表明,化合物 **1**-**3**、**6**、**11**-**16**、**17**、**19** 在检测浓度下(1.56 ~ 50.00 μmol·L^{-1})均能显著抑制 NO 释放量(P<0.05 或 P<0.01),化合物 **5** 在浓度为 50.00 μmol·L^{-1}时对 NO 的释放量无抑制作用,但在 12.50、25.00 μmol·L^{-1}的浓度下,对 NO 的释放量有抑制作用(P<0.05)。该研究结果丰富了黄帚橐吾的化学成分和生物活性研究,为黄帚橐吾抗炎活性的开发和利用提供了理论基础。

关键词: 黄帚橐吾, 倍半萜, 化学成分, 结构鉴定, 抗炎活性

中图分类号: Q946 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2024)06-1017-11

Chemical constituents and anti-inflammatory activity from *Ligularia virgaurea*

ZHANG Xinyu[1], LUO Ricuo[1], WANG Hongling[1*], LIANG Wenjuan[2]

(1. *Research Center of Chinese Medicine Resource and National Medicine*, *Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine*, Nanchang 330004, China; 2. *College of Food Science and Technology*, *Yunnan Agricultural of University*, Kunming 650201, China)

Abstract: *Ligularia virgaurea* is one of the original plants of the Tibetan medicine “Rixiao” for the treatment of clearing heat and removing yellow water. In order to study the chemical constituents and anti-inflammatory activity of *L.*

收稿日期: 2023-12-28 **接受日期:** 2024-01-26

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1712300); 国家自然科学基金(31660098); 江西省教育厅科技项目(GJJ201215)。

第一作者: 张馨予(1995—),硕士研究生,主要从事中药及民族药药效物质基础研究,(E-mail)1947774835@qq.com。

*通信作者: 王洪玲,博士,副教授,主要从事中药及民族药药效物质基础研究,(E-mail)centurymaomao2008@163.com。

virgaurea, the compounds were separated by silica gel, Sephadex LH-20 gel, ODS gel column chromatography and other column chromatography technologies. The structures of all isolates were identified by spectroscopic methods (NMR and HR-ESI-MS). Their inhibitory activity of the compounds on nitric oxide (NO) was determined by lipopolysaccharide (LPS)-induced RAW264.7 cell model. The results were as follows: (1) Twenty-one compounds were separated and identified from petroleum ether and *n*-butanol extracts of *L. virgaurea*, including spiroeuryolide (**1**), cacalol acetate (**2**), oplopenone (**3**), 8-ethyl-palmosalide A (**4**), 1-hydroxy-3, 7-dimethyl-2-(pent-3-enyl) benzofuran (**5**), syringaresinol-*O*-*β*-D-glucopyranoside (**6**), pinoresinol-*O*-*β*-D-glucopyranoside (**7**), isoeucommin A (**8**), eucommin A (**9**), 6,7-dimethoxycoumarin (**10**), ferulic acid (**11**), ethyl caffeate (**12**), methyl caffeate (**13**), methyl ferulate (**14**), ethyl ferulate (**15**), caffeic acid (**16**), 2-[(2′*E*)-3′,7′-dimethyl-2′,6′-octadienyl]-4-methoxy-6-methylphenol (**17**), 2, 8-dimethyl-6-methoxy-2-(4′-methylpent-3′-enyl)-chromene (**18**), *β*-sitosterol (**19**), dodecyl (*Z*)-9-hexadecenoate (**20**) and hexacosanal (**21**). Compounds **1**-**4**, **6**, **11**-**16**, **18**, **20**, **21** were isolated from the whole herbs of *L. virgaurea* for the first time. (2) The anti-inflammatory activity *in vitro* showed that compounds **1**-**3**, **6**, **11**-**16**, **17**, **19** could significantly inhibited releases of NO at concentration ranging from 1.56 to 50.00 μmol · L^{-1} ($P<0.05$ or $P<0.01$), Compound **5** had no inhibitory effect on the release of NO at a concentration of 50.00 μmol · L^{-1}, but it could inhibit releases of NO at concentrations of 12.50, 25.00 μmol · L^{-1} ($P<0.05$). This finding enriches the chemical constituent and biological activity research of *L. virgaurea* and provides a certain theoretical reference for the future development and utilization of its anti-inflammatory activity.

Key words: *Ligularia virgaurea*, sesquiterpenes, chemical constituent, structural identification, anti-inflammatory activity

黄帚橐吾(*Ligularia virgaurea*)为菊科橐吾属多年生草本植物,是藏药“日肖”的基原植物之一,收载于《中华人民共和国卫生部药品标准 · 藏药》(1995 版)和《青海省藏药标准》(1992 版)中,主要分布于我国西藏东北部、云南西北部、四川、青海、甘肃等地,以全草入药,具有清宿热、解毒愈疮、干黄水(青海省卫生厅,1992)、祛风湿(刘守金等,2006)等功效。文献报道黄帚橐吾乙醇提取物对结痂病菌具有抑制作用(Luo et al., 2015),其化学结构类型为倍半萜类、木脂素类、甾体类、苯丙素类等(Wu et al., 2004; Wu et al., 2005a,b; Zhang et al., 2007; Dong et al., 2015; Tori, 2016; Qi et al., 2017; Nakashima et al., 2018; Saito et al., 2019),其中倍半萜化合物为主要成分,并且文献报道部分倍半萜和苯丙素化合物具有一定的抗炎活性(郭立敏等,2018; 廖佳慧等,2023)。本课题组前期从黄帚橐吾乙酸乙酯部位分离得到 12 个化合物(王晓云等, 2022),为了进一步研究黄帚橐吾抗炎活性成分,本研究从黄帚橐吾石油醚部位和正丁醇部位分离鉴定出 21 个化合物,其中化合物 **1**-**4**、**6**、**11**-**16**、**18**、**20**、**21** 为首次从黄帚橐吾中分离得到,发现 13 个潜在的抗炎活性成分,为黄帚橐吾的开发与利用提供一定的化学和药理学基础。

1 仪器与材料

核磁共振波谱仪 AX-600 型(德国 Bruker 公司);高效液相色谱仪 Waters e2695 型(美国 Waters 公司);Eclipse XD-C_{18} 分析型色谱柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm,美国安捷伦科技有限公司);高效液相色谱仪 Agilent 1260 型(美国安捷伦科技有限公司);ZORBAXSB-C_{18} 半制备型色谱柱(250 mm × 9.4 mm, 5 μm,美国安捷伦科技有限公司);高分辨质谱仪 Triple TOF56 型(HR-QTOF-MS,美国 AB SCIEX 公司);恒温 CO_2 培养箱(2014-88759,新加坡 Esco 有限公司);Rotavator R-210 旋转蒸发仪(瑞士 BUCHI 公司);MultiskanGo 全波长酶标仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司)。

Sephadex LH-20(瑞士 Amersham Pharmacia 公司);GF_{254} 薄层色谱硅胶(烟台华阳新材料有限公司);ODS 反相硅胶(日本 Fuji 株式会社);Nitric Oxide Detection Kit 检测试剂盒(上海碧云天生物科技有限公司);Cell Counting Kit-8 试剂盒(大连美仑生物科技有限公司);RAW264.7 小鼠单核巨噬细胞(中国科学院细胞库型培养标本库);色谱甲醇(美国 TEDIA 有限公司);氘代试剂(美国

Cambridge Isotope Laboratories, Inc 公司)；有机试剂(西陇化学有限公司)；DMEM 高糖培养基、胎牛血清 FBS(美国 Gibco Life Technologies 公司)。

黄帚橐吾于 2020 年 8 月采自四川甘孜，由钟国跃研究员鉴定为菊科橐吾属植物黄帚橐吾(*Ligularia virgaurea*)的干燥全草，标本(20200801)存放于江西中医药大学中药资源与民族药研究中心。

2　方法

2.1 提取和分离

取 5.0 kg 干燥的黄帚橐吾药材用 75%乙醇提取 2 次，合并浓缩得总浸膏，分别用石油醚、乙酸乙酯以及正丁醇进行萃取(王晓云等, 2022)，得到石油醚部位(Fr.1)、乙酸乙酯部位(Fr.2)、正丁醇部位(Fr.3)和水部位(Fr.4)。石油醚部位 Fr.1 (73.8 g)经硅胶柱色谱，用石油醚-乙酸乙酯(100∶2~7∶3，*V/V*)洗脱，得到 6 个组分(Fr.1-1~Fr.1-6)。Fr.1-2(12.4 g)经硅胶柱色谱，用石油醚-二氯甲烷(9∶1~7∶3，*V/V*)进行洗脱，再通过 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)以及 ODS 反相柱色谱(甲醇-水 6∶4~9∶1，*V/V*)等分离手段，得到化合物 **3**(32.0 mg)、**18**(37.2 mg)、**20**(21.3 mg)、**21**(24.3 mg)。Fr.1-3(9.2 g)经硅胶柱色谱，用石油醚-二氯甲烷(7∶3~5∶5，*V/V*)进行洗脱，再经过 ODS 反相柱色谱(甲醇-水 4∶6~7∶3，*V/V*)和 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)等分离手段，得到化合物 **1**(42.8 mg)、**2**(21.4 mg)、**4**(8.7 mg)、**5**(48.6 mg)、**10**(12.3 mg)、**17**(10.2 mg)。

正丁醇部位 Fr.3(159.1 g)经硅胶柱色谱，用二氯甲烷-甲醇(100∶5~8∶2，*V/V*)洗脱后得到 6 个组分(Fr.3-1~Fr.3-6)。Fr.3-1(10.1 g)经硅胶柱色谱，用石油醚-乙酸乙酯(100∶1~6∶4，*V/V*)洗脱，再通过 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)和 ODS 反相柱色谱(甲醇-水 4∶6~8∶2，*V/V*)等分离手段，得到化合物 **14**(34.7 mg)、**15**(45.1 mg)、**19**(107.1 mg)。Fr.3-2(6.0 g)经硅胶柱色谱，用石油醚-乙酸乙酯(8∶2~5∶5，*V/V*)进行洗脱，再经过 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)，得到化合物 **11**(48.0 mg)，然后经安捷伦半制备液相色谱，以甲醇-水(37∶63，*V/V*，228 nm)作为流动相，得到化合物 **12**(10.8 mg，t_R = 32.4 min)、**13**(50.1 mg，t_R = 40.6 min)。Fr.3-4(5.6 g)经 ODS 反相硅胶色谱柱分离，用甲醇-水(1∶9~5∶5，*V/V*)进行洗脱，然后经硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)等分离手段，得到化合物 **6**(73.2 mg)、**7**(8.6 mg)、**8**(5.9 mg)、**9**(3.4 mg)。Fr.3-5(6.1 g)经 ODS 反相硅胶柱色谱，用甲醇-水(1∶9~5∶5，*V/V*)洗脱得到化合物 **16**(20.0 mg)。

2.2 抗炎活性评价

检测化合物 **1-3**、**5**、**6**、**11-16**、**17**、**19** 对小鼠 RAW264.7 细胞的毒性。将对数生长期的 RAW264.7 细胞接种到 96 孔板(每孔 3×10^4个)，固定条件下培养 24 h，弃掉上层培养基，并将实验分为空白组、对照组、给药组，每孔设置 4 个复孔，给药组加入含有不同浓度药物(6.25~100.00 μmol·L^{-1})的新培养基，处理后，加入 CCK-8 溶液，孵育 30 min，于 450 nm 波长处测吸光度，根据郭敏侠等(2022)的方法计算细胞存活率，进而确定化合物的安全浓度。

将对数期的 RAW264.7 细胞接种到 96 孔板中，密度为每孔 3×10^4个，并将实验分为空白组、模型组、甲氨蝶呤组、给药组，每孔设置 4 个复孔，培养 24 h 后，将旧培养基弃去，除空白组只加入培养基外，其余各组均加入浓度为 1.00 μg·mL^{-1}的 LPS 进行造模。培养箱培育 1 h，取出后，给药组根据细胞毒性的测定结果加入不同浓度的药物(1.56~50.00 μmol·L^{-1})，甲氨蝶呤组加入甲氨蝶呤(0.06 μmol·L^{-1})，模型组和空白组加入新鲜培养基，培养箱培养 24 h 后，将 96 孔板取出，并将样品上层的培养基(每孔 50 μL)转移至新的 96 孔板中，避光依次加入(每孔 50 μL) Griess A 和 B 试剂，于 540 nm 波长处测吸光度，计算 NO 浓度。

3　结果与分析

3.1 结构鉴定

化合物 **1-21** 的结构式见图 1。

化合物 **1**　淡黄色油状物，分子式为$C_{15}H_{18}O_2$，ESI-MS *m/z*：231.1 $[M+H]^+$。^{1}H-NMR (600 MHz, Methanol-d_4) δ_H：6.52 (1H, d, *J* = 1.4 Hz, H-6), 5.69 (1H, s, H-9), 2.23 (1H, m, H-4), 2.07 (3H, s, H-14), 2.06~1.94 (5H, m, H-1,

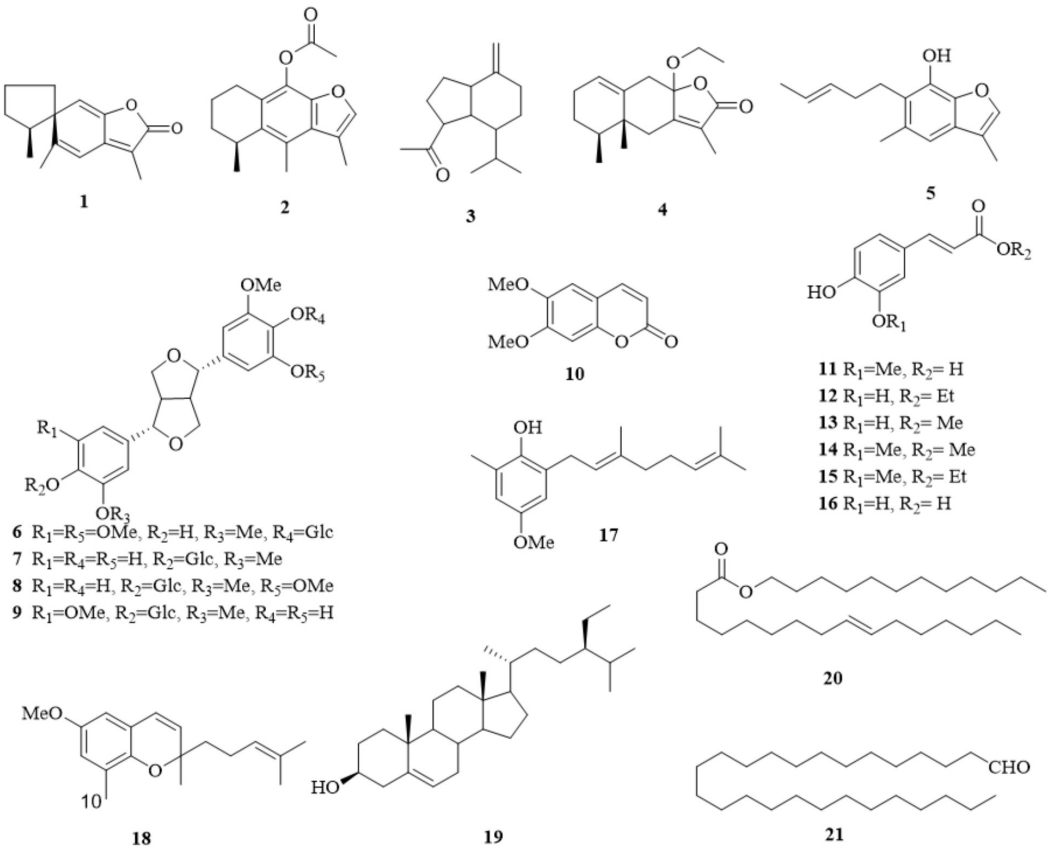

图 1 化合物 1–21 的结构式

Fig. 1 Structural formulas of compounds **1–21**

2, 3α), 1.90 (3H, s, H-13), 1.71 (1H, m, H-3β), 0.76 (3H, d, J = 7.1 Hz, H-15); ^{13}C-NMR (150 MHz, Methanol-d_4) δ_C: 38.6 (C-1), 25.4 (C-2), 35.4 (C-3), 48.9 (C-4), 156.2 (C-5), 117.3 (C-6), 144.6 (C-7), 147.8 (C-8), 119.2 (C-9), 57.5 (C-10), 112.8 (C-11), 174.5 (C-12), 7.8 (C-13), 23.5 (C-14), 14.1 (C-15)。以上数据与文献(黄帅等, 2013)报道基本一致,因此鉴定为 spiroeuryolide。

化合物 **2** 白色固体, 分子式为 $C_{17}H_{20}O_3$, ESI-MS m/z: 273.1 [M+H]$^+$。^{1}H-NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ_H: 7.23 (1H, d, J = 1.4 Hz, H-12), 3.27~3.22 (1H, m, H-4), 2.85~2.81 (1H, m, H-1α), 2.57 (3H, s, H-14), 2.39 (3H, s, H-17), 2.37 (3H, d, J = 1.4 Hz, H-15), 1.91~1.75 (4H, m, H-2, 3), 1.19 (3H, d, J = 7.1 Hz, H-13); ^{13}C-NMR (150 MHz, Chloroform-d) δ_C: 23.6 (C-1), 16.7 (C-2), 30.1 (C-3), 29.1 (C-4), 125.1 (C-5), 135.6 (C-6), 127.2 (C-7), 145.3 (C-8), 131.5 (C-9), 127.0 (C-10), 116.9 (C-11), 141.6 (C-12), 11.4 (C-13), 14.4 (C-14), 20.7 (C-15), 168.9 (C-16), 21.5 (C-17)。以上数据与文献(Arellano et al., 2018)报道基本一致,因此鉴定为 cacalol acetate。

化合物 **3** 黄色固体, 分子式为 $C_{15}H_{24}O$, ESI-MS m/z: 221.2 [M+H]$^+$。^{1}H-NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ_H: 4.63 (1H, m, H-10α), 4.53 (1H, m, H-10β), 2.70~2.66 (1H, m, H-3), 2.35~2.32 (1H, m, H-7β), 2.15 (3H, s, H-15), 1.10~1.03 (1H, m, H-6β), 0.87 (3H, d, J = 6.9 Hz, H-12), 0.62 (3H, d, J = 6.9 Hz, H-13); ^{13}C-NMR (150 MHz, Chloroform-d) δ_C: 27.4 (C-1), 28.6 (C-2), 56.1 (C-3), 52.1 (C-4), 49.3 (C-5), 26.6 (C-6), 35.3 (C-7), 150.9 (C-

8)，51.8（C-9），103.6（C-10），29.6（C-11），22.0（C-12），15.7（C-13），211.7（C-14），29.0（C-15）。以上数据与文献(Joseph-Nathan et al.，1989)报道基本一致，因此鉴定为 oplopenone。

化合物 **4**　淡黄色油状，分子式为 $C_{17}H_{24}O_3$，ESI-MS *m/z*：277.2 [M+H]$^+$。^{1}H-NMR（600 MHz，Chloroform-*d*）δ_H：5.57（1H，m，H-1），3.47～3.42（1H，m，H-16α），3.27～3.22（1H，m，H-16β），2.85（1H，d，*J* = 14.3 Hz，H-9α），2.74（1H，d，*J* = 13.0 Hz，H-6α），2.44～2.40（1H，m，H-9β），2.16（1H，m，H-2α），2.03（1H，m，H-2β），1.95（1H，d，*J* = 13.0 Hz，H-6β），1.89（3H，d，*J* = 1.5 Hz，H-13），1.73～1.67（1H，m，H-4），1.48～1.41（2H，m，H-3），1.16（3H，t，*J* = 7.0 Hz，H-17），1.00（3H，d，*J* = 7.0 Hz，H-14），0.82（3H，s，H-15）；^{13}C-NMR（150 MHz，Chloroform-*d*）δ_C：126.2（C-1），25.8（C-2），27.1（C-3），40.5（C-4），41.2（C-5），37.5（C-6），158.2（C-7），106.2（C-8），44.0（C-9），136.4（C-10），124.6（C-11），172.1（C-12），8.2（C-13），15.9（C-14），17.9（C-15），58.7（C-16），15.4（C-17）。以上数据与文献(Wiemer et al.，1990)报道基本一致，因此鉴定为 8-ethyl-palmosalide A。

化合物 **5**　淡黄色固体，分子式为 $C_{15}H_{18}O_2$，ESI-MS *m/z*：231.1 [M+H]$^+$。^{1}H-NMR（600 MHz，Chloroform-*d*）δ_H：7.26（1H，d，*J* = 1.3 Hz，H-8），6.85（1H，s，H-4），5.56～5.45（2H，m，H-13，14），2.77（2H，t，*J* = 7.3 Hz，H-11），2.36（3H，s，H-10），2.15（3H，d，*J* = 1.3 Hz，H-9），1.63（3H，d，*J* = 6.1 Hz，H-15）；^{13}C-NMR（150 MHz，Chloroform-*d*）δ_C：138.8（C-1），122.9（C-2），131.9（C-3），111.9（C-4），127.7（C-5），142.7（C-6），116.2（C-7），140.8（C-8），8.0（C-9），20.1（C-10），26.8（C-11），32.6（C-12），131.3（C-13），125.4（C-14），18.1（C-15）。以上数据与文献(Liu et al.，2007；Sun et al.，2007)报道基本一致，因此鉴定为 1-hydroxy-3，7-dimethyl-2-(pent-3-enyl) benzofuran。

化合物 **6**　白色粉末，分子式为 $C_{28}H_{36}O_{13}$，ESI-MS *m/z*：603.0 [M + Na]$^+$。^{1}H-NMR（600 MHz，Pyridine-d_5）δ_H：7.00（2H，s，H-1，1′），6.98（2H，s，H-5，5′），5.02（2H，br s，H-7，7′），4.35（4H，m，H-9，9′），3.86（6H，s，H-10，10′），3.84（6H，s，H-11，11′），3.31～3.24（2H，m，H-8，8′）；^{13}C-NMR（150 MHz，Pyridine-d_5）δ_C：132.1（C-1），105.0（C-2），154.0（C-3），138.4（C-4），154.0（C-5），105.0（C-6），86.6（C-7），55.0（C-8），72.3（C-9），56.6（C-10），56.8（C-11），130.2（C-1′），104.8（C-2′），149.3（C-3′），137.3（C-4′），149.3（C-5′），104.8（C-6′），86.3（C-7′），54.9（C-8′），72.2（C-9′），56.6（C-10′），56.8（C-11′），104.9（C-1″），76.1（C-2″），78.4（C-3″），71.6（C-4″），78.7（C-5″），62.4（C-6″）。以上数据与文献(刘科兰等，2016)报道基本一致，因此鉴定为丁香脂素-*O*-β-D-葡萄糖苷。

化合物 **7**　白色粉末，分子式为 $C_{26}H_{32}O_{11}$，ESI-MS *m/z*：543.0 [M + Na]$^+$。^{1}H-NMR（600 MHz，Methanol-d_4）δ_H：7.14（1H，d，*J* = 8.3 Hz，H-5），7.03（1H，d，*J* = 1.8 Hz，H-2），6.95（1H，d，*J* = 1.5 Hz，H-2′），6.91（1H，dd，*J* = 8.3，1.8 Hz，H-6），6.81（1H，dd，*J* = 8.1，1.5 Hz，H-6′），6.77（1H，d，*J* = 8.1 Hz，H-5′），4.75（1H，d，*J* = 4.4，H-7），4.71（1H，d，*J* = 4.0 Hz，H-7′），4.25～4.21（2H，m，H-9，9′），3.87（3H，s，H-10），3.85（3H，s，H-10′），3.12（2H，m，H-8，8′）；^{13}C-NMR（150 MHz，Methanol-d_4）δ_C：137.4（C-1），111.6（C-2），147.5（C-3），150.9（C-4），118.0（C-5），120.0（C-6），87.1（C-7），55.5（C-8），72.7（C-9），56.7（C-10），133.7（C-1′），111.0（C-2′），147.3（C-3′），149.1（C-4′），116.1（C-5′），119.8（C-6′），87.5（C-7′），55.3（C-8′），72.7（C-9′），56.4（C-10′），102.8（C-1″），74.9（C-2″），78.0（C-3″），71.3（C-4″），77.8（C-5″），62.5（C-6″）。以上数据与文献(张彦龙等，2008)报道基本一致，因此鉴定为松脂酚-*O*-β-D-葡萄吡喃糖苷。

化合物 **8**　白色粉末，分子式为 $C_{27}H_{34}O_{12}$，ESI-MS *m/z*：573.0 [M + Na]$^+$。^{1}H-NMR（600 MHz，Methanol-d_4）δ_H：7.15（1H，d，*J* = 7.8 Hz，H-5），7.04（1H，br s，H-2），6.93（1H，br d，*J* = 7.8 Hz，H-6），6.66（2H，s，H-2′，6′），4.77～4.72（2H，overlap，H-7，7′），4.27～4.25

(2H, m, H-9β, 9′β), 3.88 (3H, s, H-10), 3.85 (6H, s, H-11, 12), 3.14 (2H, m, H-8, 8′); ^{13}C-NMR (150 MHz, Methanol-d_4) δ_C: 133.1 (C-1), 104.5 (C-2), 149.3 (C-3), 137.5 (C-4), 149.3 (C-5), 104.5 (C-6), 87.6 (C-7), 55.5 (C-8), 72.7 (C-9), 56.8 (C-10), 56.8 (C-11), 56.7 (C-12), 136.2 (C-1′), 111.6 (C-2′), 151.0 (C-3′), 147.5 (C-4′), 118.0 (C-5′), 119.8 (C-6′), 87.1 (C-7′), 55.5 (C-8′), 72.8 (C-9′), 102.8 (C-1″), 74.9 (C-2″), 77.8 (C-3″), 71.3 (C-4″), 78.2 (C-5″), 62.5 (C-6″)。以上数据与文献(南泽东等,2015)报道基本一致,因此鉴定为 isoeucommin A。

化合物 **9** 白色粉末,分子式为 $C_{27}H_{34}O_{12}$, ESI-MS *m/z*: 573.0 [M + Na]$^+$。^{1}H-NMR (600 MHz, Methanol-d_4) δ_H: 6.96~6.73 (5H, overlap, H-2, 2′, 5′, 6, 6′), 4.76~4.71 (2H, overlap, H-7, 7′), 4.29~4.24 (2H, m, H-9β, 9′β), 3.86 (9H, s, H-10, 11, 12), 3.30~3.14 (2H, m, H-8, 8′); ^{13}C-NMR (150 MHz, Methanol-d_4) δ_C: 135.6 (C-1), 104.8 (C-2, 6), 154.4 (C-3, 5), 139.6 (C-4), 87.4 (C-7), 55.4 (C-8), 72.9 (C-9), 57.1 (C-10, 11), 56.4 (C-12), 133.7 (C-1′), 111.0 (C-2′), 149.1 (C-3′), 147.3 (C-4′), 116.1 (C-5′), 120.1 (C-6′), (C-7′), 55.8 (C-8′), 72.7 (C-9′), 105.3 (C-1″), 75.7 (C-2″), 77.8 (C-3″), 71.3 (C-4″), 78.3 (C-5″), 62.6 (C-6″)。以上数据与文献(南泽东等,2015)报道基本一致,因此鉴定为 eucommin A。

化合物 **10** 无色针状晶体(二氯甲烷),分子式为 $C_{11}H_{10}O_4$, ESI-MS *m/z*: 207.1 [M+H]$^+$。^{1}H-NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ_H: 7.88 (1H, d, *J* = 9.4 Hz, H-4), 7.13 (1H, s, H-5), 6.97 (1H, s, H-8), 6.26 (1H, d, *J* = 9.4 Hz, H-3), 3.92 (3H, s, H-11), 3.88 (3H, s, H-12); ^{13}C-NMR (150 MHz, Chloroform-*d*) δ_C: 163.8 (C-2), 113.5 (C-3), 145.9 (C-4), 109.9 (C-5), 148.1 (C-6), 154.7 (C-7), 100.9 (C-8), 151.2 (C-9), 113.0 (C-10), 56.9 (C-11), 56.8 (C-12)。以上数据与文献(肖炳坤等,2005)报道基本一致,因此鉴定为 6,7-二甲氧基香豆素。

化合物 **11** 淡黄色固体,分子式为 $C_{10}H_{10}O_4$, ESI-MS *m/z*: 217.0 [M + Na]$^+$。^{1}H-NMR (600 MHz, Methanol-d_4) δ_H: 7.60 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-7), 7.20 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 7.07 (1H, dd, *J* = 8.2, 2.0 Hz, H-6), 6.81 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5), 6.31 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-8), 3.90 (3H, s, H-12); ^{13}C-NMR (150 MHz, Methanol-d_4) δ_C: 127.8 (C-1), 116.4 (C-2), 150.5 (C-3), 149.4 (C-4), 115.9 (C-5), 124.0 (C-6), 146.9 (C-7), 111.7 (C-8), 171.0 (C-9), 56.4 (C-10)。以上数据与文献(Shen et al., 2010)报道基本一致,因此鉴定为阿魏酸。

化合物 **12** 白色粉末,分子式为 $C_{11}H_{12}O_4$, ESI-MS *m/z*: 231.0 [M + Na]$^+$。^{1}H-NMR (600 MHz, Methanol-d_4) δ_H: 7.54 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-7), 7.04 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 6.95 (1H, dd, *J* = 8.1, 2.0 Hz, H-6), 6.78 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5), 6.25 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-8), 4.22 (2H, q, *J* = 7.1 Hz, H-1′), 1.31 (3H, t, *J* = 7.1 Hz, H-2′); ^{13}C-NMR (150 MHz, Methanol-d_4) δ_C: 127.7 (C-1), 115.1 (C-2), 146.8 (C-3), 149.5 (C-4), 116.5 (C-5), 122.9 (C-6), 146.7 (C-7), 115.2 (C-8), 169.3 (C-9), 61.4 (C-1′), 14.6 (C-2′)。以上数据与文献(戴忠等,2006)报道基本一致,因此鉴定为咖啡酸乙酯。

化合物 **13** 白色粉末,分子式为 $C_{10}H_{10}O_4$, ESI-MS *m/z*: 217.0 [M + Na]$^+$。^{1}H-NMR (600 MHz, Methanol-d_4) δ_H: 7.55 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-7), 7.04 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 6.95 (1H, dd, *J* = 8.2, 2.0 Hz, H-6), 6.78 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5), 6.27 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-8), 3.76 (3H, s, H-10); ^{13}C-NMR (150 MHz, Methanol-d_4) δ_C: 127.7 (C-1), 114.8 (C-2), 146.9 (C-3), 149.6 (C-4), 116.5 (C-5), 122.9 (C-6), 146.8 (C-7), 115.1 (C-8), 169.7 (C-9), 52.0 (C-10)。以上数据与文献(Prevost et al., 2013)报道基本一致,因此鉴定为咖啡酸甲酯。

化合物 **14** 白色粉末,分子式为 $C_{11}H_{12}O_4$, ESI-MS *m/z*: 231.0 [M + Na]$^+$。^{1}H-NMR (600 MHz, Methanol-d_4) δ_H: 7.61 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-7), 7.18 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 7.08 (1H, dd, *J* = 8.2, 2.0 Hz, H-6), 6.82 (1H, d,

J = 8.2 Hz, H-5), 6.37 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-8), 3.89 (3H, s, H-10), 3.77 (3H, s, H-11); ^{13}C-NMR (150 MHz, Methanol-d_4) δ_C: 126.3 (C-1), 110.3 (C-2), 147.9 (C-3), 149.2 (C-4), 115.1 (C-5), 122.7 (C-6), 145.4 (C-7), 113.8 (C-8), 168.3 (C-9), 55.0 (C-10), 50.6 (C-11)。以上数据与文献(Karakousi et al., 2020)报道基本一致,因此鉴定为阿魏酸甲酯。

化合物 **15**　白色粉末,分子式为 $C_{12}H_{14}O_4$, ESI-MS *m/z*: 223.0 $[M+H]^+$。^{1}H-NMR (600 MHz, Methanol-d_4) δ_H: 7.60 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-7), 7.18 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 7.07 (1H, dd, *J* = 8.2, 2.0 Hz, H-6), 6.82 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5), 6.35 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-8), 4.23 (2H, q, *J* = 7.1 Hz, H-10), 3.90 (3H, s, H-12), 1.32 (3H, t, *J* = 7.1 Hz, H-11); ^{13}C-NMR (150 MHz, Methanol-d_4) δ_C: 127.7 (C-1), 115.6 (C-2), 149.3 (C-3), 150.5 (C-4), 116.4 (C-5), 124.0 (C-6), 146.6 (C-7), 111.7 (C-8), 169.2 (C-9), 61.4 (C-10), 14.6 (C-11), 56.4 (C-12)。以上数据与文献(孙志国等,2018)报道基本一致,因此鉴定为阿魏酸乙酯。

化合物 **16**　浅黄色固体,分子式为 $C_9H_{10}O_4$, ESI-MS *m/z*: 183.0 $[M+H]^+$。^{1}H-NMR (600 MHz, Methanol-d_4) δ_H: 7.49 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-7), 6.99 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 6.88 (1H, dd, *J* = 8.2, 2.0 Hz, H-6), 6.73 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5), 6.17 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-8); ^{13}C-NMR (150 MHz, Methanol-d_4) δ_C: 127.8 (C-1), 115. 1 (C-2), 146.8 (C-3), 149.4 (C-4), 116.5 (C-5), 122. 8 (C-6), 147.0 (C-7), 115.6 (C-8), 171.1 (C-9)。以上数据与文献(林建斌等,2016)报道基本一致,因此鉴定为咖啡酸。

化合物 **17**　黄色油状物,分子式为 $C_{18}H_{26}O_2$, ESI-MS *m/z*: 275.2 $[M+H]^+$。^{1}H-NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ_H: 6.58 (1H, d, *J* = 3.0 Hz, H-5), 6.53 (1H, d, *J* = 3.0 Hz, H-3), 5.30 (1H, t, *J* = 7.2 Hz, H-2′), 5.07 (1H, t, *J* = 6.5 Hz, H-6′), 4.80 (1H, br s, OH), 3.74 (3H, s, H-8), 3.33 (2H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1′), 2.22 (3H, s, H-7), 2.15 ~ 2.07 (4H, overlap, H-4′, 5′), 1.78 (3H, s, H-10′), 1.69 (3H, s, H-8′), 1.60 (3H, s, H-9′); ^{13}C-NMR (150 MHz, Chloroform-*d*) δ_C: 146.9 (C-1), 125.6 (C-2), 113.1 (C-3), 153.2 (C-4), 114.2 (C-5), 127.4 (C-6), 16.4 (C-7), 55.8 (C-8), 30.7 (C-1′), 121.8 (C-2′), 138.9 (C-3′), 39.8 (C-4′), 26.5 (C-5′), 123.9 (C-6′), 132.2 (C-7′), 25.8 (C-8′), 17.9 (C-9′), 16.3 (C-10′)。以上数据与文献(Resch et al., 2001)报道基本一致,因此鉴定为 2-[(2′*E*)-3′, 7′-dimethyl-2′, 6′-octadienyl]-4-methoxy-6-methylphenol。

化合物 **18**　淡黄色油状物,分子式为 $C_{18}H_{24}O_2$, ESI-MS *m/z*: 273.2 $[M+H]^+$。^{1}H-NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ_H: 6.57 (1H, d, *J* = 2.9 Hz, H-7), 6.40 (1H, d, *J* = 2.9 Hz, H-5), 6.30 (1H, d, *J* = 9.8 Hz, H-3), 5.59 (1H, d, *J* = 9.8 Hz, H-2), 5.12 (1H, t, *J* = 7.2 Hz, H-3′), 3.74 (3H, s, H-11), 2.18 (3H, s, H-10), 1.68 (3H, s, H-5′), 1.59 (3H, s, H-6′), 1.38 (3H, s, H-7′); ^{13}C-NMR (150 MHz, Chloroform-*d*) δ_C: 77.8 (C-1), 130.7 (C-2), 121.2 (C-3), 123.2 (C-4), 108.9 (C-5), 153.0 (C-6), 116.2 (C-7), 126.3 (C-8), 145.1 (C-9), 15.7 (C-10), 55.7 (C-11), 40.98 (C-1′), 22.8 (C-2′), 124.4 (C-3′), 131.7 (C-4′), 25.8 (C-5′), 17.7 (C-6′), 26.1 (C-7′)。以上数据与文献(Capon et al., 1981; Resch et al., 1998)报道基本一致,因此鉴定为 2, 8-dimethyl-6-methoxy-2-(4′-methylpent-3′-enyl)-chromene。

化合物 **19**　白色粉末,分子式为 $C_{29}H_{50}O$, ESI-MS *m/z*: 415.4 $[M+H]^+$。^{1}H-NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ_H: 5.32 (1H, t, *J* = 2.8 Hz, H-6), 2.28 ~ 2.18 (1H, m, H-2α), 2.05 ~ 1.93 (1H, m, H-12α), 1.85 ~ 1.80 (2H, m, H-7), 1.68 ~ 1.62 (3H, overlap, H-1α, 2β, 25), 1.55 ~ 1.40 (3H, m, H-8, 15), 1.35 (5H, m, H-11, 20, 22), 1.28 (4H, m, H-16, 28), 1.25 (2H, m, H-23), 1.15 (2H, m, H-12β, 17), 0.99 (3H, s, H-19), 0.90 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-26), 0.66 (3H, s, H-18); ^{13}C-NMR (150 MHz, Chloroform-*d*) δ_C: 37.4 (C-1), 31.7 (C-2), 71.8 (C-3), 42.3 (C-4), 140.9 (C-5), 121.7 (C-6), 32.0 (C-7), 32.0 (C-8), 50.2 (C-9), 36.3 (C-10), 21.2

(C-11), 39.9 (C-12), 42.4 (C-13), 56.9 (C-14), 24.4 (C-15), 28.4 (C-16), 56.2 (C-17), 12.1 (C-18), 19.5 (C-19), 36.3 (C-20), 18.9 (C-21), 34.0 (C-22), 26.2 (C-23), 45.9 (C-24), 29.2 (C-25), 19.2 (C-26), 19.9 (C-27), 23.2 (C-28), 12.0 (C-29)。以上数据与文献(Kadowaki et al., 2003)报道基本一致,因此鉴定为 β-谷甾醇。

化合物 **20** 淡黄色油状物,分子式为 $C_{28}H_{54}O_2$, ESI-MS *m/z*: 421.4 $[M-H]^-$。^{1}H-NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ_H: 5.33 (2H, m, H-9, 10), 4.11 (2H, t, *J* = 7.0 Hz, H-1′), 2.27 (2H, t, *J* = 7.6 Hz, H-2), 2.13 (2H, m, H-8, 11), 1.62 (4H, m, H-3, 2′), 1.36~1.21 (34H, m, H-4-6, 12-15, 3′-11′), 0.87 (6H, t, *J* = 7.0 Hz, H-16, 12′); ^{13}C-NMR (150 MHz, Chloroform-*d*) δ_C: 174.0 (C-1), 34.5 (C-2), 25.1 (C-3), 29.3 (C-4), 29.8 (C-5), 29.8 (C-6), 29.7 (C-7), 27.3 (C-8), 130.2 (C-9), 130.3 (C-10), 27.3 (C-11), 29.5 (C-12), 29.3 (C-13), 31.7 (C-14), 22.7 (C-15), 14.4 (C-16), 64.3 (C-1′), 29.2 (C-2′), 25.8 (C-3′), 29.3 (C-4′), 29.3 (C-5′), 29.3 (C-6′), 29.3 (C-7′), 29.5 (C-8′), 29.3 (C-9′), 32.0 (C-10′), 22.8 (C-11′), 14.2 (C-12′)。以上数据与文献(陈丹丹等,2021)报道基本一致,因此鉴定为 dodecyl (*Z*)-9-hexadecenoate。

化合物 **21** 淡黄色油状物,分子式为 $C_{26}H_{52}O$, ESI-MS *m/z*: 381.4 $[M+H]^+$。^{1}H-NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ_H: 9.76 (1H, s, H-1), 2.42 (2H, t, *J* = 7.3 Hz, H-2), 1.33~1.25 (46H, overlap, H-3-25), 0.88 (3H, t, *J* = 6.8 Hz, H-26); ^{13}C-NMR (150 MHz, Chloroform-*d*) δ_C: 203.0 (C-1), 43.4 (C-2), 22.7 (C-3), 29.7 (C-4-23), 31.9 (C-24), 22.1 (C-25), 14.1 (C-26)。以上数据与文献(Govindan et al., 2019)报道基本一致,因此鉴定为 hexacosanal。

3.2 抗炎活性评价结果

利用 CCK-8 法对分离得到的部分化合物进行细胞毒性测定,结果表明,化合物 **1-3**、**6**、**11**、**12**、**17**、**19** 在浓度为 6.25 μmol·L^{-1},化合物 **5**、**14-16** 在浓度为 50.00 μmol·L^{-1}以及化合物 **13** 在浓度为 12.50 μmol·L^{-1}以下时,对 RAW264.7 细胞无明显的细胞毒性。RAW264.7 细胞经过 LPS(1.00 μg·mL^{-1})刺激 24 h 后,与空白组比较,模型组中释放的 NO 含量显著增加(P<0.01);与模型组比较,化合物 **1-3**、**6**、**11-16**、**17**、**19** 在检测浓度(1.56~50.00 μmol·L^{-1})下均能显著抑制 NO 的释放量(P<0.05 或 P<0.01),化合物 **5** 在浓度为 50.00 μmol·L^{-1}时对 NO 的释放量无抑制作用,但在 12.50、25.00 μmol·L^{-1}浓度下,对 NO 的释放量有抑制作用(P<0.05),结果表明上述化合物均具有一定的抗炎活性(表 1)。

4 讨论与结论

橐吾属植物主要成分为倍半萜、三萜、苯丙素等,具有抗肿瘤、抗炎等作用(廖佳慧等,2023)。本研究从黄帚橐吾石油醚部位和正丁醇部位分离得到 21 个化合物,包括 5 个倍半萜化合物(**1-5**)、4 个木脂素类化合物(**6-9**)、9 个苯环类化合物(**10-18**)以及 3 个其他类化合物(**19-21**),其中化合物 **1-4**、**6**、**11-16**、**18**、**20**、**21** 为首次从黄帚橐吾中分离得到。

黄帚橐吾为藏药“日肖”的基原植物之一,其具有清宿热、解毒愈疮、干黄水、祛风湿等功效,目前尚未见相关抗炎活性报道。因此,本研究采用 LPS 诱导的 RAW264.7 细胞模型对部分单体化合物进行抗炎活性研究发现化合物 **1-3**、**5**(倍半萜类)、**6**(木脂素类)、**11-16**、**17**(苯环类)、**19**(甾体类)等共 13 个潜在的抗炎活性成分。根据文献可知,化合物 **2** 通过影响 LPS/NF-κB 来产生潜在抗炎活性(Mora-Ramiro et al., 2020);化合物 **5** 既没有抗肿瘤活性也没有抗菌活性,其药理活性有待开发(Liu et al., 2007; 孙晓白, 2007);化合物 **6** 通过对 5-脂氧合酶的抑制作用产生抗炎活性(夏侯真如等,2022);化合物 **11** 通过抑制 p38 MAPK 的信号传导来产生抗炎活性(韦子强等,2023);化合物 **12**、**13**、**16** 主要为抗氧化作用(胡婷,2013;王美娇等,2019);化合物 **14** 可作为阿魏酸前药,产生抗炎活性(Botti et al., 2022);化合物 **15** 为阿魏酸乙酯,其与多通路及多蛋白间存在相互性,揭示其可能是通过多成分、多靶点及多途径来达到抗炎的作用(王加楠等,2023); 化合物 **17** 通过抑

表 1　单体化合物对 RAW264.7 细胞 NO 释放量的影响(平均值±标准差，$n=3$)

Table 1　Effects of monomeric compounds on the releases of NO in RAW264.7 cells ($\bar{x}\pm s$, $n=3$)

化合物 Compound	浓度 Concentration (μmol·L^{-1})	NO 释放量 NO release (μmol·L^{-1})	化合物 Compound	浓度 Concentration (μmol·L^{-1})	NO 释放量 NO release (μmol·L^{-1})
空白 Control	—	0.07±0.02**	**12**	1.56	2.62±0.09**
模型 Model	—	3.28±0.25$^{\#\#}$		3.12	2.02±0.34**
甲氨蝶呤 Methotrexate	0.06	1.28±0.12**		6.25	2.01±0.12**
1	1.56	2.33±0.25**	**13**	3.12	1.75±0.16**
	3.12	1.56±0.31**		6.25	1.39±0.18**
	6.25	1.15±0.09**		12.50	0.95±0.26**
2	1.56	1.86±0.10**	**14**	12.50	2.13±0.46**
	3.12	1.60±0.08**		25.00	1.99±0.35**
	6.25	1.39±0.05**		50.00	1.70±0.25**
3	1.56	2.18±0.34**	**15**	12.50	1.91±0.14**
	3.12	1.72±0.06**		25.00	1.45±0.34**
	6.25	1.42±0.09**		50.00	0.99±0.06**
5	12.50	2.76±0.25*	**16**	12.50	2.42±0.26**
	25.00	2.90±0.28*		25.00	2.09±0.61**
	50.00	3.26±0.12		50.00	1.55±0.09**
6	1.56	1.57±0.43**	**17**	1.56	1.61±0.13**
	3.12	1.63±0.21**		3.12	1.44±0.06**
	6.25	1.73±0.05**		6.25	1.18±0.07**
11	1.56	2.98±0.13*	**19**	1.56	1.84±0.10**
	3.12	2.67±0.14**		3.12	1.49±0.45**
	6.25	2.43±0.20**		6.25	1.38±0.11**

注：与模型组比较，* $P<0.05$，** $P<0.01$；与空白组比较，$^{\#\#}P<0.01$。

Note: Compared with the model group, * $P<0.05$, ** $P<0.01$; compared with the blank group, $^{\#\#}P<0.01$.

制 5-LOX 和 COX-1 的活性位点产生抗炎活性(Resch et al., 2001)；化合物 **19** 通过抑制 TNF-α 诱导的 MH7A 细胞的增殖、迁移、侵袭和炎症因子分泌来产生抗炎作用(谷慧敏等，2023)。本研究丰富了黄帚橐吾的化学成分，明确了其抗炎活性成分，为后续黄帚橐吾抗炎活性的开发和利用提供了一定基础。

参考文献：

ARELLANO JIC, VERJAN JCG, VILCHIS NAR, et al., 2018. Chemoinformatic analysis of selected cacalolides from *Psacalium decompositum* (A. Gray) H. Rob. & Brettell and *Psacalium peltatum* (Kunth) Cass. and their effects on FcεRI-dependent degranulation in mast cells [J]. Molecules, 23(12): 3367-3390.

BOTTI G, BIANCHI A, PAVAN B, et al., 2022. Effects of microencapsulated ferulic acid or its prodrug methyl ferulate on neuroinflammation induced by muramyl dipeptide [J]. Int J Environ Res Public Health, 19(17): 10609.

CAPON RJ, GHISALBERTI EL, JEFFERIES PR, 1981. Isoprenoid dihydroquinones from a brown alga, *Cystophora* sp. [J]. Phytochemistry, 20(11): 2598-2600.

CHEN DD, YANG YS, ZHANG KY, et al., 2021. Chemical constituents from *Lysimachia capillipes* [J]. Chin Tradit Pat Med, 43(12): 3360-3366. [陈丹丹, 杨毅生, 张昆艳, 等, 2021. 细梗香草化学成分的研究 [J]. 中成药,

43(12): 3360-3366.]

DAI Z, WANG F, WANG GL, et al., 2006. Studies on chemical constituents of *Balanophora spicata* [J]. Chin J Chin Mat Med, 31(21): 1798-1800. [戴忠, 王峰, 王钢力, 等, 2006. 穗花蛇菰的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 31(21): 1798-1800.]

DONG LL, XIONG HY, QI FM, et al., 2015. A new norsesquiterpenoid from *Ligularia virgaurea* [J]. J Asian Nat Prod Res, 17(4): 37-41.

GOVINDAN B, JOHNSON AJ, VISWANATHAN G, et al., 2019. Secondary metabolites from the unique bamboo, *Melocanna baccifera* [J]. Nat Prod Res, 33(1): 122-125.

GU HM, MENG QL, ZUO RT, et al., 2023. Effects of β-sitosterol on the function of synovial fibroblasts in rheumatoid arthritis and its mechanism [J]. Chin Pharm, 34(15): 1847-1852. [谷慧敏, 孟庆良, 左瑞庭, 等, 2023. β-谷甾醇对类风湿性关节炎滑膜成纤维细胞功能的影响及机制 [J]. 中国药房, 34(15): 1847-1852.]

GUO LM, LÜ JL, ZHANG LB, 2018. Research progress on anti-inflammatory mechanism of natural sesquiterpenoids [J]. Chin J Chin Mat Med, 43(20): 3989-3999. [郭立敏, 吕洁丽, 张来宾, 2018. 天然倍半萜类化合物抗炎作用机制的研究进展 [J]. 中国中药杂志, 43(20): 3989-3999.]

GUO MX, OUYANG X, WANG L, et al., 2022. The effects of plantamajoside, tricin and chrysoeriol on the inflammation model of RAW264.7 macrophage induced by sodium urate crystals [J]. Pharmacol Clin Chin Mat Med, 38(2): 49-53. [郭敏侠, 欧阳香, 王陆, 等, 2022. 大车前苷、苜蓿素、柯伊利素对尿酸钠晶体诱导 RAW264.7 巨噬细胞炎症模型的影响 [J]. 中药药理与临床, 38(2): 49-53.]

HU T, 2013. Study on isolation and identification of *Ilex latifolia* thumb and its bioactivities [D]. Guangzhou: South China University of Technology: 66-67. [胡婷, 2013. 苦丁茶中有效成分的分离纯化、鉴定及其活性研究 [D]. 广州: 华南理工大学: 66-67.]

HUANG S, ZHANG JH, HUANG J, et al., 2013. New furanoeremophilanen derivative from *Senecio dianthus* [J]. J Org Chem, 33(6): 1337-1339. [黄帅, 张吉花, 黄晶, 等, 2013. 双花千里光中一个新的呋喃骈雅槛蓝烷型倍半萜 [J]. 有机化学, 33(6): 1337-1339.]

JOSEPH-NATHAN P, VILLAGOMEZ JR, ROJAS-GARDIDA M, et al., 1989. Minor oplopanes from *Senecio mexicanus* [J]. Phytochemistry, 28(9): 2397-2401.

KADOWAKI E, YOSHIDA Y, BABA N, et al., 2003. Feeding stimulative activity of steroidal and secoiridoid glucosides and their hydrolysed derivatives toward the olive weevil (*Dyscerus perforatus*) [J]. Z Naturforsch C, 58(5/6): 441-445.

KARAKOUSI CV, GABRIELI C, KOKKALOU E, 2020. Chemical composition and biological activities of *Indigofera hirsuta* aerial parts' methanol fractions [J]. Nat Prod Res, 34(4): 1-26.

LIAO JH, ZHANG XY, LUO RC, et al., 2023. Research progress on chemical constituents and pharmacological activities of the genus *Ligularia* [J]. J Chin Med Mat, 46(5): 1310-1317. [廖佳慧, 张馨予, 罗日措, 等, 2023. 橐吾属植物化学成分和药理活性的研究进展 [J]. 中药材, 46(5): 1310-1317.]

LIN JB, ZHAO LC, GUO JZ, et al., 2016. Chemical constituents from aerial parts of *Fagopyrum dibotrys* [J]. Chin Tradit Herb Drugs, 47(11): 1841-1844. [林建斌, 赵立春, 郭建忠, 等, 2016. 金荞麦地上部分化学成分的研究 [J]. 中草药, 47(11): 1841-1844.]

LIU KL, LIU X, HUANG GY, et al., 2016. Studies on chemical constituents of the rhizomes of *Smilax scobinicaulis* [J]. Lishizhen Med Mat Med Res, 27(5): 1064-1065. [刘科兰, 刘星, 黄光玉, 等, 2016. 短梗菝葜根茎的化学成分研究 [J]. 时珍国医国药, 27(5): 1064-1065.]

LIU SJ, QI HY, QI H, et al., 2006. Species of *Ligularia* in the northwestern China and their medicinal uses [J]. Chin J Chin Mat Med, 31(10): 793-797. [刘守金, 戚欢阳, 齐辉, 等, 2006. 中国西北地区橐吾属植物的种类及药用资源 [J]. 中国中药杂志, 31(10): 793-797.]

LIU X, WU QX, WEI XN, et al., 2007. Novel sesquiterpenes from *Ligularia virgaurea* spp. *oligocephala* [J]. Helv Chim Acta, 90(9): 1802-1810.

LUO B, LIAO F, HU YC, et al., 2015. Acaricidal activity of extracts from *Ligularia virgaurea* against the sarcoptes scabiei mite in vitro [J]. Exp Ther Med, 10(1): 247-250.

MORA-RAMIRO B, JIMENEZ-ESTRADA M, ZENTELLA-DEHESA A, et al., 2020. Cacalol acetate, a sesquiterpene from *Psacalium decompositum*, exerts an anti-inflammatory effect through LPS/NF-KB signaling in RAW264.7 macrophages [J]. J Nat Prod, 83(8): 2447-2455.

NAKASHIMA K, HOSHIYAMA K, HAYAMI C, et al., 2018. Eremophilane sesquiterpenoids and nor- and dinorsesquiterpenoids from *Ligularia virgaurea* collected in China [J]. Nat Prod Commun, 13(7): 795-798.

NAN ZD, ZHAO MB, JIANG Y, et al., 2015. Lignans from stems of *Cistanche deserticola* cultured in tarim desert [J]. Chin J Chin Mat Med, 40(3): 463-468. [南泽东, 赵明波, 姜勇, 等, 2015. 塔中栽培荒漠肉苁蓉中的木脂素类成分 [J]. 中国中药杂志, 40(3): 463-468.]

Pharmacopoeia Commission of the Ministry of Health of the People's Republic of China, 1995. Drug Standards of the Ministry of Health of the People's Republic of China: Tibetan Medicine Vol. I [S]. Beijing: Ministry of Health of the People's Republic of China: 91. [中华人民共和国卫生部药典委员会, 1995. 中华人民共和国卫生部药品标准: 藏药: 第一册 [S]. 北京: 中华人民共和国卫生部: 91.]

PREVOST MS, DELARUE-COCHIN S, MARTEAUX J, et al.,

2013. Identification of cinnamic acid derivatives as novel antagonists of the prokaryotic proton-gated ion channel GLIC [J]. Med Chem, 56(11): 4619-4630.

QI FM, DONG LL, LI ZY, et al., 2017. Eremophilane-type sesquiterpenes from the leaves of *Ligularia virgaurea* [J]. Nat Prod Commun, 12(3): 323-325.

Qinghai Provincial Health Department, 1992. Qinghai tibetan medicinal materials standard [S]. Qinghai: Qinghai Provincial Health Department: 56. [青海省卫生厅, 1992. 青海省藏药标准 [S]. 青海: 青海省卫生厅: 56.]

RESCH M, HEILMANN J, STEIGEL A, et al., 2001. Further phenols and polyacetylenes from the rhizomes of *Atractylodes lancea* and their anti-inflammatory activity [J]. Planta Med, 67(5): 437-442.

RESCH M, STEIGEL A, CHEN ZL, et al., 1998. 5-lipoxygenase and cyclooxygenase-1 inhibitory active compounds from *Atractylodes lancea* [J]. J Nat Prod, 61(3): 347-350.

SAITO Y, IGA S, HOSHIYAMA K, et al., 2019. Eremophilane, bakkane, secoeremophilane, and secobakkane sesquiterpenoids from *Ligularia virgaurea* collected in China [J]. Tetrahedron, 75(14): 2239-2245.

SHEN YH, LU T, TANG J, et al., 2010. Chemical constituents from *Incarvillea delavayi* [J]. Chem Nat Comp, 46(2): 305-307.

SUN XB, 2007. Studies on the chemical constituents of *Polygomm bistorta* and *Ligularia virgaurea* [D]. Lanzhou: Lanzhou University: 31-36. [孙晓白, 2007. 拳参和黄帚橐吾化学成分研究 [D]. 兰州: 兰州大学: 31-36.]

SUN XB, XU YJ, FENG QD, et al., 2007. Sesquiterpenoids from the rhizome of *Ligularia virgaurea* [J]. Helv Chim Acta, 90(9): 1705-1711.

SUN ZG, MA YL, TANG JY, et al., 2018. Studies on chemical consituents from stems and leaves of *Trigonos temon* Howii [J]. Guangdong Chem Ind, 45(7): 39-40. [孙志国, 马延蕾, 唐进英, 等, 2018. 长序三宝木枝叶中化学成分研究 [J]. 广东化工, 45(7): 39-40.]

TORI M, 2016. Terpenoid composition and base sequences of *Ligularia virgaurea* (Asteraceae) grown in the Hengduan mountain area in China and a comment on drawing structures [J]. Chem Pharm Bull, 64(3): 193-206.

WANG JN, BAI PJ, FU DN, et al., 2023. Study on the mechanism of ethyl ferulate in treatment of inflammatory on network pharmacology [J]. Guangdong Chem Ind, 50(13): 29-31. [王加楠, 白鹏举, 付丹妮, 等, 2023. 基于网络药理学的阿魏酸乙酯抗炎的作用机制研究 [J]. 广东化工, 50(13): 29-31.]

WANG MJ, WANG JL, WANG D, et al., 2019. Study on chemical constituents of *Artemisia integrifolia* (Ⅱ) [J]. Chin Tradit Herb Drugs, 50(22): 5411-5418. [王美娇, 王金兰, 王丹, 等, 2019. 柳蒿化学成分研究(Ⅱ) [J]. 中草药, 50(22): 5411-5418.]

WANG XY, LIAO JH, LIU CX, et al., 2022. Chemical constituents from ethyl acetate extract of *Ligularia virgaurea* whole herb [J]. Chin Med Mat, 45(6): 1354-1357. [王晓云, 廖佳慧, 刘晨熙, 等, 2022. 黄帚橐吾乙酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 中药材, 45(6): 1354-1357.]

WEI ZQ, ZHANG WW, GUO JL, et al., 2023. Effect of ferulic acid on M1 polarization of macrophages by inhibiting p38 MAPK signaling [J]. J Guangdong Pharm Univ, 39(3): 68-72. [韦子强, 张雯雯, 郭嘉亮, 等, 2023. 阿魏酸抑制 p38 MAPK 信号传导对巨噬细胞 M1 极化的作用 [J]. 广东药科大学学报, 39(3): 68-72.]

WIEMER DF, WOLFE LK, FENICAL W, et al., 1990. Palmosalides A-C, new sesquiterpenoids from the Indian Ocean telestacean octocoral *Coelogorgia palmosa* [J]. Tetrahedron Lett, 31(14): 1973-1976.

WU QX, LIU X, SHI YP, 2005a. A novel dimeric eremophilane from *Ligularia virgaurea* spp. *oligocephala* [J]. Chin Chem Lett, 16(11): 61-64.

WU QX, SHI YP, LI Y, 2004. Three novel eremophilanolides from *Ligularia virgaurea* spp. *oligocephala* [J]. Chin Chem Lett, 15(12): 1441-1444.

WU QX, YANG AM, SHI YP, et al., 2005b. Sesquiterpenoids from *Ligularia virgaurea* spp. *oligocephala* [J]. Tetrahedron Lett, 61(44): 10529-10535.

XIAHOU ZR, WANG XY, PAN J, et al., 2022. Screening of 5-LOX inhibitors of lignans in *Litsea* based on de novo evolution and ADMET(Ⅱ) [J]. J Yunnan Univ (Nat Sci Ed), 44(4): 800-811. [夏侯真如, 汪欣怡, 潘捷, 等, 2022. 基于从头设计及 ADMET 的木姜子属中木脂素类化合物 5-LOX 抑制剂筛选研究(Ⅱ) [J]. 云南大学学报(自然科学版), 44(4): 800-811.]

XIAO BK, LIU YM, FENG SX, et al., 2005. Studies on chemical constituents of the leaves of *Chimonanthus nitens* (I) [J]. Chin Tradit Herb Drugs, 36(2): 187-189. [肖炳坤, 刘耀明, 冯淑香, 等, 2005. 山蜡梅叶的化学成分研究(I) [J]. 中草药, 36(2): 187-189.]

ZHANG YL, ZENG WM, WANG HR, et al., 2008. Study on the antioxidant active components of lignans in *Dryopteris fragrans* [J]. Chin Tradit Herb Drugs, 39(3): 343-346. [张彦龙, 曾伟民, 王慧荣, 等, 2008. 香鳞毛蕨中木脂素类抗氧化活性成分的研究 [J]. 中草药, 39(3): 343-346.]

ZHANG ZX, LIN CJ, LI PL, et al., 2007. New weakly cytotoxic eremophilane sesquiterpenes from the roots of *Ligularia virgaurea* [J]. Planta Med, 73(6): 585-590.

（责任编辑　邓斯丽）