广西植物 Guihaia Jun. 2024, 44(6): 1060-1069 http://www.guihaia-journal.com

DOI: 10.11931/guihaia.gxzw202307001

吴昊芬, 周家林, 李文艳, 等, 2024. 坚硬黄耆正丁醇部位的化学成分研究 [J]. 广西植物, 44(6): 1060-1069.
WU HF, ZHOU JL, LI WY, et al., 2024. Chemical constituents of *n*-butanol extract of *Astragalus rigidulus* [J]. Guihaia, 44(6): 1060-1069.

坚硬黄耆正丁醇部位的化学成分研究

吴昊芬[1], 周家林[1], 李文艳[2], 钟国跃[1], 蒋 伟[1], 任 刚[1*]

(1. 江西中医药大学 中药资源与民族药研究中心, 南昌 330004; 2. 江西中医药大学 护理学院, 南昌 330004)

摘 要: 为探究藏药萨嘎尔(坚硬黄耆)正丁醇部位的化学成分,该研究采用 HP-20 大孔吸附树脂、Sephadex LH-20、ODS 柱层析及半制备高效液相(PHPLC)对坚硬黄耆乙醇提取物正丁醇部位进行分离纯化,并采用 NMR 和 HR-ESI-MS 等波谱方法对所分离化合物进行结构鉴定。结果表明:从坚硬黄耆正丁醇部位分离得到 19 个黄酮衍生物和 1 个倍半萜苷,其结构分别为 7-*O*-methylorobol-4′-*O*-*β*-D-葡萄糖苷 (**1**)、mildiside A (**2**)、柚皮素 (**3**)、樱黄素 4′-*O*-*β*-D-葡萄糖苷 (**4**)、orobot (**5**)、山柰酚-3-*O*-*β*-D-(6′-乙酰)葡萄糖苷 (**6**)、5,7-二羟基-4′-甲氧基异黄酮-2′-*O*-*β*-D-葡萄糖苷 (**7**)、amarantholidoside IV (**8**)、山柰酚-3-*O*-*α*-L-鼠李糖(1→2)-*β*-D-葡萄糖苷 (**9**)、山柰酚 (**10**)、5,7,4′-三羟基异黄酮 (**11**)、山柰酚-3-*O*-*β*-D-葡萄糖苷 (**12**)、(*S*)-mucronulatol (**13**)、毛蕊异黄酮 (**14**)、槲皮素 (**15**)、红车轴草素-7-*O*-*β*-D-葡萄糖苷 (**16**)、2′-羟基-3′,4′-二甲氧基异黄烷-7-*O*-*β*-D-葡萄糖苷 (**17**)、山柰酚-3-*O*-芸香糖苷 (**18**)、5,7,4′-三羟基-3′-甲氧基黄酮醇-3-*O*-芸香糖苷 (**19**)、槲皮素-3-*O*-*β*-D-葡萄糖苷 (**20**)。化合物 **1**-**9** 为首次在黄耆属中分离得到,其余化合物均为首次在坚硬黄耆中分离得到。该结果为坚硬黄耆的药效物质研究提供了基础数据,为未来合理开发利用该植物资源提供了理论依据。

关键词: 坚硬黄耆, 化学成分, 分离纯化, 结构鉴定, 异黄酮

中图分类号: Q946 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2024)06-1060-10

Chemical constituents of *n*-butanol extract of *Astragalus rigidulus*

WU Haofen[1], ZHOU Jialin[1], LI Wenyan[2], ZHONG Guoyue[1], JIANG Wei[1], REN Gang[1*]

(1. *Chinese Medicine Resources and Ethnic Medicine Research Center*, *Jiangxi University of Chinese Medicine*, Nanchang 330004, China; 2. *School of Nursing*, *Jiangxi University of Chinese Medicine*, Nanchang 330004, China)

Abstract: To study the chemical constituents of *n*-butanol extract from *Astragalus rigidulus*, HP-20 macroporous adsorption resin, Sephadex LH-20 gel, ODS gel column chromatography and semi-preparative high performance liquid chromatography were used to separate the chemical constituents. The structures of all isolates were identified by

收稿日期: 2023-09-28 **接受日期:** 2023-11-02

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2019YFC1712300); 江西中医药大学校级研究生创新专项 (JZYC20S40); 国家自然科学基金面上项目(81873086)。

第一作者: 吴昊芬(1996—), 硕士研究生, 研究方向为中药学,(E-mail)2120200860@qq.com。

[*] **通信作者:** 任刚, 教授, 博士生导师,研究方向为中药和民族药的药效物质基础,(E-mail)20091005@jxutcm.edu.cn。

spectroscopic methods, including NMR and HR-ESI-MS. The results showed that twenty compounds including nineteen flavonoid derivatives and one sesquiterpene glycoside were isolated and purified from *n*-butanol extract of *A. rigidulus*. Their structures were identified as 7-*O*-methylorobol-4′-*O*-*β*-D-glucopyranoside (**1**), mildiside A (**2**), naringenin (**3**), purine 4′-*O*-*β*-D-glucoside (**4**), orobot (**5**), kaempferol-3-*O*-*β*-D-(6′-acetyl) glucopyranoside (**6**), 5,7-dihydroxy-4′-methoxyisoflavone-2′-*O*-*β*-D-glucopyranoside (**7**), amarantholidoside IV (**8**), kaempferol-3-*O*-*α*-L-rhamnopyranosyl-(1→2)-*β*-D-glucopyranoside (**9**), kaempferol (**10**), 5,7,4′-trihydroxyisoflavone (**11**), kaempferol-3-*O*-*β*-D-glucopyranoside (**12**), (*S*)-mucronulatol (**13**), calycosin (**14**), quercetin (**15**), pratensein-7-*O*-*β*-D-glucoside (**16**), 2′-hydroxy-3′,4′-dimethoxyisoflavan-7-*O*-*β*-D-glucoside (**17**), kaempferol-3-*O*-rutinoside (**18**), 5,7,4′-trihydroxy-3′-methoxyflavonol-3-*O*-rutinoside (**19**), quercetin-3-*O*-*β*-D-glucoside (**20**). It is the first report for the compounds **1**−**9** found in the genus *Astragalus*. The other compounds are isolated from the title plant for the first time. The results of this study provide basic data for the pharmacodynamic material study of *A. rigidulus*, and provide a theoretical reference for the rational development and utilization of the plant resources in the future.

Key words: *Astragalus rigidulus*, chemical constituents, isolation and purification, structure identification, isoflavones

坚硬黄耆(*Astragalus rigidulus*),为豆科黄耆属多年生草本植物,分布于不丹、锡金、尼泊尔、中国西藏东部及南部(中国植物志编委会, 1993),生长于海拔3 800~5 200 m 的山坡草地或河滩砂砾地。笔者在西藏地区的考察调研表明,坚硬黄耆常作为藏药萨嘎尔的基原使用,是市场上流通的萨嘎尔商品药材最主流的基原物种。《中国民族药辞典》(贾敏如和张艺, 2016)记载:“萨嘎尔全草或花治腹水、止肠痛,根治久病衰弱慢性肾炎浮肿,痈肿疮疖,贫血。”《藏药志》(杨永昌, 1991)记载,萨嘎尔清肺热,泄水肿,治脾病,止肠痛,治腹水病。目前坚硬黄耆的化学成分和药理活性尚未见文献报道。

笔者前期对坚硬黄耆的利尿功效进行了验证,并确认其主要活性部位为正丁醇部位,为阐明坚硬黄耆的活性物质基础,本文对正丁醇部位的化学成分进行了研究,从中分离得到 20 个化合物,分别鉴定为 7-*O*-methylorobol-4′-*O*-*β*-D-葡萄糖苷(**1**)、mildiside A(**2**)、柚皮素(**3**)、樱黄素 4′-*O*-*β*-D-葡萄糖苷(**4**)、orobot(**5**)、山柰酚-3-*O*-*β*-D-(6′-乙酰)葡萄糖苷(**6**)、5,7-二羟基-4′-甲氧基异黄酮-2′-*O*-*β*-D-葡萄糖苷(**7**)、amarantholidoside IV(**8**)、山柰酚-3-*O*-*α*-L-鼠李糖(1→2)-*β*-D-葡萄糖苷(**9**)、山柰酚(**10**)、5,7,4′-三羟基异黄酮(**11**)、山柰酚-3-*O*-*β*-D-葡萄糖苷(**12**)、(*S*)-mucronulatol(**13**)、毛蕊异黄酮(**14**)、槲皮素(**15**)、红车轴草素-7-*O*-*β*-D-葡萄糖苷(**16**)、2′-羟基-3′,4′-二甲氧基异黄烷-7-*O*-*β*-D-葡萄糖苷(**17**)、山柰酚-3-*O*-芸香糖苷(**18**)、5,7,4′-三羟基-3′-甲氧基黄酮醇-3-*O*-芸香糖苷(**19**)、槲皮素-3-*O*-*β*-D-葡萄糖苷(**20**)。化合物 **1**−**9** 为首次在黄耆属中分离得到,其余化合物均为首次在坚硬黄耆中分离得到。

1　材料与仪器

坚硬黄耆药材,购自西藏药材市场,经江西中医药大学中药资源与民族药研究中心慕泽泾老师鉴定为豆科黄耆属植物坚硬黄耆(*Astragalus rigidulus*)干燥全草。

AV-600 核磁共振仪(德国 Bruker 公司);Triple-TOF 5600+高分辨质谱仪(HR-QTOF-MS),配备 ESI 离子源及 Analyst 1.6 数据处理软件(美国 AB SCIEX 公司);LC-20AT 高效液相、LC-6AD 制备液相(日本 Shimadzu 公司);SHB-III 型循环水式真空泵(郑州长城科工贸易有限公司);CP-214 电子天平(上海奥豪斯仪器有限公司);R-210 型旋转蒸发仪(瑞士 BUCHI 公司);SZ-93A 型双重纯水蒸馏器(上海亚荣生化仪器厂);ZF-I 型三用紫外分析仪(上海顾村电光仪器厂);BT25S 型电子分析天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司);薄层色谱硅胶板(青岛海洋化工有限公司);HP-20 大孔吸附树脂(三菱化学株式会社);MCI CHP-20P 树脂、Sephadex LH-20(瑞士 Amersham Pharmacia 公司);YMC-Pack ODS 半制备柱(250 mm × 10 mm, 5 μm)。色谱甲醇和乙腈均购自美国 Tedia 有限公司;分析纯甲醇、二氯甲烷、氯仿、石油醚、乙酸乙酯、乙醇均购自西陇化工股份有限公司。

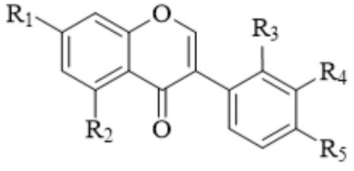
2 提取与分离

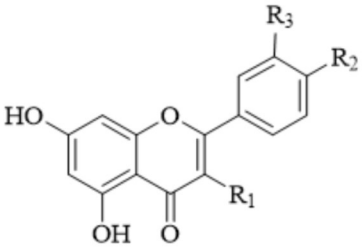
取干燥坚硬黄耆全草药材,粉碎,得 14.56 kg 药粉。将药粉装入渗漉桶,依次以 95%、50%乙醇进行渗漉提取,合并渗漉液,减压回收溶剂得浸膏 4.18 kg。取 4.1 kg 浸膏加水适量混悬至无明显颗粒,依次用等体积石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯和正丁醇萃取,各溶剂萃取 3 次,减压浓缩回收有机溶剂,分别得到萃取物 348.28 g(石油醚层)、125.26 g(二氯甲烷层)、69.43 g(乙酸乙酯层)、212.36 g(正丁醇层)、3 151.62 g(水层)。

正丁醇部位经 HP20 大孔吸附色谱柱(乙醇-水 0∶100→95∶5)得到 11 个流分(Fr.H0-Fr.H10)。Fr.H4(27.0 g)经 MCI CHP-20P 树脂柱色谱(甲醇-水 10∶90→100∶0)得到 4 个流分(Fr.H4M1-Fr.H4M4),Fr.H4M3(0.5 g)经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(甲醇)得到化合物 **10**(17.6 mg);Fr.H4M1(9.3 g)经 ODS 反向柱色谱(甲醇-水 0∶100→100∶0)得到 5 个流分(Fr.H4M1O1-Fr.H4M1O5)。Fr.H4M1O4(0.8 g)经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(甲醇),继续经 PHPLC(乙腈-水 22∶78,3 mL·min^{-1},检测波长 210 nm)制备得化合物 **8**(36.5 mg);Fr.H4M1O2(4.9 g)在甲醇-水(100∶0)中自然沉淀,得到化合物 **12**(2.6 g),其上清液经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(甲醇)得到 7 个流分(Fr.H4M1O2L1-Fr.H4M1O2L7)。其中 Fr.H4M1O2L2(351.1 mg)继续经 PHPLC(乙腈-水 18∶82,3 mL·min^{-1},检测波长 210 nm)制备得化合物 **9**(1.0 mg)、**19**(15.2 mg),Fr.H4M1O2L3(165.5 mg)经 PHPLC(乙腈-水 16∶84,3 mL·min^{-1},检测波长 210 nm)制备得化合物 **18**(3.0 mg),Fr.H4M1O2L7(52.1 mg)经 PHPLC(乙腈-水 16∶84,3 mL·min^{-1},检测波长 210 nm)制备得化合物 **20**(2.2 mg)。Fr.H5(27.3 g)经 MCI CHP-20P 树脂柱色谱(甲醇-水 10∶90→100∶0)得到 7 个流分(Fr.H5M1-Fr.H5M7);Fr.H5M2(3.1 g)依次经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(甲醇)得 10 个流分(Fr.H5M2L1-Fr.H5M2L10)。其中 Fr.H5M2L7(77.8 mg)经 PHPLC(乙腈-水 16∶84,3 mL·min^{-1},检测波长 210 nm)制备得化合物 **17**(4.0 mg);Fr.H5M2L10(89.1 mg)经 PHPLC(乙腈-水 16∶84,3 mL·min^{-1},检测波长 210 nm)制备得化合物 **16**(2.5 mg),Fr.H5M2L9(25.1 mg)经 PHPLC(乙腈-水 25∶75,3 mL·min^{-1},检测波长 210 nm)制备得化合物 **7**(2.2 mg)、**6**(2.1 mg)。Fr.H5M5(7.2 g)经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(甲醇)得化合物 **15**(22.0 mg)和 Fr.H5M5L3(11.0 mg),Fr.H5M5L3(11.0 mg)经 PHPLC(乙腈-水 24∶76,3 mL·min^{-1},检测波长 210 nm)制备得化合物 **5**(4.2 mg)。Fr.H5M6(4.0 g)经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(甲醇)得到 8 个流分(Fr.H5M9L1-Fr.H5M9L8),其中 Fr.H5M9L7(29.0 mg)经 PHPLC(乙腈-水 24∶76,3 mL·min^{-1},检测波长 210 nm)制备得化合物 **4**(5.1 mg)。Fr.H6(19.7 g)经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱法(甲醇)得到 7 个流分(Fr.H6L1-Fr.H6L7)。Fr.H6L4(2.4 g)经 ODS 反向柱色谱(甲醇-水 10∶90→100∶0)得到 9 个流分(Fr.H6L4O1-Fr.H6L4O9)。Fr.H6L4O4(37.2 mg)经 PHPLC(乙腈-水 25∶75,3 mL·min^{-1},检测波长 210 nm)制备得化合物 **14**(3.1 mg)、**3**(2.0 mg);Fr.H6L4O5(28.5 mg)经 PHPLC(乙腈-水 30∶70,3 mL·min^{-1})制备得化合物 **1**(9.1 mg)、**11**(4.2 mg);Fr.H6L4O7(26.8 mg)经 PHPLC(乙腈-水 30∶70,3 mL·min^{-1},检测波长 210 nm)制备得化合物 **2**(5.0 mg)、**13**(5.2 mg)。化合物 **1-20** 的结构式如图 1 所示。

3 化合物结构鉴定

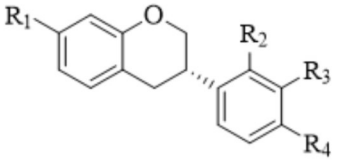
化合物 **1** 淡红色晶体(甲醇),分子式 $C_{22}H_{22}O_{11}$,ESI-MS *m/z*: 463.123 5 $[M+H]^+$。^{1}H-NMR(600 MHz, DMSO-d_6) δ: 12.92(1H, s, OH-5), 8.42(1H, s, H-2), 7.15(1H, d, J=8.4 Hz, H-5′), 7.06(1H, d, J=2.2 Hz, H-2′), 6.93(1H, dd, J=8.4, 2.2 Hz, H-6′), 6.64(1H, d, J=2.2 Hz, H-8), 6.40(1H, d, J=2.2 Hz, H-6), 4.71(1H, d, J=7.3 Hz, H-1″), 3.85(3H, s, OMe-7), 3.73(1H, m, H-6″b), 3.46(1H, m, H-6″a), 3.34(1H, m, H-5″), 3.32(1H, m, H-2″), 3.29(1H, m, H-3″), 3.19~3.15(1H, m, H-4″)。^{13}C-NMR(150 MHz, DMSO-d_6) δ: 154.9(C-2), 122.2(C-3), 180.3(C-4), 161.8(C-5), 98.1(C-6), 165.3(C-7), 92.5(C-8), 157.5(C-

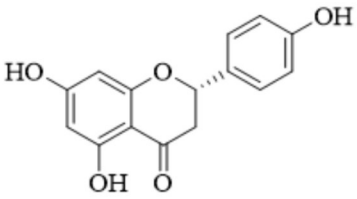


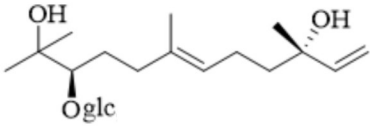


1 R_1=OMe, R_2=R_4=OH, R_3=H, R_5=*O*-*β*-D-glc
2 R_1=R_4=OMe, R_2=OH, R_3=H, R_5=*O*-*β*-D-glc
4 R_1=OMe, R_2=OH, R_3=R_4=H, R_5=*O*-*β*-D-glc
5 R_1=R_2=R_4=R_5=OH, R_3=H
7 R_1=R_2=OH, R_3=*O*-*β*-D-glc, R_4=H, R_5=OMe
11 R_1=R_2=R_5=OH, R_3=R_4=H
14 R_1=R_4=OH, R_2=R_3=H, R_5=OMe
16 R_1=*O*-*β*-D-glc, R_2=R_5=OH, R_3=H, R_4=OMe

6 R_1= *O*-*β*-D-(6′-acetyl)glc, R_2=OH, R_3=H
9 R_1=*O*-*α*-L-rha (1→2)-*β*-D-glc, R_2=OH, R_3=H
10 R_1=R_2=OH, R_3=H
12 R_1=*O*-*β*-D-glc, R_2=OH, R_3=H
15 R_1=R_2=R_3=OH
18 R_1=*O*-*α*-L-rha (1→6)-*β*-D-glc, R_2=OH, R_3=H
19 R_1=*O*-*α*-L-rha (1→6)-*β*-D-glc, R_2=OH, R_3=OMe
20 R_1=*O*-*β*-D-glc, R_2=R_3=OH







13 R_1=R_3=OH, R_2=R_4=OMe
17 R_1=*O*-*β*-D-glc, R_2=OH, R_3=R_4=OMe

3

8

图 1　化合物 1–20 的结构式

Fig. 1　Structural formulas of compounds **1–20**

9), 105.5 (C-10), 125.2 (C-1′), 116.7 (C-2′), 146.5 (C-3′), 145.4 (C-4′), 116.5 (C-5′), 120.0 (C-6′), 102.2 (C-1″), 73.3 (C-2″), 77.3 (C-3″), 69.9 (C-4″), 75.9 (C-5″), 60.8 (C-6″), 56.2 (OMe-7)。上述数据与文献(Han et al., 2013)报道基本一致,故鉴定化合物 **1** 为 7-*O*-methylorobol-4′-*O*-*β*-D-葡萄糖苷。

化合物 **2**　淡黄色晶体(甲醇),分子式 $C_{23}H_{24}O_{11}$,ESI-MS *m/z*: 477.139 2 $[M+H]^+$。^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6) *δ*: 12.93 (1H, s, OH-5), 8.50 (1H, s, H-2), 7.22 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2′), 7.15 (1H, d, *J*=8.4 Hz, H-5′), 7.10 (1H, dd, *J*=8.4, 2.0 Hz, H-6′), 6.68 (1H, d, *J*=2.2 Hz, H-8), 6.43 (1H , d, *J*=2.2 Hz, H-6), 4.96 (1H, d, *J*=7.5 Hz, H-1″), 3.87 (3H, s, OMe-3′), 3.80 (3H, s, OMe-7), 3.67 (1H, m, H-6″b), 3.46 (1H, m, H-6″a), 3.33～3.25 (4H, m, H-2″, 3″, 4″, 5″)。^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6) *δ*: 155.1 (C-2), 122.2 (C-3), 180.3 (C-4), 161.8 (C-5), 98.2 (C-6), 165.3 (C-7), 92.5 (C-8), 157.5 (C-9), 105.4 (C-10), 124.3 (C-1′), 115.1 (C-2′), 148.6 (C-3′), 146.5 (C-4′), 113.5 (C-5′), 121.4 (C-6′), 100.0 (C-1″), 73.2 (C-2″), 77.1 (C-3″), 69.7 (C-4″), 76.9 (C-5″), 60.7 (C-6″), 55.8 (OMe-7), 56.2 (OMe-3′)。上述数据与文献(Dat et al., 2019)报道基本一致,故鉴定化合物 **2** 为 mildiside A。

化合物 **3**　白色无定型粉末,分子式 $C_{15}H_{12}O_5$,

ESI-MS *m/z*: 273.075 8 [M+H]$^+$。^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6) δ: 7.31 (2H, d, J=8.5 Hz, H-2′, 6′), 6.79 (2H, d, J=8.6 Hz, H-3′, 5′), 5.86 (2H, s, H-6, 8), 5.43 (1H, dd, J=12.8, 2.9 Hz, H-2), 3.25 (1H, dd, J=17.1, 12.8 Hz, H-3a), 2.67 (1H, dd, J=17.1, 2.9 Hz, H-3b)。^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6) δ: 78.5 (C-2), 41.9 (C-3), 196.3 (C-4), 163.7 (C-5), 95.9 (C-6), 167.3 (C-7), 95.2 (C-8), 162.9 (C-9), 101.8 (C-10), 128.9 (C-1′), 128.4 (C-2′, 6′), 115.1 (C-3′, 5′), 157.7 (C-4′)。上述数据与文献(Ibrahim et al., 2003)报道基本一致,故鉴定化合物 **3** 为柚皮素。

化合物 **4** 淡黄色无定型粉末,分子式 $C_{22}H_{22}O_{10}$,ESI-MS *m/z*: 447.128 6 [M+H]$^+$。^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6) δ: 12.90 (1H, s, OH-5), 8.48 (1H, s, H-2), 7.51 (2H, d, J =8.7 Hz, H-2′, 6′), 7.10 (2H, d, J =8.7 Hz, H-3′, 5′), 6.68 (1H, d, J=2.2 Hz, H-8), 6.43 (1H, d, J=2.2 Hz, H-6), 4.91 (1H, d, J=7.4 Hz, H-1″), 3.88 (3H, s, OMe-7), 3.82~3.64 (1H, m, H-6″b), 3.52~3.44 (1H, m, H-6″a), 3.43~3.35 (1H, m, H-5″), 3.31~3.21 (2H, m, H-2″, 3″), 3.21~3.11 (1H, m, H-4″)。^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6) δ: 154.9 (C-2), 124.0 (C-3), 180.3 (C-4), 161.7 (C-5), 98.6 (C-6), 165.3 (C-7), 92.5 (C-8), 157.5 (C-9), 105.4 (C-10), 122.2 (C-1′), 130.1 (C-2′, 6′), 116.1 (C-3′, 5′), 157.3 (C-4′), 100.3 (C-1″), 73.2 (C-2″), 77.1 (C-3″), 69.7 (C-4″), 76.6 (C-5″), 60.7 (C-6″), 56.2 (OMe-7)。上述数据与文献(Drenin et al., 2011)报道基本一致,故鉴定化合物 **4** 为樱黄素 4′-*O*-*β*-D-葡萄糖苷。

化合物 **5** 淡黄色无定型粉末,分子式 $C_{15}H_{10}O_6$, ESI-MS *m/z*: 287.055 1 [M+H]$^+$。^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6) δ: 12.99 (1H, s, OH-5), 8.29 (1H, s, H-2), 6.99 (1H, d, J=2.1 Hz, H-2′), 6.80 (1H, dd, J=8.2, 2.1 Hz, H-6′), 6.77 (1H, d, J=8.2 Hz, H-5′), 6.38 (1H, d, J=2.1 Hz, H-8), 6.22 (1H, d, J=2.1 Hz, H-6)。^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6) δ: 154.0 (C-2), 121.6 (C-3), 180.2 (C-4), 162.0 (C-5), 98.9 (C-6), 164.3 (C-7), 93.6 (C-8), 157.5 (C-9), 104.5 (C-10), 122.4 (C-1′), 115.4 (C-2′), 144.9 (C-3′), 145.5 (C-4′), 116.5 (C-5′), 119.9 (C-6′)。上述数据与文献(Geiger et al., 1987)报道基本一致,故鉴定化合物 **5** 为 orobot。

化合物 **6** 暗黄色无定型粉末,分子式 $C_{23}H_{22}O_{12}$,ESI-MS *m/z*: 491.118 5 [M+H]$^+$。^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6) δ: 7.99 (2H, d, J=8.9 Hz, H-2′, 6′), 6.87 (2H, d, J=8.9 Hz, H-3′, 5′), 6.43 (1H, d, J=2.1 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, J=2.1 Hz, H-6), 5.35 (1H, d, J=7.5 Hz, H-1″), 4.10 (1H, dd, J=11.7, 2.1 Hz, H-6″a), 3.95 (1H, dd, J=11.7, 6.1 Hz, H-6″b), 3.41 (1H, m, H-5″), 3.23 (1H, m, H-2″), 3.21 (1H, m, H-3″), 3.12 (1H, m, H-4″), 1.74 (3H, s, H-8″)。^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6) δ: 156.5 (C-2), 133.1 (C-3), 177.3 (C-4), 161.2 (C-5), 98.8 (C-6), 160.0 (C-7), 93.7 (C-8), 156.4 (C-9), 101.1 (C-10), 120.8 (C-1′), 130.8 (C-2′, 6′), 115.0 (C-3′, 5′), 165.9 (C-4′), 104.3 (C-1″), 73.9 (C-2″), 76.1 (C-3″), 69.8 (C-4″), 74.1 (C-5″), 63.1 (C-6″), 169.8 (C-7″), 20.2 (C-8″)。上述数据与文献(Zhu et al., 2016)报道基本一致,故鉴定化合物 **6** 为山柰酚 3-*O*-*β*-D-(6′-乙酰) 葡萄糖苷。

化合物 **7** 淡黄色无定型粉末,分子式 $C_{22}H_{22}O_{11}$,ESI-MS *m/z*: 463.123 5 [M+H]$^+$。^{1}H-NMR (600 MHz, CD_3OD) δ: 8.13 (1H, s, H-2), 7.13 (1H, d, J=8.3 Hz, H-6′), 6.76 (1H, d, J=2.3 Hz, H-3′), 6.56 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-8), 6.55 (1H, dd, J = 8.3, 2.3 Hz, H-5′), 6.37 (1H, d, J=2.2 Hz, H-6), 4.93 (1H, d, J=7.7 Hz, H-1″), 3.89 (3H, s, OMe-4′), 3.70 (1H, dd, J=12.0, 5.5 Hz, H-6″a), 3.66~3.56 (1H, m, H-6″b), 3.46~3.40 (2H, m, H-2″, 3″), 3.37~3.32 (2H, m, H-4″, 5″)。^{13}C-NMR (150 MHz, CD_3OD) δ: 157.6 (C-2), 122.1 (C-3), 182.7 (C-4), 163.5 (C-5), 93.3 (C-6), 167.3 (C-7), 99.3 (C-8), 159.7 (C-9), 107.2 (C-10), 112.9 (C-1′), 157.8 (C-2′), 104.3 (C-3′), 160.4 (C-4′), 110.4 (C-5′), 133.5 (C-6′), 102.7 (C-1″), 73.8 (C-2″), 78.3 (C-3″), 71.2 (C-4″), 74.8 (C-5″), 62.5 (C-6″), 56.5 (OMe-4′)。上述数据与文献(Zhao et al., 2016)报道基

本一致，故鉴定化合物 **7** 为 5,7-二羟基-4′-甲氧基异黄酮-2′-*O*-*β*-D-葡萄糖苷。

化合物 **8**　淡黄色无定型粉末，分子式 $C_{21}H_{38}O_8$，ESI-MS *m/z*：419.264 0 [M+H]$^+$。^{1}H-NMR（600 MHz，CD_3OD）*δ*：5.93（1H，dd，*J*=17.4，10.8 Hz，H-2），5.25（1H，m，H-6），5.21（1H，dd，*J*=17.4，1.6 Hz，H-1a），5.04（1H，dd，*J*=10.8，1.6 Hz，H-1b），4.36（1H，d，*J*=7.8 Hz，H-1′），3.87（1H，dd，*J*=11.9，2.2 Hz，H-6′b），3.67（1H，dd，*J*=11.9，5.5 Hz，H-6′a），3.45（1H，dd，*J*=9.5，2.3 Hz，H-10），3.42～3.34（2H，m，H-4′，5′），3.32～3.19（2H，m，H-2′，3′），2.38（1H，m，H-8a），2.17（1H，m，H-8b），2.09～2.01（2H，m，H-5），1.63（3H，s，H-14），1.53（1H，dd，*J*=11.2，5.9 Hz，H-4），1.49～1.28（2H，m，H-9），1.27（3H，s，H-15），1.18（3H，s，H-12），1.15（3H，s，H-13）。^{13}C-NMR（150 MHz，CD_3OD）*δ*：112.0（C-1），146.3（C-2），73.8（C-3），43.5（C-4），3.7（C-5），126.4（C-6），135.9（C-7），31.3（C-8），37.0（C-9），89.2（C-10），73.5（C-11），24.5（C-12），26.5（C-13），15.9（C-14），27.6（C-15），105.3（C-1′），75.3（C-2′），78.1（C-3′），71.5（C-4′），78.0（C-5′），62.5（C-6′）。上述数据与文献（Fiorentino et al.，2006）报道基本一致，故鉴定化合物 **8** 为 amarantholidoside IV。

化合物 **9**　淡黄色无定型粉末，分子式 $C_{27}H_{30}O_{15}$，ESI-MS *m/z*：595.165 8 [M+H]$^+$。^{1}H-NMR（600 MHz，CD_3OD）*δ*：8.05（2H，d，*J*=8.9 Hz，H-2′，6′），6.89（2H，d，*J*=8.9 Hz，H-3′，5′），6.37（1H，d，*J*=2.0 Hz，H-8），6.18（1H，d，*J*=2.0 Hz，H-6），5.75（1H，d，*J*=7.6 Hz，H-1″），5.23（1H，d，*J*=1.6 Hz，H-1‴），4.04（1H，m，H-5‴），4.00（1H，m，H-2‴），3.78（1H，m，H-3‴），3.74（1H，dd，*J*=12.0，2.2 Hz，H-6″a），3.62（1H，m，H-2″），3.56（1H，m，H-5″），3.51（1H，dd，*J*=12.0，5.7 Hz，H-6″b），3.36～3.34（1H，m，H-4‴），3.30～3.27（1H，m，H-4″），3.23（1H，m，H-3″），0.96（3H，d，*J*=6.2 Hz，H-6‴）。^{13}C-NMR（150 MHz，CD_3OD）*δ*：158.4（C-2），134.4（C-3），179.4（C-4），163.2（C-5），99.7（C-6），165.8（C-7），94.6（C-8），158.5（C-9），105.9（C-10），123.1（C-1′），132.1（C-2′，6′），116.1（C-3′，5′），161.3（C-4′），100.3（C-1″），80.0（C-2″），78.9（C-3″），71.8（C-4″），78.4（C-5″），62.6（C-6″），102.6（C-1‴），72.4（C-2‴），72.3（C-3‴），74.0（C-4‴），69.9（C-5‴），17.5（C-6‴）。上述数据与文献（Wu et al.，2009）报道基本一致，故鉴定化合物 **9** 为山柰酚-3-*O*-*α*-L-鼠李糖（1→2）-*β*-D-葡萄糖苷。

化合物 **10**　黄色无定形粉末，分子式 $C_{15}H_{10}O_6$，ESI-MS *m/z*：287.055 1 [M+H]$^+$。^{1}H-NMR（600 MHz，DMSO-d_6）*δ*：8.04（2H，d，*J*=8.9 Hz，H-3′，5′），6.92（2H，d，*J*=8.9 Hz，H-2′，6′），6.43（1H，d，*J*=2.0 Hz，H-8），6.18（1H，d，*J*=2.0 Hz，H-6）。^{13}C-NMR（150 MHz，DMSO-d_6）*δ*：146.7（C-2），135.7（C-3），175.9（C-4），156.2（C-5），98.3（C-6），164.2（C-7），93.5（C-8），160.7（C-9），102.9（C-10），121.7（C-1′），129.5（C-2′，6′），115.4（C-3′，5′），159.2（C-4′）。上述数据与文献（Liu et al.，2009）报道基本一致，故鉴定化合物 **10** 为山柰酚。

化合物 **11**　黄色无定型粉末，分子式 $C_{15}H_{10}O_5$，ESI-MS *m/z*：271.060 1 [M+H]$^+$。^{1}H-NMR（600 MHz，DMSO-d_6）*δ*：7.36（2H，d，*J*=8.6 Hz，H-2′，6′），6.81（2H，d，*J*=8.6 Hz，H-3′，5′），6.31（1H，d，*J*=2.0 Hz，H-8），6.15（1H，d，*J*=2.0 Hz，H-6）。^{13}C-NMR（150 MHz，DMSO-d_6）*δ*：153.7（C-2），121.4（C-3），178.0（C-4），157.4（C-5），99.5（C-6），161.9（C-7），93.9（C-8），157.7（C-9），104.0（C-10），122.1（C-1′），130.2（C-2′，6′），115.1（C-3′，5′），161.7（C-4′）。上述数据与文献（任风芝等，2005）报道基本一致，故鉴定化合物 **11** 为 5,7,4′-三羟基异黄酮。

化合物 **12**　黄色无定型粉末，分子式 $C_{21}H_{20}O_{11}$，ESI-MS *m/z*：449.107 9 [M+H]$^+$。^{1}H-NMR（600 MHz，CD_3OD）*δ*：8.05（2H，d，*J*=8.8 Hz，H-2′，6′），6.89（2H，d，*J*=8.8 Hz，H-3′，5′），6.39（1H，d，*J*=1.8 Hz，H-8），6.20（1H，d，*J*=1.8 Hz，H-6），5.24（1H，d，*J*=7.3 Hz，H-1″），3.68（1H，dd，*J*=11.8，2.4 Hz，H-6″b），3.52（1H，dd，*J*=11.8，5.5 Hz，H-6″a），3.45～3.39（2H，m，H-2″，5″），3.30（1H，m，H-3″），3.20（1H，ddd，*J*=9.8，5.5，2.4 Hz，H-4″）。^{13}C-NMR（150 MHz，CD_3OD）*δ*：159.0（C-2），135.4

(C-3), 179.4 (C-4), 163.1 (C-5), 104.1 (C-6), 166.7 (C-7), 95.0 (C-8), 158.6 (C-9), 105.6 (C-10), 122.8 (C-1′), 132.3 (C-2′, 6′), 116.1 (C-3′, 5′), 161.6 (C-4′), 100.1 (C-1″), 75.8 (C-2″), 78.4 (C-3″), 71.3 (C-4″), 78.0 (C-5″), 62.6 (C-6″)。上述数据与文献(Wu et al., 2009)报道基本一致,故鉴定化合物 **12** 为山柰酚-3-*O*-*β*-D-葡萄糖苷。

化合物 **13** 白色无定型粉末,分子式 $C_{17}H_{18}O_5$, ESI-MS *m/z*: 303.122 7 [M+H]$^+$。^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6) *δ*: 9.16 (1H, s, OH-7), 8.62 (1H, s, OH-3′), 6.85 (1H, d, *J*=8.2 Hz, H-5), 6.68 (1H, d, *J*=8.6 Hz, H-5′), 6.59 (1H, d, *J*=8.6 Hz, H-6′), 6.27 (1H, dd, *J*=8.2, 2.4 Hz, H-6), 6.18 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-8), 4.09 (1H, ddd, *J*=10.3, 3.5, 2.1 Hz, H-2b), 3.89 (1H, t, *J*=10.3 Hz, H-2a), 3.74 (3H, s, OMe-4′), 3.72 (3H, s, OMe-2′), 3.30 (1H, m, H-3), 2.83 (1H, dd, *J*=15.6, 11.3 Hz, H-4a), 2.70 (1H, dd, *J*=15.6, 4.5 Hz, H-4b)。^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6) *δ*: 70.2 (C-2), 31.8 (C-3), 31.3 (C-4), 130.5 (C-5), 108.4 (C-6), 157.0 (C-7), 103.0 (C-8), 155.0 (C-9), 113.2 (C-10), 116.7 (C-1′), 146.5 (C-2′), 139.7 (C-3′), 148.2 (C-4′), 108.0 (C-5′), 127.3 (C-6′), 56.4 (OMe-2′), 60.7 (OMe-4′)。上述数据与文献(Hamburger et al., 1987)报道基本一致,故鉴定化合物 **13** 为 (*S*)-mucronulatol。

化合物 **14** 淡黄色无定型粉末,分子式 $C_{16}H_{12}O_5$, ESI-MS *m/z*: 285.075 8 [M+H]$^+$。^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6) *δ*: 9.02(1H, s, OH-3′), 8.27 (1H, s, H-2), 7.94 (1H, d, *J*=8.8 Hz, H-5), 7.03 (1H, d, *J*=1.7 Hz, H-6′), 6.96~6.94 (2H, m, H-2′, 5′), 6.91 (1H, dd, *J*=8.8, 2.2 Hz, H-6), 6.84 (1H, d, *J*=2.2 Hz, H-8), 3.78 (3H, s, OMe-4′)。^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6) *δ*: 153.0 (C-2), 124.7 (C-3), 174.6 (C-4), 127.3 (C-5), 115.3 (C-6), 163.2 (C-7), 102.1 (C-8), 157.5 (C-9), 116.7 (C-10), 123.3 (C-1′), 116.4 (C-2′), 146.0 (C-3′), 147.5 (C-4′), 112.0 (C-5′), 119.7 (C-6′), 55.7 (OMe-4′)。上述数据与文献(Cui et al., 1993)报道基本一致,故鉴定化合物 **14** 为毛蕊异黄酮。

化合物 **15** 暗黄色无定型粉末,分子式 $C_{15}H_{10}O_7$, ESI-MS *m/z*: 303.050 6 [M+H]$^+$。^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6) *δ*: 12.48 (1H, s, OH-5), 7.66 (1H, d, *J*=2.2 Hz, H-2′), 7.54 (1H, dd, *J*=8.5, 2.2 Hz, H-6′), 6.88 (1H, d, *J*=8.5 Hz, H-5′), 6.41 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6)。^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6) *δ*: 146.8 (C-2), 135.8(C-3), 175.9 (C-4), 160.7 (C-5), 98.3 (C-6), 164.1 (C-7), 93.4 (C-8), 156.2 (C-9), 103.0 (C-10), 122.0 (C-1′), 115.1 (C-2′), 145.1 (C-3′), 147.8 (C-4′), 115.7 (C-5′), 120.0 (C-6′)。上述数据与文献(Wu et al., 2008)报道基本一致,故鉴定化合物 **15** 为槲皮素。

化合物 **16** 淡黄色无定型粉末,分子式 $C_{22}H_{22}O_{11}$, ESI-MS *m/z*: 463.123 5 [M+H]$^+$。^{1}H-NMR (600 MHz, CD_3OD) *δ*: 8.19 (1H, s, H-2), 7.18 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2′), 6.99 (1H, dd, *J*=8.2, 2.0 Hz, H-6′), 6.86 (1H, d, *J*=8.2 Hz, H-5′), 6.72 (1H, d, *J*=2.2 Hz, H-8), 6.53 (1H, d, *J*=2.2 Hz, H-6), 5.05 (1H, d, *J*=7.2 Hz, H-1″), 3.90 (3H, s, OMe-7), 3.72 (1H, m, H-6″a), 3.65 (1H, m, H-6″b), 3.58 (1H, m, H-3″), 3.50~3.46 (2H, m, H-2″, 4″), 3.43~3.38 (1H, m, H-5″)。^{13}C-NMR (150 MHz, CD_3OD) *δ*: 155.6 (C-2), 123.6 (C-3), 182.5 (C-4), 163.6 (C-5), 101.1 (C-6), 164.8 (C-7), 95.9 (C-8), 159.2 (C-9), 108.0 (C-10), 125.1 (C-1′), 114.0 (C-2′), 148.1 (C-3′), 148.8 (C-4′), 116.2 (C-5′), 122.9 (C-6′), 101.6 (C-1″), 74.7 (C-2″), 78.38 (C-3″), 71.2 (C-4″), 77.8 (C-5″), 62.40 (C-6″), 56.5 (OMe-4′)。上述数据与文献(Fu et al., 2012)报道基本一致,故鉴定化合物 **16** 为红车轴草素-7-*O*-*β*-D-葡萄糖苷。

化合物 **17** 淡黄色晶体(甲醇),分子式 $C_{23}H_{28}O_{10}$, ESI-MS *m/z*: 465.175 6 [M+H]$^+$。^{1}H-NMR (600 MHz, CD_3OD) *δ*: 7.00 (1H, d, *J*=8.4 Hz, H-5), 6.72 (1H, d, *J*=8.6 Hz, H-6′), 6.65 (1H, dd, *J*=8.4, 2.5 Hz, H-6), 6.63 (1H, d, *J*=8.6 Hz, H-5′), 6.59 (1H,d, *J*=2.5 Hz, H-8), 4.87 (1H, overlap, H-1″), 4.23 (1H, ddd, *J*=10.4, 3.5, 2.1 Hz, H-2b), 3.97 (1H, t, *J*=10.4 Hz, H-2a), 3.91(1H, dd, *J*=12.1, 2.0 Hz, H-6″

b)，3.86（3H，s，OMe-4′），3.85（3H，s，OMe-3′），3.73（1H，dd，J = 12.1，5.1 Hz，H-6″a），3.46（1H，m，H-3），3.50～3.39（4H，m，H-2″，3″，4″，5″），2.95（1H，m，H-4a），2.86（1H，m，H-4b）。^{13}C-NMR（150 MHz，CD_3OD）δ：71.7（C-2），33.1（C-3），32.5（C-4），131.1（C-5），108.4（C-6），158.4（C-7），102.5（C-8），156.2（C-9），117.8（C-10），128.4（C-1′），147.3（C-2′），140.7（C-3′），149.8（C-4′），110.3（C-5′），117.8（C-6′），105.7（C-1″），74.9（C-2″），78.1（C-3″），71.4（C-4″），78.0（C-5″），62.5（C-6″），61.3（OMe-3′），56.7（OMe-4′）。上述数据与文献（王金兰等，2008）报道基本一致，故鉴定化合物 **17** 为 2′-羟基-3′，4′-二甲氧基异黄烷-7-*O*-β-D-葡萄糖苷。

化合物 **18**　黄色无定型粉末，分子式 $C_{27}H_{30}O_{15}$，ESI-MS m/z：595.165 8 $[M+H]^+$。^{1}H-NMR（600 MHz，CD_3OD）δ：8.07（2H，d，J = 8.8 Hz，H-2′，6′），6.89（2H，d，J = 8.8 Hz，H-3′，5′），6.40（1H，d，J = 2.0 Hz，H-8），6.21（1H，d，J = 2.0 Hz，H-6），5.13（1H，d，J = 7.3 Hz，H-1″），4.52（1H，d，J = 1.6 Hz，H-1‴），3.81（1H，dd，J = 11.1，1.6 Hz，H-6″a），3.62～3.53（1H，m，H-3‴），3.54～3.34（6H，m，H-2″，3″，5″，2‴，5‴，6″b），3.29～3.23（2H，m，H-4″，4‴），1.12（3H，d，J = 6.2 Hz，H-6‴）。^{13}C-NMR（150 MHz，CD_3OD）δ：159.4（C-2），135.5（C-3），179.4（C-4），163.1（C-5），100.1（C-6），166.3（C-7），95.0（C-8），158.6（C-9），105.6（C-10），122.8（C-1′），132.4（C-2′，6′），116.1（C-3′，5′），161.5（C-4′），104.6（C-1″），75.8（C-2″），78.2（C-3″），72.3（C-4″），77.2（C-5″），68.6（C-6″），102.4（C-1‴），71.4（C-2‴），72.1（C-3‴），73.9（C-4‴），69.7（C-5‴），17.9（C-6‴）。上述数据与文献（Feng et al.，2007）报道基本一致，故鉴定化合物 **18** 为山柰酚-3-*O*-芸香糖苷。

化合物 **19**　黄色无定型粉末，分子式 $C_{28}H_{32}O_{16}$，ESI-MS m/z：625.176 4 $[M+H]^+$。^{1}H-NMR（600 MHz，CD_3OD）δ：7.97（1H，d，J = 2.1 Hz，H-2′），7.65（1H，dd，J = 8.4，2.1 Hz，H-6′），6.94（1H，d，J = 8.4 Hz，H-5′），6.43（1H，dd，J = 4.0，2.1 Hz，H-8），6.23（1H，d，J = 2.1 Hz，H-6），5.26（1H，d，J = 7.5 Hz，H-1″），4.55（1H，d，J = 1.6 Hz，H-1‴），3.97（3H，s，OMe-3′），3.82（1H，dd，J = 11.3，1.6 Hz，H-6″a），3.62（1H，dd，J = 3.5，1.6 Hz，H-3‴），3.50～3.38（6H，m，H-2″，3″，5″，2‴，5‴，6″b），3.28～3.22（2H，m，H-4″，4‴），1.12（3H，d，J = 6.2 Hz，H-6‴）。^{13}C-NMR（150 MHz，CD_3OD）δ：158.5（C-2），135.4（C-3），179.3（C-4），158.8（C-5），100.0（C-6），166.2（C-7），94.9（C-8），163.0（C-9），105.7（C-10），123.0（C-1′），114.5（C-2′），148.3（C-3′），150.8（C-4′），116.1（C-5′），124.0（C-6′），104.4（C-1″），75.9（C-2″），78.2（C-3″），71.6（C-4″），77.4（C-5″），68.5（C-6″），102.5（C-1‴），72.1（C-2‴），72.3（C-3‴），73.8（C-4‴），69.8（C-5‴），17.9（C-6‴），56.8（OMe-3′）。上述数据与文献（Bader et al.，1993）报道基本一致，故鉴定化合物 **19** 为 5，7，4′-三羟基-3′-甲氧基黄酮醇-3-*O*-芸香糖苷。

化合物 **20**　黄色无定型粉末，分子式 $C_{21}H_{20}O_{12}$，ESI-MS m/z：465.102 8 $[M+H]^+$。^{1}H-NMR（600 MHz，CD_3OD）δ：7.73（1H，d，J = 2.2 Hz，H-2′），7.61（1H，dd，J = 8.4，2.2 Hz，H-6′），6.88（1H，d，J = 8.4 Hz，H-5′），6.37（1H，d，J = 2.1 Hz，H-8），6.19（1H，d，J = 2.1 Hz，H-6），5.23（1H，d，J = 7.7 Hz，H-1″），3.76～3.18（5H，m，H-2″ - 6″）。^{13}C-NMR（150 MHz，CD_3OD）δ：158.7（C-2），135.6（C-3），179.2（C-4），163.0（C-5），100.6（C-6），168.0（C-7），95.2（C-8），158.6（C-9），105.1（C-10），123.1（C-1′），116.0（C-2′），146.0（C-3′），149.9（C-4′），117.5（C-5′），123.2（C-6′），104.5（C-1″），75.7（C-2″），78.4（C-3″），71.2（C-4″），78.2（C-5″），62.6（C-6″）。上述数据与文献（Kwonj & Bae，2011）报道基本一致，故鉴定化合物 **20** 为槲皮素-3-*O*-β-D-葡萄糖苷。

4　讨论与结论

黄耆属植物富含黄酮类成分，骨架主要为黄酮、黄酮醇、异黄酮及异黄烷等（周家林等，2021）。笔者首次对坚硬黄耆正丁醇部位的化学成分进行了研究，从中分离鉴定了 20 个化合物，包括 19 个黄酮类成分和 1 个倍半萜苷。其中化合物 **1**–**9** 为首次在黄耆属中分离得到。

本研究显示坚硬黄耆正丁醇部位富含黄酮类成分,其中丰量成分为山柰酚-3-*O*-*β*-D-葡萄糖苷(**12**)。由文献调研可知,这些化合物具有广泛的生理活性,如抗炎(**3**、**12**、**14**)(Parveen et al., 2007;王可盈等, 2022;王玉君等, 2022)、抗心肌缺血再灌注性损伤(**12**)(Qu et al., 2016)、镇痛(**12**)(Parveen et al., 2007)、抗糖尿病(**3**、**14**、**15**)(侯瑞英等, 2021;胡培等, 2022;王士珍等, 2022)、抑制骨髓瘤细胞增殖(**11**)(何晖和翟明, 2008)、抗肿瘤(**14**)(王雪振等, 2021)、抑制血管平滑肌细胞增殖(**18**)(张文通等, 2018)、促进血管新生(**3**)(王欣等, 2020)、改善脑缺血后神经损伤(**3**、**10**、**14**)(李伟瀚等, 2019;王凯华等, 2022;张彐宁等, 2022)。然而,根据现有文献尚无法推测这些化合物对其所在正丁醇部位是否有利尿作用。后期研究中,笔者拟基于利尿细胞模型对所分离单体进行活性筛选,以进一步明晰坚硬黄耆发挥利尿功效的药效物质基础。综上所述,本研究为坚硬黄耆的药效物质基础提供了基础数据,也为未来合理开发利用该植物资源提供了理论依据。

参考文献:

BADER G, TUJA D, WRAY V, et al., 1993. Flavonol glycosides from *Heteropappus altaicus* and *H. biennis* [J]. Planta Med, 59(3): 284-285.

CUI B, NAKAMURA M, KINJO J, et al., 1993. Chemical constituents of *Astragali semen* [J]. Chem Pharm Bull, 41(1): 178-182.

DAT LD, TUG NTM, DUC NV, et al., 2019. Anti-inflammatory secondary metabolites from the stems of *Millettia dielsiana* Harms ex Diels [J]. Carbohydr Res, 484: 107778.

DRENIN AA, BOTIROV EK, TUROV YP, 2011. A new isoflavone glycoside from *Trifolium pretense* L. [J]. Russ J Bioorg Chem, 37(7): 862-865.

Editorial Committee of Flora of China, 1993. Flora Reipublicae Popularis Sinicae [M]. Beijing: Science Press: 78. [中国植物志编委会, 1993. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社: 78.]

FENG WS, HAO ZY, ZHENG XK, et al., 2007. Chemical constituents from leaves of *Celastrus gemmatus* Loes. [J]. Acta Phram Sin, 42(6): 625-630.

FIORENTINO A, DELLA GM, D'ABROSCA B, et al., 2006. Unusual sesquiterpene glucosides from *Amaranthus retroflexus* [J]. Tetrahedron, 62(38): 8952-8958.

FU MQ, DENG D, FENG SX, et al., 2012. Chemical constituents from roots of *Flemingia philippinensis* [J]. Chin Herb Med, 4(1): 8-11.

GEIGER H, STEIN W, MUES R, et al., 1987. Bryoflavone and heterobryoflavone, two new isoflavone-flavone dimers from *Bryum capillare* [J]. Z Naturforsch C, 42(12): 863-867.

HAMBURGER MO, CORDELL GA, TANTIVATANA P, et al., 1987. Traditional medicinal plants of Thailand, VIII. isoflavonoids of *Dalbergia candenatensis* [J]. J Nat Prod, 50(4): 696-699.

HAN LF, ZHAO J, ZHANG Y, et al., 2013. Chemical constituents from dried aerial parts of *Eclipta prostrata* [J]. Chin Herb Med, 5(4): 313-316.

HE H, ZHAI M, 2008. Anti-myeloma mechanism of the study from genistein [J]. Nat Prod Res Dev, 20(6): 1067-1071. [何晖, 翟明, 2008. 4′,5,7 三羟基异黄酮抗骨髓瘤细胞增殖机制的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 20(6): 1067-1071.]

HOU RY, WU DM, JIAO WJ, et al., 2021. Calycosin ameliorates glycolipid metabolism disorder and metabolic associated fatty liver disease symptoms in type 2 diabetic rats [J]. Chin J Pathophysiol, 37(11): 1965-1971. [侯瑞英, 吴冬梅, 焦伟杰, 等, 2021. 毛蕊异黄酮改善 2 型糖尿病模型大鼠的糖脂代谢紊乱和代谢相关脂肪性肝病症状 [J]. 中国病理生理杂志, 37(11): 1965-1971.]

HU P, MA CQ, LIU J, et al., 2022. Effects and mechanism of naringin against vascular injury in diabetic mice [J]. Pharmacol Clin Chin Mat Med, 38(2): 64-69. [胡培, 马昌全, 刘 佳, 等, 2022. 柚皮素抗糖尿病小鼠血管损伤的作用及其机制研究 [J]. 中药药理与临床, 38(2): 64-69.]

IBRAHIM ARS, GALAL AM, AHMED MS, et al., 2003. O-demethylation and sulfation of 7-methoxylated flavanones by *Cunninghamella elegans* [J]. Chem Pharm Bull, 51(2): 203-206.

JIA MR, ZHANG Y, 2016. Chinese ethnopharmaceutical dictionary [M]. Beijing: China Medical Science and Technology Press: 98. [贾敏如, 张艺, 2016. 中国民族药辞典 [M]. 北京: 中国医药科技出版社: 98.]

KWON DJ, BAE YS, 2011. Chemical constituents from the stem bark of *Acer barbinerve* [J]. Chem Nat Compd, 47(4): 636-639.

LI WH, CHENG X, YANG YL, et al., 2019. Kaempferol improves cerebral ischemia and reperfusion function in rats by inhibiting neuroinflammation and protecting the blood-brain barrier [J]. Chin J Pharmacol Toxicol, 33(9): 673. [李伟瀚, 程笑, 杨滢霖, 等, 2019. 山奈酚通过抑制神经炎症及保护血脑屏障而改善大鼠脑缺血再灌注神经功能 [J]. 中国药理学与毒理学杂志, 33(9): 673.]

LIU CD, CHEN J, WANG JH, 2009. A novel kaempferol triglycoside from flower buds of *Panax quinquefolium* [J]. Chem Nat Compd, 45(6): 808-810.

PARVEEN Z, DENG Y, SAEED MK, et al., 2007. Antiinflammatory and analgesic activities of *Thesium hinense* Turcz extracts and its major flavonoids, kaempferol and kaempferol-3-*O*-glucoside [J]. Yakugaku Zasshi, 127(8): 1275-1279.

QU DX, HAN JC, REN HH, et al., 2016. Cardioprotective effects of astragalin against myocardial ischemia/reperfusion injury in isolated rat heart [J]. Oxid Med Cell Longev, 2016: 8194690.

REN FZ, ZHANG L, NIU GY, et al., 2005. Study on chemical constituents of sea breeze vine (I) [J]. Chin Tradit Herb Drugs, 36(2): 184-185. [任风芝, 张丽, 牛桂云, 等, 2005. 海风藤的化学成分研究(Ⅰ) [J]. 中草药, 36(2): 184-185.]

WANG JL, XU HM, LI WH, et al., 2008. Study on chemical constituents of *Astragalus dahuricus* [J]. Chin J Chin Mat Med, 33(4): 414-416. [王金兰, 许红梅, 李卫宏, 等, 2008. 兴安黄芪化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 33(4): 414-416.]

WANG KH, YANG XY, ZHENG GS, et al., 2022. Experimental study on the effect of naringenin on mitophagy of neuronal cells in mice with cerebral ischemia injury [J]. Shaanxi J Tradit Chin Med, 43(8): 997-1002. [王凯华, 杨鑫勇, 郑光珊, 等, 2022. 柚皮素对脑缺血损伤小鼠神经细胞线粒体自噬的影响实验研究 [J]. 陕西中医, 43(8): 997-1002.]

WANG KY, HUANG CX, LIU JY, et al., 2022. Effect of naringin on the intestinal fibrosis in DSS induced colitis mice [C]// Chinese Society of Food Science and Technology. Abstracts of the 19th Annual Meeting of CIFST: 171-172. [王可盈, 黄春想, 刘俊阳, 等, 2022. 柚皮素对 DSS 诱导的结肠炎小鼠肠纤维化的改善作用研究 [C]//中国食品科学技术学会. 中国食品科学技术学会第十九届年会论文摘要集: 171-172.]

WANG SZ, ZHANG M, CHEN P, et al., 2022. Effect of quercetin on neuropathic pain of diabetic rats and the influence on PI3K/AKT signaling pathway [J]. Pharmacol Clin Chin Mat Med, 38(2): 69-74. [王士珍, 张萌, 陈培, 等, 2022. 槲皮素对糖尿病大鼠神经病理性疼痛的改善作用及对 PI3K/AKT 信号通路的影响 [J]. 中药药理与临床, 38(2): 69-74.]

WANG X, LI L, CHEN YY, et al., 2020. Study on the promoting effect and mechanism of naringenin on angiogenesis in rats with myocardial infarction [J]. J New Med, 51(12): 915-921. [王欣, 李磊, 陈元友, 等, 2020. 柚皮素对心肌梗死大鼠血管新生的促进作用及机制研究 [J]. 新医学, 51(12): 915-921.]

WANG XZ, ZHANG XY, MOU Y, et al., 2021. Anti-tumor effect and mechanisms of calycosin: a review [J]. Chin J Exp Tradit Med Form, 27(23): 210-217. [王雪振, 张小雨, 牟悦, 等, 2021. 毛蕊异黄酮抗肿瘤作用及机制的研究进展 [J]. 中国实验方剂学杂志, 27(23): 210-217.]

WANG YJ, HAN BN, SHI YP, et al., 2022. Protective effect and mechanism of millein isoflavone on respiratory syncytial virus induced pneumonia model mice [J]. J Chin Med Mat, 45(3): 715-719. [王玉君, 韩波妮, 史艳平, 等, 2022. 毛蕊异黄酮对呼吸道合胞病毒感染致肺炎模型小鼠的保护作用及机制研究 [J]. 中药材, 45(3): 715-719.]

WU H, DUSHENKOV S, HO CT, et al., 2009. Novel acetylated flavonoid glycosides from the leaves of *Allium ursinum* [J]. Food Chem, 115: 592-595.

WU T, ABDULLA R, YANG Y, et al., 2008. Flavonoids from *Gossypium hirsutum* flowers [J]. Chem Nat Compd, 44(3): 370-373.

YANG YC, 1991. Annals of Tibetan Medicine [M]. Xining: Qinghai People's Publishing House: 418. [杨永昌, 1991. 藏药志 [M]. 西宁: 青海人民出版社: 418.]

ZHANG JN, JIN XF, ZHANG Y, et al., 2022. Protective effects of different doses of calycosin from Huangqi on neurons in rats with cerebral ischemia-reperfusion [J]. J Hebei Chin Med Pharmacol, 37(3): 43-47. [张彐宁, 靳晓飞, 张怡, 等, 2022. 黄芪中毛蕊异黄酮不同剂量对脑缺血再灌注大鼠神经细胞的保护作用 [J]. 河北中医药学报, 37(3): 43-47.]

ZHANG WT, LI J, WU YT, et al., 2018. Effects of kaempferol-3-*O*-rutinoside on proliferation, migration and TGFBR1 signaling pathway activation in vascular smooth muscle cells [J]. Chin J Pathophysiol, 34(5): 832-838. [张文通, 李俊, 吴玉婷, 等, 2018. 山柰酚-3-*O*-芸香糖苷对血管平滑肌细胞增殖、迁移及 TGFBR1 信号通路活化的影响 [J]. 中国病理生理杂志, 34(5): 832-838.]

ZHAO BT, LE DD, NGUYEN PH, et al., 2016. PTP1B, α-glucosidase, and DPP-IV inhibitory effects forchromene derivatives from the leaves of *Smilax china* L. [J]. Chem Biol Interact, 253: 27-37.

ZHOU JL, MU ZJ, ZHONG GY, et al., 2021. Research progress on chemical constituents and biological activities of *Astragalus* plants [J]. Chin Tradit Pat Med, 43(7): 1845-1851. [周家林, 慕泽泾, 钟国跃, 等, 2021. 黄芪属植物化学成分及生物活性研究进展 [J]. 中成药, 43(7): 1845-1851.]

ZHU Y, YE FM, REN J, et al., 2016. Flavonoids from *Illicium wardii* [J]. Chem Nat Compd, 52(5): 899-901.

（责任编辑　邓斯丽）