

拳参乙酸乙酯萃取部位的化学成分鉴定^Δ

王宏伟^{1*}, 刘冰晶², 杜晓鹃^{1#}, 曾靖²(1.承德医学院中药研究所/河北省中药研究与开发重点实验室, 河北承德 067000; 2.赣南医学院药学院, 江西赣州 341000)

中图分类号 R284.1 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2017)25-3494-04

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2017.25.11

摘要 目的:研究拳参乙酸乙酯萃取部位的化学成分,为其药效物质基础研究提供科学依据。方法:取拳参95%乙醇提取物浸膏的乙酸乙酯萃取部位,采用正相和反相柱色谱反复分离纯化,根据理化性质或波谱数据鉴定纯化后各化合物结构。结果:分离得到的11个单体化合物分别鉴定为 β -谷甾醇(1)、二氢杨梅素(2)、槲皮素(3)、山柰酚(4)、表儿茶素(5)、绿原酸(6)、芦丁(7)、没食子酸(8)、1,2,3,4-四氢-8-羟基-4-异丙基-1-甲基萜-6-羧酸(9)、原儿茶酸(10)、鞣花酸(11)。结论:经文献查阅证实化合物2为首次从拳参植物中分离得到,化合物9为首次从蓼属植物中分离得到;本试验相关研究成果为进一步阐明拳参的药效物质基础提供了试验依据。

关键词 拳参;乙酸乙酯;萃取部位;化学成分;波谱数据;分离;鉴定

Identification of the Chemical Constituents of the Ethyl Acetate Extraction Portion of *Polygonum bistorta*

WANG Hongwei¹, LIU Bingjing², DU Xiaojuan¹, ZENG Jing²(1.Institute of Chinese Materia Medica of Chengde Medical College/Hebei Key Laboratory of Research and Development for TCM, Hebei Chengde 067000, China; 2.College of Pharmacy, Gannan Medical University, Jiangxi Ganzhou 341000, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To study the chemical constituents of the ethyl acetate extraction portion of *Polygonum bistorta*, provide scientific basis for the basic research of its effective substances. METHODS: Taking the ethyl acetate extraction portion of *P. bistorta* 95% ethanol extract, positive phase and reversed phase column chromatography were used for repeated isolation and purification, and the structures of the purified compounds were identified on the basis of physicochemical properties or spectral data. RESULTS: 11 monomer compounds were isolated and identified as β -sitosterol (1), dihydromyricetin (2), quercetin (3), kaempferol (4), epicatechin (5), chlorogenic acid (6), rutin (7), gallic acid (8), 1,2,3,4-tetrahydro-8-hydroxy-4-isopropyl-1-methylnaphthalene-6-carboxylic acid (9), protocatechuic acid (10) and ellagic acid (11). CONCLUSIONS: The literature is confirmed that compound 2 is isolated from *P. bistorta* for the first time and compound 9 is isolated from *Polygonum* for the first time. The related research results have provided experimental references for further clarifying the effective substances of *P. bistorta*.

KEYWORDS *Polygonum bistorta*; Ethyl acetate; Extraction portion; Chemical constituents; Spectral data; Isolation; Identification

拳参(*Polygonum bistorta* L.)为蓼科(Polygonaceae)蓼属(*Polygonum*)多年生草本植物,俗名紫参、草河车等^[1],主要分布于东亚和中亚地区,其块状根部为我国传统中药,最早记载于《本草图经》中。本课题组对拳参提取物的药理活性进行了较全面的研究,发现其具有良好的镇痛^[2]、中枢抑制^[3]、抗心律失常^[4]、抗心肌缺血^[5]及抗菌^[6]等作用。目前,国内外对拳参化学成分的研究报道极少,为进一步阐明传统中药材拳参的药效物质基础,本课题组对拳参95%乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部位的化学成分进行了系统研究,通过部位分离、柱色谱反

复分离纯化等手段,根据理化性质或波谱数据确定化合物的结构,现介绍如下。

1 材料

1.1 仪器与色谱柱

LC-10A 高效液相色谱(HPLC)仪(日本 Shimadzu 公司);微量进样器(美国 Hamilton 公司);FA1204B 电子天平(上海精科科学仪器有限公司);DRX-600、DRX-400 核磁共振波谱(NMR)仪与 micro-TOFQ 质谱(MS)仪(瑞士 Bruker 公司);色谱柱 Luna C₁₈(美国 Phenomenex 公司;250 mm×4.60 mm, 5 μ m; 250 mm×10 mm, 10 μ m)。

1.2 药材、对照品与试剂

拳参药材购于江西樟树市庆仁中药饮片有限公司(批号:130602),由承德医学院中药研究所赵春颖教授鉴定为蓼科蓼属植物拳参的干燥根茎;芦丁对照品(批号:100080-201408,纯度:92.8%)、没食子酸对照品(批

^Δ 基金项目:河北省中医药管理局科研计划项目(No.2016064);承德医学院自然科学研究计划(No.201621)

* 实验师。研究方向:中药学、蛋白基微载体缓释剂。电话:0314-2290052。E-mail:whw19781002@126.com

通信作者:高级实验师。研究方向:天然药物活性成分。电话:0314-2290052。E-mail:shidabeijing@126.com

号: 110831-201204, 纯度: 89.9%) 采购于中国食品药品检定研究院; 薄层硅胶 G (青岛海洋化工厂); 柱层析硅胶 (青岛海洋化工厂, 200~300 目); GF254 硅胶板 (北京慧得益公司); 十八烷基硅烷键合硅胶填料 (ODS, 北京绿百草公司); 95% 乙醇为食品级, 甲醇为色谱纯, 二氯甲烷等为分析纯, 水为娃哈哈纯净水。

2 提取与分离

取干燥拳参药材 500 g, 粉碎, 用 6 倍量 95% 乙醇连续回流提取 2 h, 滤过, 提取液减压浓缩至无醇味, 加适量水混悬, 用乙酸乙酯萃取, 得到乙酸乙酯部位 33 g。该部位经硅胶柱分离, 以二氯甲烷-甲醇 (100:1、80:20、70:30、60:40、50:50、40:60、30:70、20:80、1:100, *V/V*) 混合溶剂梯度洗脱, 流速约为 1 mL/min, 每 30 mL 为 1 份, 共收集 319 组流分。根据薄层色谱 (TLC) 检测结果, 合并极性相近流分, 得到 Fr. 1~Fr. 9 共 9 个部分, Fr. 1~Fr. 5 因量少难以分离, 不对此进行下一步试验。

Fr. 6 部分经硅胶柱层析, 二氯甲烷-甲醇 (100:1、99:1、98:2、97:3、96:4、95:5, *V/V*) 混合溶剂梯度洗脱, 流速 0.5 mL/min, 每 10 mL 为 1 份, 共收集 298 组流分。取二氯甲烷-甲醇 (98:2, *V/V*) 混合溶剂洗脱组分, 结合重结晶法纯化, 得到化合物 1 (16.5 mg)。

Fr. 7 部分经 ODS 反相柱分离, 甲醇-水 (20:80、25:75、30:70、35:65、40:60、45:55、50:50, *V/V*) 混合溶剂梯度洗脱, 流速 0.5 mL/min, 每 10 mL 为 1 份, 共收集 265 组流分。取甲醇-水 (30:70, *V/V*) 混合溶剂洗脱组分, 合并相近流分, 再结合半制备 HPLC 法纯化: 其中一组流动相为甲醇-水 (25:75, *V/V*), 检测波长 290 nm, 流速 4.0 mL/min, 保留时间为 20.3 min, 得到化合物 2 (7.9 mg); 另一组流动相为甲醇-水 (55:45, *V/V*), 检测波长 360 nm, 流速 4.0 mL/min, 保留时间为 35.1、39.6 min, 分别得到化合物 3 (21.9 mg) 和化合物 4 (20.8 mg)。

Fr. 8 部分经 ODS 反相柱分离, 甲醇-水 (7:93、17:83、27:73、37:63、47:53、57:43、67:33, *V/V*) 混合溶剂梯度洗脱, 流速 0.5 mL/min, 每 10 mL 为 1 份, 共收集 272 组流分。取甲醇-水 (37:63, *V/V*) 洗脱组分, 合并相近流分, 再分别结合半制备 HPLC 法纯化: 流动相为甲醇-水 (15:85, *V/V*), 流速 4.0 mL/min, 检测波长 280 nm, 保留时间为 27.5 min, 得化合物 5 (13.2 mg); 流动相为甲醇-水 (30:70, *V/V*), 流速 4.0 mL/min, 检测波长 320 nm, 保留时间为 19.4 min, 得到化合物 6 (16.2 mg); 取甲醇-水 (27:73, *V/V*) 洗脱组分, 合并相近流分, 其中一组得到化合物 7 (24.9 mg), 另一组结合重结晶法纯化, 得到化合物 8 (13.4 mg)。

Fr. 9 部分经 ODS 反相柱分离, 甲醇-水 (5:95、15:85、25:75、35:65、45:55、50:50、60:40, *V/V*) 混合溶剂梯度

洗脱, 取甲醇-水 (35:65, *V/V*) 洗脱组分时, 得化合物 9 (10 mg); 取甲醇-水 (15:85, *V/V*) 洗脱组分时, 合并相近流分, 结合重结晶法纯化, 分别得到化合物 10 (25.2 mg)、化合物 11 (19.4 mg)。

3 结构鉴定

结合理化性质和波谱数据 [电喷雾电离 (ESI)-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR] 鉴定单体化合物的化学结构, 结果如下。

化合物 1: 白色结晶, 浓硫酸显色呈紫红色。Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 提示可能为甾体或三萜。¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 0.67 (3H, s, H-18), 1.02 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, m, H-21), 0.84 (3H, m, H-26), 0.86 (3H, s, H-27), 0.84~0.91 (3H, s, H-29), 3.52 (1H, m, H-3), 5.35 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-6)。从 ¹H-NMR 可知, 6 个质子为 C-18、C-19 角甲基上的质子, 9 个质子为 C-21、C-26、C-27 甲基上的质子, 同时存在 1 个连氧碳质子和 1 个烯碳质子。¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ : 37.9 (C-1), 31.8 (C-2), 71.9 (C-3), 42.2 (C-4), 140.9 (C-5), 121.9 (C-6), 32.6 (C-7), 32.9 (C-8), 50.6 (C-9), 38.1 (C-10), 22.2 (C-11), 42.1 (C-12), 42.9 (C-13), 59.2 (C-14), 25.1 (C-15), 30.1 (C-16), 55.5 (C-17), 11.5 (C-18), 20.2 (C-19), 36.8 (C-20), 18.7 (C-21), 36.2 (C-22), 27.1 (C-23), 44.9 (C-24), 29.8 (C-25), 17.5 (C-26), 19.6 (C-27), 22.9 (C-28), 11.3 (C-29)。根据 ¹³C-NMR 可知, 共有 29 个碳信号, C-5、C-6 为 2 个烯碳, C-3 为连氧碳。以上数据与文献报道^[7]基本一致, 因此鉴定化合物 1 为 β -谷甾醇。

化合物 2: 白色粉末, 三氯化铁显色呈阳性, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 提示该化合物为含有酚羟基的黄酮类化合物。ESI-MS (*m/z*): 343 [M+Na]⁺, 确定该化合物的分子量为 320。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 4.92 (1H, d, *J*=11.2 Hz, H-2), 4.42 (1H, d, *J*=11.2 Hz, H-3), 5.92 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-8), 5.87 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-6), 6.63 (2H, s, H-2', 6'), 6.88 (2H, s, H-3', 5'), 8.23 (1H, s, H-4')。由 ¹H-NMR 可知, H-2, 3 为二氢黄酮 C 环处于邻位耦合的 2 个质子, H-6, 8 为 A 环处于间位耦合的 2 个氢, H-2', 6' 为 B 环上 2 个质子。¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ : 84.8 (C-2), 73.4 (C-3), 198.2 (C-4), 164.2 (C-5), 97.2 (C-6), 169.1 (C-7), 96.2 (C-8), 163.5 (C-9), 100.4 (C-10), 127.5 (C-1'), 109.1 (C-2', 6'), 124.1 (C-3', 5'), 135.6 (C-4')。根据 ¹³C-NMR 可知, 该化合物共有 15 个碳信号, 为二氢黄酮醇化合物, δ 97.2 (C-6)、 δ 96.2 (C-8) 为 5, 7-二氢黄酮的特征碳信号。以上数据与文献报道^[8]基本一致, 因此鉴定化合物 2 为二氢杨梅素。

化合物 3: 黄色粉末, 三氯化铁显色呈阳性, 盐酸-镁

粉反应呈阳性,提示该化合物为含有酚羟基的黄酮类化合物。ESI-MS(m/z):303[M+H]⁺,确定其分子量为302。¹H-NMR(CD₃OD,400 MHz) δ :7.33(1H,d, J =1.6 Hz,H-2'),7.29(1H,dd, J =8.0 Hz、1.6 Hz,H-6'),6.90(1H,d, J =8.0 Hz,H-5'),6.36(1H,d, J =2.0 Hz,H-8),6.19(1H,d, J =2.0 Hz,H-6)。据¹H-NMR可知,H-2',5',6'为苯环ABX偶合系统中的3个氢,H-6,8为另一个苯环上处于间位偶合的2个质子。¹³C-NMR(CD₃OD,100 MHz)中共有15个碳信号, δ :146.8(C-2),135.8(C-3),175.9(C-4),156.2(C-5),98.2(C-6),163.9(C-7),93.4(C-8),160.8(C-9),103.1(C-10),122.0(C-1'),115.1(C-2'),145.1(C-3'),147.7(C-4'),115.7(C-5'),120.0(C-6')。以上数据与文献报道^[9]基本一致,因此鉴定化合物3为槲皮素。

化合物4:黄色粉末,三氯化铁显色呈阳性,盐酸-镁粉反应呈阳性,提示该化合物为含有酚羟基的黄酮类化合物。ESI-MS(m/z):285[M-H]⁻,确定其分子量为286。¹H-NMR(CD₃OD,400 MHz) δ :8.04(2H,d, J =8.8 Hz,H-2',6'),6.92(2H,d, J =8.8 Hz,H-3',5'),6.44(1H,d, J =1.92 Hz,H-8),6.19(1H,d, J =1.92 Hz,H-6)。据¹H-NMR可知,H-2',6',3',5'为苯环AA'BB'偶合系统中的4个质子,H-6,8为另一个苯环中处于间位偶合的2个氢。¹³C-NMR(CD₃OD,100 MHz)中共有15个碳信号, δ :146.8(C-2),135.7(C-3),176.0(C-4),160.8(C-5),98.3(C-6),164.0(C-7),93.5(C-8),159.2(C-9),103.1(C-10),121.7(C-1'),129.6(C-2',6'),115.5(C-3',5'),156.2(C-4')。以上数据与文献报道^[10]基本一致,故鉴定化合物4为山柰酚。

化合物5:白色粉末,三氯化铁显色呈阳性,提示该化合物含有酚羟基。ESI-MS(m/z):291[M-H]⁻,确定该化合物的分子量为292。¹H-NMR(CD₃OD,400 MHz) δ :6.97(1H,d, J =1.92 Hz,H-2'),6.75(1H,d, J =8.2 Hz,H-5'),6.79(1H,dd, J =8.2 Hz、1.92 Hz,H-6'),5.93(1H,d, J =2.4 Hz,H-8),5.91(1H,d, J =2.4 Hz,H-6),4.80(1H,s,H-2),4.10(1H,s,H-3),2.85(1H,dd, J =4.6 Hz、16.8 Hz,H-4 β),2.73(1H,dd, J =2.8 Hz、16.8 Hz,H-4 α)。据¹H-NMR可知,H-2',5',6'为苯环ABX偶合系统中的3个氢,H-6,8为另一个苯环上处于间位偶合的2个质子,H-2,4 α ,4 β 是处于邻偶和偕偶的3个质子。以上数据与文献报道^[11]基本一致,故鉴定化合物5为表儿茶素。

化合物6:白色粉末,三氯化铁显色呈阳性,溴甲酚绿反应呈阳性,提示该化合物中含有酚羟基和羧基。ESI-MS(m/z):377[M+Na]⁺,确定该化合物的分子量为354。¹H-NMR(CD₃OD,400 MHz) δ :7.04(1H,d, J =2.0 Hz,H-2'),6.98(1H,dd, J =8.0 Hz、8.2 Hz,H-6'),6.76

(1H,d, J =8.0 Hz,H-5'),7.42(1H,d, J =15.92 Hz,H-7'),6.26(1H,d, J =15.92 Hz,H-8'),5.07(1H,d, J =4.2 Hz,H-3),3.92(1H,m,H-5),3.56(1H,d, J =4.6 Hz,H-4),2.03(2H,m,H-2a,6a),1.76(2H,m,H-2b,6b)。由¹H-NMR可知,H-2',5',6'为苯环上ABX偶合系统中的3个质子,H-7',8'为反式双键上的2个质子。¹³C-NMR(CD₃OD,100 MHz)中共有16个碳信号, δ :73.6(C-1),36.4(C-2),71.0(C-3),70.5(C-4),68.2(C-5),37.3(C-6),145.7(C- α),114.9(C- β),125.7(C-1'),121.5(C-2'),145.1(C-3'),148.5(C-4'),115.8(C-5'),114.4(C-6'),175.1(C-7),165.9(C-8)。以上数据与文献报道^[12]基本一致,故鉴定化合物6为绿原酸。

化合物7:黄色粉末,三氯化铁显色呈阳性。取该化合物与芦丁对照品溶液点于同一薄层板上,二者位移(R_f)值一致且不分离;以芦丁对照品为对照,经HPLC分析^[13],化合物7与芦丁对照品的保留时间一致,因此鉴定化合物7为芦丁。

化合物8:白色针晶(结晶溶剂:氯仿-甲醇),三氯化铁反应呈阳性,提示有酚羟基存在。溴甲酚绿反应阳性,提示结构中有羧基。取该化合物与没食子酸对照品点于同一薄层板上,二者 R_f 值一致且不分离;以没食子酸对照品为对照,经HPLC分析^[14],化合物8与没食子酸对照品的保留时间一致,因此鉴定化合物8为没食子酸。

化合物9:黄色粉末;ESI-MS(m/z):247[M-H]⁻,确定其分子量为248。¹H-NMR(CD₃OD,400 MHz) δ :7.46(1H,s,H-5),7.20(1H,d, J =1.02 Hz,H-7),3.17(1H,br.d,H-1),2.74(1H,br.s,H-4),2.41(1H,br.t,H-10),1.72(2H,m,H-2),1.65(2H,m,H-3),1.20(3H,d, J =7.2 Hz,H-9),1.06(3H,d, J =7.2 Hz,H-11),0.67(3H,d, J =6.76 Hz,H-12)。据¹H-NMR可知,H-5,7为苯环上处于间位偶合的2个质子,H-1,4,10为3个次甲基质子,H-2,3为亚甲基质子,H-9,11,12为3组裂分为d峰的甲基氢。¹³C-NMR(CD₃OD,100 MHz) δ :28.4(C-1),29.7(C-2),18.5(C-3),44.8(C-4),121.7(C-5),129.3(C-6),111.3(C-7),156.1(C-8),142.3(C-14),137.4(C-15),20.4(C-9),32.1(C-10),21.3(C-11),16.8(C-12),170.8(C-13)。以上数据与文献报道^[15]基本一致,确定化合物9为1,2,3,4-四氢-8-羟基-4-异丙基-1-甲基萜-6-羧酸。

化合物10:无色针晶(结晶溶剂:甲醇),三氯化铁反应呈阳性,提示该化合物含有酚羟基,为多酚类化合物。¹H-NMR(CD₃OD,400 MHz) δ :7.42(2H,s,H-2),7.41(2H,dd, J =1.72 Hz、8.4 Hz,H-6),6.78(2H,d, J =8.0 Hz,H-5)。¹³C-NMR(CD₃OD,100 MHz) δ :170.5(C=O),146.0(C-3,4),151.4(C-2,5)。以上数据与文献报道^[16]基本一致,因此鉴定化合物10为原儿茶酸。

化合物11:淡黄色结晶(结晶溶剂:吡啶),三氯化铁

反应呈阳性,提示该化合物含有酚羟基。ESI-MS(m/z): 301[M-H]⁻,确定其分子量为302。¹H-NMR(CD₃OD, 400 MHz) δ : 7.45(2H, s, H-5, 5')。 ¹³C-NMR(CD₃OD, 100 MHz) δ : 106.9(C-1, 1'), 139.3(C-2, 2'), 135.9(C-3, 3'), 147.7(C-4, 4'), 109.7(C-5, 5'), 111.9(C-6, 6'), 158.6(C-7, 7')。以上数据与文献报道^[17]基本一致,故鉴定该化合物11为鞣花酸。

4 讨论

关于拳参的化学成分研究,目前仅见刘晓秋等^[18-19]从拳参提取物中分离得到丁二酸、槲皮素-5-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷、阿魏酸、丁香苷等化合物,其中多为具有抗炎、抗肿瘤、抗氧化性等活性的酚酸类和黄酮类化合物。本研究报道了从拳参乙醇提取物乙酸乙酯萃取部位分离得到的11个单体化合物,包括5个黄酮类、1个苯丙素类、1个鞣质类、1个植物甾醇类及3个有机酸类。经文献查询证实二氢杨梅素(化合物2)为首次从拳参植物中分离得到的黄酮类化合物,化合物9为首次从蓼属植物中分离得到。二氢杨梅素具有多种生物活性,如抗过敏炎症反应、抗氧化、抗肿瘤等^[20-22];槲皮素具有抗血栓、抗氧化、止泻等作用^[23];芦丁已在临床上用于防治高血压、脑溢血等,具有降低毛细血管通透性和脆性的作用^[24];没食子酸显示具有良好的抗突变、抗炎及肿瘤抑制活性^[25];原儿茶酸具有抗氧化、神经保护等活性^[26]。结合前期药效试验结果,初步推测拳参提取物具有多种药理活性,可能与这些成分的存在有关。

本研究结果可为进一步阐明传统中药材拳参的药效物质基础提供试验依据,也为其药用的深入开发奠定了基础。

参考文献

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 2015年版.北京:中国医药科技出版社,2015:288.

[2] 曾靖,单热爱,钟声,等.拳参水提取物镇痛作用的实验观察[J].中国临床康复,2005,9(6):80-81.

[3] 曾靖,黄志华,叶和杨,等.拳参正丁醇提取物中枢抑制作用的研究[J].赣南医学院学报,2003,23(4):359-361.

[4] 周菊芬,黄志华,李洪亮,等.拳参正丁醇提取物抗实验性心律失常的研究[J].赣南医学院学报,2008,28(6):795-796.

[5] 叶和杨,汪秀荣,黄志华,等.拳参正丁醇提取物对心肌缺血的影响[J].时珍国医国药,2006,17(6):907-909.

[6] 刘春棋,王小丽,曾靖,等.拳参提取物抑菌活性的初步研究[J].赣南医学院学报,2006,26(4):489-490.

[7] 梁永红,叶敏,韩健,等.骨碎补的木脂素和黄酮类成分研究[J].中草药,2011,42(1):25-30.

[8] 刘东彦,石晓峰,李冲,等.雪松松针黄酮类化学成分的研究[J].中草药,2011,42(4):631-633.

[9] 李春梅,王涛,张祎,等.中药黄蜀葵花化学成分的分选与鉴定:II[J].沈阳药科大学学报,2010,27(10):803-807.

[10] 肖梅,曹宁,樊晶晶,等.乌药叶黄酮类化学成分研究[J].中药材,2011,34(1):62-64.

[11] 周志宏,杨崇仁.云南普洱茶原料晒青毛茶的化学成分[J].云南植物研究,2000,22(3):343-350.

[12] 翁裕馨,陈湘宏,刘占厚,等.细毡毛忍冬叶绿原酸类化学成分研究[J].安徽农业科学,2011,39(27):16566-16568.

[13] 裴香萍,杜晨晖,闫艳,等. HPLC-UV测定不同产地及不同采收期酸枣叶中芦丁的含量[J].中国实验方剂学杂志,2011,17(21):94-96.

[14] 罗宏,尹海波. HPLC同时测定鼠掌老鹳草中5种活性成分的含量[J].中国实验方剂学杂志,2011,17(5):83-86.

[15] Jitsaeng K, De-Eknamkul W, Schneider B. Flavonoids and a new calamenene-type sesquiterpene from rhizomes of *Alpinia oxymitra* K. Schum. (Zingiberaceae) [J]. *Records of Natural Products*, 2009, 3(2): 110-113.

[16] 张翠,刘占云,於洪建,等.黑豆种皮的酚酸类成分研究[J].中草药,2013,44(24):3440-3443.

[17] 杨秀伟,郭庆梅.蓝桉果实化学成分的研究[J].中国中药杂志,2007,32(6):496-499.

[18] 刘晓秋,陈发奎,吴立军,等.拳参的化学成分[J].沈阳药科大学学报,2004,21(3):187-189.

[19] 刘晓秋,李维维,生可心,等.拳参正丁醇提取物的化学成分[J].沈阳药科大学学报,2006,23(1):15-17.

[20] 周运江,王虎,李丽,等.山柰酚对脂多糖诱导的肥大细胞炎症反应的抑制作用[J].药学学报,2015,50(6):702-707.

[21] 侯小龙,王文清,施春阳,等.二氢杨梅素药理作用研究进展[J].中草药,2015,46(4):603-609.

[22] 张锦,黄艳,胡金梅,等.杨梅素和二氢杨梅素对氧化应激损伤模型心肌细胞的保护作用研究[J].中国药房,2015,26(1):52-55.

[23] 舒毅,谭陶,张思宇,等.槲皮素的药理学研究进展[J].华西药学杂志,2008,23(6):689-691.

[24] 臧志和,曹丽萍,钟铃.芦丁药理作用及制剂的研究进展[J].医药导报,2007,26(7):758-760.

[25] 李沐涵,殷美琦,冯靖涵,等.没食子酸抗肿瘤作用研究进展[J].中医药信息,2011,28(1):109-111.

[26] 张宏宁,安春娜,徐曼,等.原儿茶酸抗PC12细胞氧化损伤作用[J].中国新药杂志,2014,23(3):347-350.

(收稿日期:2016-12-25 修回日期:2017-02-27)

(编辑:刘 萍)