广步植物 Guihaia Jun. 2024, 44(6): 1082-1090

张宝,杨红,匡维米,等,2024. 蛇含委陵菜的木脂素类成分及其细胞毒活性研究 [J]. 广西植物,44(6):1082-1090. ZHANG B, YANG H, KUANG WM, et al., 2024. Lignans from *Potentilla kleiniana* and their cytotoxicity [J]. Guihaia, 44(6): 1082-1090.



http://www.guihaia-journal.com

# 蛇含委陵菜的木脂素类成分及其细胞毒活性研究

张 宝<sup>1,2</sup>,杨 红<sup>1,2</sup>,匡维米<sup>3,4</sup>,陈婷婷<sup>1,2</sup>,金倩倩<sup>3,4</sup>,李勇军<sup>3,4</sup>、李 悦<sup>1,2\*</sup>

(1.贵阳市妇幼保健院/贵阳市儿童医院药学部,贵阳 550003;2.贵州医科大学 妇幼临床学院,贵阳 550003;3.贵州医科大学贵州省药物制剂重点实验室,贵州 贵安 561113;4.贵州医科大学 药学院,贵州 贵安 561113 )

**摘 要:**为了研究蛇含委陵菜(*Potentilla kleiniana*)的化学成分及其肿瘤细胞毒活性,该研究综合运用 D-101 大孔树脂、硅胶、Sephadex LH-20、Toyopearl HW-40F 及半制备高效液相等现代色谱分离技术对蛇含委陵菜 60%乙醇提取物进行分离纯化,根据化合物的理化性质结合核磁共振波谱(NMR)、高分辨质谱(HR-ESI-MS)鉴定化合物的结构,并采用 MTT 法测定各化合物对人宫颈癌细胞株 Hela 的细胞毒活性。结果表明: (1)从蛇含委陵菜中分离鉴定了 13 个木脂素类化合物,分别为(+)-松脂素(1)、(+)-8-羟基松脂素(2)、 (+)-丁香脂素(3)、(+)-杜仲树脂酚(4)、(+)-松脂素-4-*O*-β-D-吡喃葡萄糖苷(5)、(+)-8'-羟基松脂素-4-*O*β-D-吡喃葡萄糖苷(6)、(+)-8'-羟基松脂素-4'-*O*-β-D-吡喃葡萄糖苷(7)、(+)-松脂素-8'-*O*-β-D-吡喃葡萄糖 苷(8)、schilignan F(9)、(+)-松脂素-4,4'-*O*-双吡喃葡萄糖苷(10)、(+)-落叶松脂素-4'-*O*-β-D-吡喃葡萄糖 苷(11)、neoolivil-4-*O*-β-D-glucopyranoside(12)、3,3'-bis [3,4-dihydro-4-hydroxy-6-methoxy-2*H*-1-benzopyran] (13)。其中,化合物 1–4,7,8、10、12、13 为首次从委陵菜属植物中分离得到,化合物 5、6、9、11 为首次从蛇 含委陵菜中分离得到。(2)细胞毒试验结果显示,化合物 1、3、4 对 Hela 细胞具有较好的抑制活性,其半数 抑制浓度 IC<sub>50</sub>值分别为(69.94±1.89)、(66.25±2.11)、(59.81±1.73) µmol·L<sup>1</sup>。该研究结果进一步丰富了 蛇含委陵菜的化学成分,为抗宫颈癌药物的研发提供物质基础。

关键词:蛇含委陵菜,化学成分,分离纯化,结构鉴定,木脂素,细胞毒性,抗肿瘤活性 中图分类号: Q946 文献标识码: A 文章编号: 1000-3142(2024)06-1082-09

# Lignans from Potentilla kleiniana and their cytotoxicity

ZHANG Bao<sup>1,2</sup>, YANG Hong<sup>1,2</sup>, KUANG Weimi<sup>3,4</sup>, CHEN Tingting<sup>1,2</sup>, JIN Qianqian<sup>3,4</sup>, LI Yongjun<sup>3,4</sup>, LI Yue<sup>1,2\*</sup>

( 1. Department of Pharmacy, Guiyang Maternal and Child Healthcare Hospital/Guiyang Children's Hospital, Guiyang 550003, China;

2. College of Women and Children Clinical Medicine, Guizhou Medical University, Guiyang 550003, China; 3. Guizhou

Provincial Key Laboratory of Pharmaceutics, Guizhou Medical University, Gui'an 561113, Guizhou, China;

4. School of Pharmacy, Guizhou Medical University, Gui'an 561113, Guizhou, Chin )

收稿日期: 2023-07-06 接受日期: 2024-08-25

基金项目:贵州省中医药管理局中医药、民族医药科学技术研究课题项目(QZYY-2021-176);贵阳市卫生健康局高层次创新型 青年卫生人才培养计划项目(【2022】筑卫健科技合同字第010号)。

第一作者:张宝(1993—),硕士,主管药师,主要从事中药药效物质基础及质量控制研究,(E-mail)1004800340@qq.com。

<sup>\*</sup>通信作者:李悦,硕士,主任药师,主要从事中药药效物质基础及药理学研究,(E-mail)liyue\_0407@163.com。

Abstract; Potentilla kleiniana belongs to the family Rosaceae, which distributes in Central Asia, East Asia and Southeast Asia. In China, this plant is mainly found in east, south and southwest provinces. P. kleiniana has been prescribed for the treatment of various diseases in the field of traditional Chinese medicine, such as cough, fever, tuberculosis, mastitis, rheumatoid arthritis. Our previous study found that P. kleiniana had a certain cytotoxicity on tumor cells. The purpose of this paper was to investigate the chemical constituents of P. kleiniana and their cytotoxicity on tumor cells. The 60% ethanol extract of P. kleiniana were isolated by D-101 macroporous adsorptive resins, silica gel, Sephadex LH-20, Toyopearl HW-40F, semi-preparative high performance liquid chromatography and other methods, and their chemical structures were elucidated on the basis of physicochemical properties, NMR and HR-ESI-MS analysis. Meanwhile, all these compounds were evaluated for cytotoxicity against human cervical cancer cell line Hela. The results were as follows: (1) Thirteen lignans were isolated and identified as (+)-pionresinol (1), (+)-8hydroxypinoresinol (2), (+)-syringaresinol (3), (+)-medioresinol (4), (+)-pionresinol-4- $\theta$ - $\beta$ -D-glucopyranoside (5), (+)-8'-hydroxypinoresinol-4- $O-\beta$ -D-glucopyranoside (6), (+)-8'-hydroxypinoresinol-4'- $O-\beta$ -D-glucopyranoside (7), (+)-pinoresinol-8'-O-β-D-glucopyranoside (8), schilignan F (9), (+)-pionresinol-4, 4'-O-bisglucopyranoside (10), (+)-lariciresinol-4'-0- $\beta$ -D-glucopyranoside (11), neoolivil-4-0- $\beta$ -D-glucopyranoside (12), 3, 3'-bis [3, 4dihydro-4-hydroxy-6-methoxy-2H-1-benzopyran] (13). Among them, compounds 1-4, 7, 8, 10, 12, 13 were isolated from genus Potentilla for the first time, and compounds 5, 6, 9, 11 were isolated from P. kleiniana for the first time. (2) Cytotoxicity studies showed that compounds 1, 3 and 4 display certain inhibitory activities against Hela cells with IC<sub>50</sub> values of (69.94  $\pm$  1.89), (66.25  $\pm$  2.11), (59.81  $\pm$  1.73)  $\mu$ mol  $\cdot$  L<sup>-1</sup>, respectively. Therefore, the study enriches the chemical constituents of P. kleiniana, and provides a material basis for the development of anti-cervical cancer drugs.

Key words: Potentilla kleiniana, chemical constituents, isolation and purification, structural identification, lignans, cytotoxicity, antitumor activity

蛇含委陵菜(Potentilla kleiniana)为蔷薇科委 陵菜属宿根草本植物,又名五匹风、蛇含等,广泛 分布于中亚、东亚及东南亚等地,在我国主要产于 华东、华南及西南地区(中国科学院中国植物志编 辑委员会,1985)。蛇含委陵菜性微寒、味苦,归 肝、肺经,具有祛风剔邪、清热解毒等功效,其单方 或组方常用于治疗咳嗽、乳腺炎、类风湿关节炎 等,是贵州省苗族地区的特色中药材之一,具有较 为丰富的药藏资源及巨大的开发潜力,现收载于 《贵州省中药材、民族药材质量标准》(2003年版) (贵州省中药材、民族药材质量标准编审委员会, 2003:罗迎春和孙庆文,2013)。目前,对蛇含委陵 菜的化学成分研究报道较少,主要成分包括三萜、 酚酸、黄酮及鞣质类成分,活性研究主要集中于粗 提物的抗炎、抑菌、降糖作用(李胜华等,2011, 2014;张晨光等, 2018; Liu et al., 2019; Xuan et al., 2020)。本课题组前期研究发现蛇含委陵菜 60%乙醇提取物的 50%乙醇洗脱部位兼具一定的 抗炎和体外抗肿瘤活性,确定该部位为蛇含委陵 菜的抗炎、抗肿瘤活性部位,并从中分离鉴定了脂 肪酸、苯丙酸、蒽醌等多种类型的化合物(张宝等, 2023)。为进一步丰富蛇含委陵菜的植物化学信息,初步明确其抗肿瘤活性部位的物质基础,本研 究在课题组前期研究的基础上,继续以蛇含委陵 菜抗炎、抗肿瘤活性部位为研究对象,依托贵州省 药物制剂重点实验室研究平台,综合运用多种色 谱分离技术、光谱鉴定技术及药理学技术,拟探 讨:(1)蛇含委陵菜抗肿瘤活性部位的化学成分; (2)分离得到的化合物的肿瘤细胞毒活性。

# 1 材料与仪器

#### 1.1 材料

蛇含委陵菜药材采自贵州省贵阳市花溪区高 坡乡,经贵州医科大学刘春花副教授鉴定为蔷薇 科植物蛇含委陵菜(Potentilla kleiniana)全草。标 本保存于贵州医科大学贵州省药物制剂重点实验 室,凭证号为 No.20210416。

肿瘤细胞株:人宫颈癌细胞株 Hela(中国科学 院昆明细胞库)。

### 1.2 仪器

高分辨质谱仪(Thermo Fisher Q Exactive-Plus 四级杆-静电场轨道肼,美国 Themo Fisher Scientific 公司): 核磁共振波谱仪(Bruker AV-600 型,德国 Bruker 公司; JEOL-ECS-400 MHz 型,日本 JEOL 公司):半制备型高效液相色谱仪(LC-20AP 型,日本岛津公司):旋转蒸发仪(BUCHIR-300型, 瑞士 BUCHI 公司);超纯水机(KZ-20L型,上海科 制环保设备有限公司):多功能酶标仪 (VARIOSKANLUX,美国 Themo Fisher Scientific 公 司);二氧化碳培养箱(HF240,上海力申科学仪器 有限公司):脱色摇床(TY-80B,江苏省金坛市荣 华仪器制造有限公司); D-101 大孔树脂(天津市 海光化工有限公司); Sephadex LH-20(瑞士 Pharmacia Biotech 公司); Toyopearl HW 40F(日本 JEOL公司); ODS 反相材料(日本 Tosoh 公司); MCI(CHP20/P120,日本三菱公司);柱层析硅胶 及硅胶 GF254 预制板(青岛海洋化工厂)。

#### 1.3 试剂

阿霉素(批号:213S027,北京索莱宝生物科技 有限公司);MTT(批号:1117X0516,北京索莱宝生 物科技有限公司);高糖 DMEM 培养基(批号: C11995500BT,美国 Gbico 公司);胰酶消化液 (0.25% EDTA)(批号:2046777,美国 Gbico 公 司);水为蒸馏水,甲醇、乙醇、二氯甲烷、乙酸乙 酯、石油醚等化学试剂均为分析纯。

## 2 实验方法

#### 2.1 提取和分离

取蛇含委陵菜干燥全草 15 kg,粉碎后用 60%乙 醇回流提取 3 次(分别为 2、1.5、1.5 h),合并提取 液,减压浓缩至浸膏(2.1 kg)。浸膏加入适量蒸馏 水,超声振荡分散,经 D-101 大孔树脂,依次用水、 50%乙醇、95%乙醇洗脱,收集各部分洗脱液,减压 浓缩。其中,50%乙醇洗脱部位(428 g)经正相硅胶 柱层析(200~300 目硅胶,洗脱剂为氯仿-甲醇 50:1→1:1, V/V)得到 9 个组分(Fr.A-Fr.I)。

Fr.B 减压浓缩后析出难溶性沉淀物,过滤分 离难溶性沉淀物后取滤液,经反复正相硅胶柱层 析、结晶与重结晶,得化合物2(8.9 mg)。Fr.C 经 正相硅胶柱层析(300~400 目硅胶,洗脱剂为石油 醚-乙酸乙酯20:1→1:1,V/V)得到Fr.C1Fr.C4,其中 Fr.C2 经正相硅胶柱层析(300~400 目 硅胶,洗脱剂为石油醚-乙酸乙酯 30:1→10:1, V/V)得到 Fr.C2.1-Fr.C2.5。Fr.C2.2 经正相硅胶 柱层析(300~400 目硅胶,洗脱剂为二氯甲烷-甲 醇 50:1→10:1, V/V)、Sephadex LH-20 柱层析 (二氯甲烷-甲醇 1:1, V/V)、Toyopearl HW 40F 柱层析(甲醇),得化合物3(7.0 mg)。Fr.C2.4 经 反复正相硅胶柱层析、Toyopearl HW 40F 柱层析 (甲醇)、ODS 柱层析(甲醇-水 7:3, V/V),得化 合物1(7.6 mg)、13(7.0 mg)。Fr.C2.5 经正相硅 胶柱层析(300~400 目硅胶,洗脱剂为二氯甲烷-甲醇 20:1, V/V)、Sephadex LH-20 柱层析(二氯 甲烷-甲醇 1:1, V/V),得化合物  $4(8.2 \text{ mg})_{\circ}$ Fr.D 经 MCI 柱层析(乙醇-水 3:7→1:0, V/V) 得到 Fr.D1-Fr.D8,其中 Fr.D2 减压浓缩后析出难 溶性沉淀物,过滤分离难溶性沉淀物后取滤液,经 正相硅胶柱层析(300~400 目硅胶,洗脱剂为二氯 甲烷-甲醇 20:1, V/V) 得到 Fr. D2.1-FR. D2.6。 Fr. D2. 2 - Fr. D2. 3 经反复正相硅胶柱层析、 Toyopearl HW 40F 柱层析(甲醇)、ODS 柱层析(甲 醇-水 1:4, V/V),得化合物 5(10.3 mg)、12(11.1 mg)。Fr.D2.6 经 Toyopearl HW 40F 柱层析(甲醇) 得 Fr.D2.6.1-Fr.D2.6.4,其中 Fr.D2.6.2 经反复正 相硅胶柱层析、Toyopearl HW 40F 柱层析(甲醇)、 ODS 柱层析及半制备液相分离纯化,得化合物 6 (5.6 mg) 7(4.8 mg) 8(8.5 mg) 9(12.1 mg) 11(8.3 mg)。Fr.D5 依次经正相硅胶柱层析(300~ 400 目硅胶,洗脱剂为二氯甲烷-甲醇 20:1→ 2:1, V/V)、Sephadex LH-20 柱 层 析 (甲 醇)、 Toyopearl HW 40F 柱层析(甲醇),得化合物 10 (9.5 mg)。化合物 1-13 的化学结构见图 1。

#### 2.2 细胞毒活性测试

细胞毒活性测试参考 Zhang 等(2019)中 MTT 法并略作修改。取对数生长期 Hela 细胞,调整细 胞浓度为每毫升  $6 \times 10^4 \uparrow$ ,接种于 96 孔板中,每孔 100 µL,实验设置空白对照组、阳性对照组(阿霉 素)和待测药物组(各待测化合物),每组设置 4 个 复孔,在 5% CO<sub>2</sub>、37 ℃条件下培养 24 h 给药。空 白组给予等体积的 PBS,阳性对照组给予浓度 1 µmol・L<sup>-1</sup>的阿霉素,待测药物组给予浓度 50 µmol・L<sup>-1</sup>的各待测化合物。各组继续培养 24 h, 每孔加 20 µL MTT 试剂,孵育 4 h;弃去培养液后 每孔加入 150 µL DMSO,振荡 10 min,在酶标仪 490 nm 波长下检测各孔吸光度(OD),根据 OD 值 计算抑制率。实验重复 3 次。

选择抑制率较高的化合物,设置化合物浓度 梯度为0、3.125、6.25、12.5、25、50  $\mu$ mol·L<sup>-1</sup>,参照 上述抑制率测定方法测得各浓度下的抑制率,采 用 Prism 8 计算 IC<sub>50</sub>值。实验重复 3 次。

3 结果与分析

#### 3.1 结构鉴定

白色粉末。HR-ESI-MS m/z: 化合物 1 357.134 5 [M-H]<sup>-</sup> (C<sub>20</sub> H<sub>21</sub> O<sub>6</sub>, 理论值: 357.134 4), 分子式为 C<sub>20</sub> H<sub>22</sub> O<sub>60</sub><sup>-1</sup> H-NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 6.88 (2H, s, H-2, 2'), 6.74 (2H, d, J=8.4 Hz, H-6, 6'), 6.71 (2H, d, J=8.4 Hz, H-5, 5'), 4.59 (2H, d, J=3.0 Hz, H-7, 7'), 4.11 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.75 (6H, s,  $2 \times -0$  CH<sub>3</sub>), 3.71 (2H, d, J = 9.6 Hz, H-9b, 9'b), 3.02 (2H, s, H-8, 8'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 147.5 (C-4, 4'), 145.9 (C-3, 3'), 132.2 (C-1, 1'), 118.6 (C-6, 6'), 115.1 (C-5, 5'), 110.4 (C-2, 2'), 85.1 (C-7, 7'), 70.9 (C-9,9′),55.6 (2×-0CH<sub>3</sub>),53.6 (C-8,8′)。以上 数据与文献(Kwak et al., 2009)报道的基本一致, 故鉴定该化合物为(+)-松脂素「(+)pionresinol ]

化合物2 白色无定形粉末。HR-ESI-MS *m/z*: 373.129 3 [M-H]<sup>-</sup> (C<sub>20</sub> H<sub>21</sub> O<sub>7</sub>, 理论值: 373.129 3), 分子式为 C<sub>20</sub> H<sub>22</sub> O<sub>70</sub><sup>-1</sup> H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.04 (2H, t, J = 2.4, 2.0 Hz, H-2, 2'), 6.86 (1H, dd, J=8.0, 2.0 Hz, H-6'), 6.84 (1H, dd, J=7.6, 2.0 Hz, H-6), 6.77 (2H, dd, J=2.0, 7.6 Hz, H-5, 5'), 4.84 (1H, overlap, H-7'), 4.67 (1H, s, H-7), 4.45 (1H, t, J=9.2Hz, H-9'a), 4.03 (1H, d, J = 9.2 Hz, H-9a), 3.86 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.85 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.85 (1H, overlap, H-9b), 3.75 (1H, dd, J =9.2, 6.4 Hz, H-9'b), 3.03 (1H, m, H-8'); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 149.1 (C-3), 148.7 (C-3'), 147.5 (C-4'), 147.4 (C-4), 133.6 (C-1'), 129.1 (C-1), 121.5 (C-6), 120.5 (C-6'), 116.0 (C-5), 115.7 (C-5'), 112.8 (C-2), 111.3 (C-2'), 92.8 (C-8), 89.3 (C-7), 87.8 (C-7'),

76.1 (C-9), 72.0 (C-9'), 62.4 (C-8'), 56.4 (3, 3'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献(李江玲等, 2014)报 道的基本一致,故鉴定该化合物为(+)-8-羟基松 脂素 [(+)-8-hydroxypinoresinol]。

化合物 **3** 淡黄色半透明固体。HR-ESI-MS *m/z*: 417.155 7 [M-H]<sup>-</sup>(C<sub>22</sub> H<sub>25</sub> O<sub>8</sub>, 理论值: 417.155 5),分子式为 C<sub>22</sub> H<sub>26</sub> O<sub>80</sub><sup>-1</sup> H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 6.65 (4H, s, H-2, 2', 6, 6'), 4.71 (2H, d, *J*=4.0 Hz, H-7, 7'), 4.26 (2H, dd, *J*=8.8, 6.8 Hz, H-9a, 9'a), 3.87(2H, m, H-9b, 9'b), 3.85(12H, s, 3, 3', 5, 5'-OCH<sub>3</sub>), 3.14 (2H, m, H-8, 8'); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 149.4 (C-3, 3', 5, 5'), 136.2 (C-4, 4'), 133.1 (C-1, 1'), 104.5 (C-2, 2', 6, 6'), 87.6 (C-7, 7'), 72.8 (C-9, 9'), 56.8 (3, 3', 5, 5'-OCH<sub>3</sub>), 55.5 (C-8, 8')。以上数据与文献(于 洋等, 2010)报道的基本一致,故鉴定该化合物为 (+)-丁香脂素 [(+)-syringaresinol]。

化合物 4 无色固体。HR-ESI-MS m/z: 387.145 1 [M-H]<sup>-</sup> (C<sub>21</sub> H<sub>23</sub> O<sub>7</sub>, 理论值: 387.144 9), 分子式为 C<sub>21</sub> H<sub>24</sub> O<sub>70</sub><sup>-1</sup> H-NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 6.95 (1H, s, H-2), 6.81 (1H, d, J=8.4 Hz, H-6), 6.76 (1H, d, J=8.4 Hz, H-5), 6.65 (2H, s, H-2', 6'), 4.70 (2H, d, J=3.6 Hz, H-7, 7'), 4.24 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.85 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.84 (6H, s, 3', 5'-OCH<sub>3</sub>), 3.83 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.14 (2H, s, H-8, 8');  ${}^{13}$ C-NMR(100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 149.3 (C-3', 5'), 149.1 (C-5), 147.2 (C-4), 136.2 (C-4'), 133.8 (C-1), 133.1 (C-1'), 120.1 (C-2), 116.1 (C-3), 110.9 (C-6), 104.5 (C-2', 6'), 87.7 (C-7), 87.5 (C-7'), 72.5 (C-9), 72.6 (C-9'), 56.8 (3', 5'-OCH<sub>3</sub>), 56.4 (3-OCH<sub>3</sub>), 55.6 (C-8'), 55.3 (C-8)。以上数据与文献(An et al., 2016)报道的基本一致,故鉴定该化合物为 (+)-杜仲树脂酚 [(+)-medioresinol]。

化合物 **5** 白色粉末。HR-ESI-MS *m/z*: 519.187 0 [M-H]<sup>-</sup>(C<sub>26</sub> H<sub>31</sub> O<sub>11</sub>,理论值: 519.187 2),分子式为C<sub>26</sub> H<sub>32</sub> O<sub>110</sub><sup>-1</sup> H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 7.14 (1H, d, *J*=8.4 Hz, H-5), 7.02 (1H, d, *J*=1.6 Hz, H-2), 6.94 (1H, d, *J*= 1.6 Hz, H-2'), 6.90 (1H, dd, *J*=8.4, 1.6 Hz, H-

6), 6.80 (1H, dd, J = 8.0, 1.6 Hz, H-6'), 6.76 (1H, d, J=8.0 Hz, H-5'), 4.87 (1H, d, J=8.0Hz, H-5"), 4.75 (1H, d, J=3.6 Hz, H-7), 4.70  $(1H, d, J=4.8 \text{ Hz}, H-7'), 4.23 (2H, m, H-9\beta)$  $9'\beta$ ), 3.86 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.85 (2H, overlap, H-9 $\alpha$ , 9' $\alpha$ ), 3.84 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.12 (2H, m, H-8, 8');  ${}^{13}$ C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 151.0 (C-4), 149.1 (C-4'), 147.5 (C-3), 147.3 (C-3'), 137.5 (C-1), 133.8 (C-1'), 120.1 (C-6'), 119.8 (C-6), 118.0 (C-5), 116.1 (C-5'), 111.6 (C-2), 111.0 (C-2'), 102.8 (C-1"), 87.5 (C-7'), 87.1 (C-7), 78.2 (C-5"), 77.8 (C-3"), 74.9 (C-2"), 72.7 (C-9, 9'), 71.3 (C-4"), 62.5 (C-6"), 56.7 (3-OCH<sub>3</sub>), 56.4 (3'-OCH<sub>3</sub>), 55.5 (C-8),55.4 (C8')。以上数据与文献(祖先鹏 等,2014)报道的基本一致,故鉴定该化合物为 (+)-松 脂 素-4-*O*-β-D-吡 喃 葡 萄 糖 苷 「(+)pionresinol-4-O- $\beta$ -D-glucopyranoside

白色粉末。HR-ESI-MS m/z: 化合物 6 535.182 1 [M-H]<sup>-</sup> (C<sub>26</sub> H<sub>31</sub> O<sub>12</sub>, 理论值: 535.182 1), 分子式为 C<sub>26</sub> H<sub>32</sub> O<sub>120</sub><sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.05 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-5'), 7.01 (1H, d, J=1.6 Hz, H-2'), 6.94 (1H, d, J=1.6 Hz, H-2), 6.89 (1H, dd, J=8.0, 1.6 Hz, H-6'), 6.75 (1H, dd, J = 8.8, 1.6 Hz, H-6), 6.69 (1H, d, J=8.0 Hz, H-5), 4.88 (1H, d, J= 7.2 Hz, H-1"), 4.79 (1H, d, J = 5.2 Hz, H-7), 4.50 (1H, s, H-7'), 4.35 (1H, t, J=8.8 Hz, H-9a), 3.93 (1H, d, J=9.2 Hz, H-9'a), 3.71 (1H, d, J=9.2 Hz, H-9'b), 3.63 (2H, overlap, H-9b, 6"a), 3.43 (1H, m, H-6"b), 3.25 (3H, overlap, H-3", 4", 5"), 2.88 (1H, m, H-8), 3.75 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.74 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 148.9 (C-3), 146.9 (C-3'), 145.9 (C-4), 145.8 (C-4'), 135.2 (C-1), 128.0 (C-1'), 120.2 (C-6'), 118.4 (C-6), 115.1 (C-5), 114.6 (C-5'), 112.2 (C-2'), 110.8 (C-2), 100.0 (C-1"), 91.1 (C-8'), 87.2 (C-7'), 85.1 (C-7), 77.0 (C-5''), 76.9 (C-3''), 74.7 (C-9'), 73.2 (C-2"), 70.4 (C-9), 69.7 (C-4"), 60.9 (C-8), 60.7 (C-6"), 55.7, 55.6 (2×-OCH<sub>3</sub>)。以上 数据与文献(Wu et al., 2014)报道的基本一致,故 鉴定该化合物为(+)-8'-羟基松脂素-4-O-β-D-吡喃

葡萄糖苷 [(+)-8'-hydroxypinoresinol-4-O- $\beta$ -D-glucopyranoside]。

化合物 7 白色粉末。HR-ESI-MS m/z: 581.187 1 [M + HCOO]<sup>-</sup> (C<sub>27</sub> H<sub>33</sub> O<sub>14</sub>, 理论值: 581.187 6), 分子式为 C<sub>26</sub> H<sub>32</sub> O<sub>120</sub><sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.01 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.99 (1H, d, J=1.6 Hz, H-2'), 6.95 (1H, d, J=1.6 Hz, H-2), 6.85 (1H, dd, J=8.0, 1.6 Hz, H-6'), 6.78 (1H, dd, J=8.8, 1.6 Hz, H-6), 6.73 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 4.85 (1H, d, J = 7.2)Hz, H-1"), 4.73 (1H, d, J = 5.6 Hz, H-7), 4.56 (1H, s, H-7'), 4.35 (1H, t, J = 8.8 Hz, H-9a),3.94 (1H, d, J=9.2 Hz, H-9'a), 3.71 (1H, d, J= 8.8 Hz, H-9'b), 3.63 (1H, overlap, H-9b), 2.88 (1H, m, H-8), 3.75 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.74 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ ; 148.2 (C-3'), 147.5 (C-3), 146.1 (C-4), 145.9 (C-4'), 132.2 (C-1), 130.1 (C-1'), 119.8 (C-6'), 118.9 (C-6), 115.2 (C-5), 114.5 (C-5'), 112.3 (C-2'), 110.6 (C-2), 100.2 (C-1"), 91.2 (C-8'), 87.0 (C-7'), 85.4 (C-7), 77.0 (C-5"), 76.9 (C-3"), 74.6 (C-9'), 73.2 (C-2"), 70.4 (C-9), 69.6 (C-4"), 60.8 (C-8), 60.6 (C-6"), 55.6 (2×-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献(Wu et al., 2014)报 道的基本一致,故鉴定该化合物为(+)-8'-羟基松脂 素-4'-0-β-D-吡 喃 葡 萄 糖 苷 「(+)-8'hydroxypinoresinol-4'-O- $\beta$ -D-glucopyranoside

化合物 8 白色粉末。HR-ESI-MS m/z: 559.177 9 [M + Na]<sup>+</sup> (C<sub>26</sub> H<sub>32</sub> O<sub>12</sub> Na, 理论值: 559.178 6), 分子式为 C<sub>26</sub> H<sub>32</sub> O<sub>120</sub><sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.02 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-2'), 6.95 (1H, d, J=1.6 Hz, H-2), 6.79 (2H, d, J=7.6 Hz, H-6, 6'), 6.75 (H, d, J=7.6 Hz, H-5), 6.66 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-5'), 4.68 (1H, d, J=6.0 Hz, H-7), 4.61 (1H, s, H-7'), 4.30 (3H, m, H-9a, 9'a, 1"), 3.77 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.73 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.26 (3H, m, H-8, 9b, 9'b);  ${}^{13}$ C-NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 147.7 (C-3), 146.8 (C-3'), 146.2 (C-4, 4'), 131.5 (C-1), 127.3 (C-1'), 121.5 (C-6'), 118.6 (C-6), 115.3 (C-5), 114.3 (C-5'), 113.8 (C-2'), 109.9 (C-2), 98.6 (C-1"), 97.3 (C-8'),

1087

87.7 (C-7'), 85.1 (C-7), 77.2 (C-3", 5"), 73.3 (C-2"), 72.5 (C-9'), 69.9 (C-4"), 69.8 (C-9), 60.9 (C-6"), 58.8 (C-8), 55.6 (3, 3'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献(姚争争等, 2018)报道的基本一致,故鉴定该化合物为(+)-松脂素-8'-*O*-β-D-吡喃 葡 萄 糖 苷 [(+)-pinoresinol-8'-*O*-β-D-glucopyranoside]。

化合物 9 白色粉末。HR-ESI-MS m/z: 535.181 6 [M-H]<sup>-</sup> (C<sub>26</sub> H<sub>31</sub> O<sub>12</sub>, 理论值: 535.182 1), 分子式为 C<sub>26</sub> H<sub>32</sub> O<sub>120</sub><sup>-1</sup> H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.10 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-2'), 6.95 (1H, d, J=1.6 Hz, H-2), 6.85 (1H, dd, J = 8.0, 1.6 Hz, H-6'), 6.80 (H, d, J = 8.0, 1.6 Hz, H-6), 6.78 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.72 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 5.23 (1H, d, J = 6.4 Hz, H-7, 4.64 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1"), 4.37 (1H, s, H-7'); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 148.9 (C-3'), 148.5 (C-3), 147.6 (C-4'), 146.7 (C-4), 131.0 (C-1), 128.4 (C-1'), 122.4 (C-6'), 119.3 (C-6), 116.1 (C-5), 115.2 (C-5'), 113.9 (C-2'), 110.4 (C-2), 100.0 (C-1"), 97.3 (C-8'), 91.4 (C-7'), 83.1 (C-7), 78.2 (C-3"), 77.9 (C-5"), 75.2 (C-2"), 73.1 (C-9'), 71.4 (C-4"), 69.5 (C-9), 62.6 (C-6"), 56.5 (3-OCH<sub>3</sub>), 56.4 (3'-OCH<sub>3</sub>), 54.4 (C-8) 以上数据与文献(Yang et al., 2019)报道的基本一 致,故鉴定该化合物为 schilignan F。

白色粉末。HR-ESI-MS m/z: 化合物 10 681.2397 [M-H]<sup>-</sup>(C<sub>32</sub>H<sub>41</sub>O<sub>16</sub>,理论值:681.2389), 分子式为 C<sub>31</sub> H<sub>42</sub> O<sub>160</sub><sup>-1</sup> H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.15 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-5, 5'), 7.03 (2H, d, J=2.4 Hz, H-2, 2'), 6.92 (2H, dd, J=8.4, 2.4 Hz, H-6, 6'), 4.89 (2H, overlap, H-1", 1""), 4.76 (2H, d, *J*=3.6 Hz, H-7, 7'), 4.25 (2H, m, H-9β,  $9'\beta$ ), 3.88 (6H, overlap, 3, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.88 (2H, overlap, H-9 $\alpha$ , 9' $\alpha$ ), 3.12 (2H, m, H-8, 8'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz,  $CD_3 OD$ )  $\delta$ : 151.0 (C-3, 3'), 147.5 (C-4, 4'), 137.5 (C-1, 1'), 119.8 (C-6, 6'), 118.0 (C-5, 5'), 111.6 (C-2, 2'), 102.8 (C-1", 1""), 87.1 (C-7, 7'), 78.2 (C-3", 3""), 77.8 (C-5", 5""), 74.9 (C-2", 2""), 72.8 (C-9, 9'), 71.3  $(C-4'', 4'''), 62.5 (C-6'', 6'''), 56.8 (3, 3'-OCH_3),$ 

55.5 (C-8, 8')。以上数据与文献(杨鑫等,2007)报 道的基本一致,故鉴定该化合物为(+)-松脂素-4, 4'-O-双吡喃葡萄糖苷[(+)-pionresinol-4, 4'-Obisglucopyranoside]。

化合物 11 白色粉末。HR-ESI-MS m/z: 521.2016 「M-H]<sup>-</sup> (C<sub>26</sub> H<sub>33</sub> O<sub>11</sub>, 理论值: 521.2017), 分子式为 C<sub>26</sub> H<sub>34</sub> O<sub>110</sub><sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>OD)  $\delta$ : 7.13 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.97 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.87 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6'), 6.78 (H, d, J = 1.6Hz, H-2), 6.70 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-5), 6.63 (1H, dd, J = 7.6, 1.6 Hz, H-6), 4.87 (1H,overlap, H-1''), 4.82 (1H, d, J=6.4 Hz, H-7'), 3.99 (1H, dd, J=8.0, 6.4 Hz, H-9a), 3.85 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.84 (2H, overlap, H-9'a, 6"a), 3.82  $(3H, s, -OCH_3)$ , 3.73 (1H, dd, J=8.0, 6.4 Hz, H-9b), 3.69 (1H, m, H-6"b), 3.65 (1H, m, H-9'b), 3.47 (2H, m, H-2", 5"), 3.40 (2H, m, H-3", 4"), 2.90 (1H, dd, J=13.2, 5.2 Hz, H-7a), 2.71 (1H, m, H-8), 2.49 (1H, dd, J = 13.2, 10.8 Hz, H-7b), 2.34 (1H, m, H-8'); <sup>13</sup>C-NMR  $(100 \text{ MHz}, \text{CD}_3\text{OD}) \delta$ : 150.8 (C-3'), 149.0 (C-3), 147.3 (C-4'), 145.9 (C-4), 139.5 (C-1'), 133.5 (C-1), 122.1 (C-6), 119.6 (C-6'), 117.9 (C-5'), 116.2 (C-5), 113.4 (C-2), 111.3 (C-2'), 102.9 (C-1"), 83.8 (C-7'), 78.2 (C-3"), 77.8 (C-5"), 74.9 (C-2"), 73.7 (C-9), 71.3 (C-4"), 62.5 (C-6"), 60.5 (C-9'), 56.7 (3'-OCH<sub>3</sub>), 56.4 (3-OCH<sub>3</sub>), 54.1 (C-8'), 43.8 (C-8), 33.6 (C-7)。以上数据与文献(Park et al., 2010)报道的基本一致,故鉴定该化合物为(+)-落 叶松脂素-4'-O-β-D-吡喃葡萄糖苷「(+)lariciresinol-4'-O- $\beta$ -D-glucopyranoside]  $_{\circ}$ 

化合物 **12** 白色粉末。HR-ESI-MS *m/z*: 539.2313 [M+H]<sup>+</sup>( $C_{26}H_{35}O_{12}$ ,理论值:539.2313), 分子式为  $C_{26}H_{34}O_{12\circ}$ <sup>-1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.14 (1H, dd, *J*=8.0, 2.4 Hz, H-6), 7.02 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-2), 6.96 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-2'), 6.91 (H, d, *J*=8.0 Hz, H-5), 6.80 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-5'), 6.76 (1H, dd, *J*=8.0, 2.4 Hz, H-6'), 4.87 (1H, d, *J*=6.8 Hz, H-1"), 4.75 (1H, d, *J*=3.6 Hz, H-7), 4.70 (1H, d, *J*=3.2 Hz, H- 7'), 4.23 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.85 (6H, overlap, 2×-OCH<sub>3</sub>), 3.39 ~ 3.87 (6H, m, H-2"-6"), 3.12 (2H, m, H-8, 8'); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 150.9 (C-3), 149.1 (C-3'), 147.5 (C-4), 147.3 (C-4'), 137.4 (C-1), 133.7 (C-1'), 120.0 (C-6'), 119.8 (C-6), 117.9 (C-5), 116.0 (C-5'), 111.5 (C-2), 110.9 (C-2'), 102.8 (C-1"), 87.5 (C-7'), 87.1 (C-7), 78.2 (C-3"), 77.8 (C-5"), 74.9 (C-2"), 72.7 (C-9, 9'), 71.3 (C-4"), 62.4 (C-6"), 55.4 (C-8')。以上数据与文献(Wu et al., 2013)报道的基本一致,故鉴定该化合物为 neoolivil-4-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside。

化合物 **13** 透明胶状物。HR-ESI-MS *m/z*: 357.134 5 [M - H]<sup>-</sup> (C<sub>20</sub> H<sub>21</sub> O<sub>6</sub>, 理论值: 357.134 4), 分子式为  $C_{20}$  H<sub>22</sub> O<sub>6</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.88 (2H, d, J = 1.2 Hz, H-5, 5'), 6.87 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-8, 8'), 6.80 (2H, dd, J = 8.4, 1.8 Hz, H-7, 7'), 4.72 (2H, d, J = 4.8, H-4, 4'), 4.23 (2H, dd, J = 9.0, 7.2 Hz, H-2a, 2'a), 3.89 (6H, s, 2×-0CH<sub>3</sub>), 3.86 (2H, dd, J = 9.0, 3.6 Hz, H-2b, 2'b), 3.08 (2H, m, H-3, 3'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 146.7 (C-6, 6'), 145.2 (C-9, 9'), 132.9 (C-10, 10'), 119.0 (C-7, 7'), 114.3 (C-5, 5'), 108.6 (C-8, 8'), 85.9 (C-4, 4'), 71.7 (C-2, 2'), 55.9 (2×-0CH<sub>3</sub>), 54.2 (C-3, 3')。以上数据与文献 (Saleem et al., 1997)报道的基本一致,故鉴定该 化 合 物 为 3, 3'-bis [ 3, 4-dihydro-4-hydroxy-6-methoxy-2*H*-1-benzopyran]。



图 1 化合物 1-13 的化学结构式 Fig. 1 Chemical structures of compounds 1-13

#### 3.2 细胞毒活性测试结果

由表 1 可知, 化合物 1、3-5 在 50 μmol・L<sup>-1</sup>浓 度下对 Hela 细胞的抑制率较高。因此, 进一步测 定 1、3-5 对 Hela 细胞的 IC<sub>50</sub>, 结果见表 2。结果 显示, 化合物 1、3、4 的抑制活性较为显著, IC<sub>50</sub>值 分别为(69.94±1.89)、(66.25±2.11)、(59.81± 1.73) μmol・L<sup>-1</sup>。

# 4 讨论与结论

本研究综合运用多种分离分析方法及结构鉴 定手段对蛇含委陵菜抗肿瘤活性部位的化学成分 进行研究,得到13个木脂素类化合物,包括10个 骈四氢呋喃型木脂素(1-10),2个四氢呋喃型木

| =3) | )  |
|-----|----|
|     | =3 |

Table 1 Inhibition rates of compounds 1-13on Hela cells ( $\bar{x}\pm s$ , n=3)

| 化合物<br>Compound | 浓度<br>Concentration<br>(µmol・L <sup>-1</sup> ) | 抑制率<br>Inhibition<br>rate (%) |  |  |
|-----------------|--|-------------------------------|--|--|
| 1               | 50   | 64.81±1.83                    |  |  |
| 2               | 50   | 39.26±1.24                    |  |  |
| 3               | 50   | 70.37±1.73                    |  |  |
| 4               | 50   | 71.12±1.79                    |  |  |
| 5               | 50   | 58.72±1.71                    |  |  |
| 6               | 50   | 13.45±1.26                    |  |  |
| 7               | 50   | 12.11±1.14                    |  |  |
| 8               | 50   | 15.95±1.84                    |  |  |
| 9               | 50   | 39.18±2.17                    |  |  |
| 10              | 50   | 36.76±2.10                    |  |  |
| 11              | 50   | 40.98±3.14                    |  |  |
| 12              | 50   | 44.77±1.87                    |  |  |
| 13              | 50   | 3.76±0.49                     |  |  |
| 阿霉素 Adriamycin  | 1  | 59.72±0.89                    |  |  |

#### 表 2 化合物 1、3-5 对 Hela 细胞的 IC<sub>50</sub>(x±s, n=3)

Table 2  $IC_{50}$  of compounds 1, 3–5

| on He | ela cell | $s(x\pm s,$ | n = 3) |
|-------|----------|-------------|--------|
|-------|----------|-------------|--------|

| 化合物 Compound   | $IC_{50}( \mu mol \cdot L^{-1})$ |
|----------------|----------------------------------|
| 1              | 69.94±1.89                       |
| 3              | 66.25±2.11                       |
| 4              | 59.81±1.73                       |
| 5              | >100                             |
| 阿霉素 Adriamycin | $0.52 \pm 0.07$                  |

脂素(11、12)和1个二苄基丁烷型木脂素(13)。 细胞毒活性试验发现,化合物(+)-松脂素(1)、 (+)-丁香脂素(3)、(+)-杜仲树脂酚(4)、(+)-松 脂素-4-*O*-β-D-吡喃葡萄糖苷(5)在50 μmol·L<sup>-1</sup>浓 度下对 Hela 细胞具有较好的抑制作用,抑制率在 58.72%~71.12%之间,其中化合物1、3、4的抑制 活性最为显著,其 IC<sub>50</sub>值分别为(69.94±1.89)、 (66.25±2.11)、(59.81±1.73) μmol·L<sup>-1</sup>。从结构 类型上看,对 Hela 细胞具有一定抑制活性的化合 物(1、3-5)均为骈四氢呋喃型木脂素,该类成分 由四氢呋喃型木脂素中脂肪烃链上羟基的缩合衍 生而来,其结构骨架只有一种结构类型,即7-0-9' 型和 7'-0-9 型四氢呋喃环通过 C-8/C-8' 位 骈 合 (吴立军,2014)。以本研究分离得到的10个骈四 氢呋喃型木脂素结合其细胞毒活性分析其构效关 系发现: C-8 或 C-8'位上质子未被其他基团取代 时,其对 Hela 细胞的增殖抑制活性较好;当 C-8 或 C-8′位上质子被羟基、糖基等亲水性基团取代后, 其对 Hela 细胞的增殖抑制活性降低:苯环上引入 的亲水基团比例越大,其对 Hela 细胞的增殖抑制 活性也会相应地降低;此外,C-7或C-7′构型的差 异也会导致化合物对 Hela 细胞增殖抑制活性的改 变,这为骈四氢呋喃型木脂素的结构修饰提供了 思路和方向。未来可针对蛇含委陵菜抗肿瘤活性 部位中的木脂素类化合物进一步扩大肿瘤细胞株 的筛选范围,对活性突出的化合物进行相应的结 构修饰、药效学、药代动力学、代谢组学及成药性 方面的深入研究。

本研究进一步丰富了蛇含委陵菜的植物化学 信息及化合物结构类型,并通过细胞毒活性试验 判断木脂素类成分可能是蛇含委陵菜发挥抗肿瘤 药理活性的重要成分。此外,本研究初步分析了 骈四氢呋喃型木脂素的构效关系,在一定程度上 为该类成分的结构修饰和抗肿瘤药物的研究提供 了参考,为蛇含委陵菜的进一步开发利用奠定了 基础。

### 参考文献:

- AN JP, HA TKQ, KIM J, et al., 2016. Protein tyrosine phosphatase 1B inhibitors from the stems of Akebia quinate [J]. Molecules, 21(8): 1091.
- Editorial Committee of Flora Reipublicae Popularis Sinicae, CAS, 1985. Flora Reipublicae Popularis Sinicae: Vol. 37 [M]. Beijing: Science Press: 315. [中国科学院中国植物 志编辑委员会, 1985. 中国植物志: 第 37 卷 [M]. 北京: 科学出版社: 315.]
- Editorial Committee of Quality Standard of Guizhou Traditional Chinese Medicine and Ethnic Medicine, 2003. Quality standards for Chinese medicinal materials and ethnic medicinal materials in Guizhou Province: DB52/YC001-420—2003 [S]. Guiyang: Guizhou Science and Technology Press: 85. [贵州省中药材、民族药材质量标准编审委员 会, 2003. 贵州省中药材、民族药材质量标准: DB52/ YC001-420—2003 [S]. 贵阳: 贵州科技出版社: 85.]
- JIN X, ZHU HY, ZHANG D, et al., 2018. Progress in

structural modification of representative lignan compounds [J]. Chin Tradit Herb Drugs, 49(23): 5724-5732. [金 鑫,祝洪艳,张荻,等, 2018. 代表性木脂素类化合物的 结构修饰研究概况 [J]. 中草药, 49(23): 5724-5732.]

- KWAK JH, KANG MW, ROH JH, et al., 2009. Cytotoxic phenolic compounds from *Chionanthus retusus* [J]. Arch Pharm Res, 32(12): 1681–1687.
- LI JL, ZHAO YL, QIN XJ, et al., 2014. Chemical constituents from stems and leaves of *Cryptolepis buchananii* [J]. Chin Tradit Herb Drugs, 45(12): 1677-1681. [李江玲, 赵云 丽, 秦徐杰, 等, 2014. 古钩藤茎叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 45(12): 1677-1681.]
- LI SH, WU XJ, LIU YY, et al., 2011. Chemical constituents in *Potentilla kleiniana* [J]. Chin Tradit Herb Drugs, 42(11): 2200-2203. [李胜华, 伍贤进, 牛友芽, 等, 2011.蛇含 委 陵 菜 化 学 成 分 研 究 [J]. 中 草 药, 42(11): 2200-2203.
- LI SH, WU XJ, ZENG JY, et al., 2014. Antihyperglycemiceffect of total flavonoids from *Potentilla kleiniana* Wight et Arn. *in vitro* and *in vivo* [J]. Food Sci, 35(11): 246-250. [李胜华, 伍贤进, 曾军英, 等, 2014. 蛇含委陵菜总黄酮的体外和体内降血糖效果研究 [J]. 食品科学, 35(11): 246-250.]
- LIU M, HUANG X, LIU Q, et al., 2019. Separation of αglucosidase inhibitors from *Potentilla kleiniana* Wight et Arn. using solvent and flow-rate gradient high-speed counter-current chromatography target-guided by ultrafiltration HPLC-MS screening [J]. Phytochem Anal, 30(6): 661–668.
- LUO YC, SUN QW, 2013. Naturalmedicines commonly used in Guizhou: Vol. 2 [M]. Guiyang: Guizhou Science and Technology Press: 82-83. [罗迎春,孙庆文, 2013. 贵州 民族常用天然药物: 第2卷 [M]. 贵阳: 贵州科技出版 社: 82-83.]
- PARK JH, YEON SW, CHO JG, et al., 2010. Lignans from silkworm droppings and their promotional activities on heme oxygenase-1 (HO-1) [J]. J Korean Soc Appl Biol Chem, 53(6): 734-739.
- SALEEM R, FAIZI S, DEEBA F, et al., 1997. A new bisbenzopyran from *Aloe barbadensis* roots [J]. Planta Med, 63(5): 454–456.
- WU LJ, 2014. Natural pharmaceutical chemistry [M]. 6th ed. Beijing: People's Medical Publishing House: 138. [吴 立军, 2014. 天然药物化学 [M]. 6版. 北京: 人民卫生 出版社: 138.]
- WU Q, BANG MH, CHO JG, et al., 2013. Phenolic compounds from the roots of *Brassica rapa* ssp. *campestris*

[J]. Chem Nat Comp, 49(5): 852-856.

- WU ZB, LIU Y, TIAN SS, et al., 2014. Chemical constituents of the stem bark of *Fraxinus rhynchophylla* [J]. Chem Nat Comp, 49(6): 656–661.
- XUAN SH, HONG IK, LEE YJ, et al., 2020. Biological activities and chemical components of *Potentilla kleiniana* Wight & Arn. [J]. Nat Prod Res, 34(22): 3262-3266.
- YAO ZZ, LIU DH, CHEN XT, et al., 2018. Chemical constituents from the aerial part of *Sibiraea angustata*[J]. Chin Pharm J, 53(4): 263-267. [姚争争, 刘德鸿, 陈笑天, 等, 2018. 窄叶鲜卑花地上部分化学成分研究
  [J]. 中国药学杂志, 53(4): 263-267.]
- YANG B Y, CHEN Z L, LIU Y, et al., 2019. New lignan from the rattan stems of *Schisandra chinensis* [J]. Nat Prod Res, 33(3): 340–346.
- YANG X, DING Y, ZHANG DM, 2007. Studies on lignin glycosides in root from *Ilex pubescens* [J]. China J Chin Mat Med, 32 (13): 1303 – 1305. [杨鑫, 丁怡, 张东明, 2007. 毛冬青中木质素苷类化学成分的研究 [J]. 中国 中药杂志, 32(13): 1303–1305.]
- YU Y, GAO H, DAI Y, et al., 2010. A new lignan from Gardenia jasminoides [J]. Chin Tradit Herb Drugs, 41(4): 509-514. [于洋, 高昊, 戴毅, 等, 2010. 栀子中的木脂 素类成分研究 [J]. 中草药, 41(4): 509-514.]
- ZHANG B, JIANG L, MA X, et al., 2019. A new arylnaphthalide lignan from Oxalis corniculata [J]. Nat Prod Commun, 14(9): 1–3.
- ZHANG B, LIU J, KUANG WM, et al., 2023. Chemical constituents from *Potentilla kleiniana* and their antiinflammatory activity [J]. Guihaia, 43(11): 2149–2158. [张 宝, 刘佳, 匡维米, 等, 2023. 蛇含委陵菜的化学成分及抗 炎活性研究 [J]. 广西植物, 43(11): 2149–2158.]
- ZHANG CG, ZHOU J, WANG S, et al., 2018. Antiinflammatory and antibacterial activity of *Potentilla kleiniana* ethyl alcohol extractive [J]. Cent S Pharm, 16 (11): 1547-1552. [张晨光,周晶,王珊,等, 2018. 蛇 含委陵菜乙醇提取物的抗炎及抑菌活性研究 [J]. 中南 药学, 16(11): 1547-1552.]
- ZU XP, ZHANG WD, HAN ZZ, et al., 2014. Water soluble chemical constituents of Valerianan officinalis Linn. var. latiofolia Miq. [J]. Acad J Second Mil Med Univ, 35 (2): 161-170. [祖先鹏, 张卫东, 韩竹箴, 等, 2014. 宽 叶缬草水溶性化学成分研究 [J]. 第二军医大学学报, 35(2): 161-170.]

(责任编辑 李 莉)