

糙龙胆地上部分化学成分研究

张敬莹, 王世盛*, 宋其玲, 高志刚, 赵伟杰

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012)

摘要:目的 研究糙龙胆地上部分的化学成分。方法 采用各种柱色谱方法进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。结果 共得到 9 个化合物。根据理化性质和波谱分析, 分别鉴定为 β -香树脂醇(β -amyrin, I)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, II)、 β -香树脂醇乙酸酯(β -amyrin acetate, III)、乌苏醇(uvaol, IV)、齐墩果酸(oleanolic acid, V)、6-去甲氧基-7-甲基茵陈色原酮(6-demethoxy-7-methylcapillarisin, VI)、芒果苷(mangiferin, VII)、异牡荆素(isovitexin, VIII)和异牡荆素-7-O-葡萄糖苷(isovitexin-7-O-glucoside, IX)。结论 化合物 I ~ IX 均为首次从糙龙胆地上部分中分离得到。其中化合物 VI 属首次从龙胆科植物中分离得到。

关键词:糙龙胆; 化学成分; 三萜; 黄酮苷; 茵陈色原酮

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)01-0024-04

龙胆 *Gentiana scabra* Bunge 又称糙龙胆, 为龙胆科(Gentianaceae)龙胆属植物, 主要分布于东北、内蒙古、陕西、湖北、四川等地。其根茎入药历史悠久, 有泻肝胆实火, 除下焦湿热的功效^[1]。临床上主要用于治疗急慢性肝炎、乙型脑炎、甲状腺机能亢进、胆囊炎、胃病等^[2]。由于龙胆的根和根茎为传统药用部位, 主要含环烯醚萜苷和三萜类成分, 其地上部分则往往作为废弃部分被丢弃。近年来的研究表明, 龙胆地上部分也具有一定的药理活性, 如抗炎、抗菌、降血糖等^[3], 但迄今为止其中的化学成分还不清楚。为充分发掘龙胆地上资源的药用价值, 笔者对糙龙胆地上部分的乙醇提取物进行了研究, 分离鉴定出 9 个化合物, 分别为 β -香树脂醇(β -amyrin, I)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, II)、 β -香树脂醇乙酸酯(β -amyrin acetate, III)、乌苏醇(uvaol, IV)、齐墩果酸(oleanolic acid, V)、6-去甲氧基-7-甲基茵陈色原酮(6-demethoxy-7-methylcapillarisin, VI)、芒果苷(mangiferin, VII)、异牡荆素(isovitexin, VIII)和异牡荆素-7-O-葡萄糖苷(isovitexin-7-O-glucoside, IX), 均为首次从糙龙胆地上部分中分离得到。其中化合物 VI 为首次从龙胆科植物中发现。

1 仪器与试剂

熔点测定用 WRX-1S 型显微热分析仪; 核磁共振用 Varian INOVA(400 MHz)、Bruker AVANCE(500 MHz)型核磁共振仪测定; 质谱用 GG-Tof MS 气相色谱/飞行时间高分辨质谱仪和 HP 1100 LC/MSD 型液相色谱/质谱联用分析仪测定; 紫外光谱

用岛津 UV-240 型紫外分光光度计; X-射线单晶衍射用 Bruker Smart APE XII CCD 型 X-射线单晶衍射仪; 柱色谱和薄层色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品; 大孔树脂 HP 20 为日本三菱化学公司产品; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。药材于 2005 年 10 月采自辽宁清源辽东中药材种植基地, 由大连工业大学朱靖博教授鉴定为糙龙胆的地上部分。

2 提取与分离

龙胆地上部分粗粉 5 kg, 95% 乙醇提取 3 次, 70% 乙醇提取 1 次, 合并提取液。减压浓缩, 静置, 得沉淀 290 g, 滤液浓缩得浸膏 A 660 g。沉淀部分依次用石油醚和氯仿超声溶解, 分别得到石油醚部分 B 和氯仿部分 C。B 部分通过硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯(20:1~5:1)梯度洗脱, 分别得到化合物 I 240 mg、II 140 mg。C 部分以石油醚-丙酮(20:1~1:9)梯度洗脱, 得到化合物 III 20 mg、IV 40 mg。浸膏 A 依次以醋酸乙酯和甲醇超声加热提取, 提取液浓缩得醋酸乙酯浸膏 D 和甲醇浸膏 E。浸膏 D 进行硅胶柱色谱, 以氯仿-丙酮(4:1~0:10)梯度洗脱, 分别得到组分 D1~D5。组分 D1 以丙酮溶解, 得丙酮不溶部分 D1-a 和丙酮溶解部分 D1-b。D1-a 经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮(6:1~4:1)梯度洗脱得化合物 V 2.1 g。D1-b 经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮(4:1)洗脱, 得化合物 VI 50 mg。浸膏 E 以水溶解, 水溶部分进行大孔树脂柱色谱, 分别以水、20%、30%、50%、70% 和 95% 乙醇梯度

①收稿日期: 2008-04-24

基金项目: 辽宁省博士启动基金资助项目(20061068)

作者简介: 张敬莹(1982-), 女, 硕士研究生, 吉林省白山人, 主要从事中草药活性成分的分析分离研究。

* 通讯作者 王世盛 Tel:(0411)39893657 E-mail:wangssg@sina.com

洗脱, 得到组分 E1~ E6。组分 E2 浓缩后静置析出沉淀, 抽滤, 沉淀经 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 甲醇洗脱, 得化合物 VII 1.0 g、VIII 90 mg; 滤液部分经硅胶柱色谱, 醋酸乙酯-甲醇 (8:2~5:5) 梯度洗脱, Sephadex LH-20 柱色谱纯化, 甲醇洗脱, 得到化合物 IX 85 mg。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色结晶, mp 187~188 °C (石油醚-醋酸乙酯), Liebermann-Burchard 反应阳性。EI-MS m/z (%): 426 [M]⁺ (22), 408 [M-H₂O]⁺ (16), 393 [M-H₂O-CH₃]⁺ (15), 218 (100), 203 (72), 189 (62), 97 (51), 69 (28), 55 (18)。与对照品薄层色谱 R_f 值一致, 通过 NIST 标准质谱数据库检索, 鉴定结构为 β-香树脂醇。

化合物 II: 白色针状结晶, mp 138~140 °C (石油醚-醋酸乙酯), Liebermann-Burchard 反应阳性。EI-MS m/z (%): 414 [M]⁺ (10), 396 [M-H₂O]⁺ (100), 381 [M-H₂O-CH₃]⁺ (57), 367 [M-H₂O-CH₃-CH₂]⁺ (20), 275 (29), 255 (84), 213 (38), 145 (45), 97 (41)。与对照品薄层色谱一致, 鉴定结构为 β-谷甾醇。

化合物 III 白色针状结晶, mp 238~239 °C (石油醚-丙酮), Liebermann-Burchard 反应阳性。¹H-NMR (CDCl₃) δ: 5.19 (1H, t, $J=12.0$ Hz, H-12), 4.50 (1H, t, $J=16.0$ Hz, H-3), 2.17 (3H, s, -COCH₃), 1.17, 0.99, 0.96, 0.94, 0.89, 0.87, 0.87 和 0.83 (24H, s, 8×CH₃) 分别是 27, 26, 25, 30, 29, 24, 23 和 28 位上的角甲基; ¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 38.5 (G-1), 23.8 (G-2), 80.7 (G-3), 37.9 (G-4), 55.2 (G-5), 18.4 (G-6), 32.1 (G-7), 40.0 (G-8), 47.7 (G-9), 37.0 (G-10), 25.4 (G-11), 122.5 (G-12), 144.4 (G-13), 41.9 (G-14), 26.1 (G-15), 25.7 (G-16), 32.7 (G-17), 47.7 (G-18), 46.6 (G-19), 31.2 (G-20), 34.3 (G-21), 37.1 (G-22), 28.2 (G-23), 17.0 (G-24), 15.8 (G-25), 16.6 (G-26), 29.4 (G-27), 28.5 (G-28), 33.4 (G-29), 22.9 (G-30), 22.2 (G-31), 173.9 (G-32)。以上谱图数据与文献报道的 β-香树脂醇乙酸酯一致⁴¹。

化合物 IV: 白色针状结晶, mp 208~209 °C (丙酮)。EI-MS m/z : 406 [M-2H₂O]⁺ (100), 391 [M-2H₂O-CH₃]⁺ (44), 363 (23), 216 (27), 203 (42), 189 (31), 187 (26), 105 (17), 93 (11); AP-EI-MS m/z : 442 (M)⁺; ¹H-NMR (CDCl₃) δ: 5.14 (1H, s, H-12), 3.51 (1H, d, $J=13.6$ Hz, H-28a), 3.21 (1H,

m, H-3), 3.19 (1H, d, $J=13.6$ Hz, H-28b), 1.10, 1.00, 0.99, 0.95, 0.93, 0.82 和 0.79 (21H, 7×Me); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 38.9 (G-1), 26.2 (G-2), 79.2 (G-3), 38.2 (G-4), 55.3 (G-5), 18.5 (G-6), 33.0 (G-7), 40.2 (G-8), 47.8 (G-9), 37.0 (G-10), 23.5 (G-11), 125.2 (G-12), 138.9 (G-13), 42.2 (G-14), 28.3 (G-15), 23.5 (G-16), 35.3 (G-17), 54.2 (G-18), 39.6 (G-19), 39.5 (G-20), 30.8 (G-21), 30.8 (G-22), 27.4 (G-23), 15.8 (G-24), 15.9 (G-25), 17.5 (G-26), 23.5 (G-27), 70.1 (G-28), 16.9 (G-29), 21.5 (G-30)。以上谱图数据与文献报道的乌苏醇数据基本一致⁵¹, 故化合物 IV 鉴定为乌苏醇。

化合物 V: 白色针状结晶, mp 208~210 °C (无水乙醇)。EI-MS m/z : 406 [M-2H₂O]⁺ (100), 391 [M-2H₂O-CH₃]⁺ (44), 363 (23), 216 (27), 203 (42), 189 (31), 187 (26), 105 (17), 93 (11)。¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 38.4 (G-1), 27.2 (G-2), 79.0 (G-3), 38.8 (G-4), 55.2 (G-5), 18.3 (G-6), 32.6 (G-7), 39.3 (G-8), 47.6 (G-9), 37.1 (G-10), 22.9 (G-11), 122.7 (G-12), 143.6 (G-13), 41.6 (G-14), 27.7 (G-15), 23.4 (G-16), 46.5 (G-17), 41.0 (G-18), 45.9 (G-19), 30.7 (G-20), 33.8 (G-21), 32.4 (G-22), 28.09 (G-23), 15.6 (G-24), 15.3 (G-25), 17.1 (G-26), 25.9 (G-27), 183.6 (G-28), 33.1 (G-29), 23.6 (G-30)。以上数据与文献报道的齐墩果酸数据基本一致⁶¹, 确定化合物 V 为齐墩果酸。

化合物 VI 无色针状结晶, mp 246~247 °C (丙酮)。EI-MS m/z : 300 (100), 271 (31), 167 (18), 134 (8); ¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ: 3.85 (3H, s, H-OCH₃), 5.09 (1H, s, H-3), 6.43 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.63 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.89 (2H, d, $J=12.8$ Hz, H-3', 5'), 7.19 (2H, d, $J=12.4$ Hz, H-2', 6'), 9.78 (1H, s, 4-OH), 12.85 (1H, s, 5-OH); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆) δ: 168.1 (G-2), 87.2 (G-3), 183.2 (G-4), 161.2 (G-5), 98.3 (G-6), 164.9 (G-7), 92.8 (G-8), 154.8 (G-9), 102.9 (G-10), 143.1 (G-1'), 121.8 (G-2', 6'), 116.5 (G-3', 5'), 156.2 (G-4'), 56.1 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道的 6-去甲氧基-7-甲基茵陈色原酮数据基本一致⁷¹, 确定化合物 VI 为 6-去甲氧基-7-甲基茵陈色原酮。

化合物 VI 的三维结构通过单晶 X-射线衍射分析得到确证, 晶体结构见图 1。晶体属正交晶系, 空间群 Pbc_a。晶胞参数 $a=12.9183(19)$ Å $b=7.2119(15)$ Å $c=29.237(5)$ Å $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=$

90°, 晶胞体积 $V = 2\ 723.9(8)\ \text{\AA}^3$, 晶胞内分子数 $Z = 8$, $D_c = 1.464\ \text{Mg/m}^3$, $\mu = 0.114\ \text{mm}^{-1}$, $F(000) = 1\ 248$ 。化合物 VI 分子中有 3 个环, 由于存在分子内氢键作用, A 环、C 环两面角为 1.4° , 接近共平面。而 B 环平面与 A/C 环平面的两面角为 99.6° , 近乎呈垂直, 与文献报道的黄酮类化合物的三环共平面不同^[8], 与文献报道的茵陈色原酮成 61.57° 的两面角也有差别^[9]。晶胞堆积图(图 2)显示分子之间存在 $\pi\pi$ 堆积作用, 一分子中的 A 环和 C 环分别与相

邻分子中的 C 环和 A 环堆积。

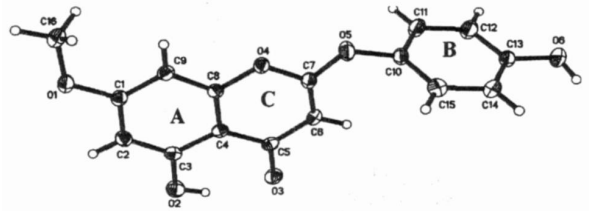


图 1 化合物 VI 的三维结构

Fig 1 3D Structure for compound VI

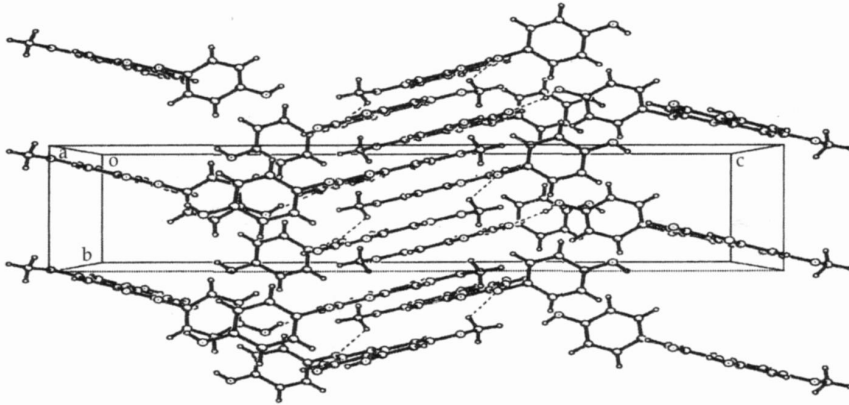


图 2 化合物 VI 的晶胞堆积图

Fig 2 Crystal packing diagram for compound VI

化合物 VII 淡黄色粉末, FeCl_3 反应呈墨绿色。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 270, 351; (+) -APCFMS m/z : 449.4 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 395.3 $[\text{M} + \text{H} - \text{H}_2\text{O} \times 3]^+$, 329.3 $[\text{M} + \text{H} - 120]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) δ 7.37 (1H, s, H-8), 6.86 (1H, s, H-5), 6.37 (1H, s, H-4), 4.60 (1H, d, $J = 10.0\ \text{Hz}$, H-1'); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) δ 161.8 (G-1), 107.6 (G-2), 163.9 (G-3), 93.4 (G-4), 156.3 (G-4a), 101.3 (G-8b), 102.7 (G-5), 154.1 (G-6), 143.8 (G-7), 108.1 (G-8), 150.8 (G-4b), 111.7 (G-8a), 179.1 (G-9), 73.1 (G-1'), 70.7 (G-2'), 79.0 (G-3'), 70.3 (G-4'), 81.6 (G-5'), 61.6 (G-6')。以上数据与文献报道的芒果苷数据基本一致^[10], 确定化合物 VII 为芒果苷。

化合物 VIII 淡黄色粉末。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 271, 339; (+) -APCFMS m/z : 433.4 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 415.4 $[\text{M} + \text{H} - \text{H}_2\text{O}]^+$, 393.3 $[\text{M} + \text{H} - \text{H}_2\text{O} \times 3]^+$, 313.2 $[\text{M} + \text{H} - 120]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) δ 13.57 (1H, s, 5-OH), 10.50 (1H, s, 4'-OH), 8.03 (2H, d, $J = 8.0\ \text{Hz}$, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, $J = 8.4\ \text{Hz}$, H-3', 5'), 6.45 (1H, s, H-8), 6.64 (1H, s, H-3), 4.58 (1H, d, $J = 9.0\ \text{Hz}$, H-1''); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) δ 163.8 (G-2), 102.8 (G-3), 182.2 (G-4),

156.7 (G-5), 108.1 (G-6), 163.8 (G-7), 94.0 (G-8), 161.3 (G-9), 104.0 (G-10), 121.2 (G-1'), 128.4 (G-2', 6'), 116.1 (G-3', 5'), 160.0 (G-4'), 72.6 (G-1''), 70.8 (G-2''), 78.9 (G-3''), 70.3 (G-4''), 81.6 (G-5''), 61.8 (G-6'')。以上数据与文献报道的异牡荆素数据基本一致^[11], 确定化合物 VIII 为异牡荆素。

化合物 IX: 淡黄色粉末。(+) -ESFMS m/z : 617 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 629 $[\text{M} + \text{Cl}]^+$ 。 $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) δ 162.5 (G-2), 104.9 (G-3), 182.1 (G-4), 156.5 (G-5), 110.6 (G-6), 164.2 (G-7), 93.7 (G-8), 161.6 (G-9), 103.1 (G-10), 120.8 (G-1'), 128.6 (G-2', 6'), 116.1 (G-3', 5'), 159.3 (G-4'), 79.2 (G-1''), 72.6 (G-2''), 70.9 (G-3''), 69.6 (G-4''), 80.9 (G-5''), 60.6 (G-6''), 101.2 (G-1'''), 73.8 (G-2'''), 76.0 (G-3'''), 70.3 (G-4'''), 77.2 (G-5'''), 60.3 (G-6''')。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 25 °C) δ 13.53 (1H, s, 5-OH), 7.96 (2H, d, $J = 8.8\ \text{Hz}$, H-2c, 6c), 6.95 (2H, d, $J = 8.8\ \text{Hz}$, H-3c, 5c), 6.89 和 6.91 (1H, s, H-8), 6.87 和 6.86 (1H, s, H-3), 4.95 和 5.00 (1H, d, $J = 6.8\ \text{Hz}$, H-1), 4.63 和 4.70 (1H, d, $J = 10.0\ \text{Hz}$, H-1d); $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 80 °C) δ 7.92 (2H, d, $J = 8.4\ \text{Hz}$, H-2c, 6c), 6.97 (2H, d, $J = 8.0\ \text{Hz}$, H-3c, 5c),

61 89(1H, s, H-8), 61 77(1H, s, H-3), 41 97(1H, d, $J=61.8$ Hz, H-1), 41 73(1H, d, $J=101.0$ Hz, H-1d)。化合物 1 在室温下的氢谱, 许多质子以双峰信号出现。把温度升高到 80 e 后测定氢谱, 双峰变成了单峰。表明化合物 1 在低温时碳苷键旋转受阻, 存在两种构象异构体。以上数据与文献报道的数据基本一致^[12], 确定化合物 1 为异牡荆素-7-O-葡萄糖苷。

参考文献:

- [1] 中国药典 [S] 一部 1 2005
 [2] 陈长勋, 刘占文, 孙崢嵘, 等 1 龙胆苦苷抗炎药理作用研究 [J] 中草药, 2003, 34(9): 814-816
 [3] 江蔚新, 安胜利, 郭立萍, 等 1 龙胆地上、地下部分药理作用的比较分析 [J] 哈尔滨商业大学学报: 自然科学版, 2003, 19(1): 14-16
 [4] 王静媛, 田福利, 方利, 等 1 蒙椴树叶化学成分的研究

- [J] 药物分析杂志, 2005, 25(9): 1019-1021
 [5] 王福东, 丁兰, 汪汉卿 1 蓝萼香茶菜三萜成分的研究 [J] 中国中药杂志, 2005, 30(24): 1929-1932
 [6] 杨峻山, 李国平 1 实用天然产物手册) 萜类化合物 [M] 北京: 化学工业出版社, 2005
 [7] Huang Y L, Ou J C, Chen C F, et al Three new 2-phenoxychromones from the leaves of *Epimedium sagittatum* [J] *J Nat Prod*, 1993, 56(2): 275-278
 [8] 张尊听, 陈莉莉 1 白杨素衍生物的合成和晶体结构及与 DNA 的作用 [J] 药学学报, 2007, 42(5): 492-496
 [9] Fujii, Isao, Hirayama, Noriaki X-ray Structure of capillarisin [J] *X-Ray Structure Analysis Online*, 2003, 19(Oct.-Dec.): 63-64
 [10] 许旭东, 杨峻山 1 毛獐芽菜中 酮化学成分研究 [J] 中国药学杂志, 2005, 40(9): 657-659
 [11] 林励, 谢宁, 程紫骅, 等 1 木豆中牡荆甙与异牡荆甙的分离与鉴定 [J] 广州中医药大学学报, 1999, 16(1): 49-51
 [12] 王淮滨 野木瓜糖甙的化学成分研究 [D] 北京: 中国协和医科大学, 1989

小麦麸皮的化学成分

冯煦^{1,2}, 姜东¹, 单宇², 戴廷波¹, 董云发², 曹卫星^{1*}

(1 南京农业大学 农业部作物生长调控重点开放实验室, 江苏 南京 210095; 2 江苏省中国科学院植物研究所 南京中山植物园, 江苏 南京 210014)

摘要:目的 研究小麦麸皮中的化学成分。方法 用色谱方法分离小麦麸皮的乙醇提取物。结果 共分离得到 12 个化合物, 经过鉴定分别为豆甾醇(stigmasterol,)、 β -谷甾醇(β -sitosterol,)、5-十七烷基间苯二酚(5-heptadecylresorcinol,)、5-十九烷基间苯二酚(5-nonadecylresorcinol,)、5-二十一烷基间苯二酚(5-heneicosylresorcinol,)、5-二十三烷基间苯二酚(5-tricosylresorcinol,)、5-二十五烷基间苯二酚(5-pentacosylresorcinol,)、伞花耳草苷(corymboside,)、异伞花耳草苷(isocorymboside,)、反式-3,4-二甲氧基肉桂酸(*trans*-3,4-dimethoxycinnamic acid,)、阿魏酸(ferulic acid,)、芹菜素(apigenin,)。结论 化合物 1、2、3、4 为首次从本属植物中分得。

关键词: 小麦; 麸皮; 化学成分; 黄酮; 烷基酚

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)01-0027-03

小麦麸皮为禾本科植物小麦 *Triticum aestivum* L1 的种皮, 有悠久的药用历史。始载于 5 本草纲目 6: 麸乃麦皮也, 与浮麦同性, 而止汗之功次于浮麦, 盖浮麦无肉也。0 主要用于虚汗盗汗, 时疾热疮, 脚气等症^[1]。

我国是农业大国, 小麦麸皮作为制粉厂的大宗副产品, 来源充足, 价格低廉, 若能将其深加工, 不但会给农业生产、食品生产带来可观的经济收益, 且能平衡饮食结构, 有助于提高国民身体素质。为探究小麦麸皮药理作用的物质基础, 以综合利用小麦麸

皮资源, 本实验首次对小麦麸皮的化学成分进行了系统研究, 利用现代色谱技术, 从红皮硬质春小麦麸皮的乙醇提取物中分离得到 12 个化合物, 并对其进行了结构鉴定。其中两个甾醇类化合物: 豆甾醇(stigmasterol,)、 β -谷甾醇(β -sitosterol,); 5 个烷基酚类化合物 5-十七烷基间苯二酚(5-heptadecylresorcinol,)、5-十九烷基间苯二酚(5-nonadecylresorcinol,)、5-二十一烷基间苯二酚(5-heneicosylresorcinol,)、5-二十三烷基间苯二酚(5-tricosylresorcinol,)、5-二十五烷基间苯二酚(5-pen-

收稿日期: 2008-04-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30030090, 30571093); 江苏省自然科学基金资助项目(BK2002205, BK2005419, BZ2006048)

作者简介: 冯煦(1962), 男, 江苏南通人, 南京农业大学博士研究生。

* 通讯作者 曹卫星 T el: (025) 84396565 E-mail: caow@njau.edu.cn