

• 化学成分 •

地榆炭化学成分研究

孙立立¹, 仲英², 夏红旻², 周倩¹, 吕佳²

1. 山东省中医药研究院, 山东 济南 250014

2. 山东省医学科学院药物研究所 山东省现代医用药物与技术重点实验室, 山东 济南 250062

摘要: 目的 对地榆炭进行化学成分研究。方法 采用色谱技术进行分离纯化, 通过理化常数和波谱分析鉴定化合物结构。结果 从地榆炭共分离得到 5 个化合物, 分别鉴定为 3 β -羟基-28-去甲乌索-17, 19, 21-三烯 (1)、3 β -羟基-28-去甲乌索-12, 17-二烯 (2)、3 β -O- α -L-阿拉伯呋喃糖基-28-去甲乌索-12, 17-二烯 (3)、3 β -O- α -L-阿拉伯吡喃糖基-28-去甲乌索-12, 17-二烯 (4) 和坡模酸 (5)。结论 化合物 1、3 和 4 为首次发现的三萜及其皂苷类新化合物, 分别命名为地榆皂苷元 Z、地榆皂苷 Y₁ 和地榆皂苷 Y₂。

关键词: 地榆炭; 地榆皂苷元 Z; 地榆皂苷 Y₁; 地榆皂苷 Y₂; 坡模酸

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2013)06-0646-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.06.002

Chemical constituents from charred *Sanguisorbae Radix*SUN Li-li¹, ZHONG Ying², XIA Hong-min², ZHOU Qian¹, LV Jia²

1. Shandong Academy of Chinese Medicine, Jinan 250014, China

2. Key Laboratory for Modern Medicine and Technology of Shandong Province, Institutes of Materia Medica, Shandong Academy of Medical Sciences, Jinan 250062, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from charred *Sanguisorbae Radix*. **Methods** The compounds were isolated and purified by column chromatography and their structures were identified on the basis of physicochemical properties and spectral analysis. **Results** Five compounds were isolated and identified as 3 β -hydroxy-28-norurs-17, 19, 21-trien (1), 3 β -hydroxy-28-norurs-12, 17-dien (2), 3 β -[(α -L-arabinofuranosyl) oxy]-28-norurs-12, 17-dien 3 β , 19 α -dihydroxyurs-13(18)-en-28-oic acid (3), 3 β -[(α -L-arabinopyranosyl)oxy]-28-norurs-12, 17-dien (4), and pomolic acid (5). **Conclusion** The compounds 1, 3, and 4 are novel compounds which belong to triterpenoids and triterpenoid saponins, named sanguisorbigenin Z, sanguisorbin Y₁, and sanguisorbin Y₂, respectively.

Key words: charred *Sanguisorbae Radix*; sanguisorbigenin Z; sanguisorbin Y₁; sanguisorbin Y₂; pomolic acid

地榆为蔷薇科植物地榆 *Sanguisorba officinalis* L. 或长叶地榆 *Sanguisorba officinalis* L. var. *longifolia* (Bert.) Yu et Li 的干燥根^[1], 为中医临床常用的止血药物, 用于各种出血症。历代临床应用有生用与制用之分, 现今一般认为地榆生品以凉血解毒为主, 经炒炭后, 止血作用增强, 以收敛止血力胜。为了探讨地榆制炭后止血作用增强的物质基础, 对本课题组研究确定的地榆炭止血活性部位醋酸乙酯部位和氯仿部位进行化学成分研究。前期已在醋酸乙酯部位分离得到 11 个化合物^[2], 氯仿部位得到

6 个化合物^[3], 本实验继续对氯仿部位进行研究, 共分离得到了 5 个化合物, 分别鉴定为 3 β -羟基-28-去甲乌索-17, 19, 21-三烯 (3 β -hydroxy-28-norurs-17, 19, 21-trien, 1)、3 β -羟基-28-去甲乌索-12, 17-二烯 (3 β -hydroxy-28-norurs-12, 17-dien, 2)、3 β -O- α -L-阿拉伯呋喃糖基-28-去甲乌索-12, 17-二烯 (3 β -[(α -L-arabinofuranosyl) oxy]-28-norurs-12, 17-dien-3 β , 19 α -dihydroxyurs-13(18)-en-28-oic acid, 3)、3 β -O- α -L-阿拉伯吡喃糖基-28-去甲乌索-12, 17-二烯 (3 β -[(α -L-arabinopyranosyl) oxy]-28-norurs-12, 17-dien, 4)、

收稿日期: 2013-01-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30772786)

作者简介: 孙立立 (1953—), 女, 研究员, 硕士生导师, 研究方向为中药新药与中药炮制原理研究。

Tel: (0531)82949829 E-mail: xingerx@163.com

坡模酸 (pomolic acid, **5**)。其中, 化合物 **1**、**3**、**4** 为首次得到的三萜及其皂苷类新化合物, 分别命名为地榆皂苷元 **Z**、地榆皂苷 **Y₁** 和地榆皂苷 **Y₂**, 已以快报发表^[4]。

1 仪器与材料

Stuart smp3 型熔点测定仪 (英国 Stuart 公司); Nicolet AVATAR—330 型红外光谱仪 (美国热电公司); Agilent Trap VL 型质谱仪 (美国 Agilent 科技有限公司); Shimadzu UV—2201 型紫外可见分光光度计 (日本 Shimadzu 公司); Bruker Advanced 400/600 型核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司); Varian Inova—600 型核磁共振仪 (美国 Varian 公司)。各种色谱硅胶均为青岛海洋化工厂产品, 石油醚、醋酸乙酯、甲醇等试剂为天津市化学试剂一厂产品, 均为分析纯。

实验药材均购自甘肃陇西, 经山东省中医药研究院生药室林慧彬研究员鉴定为蔷薇科地榆属植物地榆 *Sanguisorba officinalis* L. 的干燥根。参照《中国药典》2010 年版一部地榆项下所载地榆炭制备方法制备地榆炭饮片。

2 提取与分离

取地榆炭饮片 12.0 kg 粉碎, 用 80%乙醇 120 L 加热回流提取 2 遍, 每次 2 h, 提取液浓缩至无醇味, 得流浸膏 1.5 kg, 加适量水混悬, 取混悬液置于 2 000 mL 分液漏斗, 依次用石油醚 (5 000 mL×3)、氯仿 (5 000 mL×5)、醋酸乙酯 (5 000 mL×5)、正丁醇 (5 000 mL×3) 萃取, 回收萃取液得到石油醚萃取物 4.8 g、氯仿萃取物 214.8 g、醋酸乙酯萃取物 144.9 g、正丁醇萃取物 553.8 g。氯仿萃取部分经柱色谱硅胶 (1 200 g), 石油醚-丙酮系统 (100:0→5:5) 梯度洗脱, 每 1 000 mL 收集 1 份。通过薄层色谱将 95:5 洗脱部分 7~9 份合并, 浓缩, 抽滤所得固体醋酸乙酯重结晶得到化合物 **1** (84.6 mg)。将 95:5 洗脱部分第 6 份抽滤所得固体醋酸乙酯重结晶得到化合物 **2** (281.2 mg)。将 8:2 洗脱部分第 10 份抽滤所得固体重结晶得到化合物 **3** (15.9 mg)。将 75:25 洗脱部分第 13 份抽滤, 所得固体醋酸乙酯重结晶得到化合物 **4**。将 75:25 洗脱部分第 23、24 份与 8:2 洗脱部分 10~12 份合并, 抽滤得到的固体再进行硅胶柱色谱 (薄层硅胶 H, 约 20 g) 进一步分离, 洗脱剂采用氯仿-甲醇系统, 每 50 mL 转移 1 份, 将 93:7 部分 1~2 份合并, 抽滤得到化合物 **5** (17.3 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色结晶 (醋酸乙酯), Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阴性, mp 244~246 °C; $[\alpha]_D^{20} +0.39^\circ$ (c 0.054, MeOH), UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 215.7, 273.0. IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 471 (OH), 2 937 (饱和 C-H), 1 468、1 449 (苯环)。HR-ESI-MS m/z : 407.331 5 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 给出化合物的分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}$ 。DEPT 谱显示分子中含有 7 个 CH_3 , 8 个 CH_2 , 6 个 CH 和 8 个季 C。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) 显示 7 个甲基氢单峰信号 δ 0.94 (H-25), 0.95 (H-27), 1.03 (H-26), 1.08 (H-24), 1.26 (H-23), 2.21 (H-30), 2.23 (H-29), 2 个烯氢双峰信号 δ 6.94 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-22) 和 δ 7.01 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-21) 以及 1 个连氧的氢信号 δ 3.49 (1H, m, H-3)。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱显示 6 个芳香碳特征信号 δ 126.3 (C-22), 127.0 (C-21), 134.8 (C-20), 135.9 (C-19), 136.0 (C-17), 140.0 (C-18) 以及 1 个连氧碳信号 δ 78.1 (C-3), 推测该化合物可能为 28 位羧酸缺失的且 F 环芳香化的乌苏烷型化合物。由 HMBC 谱 (图 1) 可知, δ_{H} 2.23 (H-29) 与 δ_{C} 140.0 (C-18), 135.9 (C-19) 相关, δ_{H} 2.21 (H-30) 与 δ_{C} 134.8 (C-20), 127.0 (C-21) 相关, δ_{H} 1.90, 1.94 (H-16) 与 δ_{C} 136.0 (C-17), 126.3 (C-22) 相关。综合化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、DEPT、HMBC、HSQC 使化合物的 C、H 归属得以确认 (表 1), 故确定该化合物为 3 β -羟基-28-去甲乌索-17, 19, 21-三烯, 为新化合物, 命名为地榆皂苷元 **Z**, 结构见图 2。

化合物 **2**: 白色结晶 (醋酸乙酯), Lieberman-

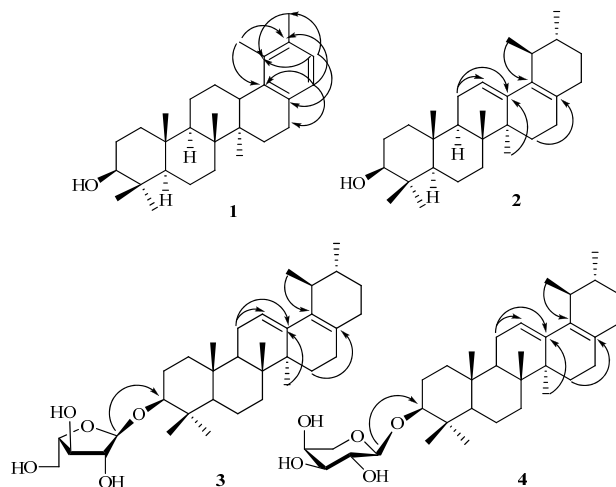


图 1 化合物 1~4 的重要 HMBC 相关

Fig. 1 Key HMBC correlations of compounds 1—4

表1 化合物1的¹H-NMR和¹³C-NMR谱及DEPT数据Table 1 ¹H-NMR, ¹³C-NMR, and DEPT spectral data of compound 1

碳位	δ_{H}	δ_{C} , DEPT	碳位	δ_{H}	δ_{C} , DEPT
1	0.95, 1.68 (各 1H, m)	39.3, CH ₂	16	2.55, 2.90 (各 1H, m)	28.3, CH ₂
2	1.91 (2H, d, $J=2.2$ Hz)	28.4, CH ₂	17		136.0, C
3	3.49 (1H, m, H-3)	78.1, CH	18		140.0, C
4		39.6, C	19		135.9, C
5	0.85 (1H, m)	56.3, CH	20		134.8, C
6	1.65, 1.52 (各 1H, m)	18.9, CH ₂	21	7.01 (1H, d, $J=7.6$ Hz)	127.0, CH
7	1.33, 1.51 (各 1H, m)	34.2, CH ₂	22	6.94 (1H, d, $J=7.6$ Hz)	126.3, CH
8		41.3, C	23	1.26 (3H, s)	28.6, CH ₃
9	3.00 (1H, d, $J=10.9$ Hz)	41.8, CH	24	1.08 (3H, s)	16.3, CH ₃
10		37.6, C	25	0.94 (3H, s)	16.9, CH ₃
11	1.63 (2H, m)	22.1, CH ₂	26	1.03 (3H, s)	16.0, CH ₃
12	1.39, 2.34 (各 1H, m)	26.9, CH ₂	27	0.95 (3H, s)	17.2, CH ₃
13	2.97 (1H, s)	41.6, CH	28		—
14		52.1, C	29	2.23 (3H, s)	19.2, CH ₃
15	1.38, 1.51 (各 1H, m)	29.0, CH ₂	30	2.21 (3H, s)	20.7, CH ₃

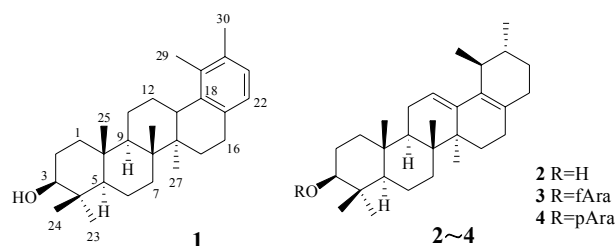


图2 化合物1~4结构

Fig. 2 Structures of compounds 1—4

Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阴性, mp 205~207 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +0.11^\circ$ (c 0.102, MeOH); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 300.0, 243.9, 236.6; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 464 (OH), 2 938 (饱和 C-H), 1 452、1 386 (CH₃)。HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 409.347 4 $[\text{M}-\text{H}]^-$ ($\text{C}_{29}\text{H}_{45}\text{O}$, 计算值 409.346 5), 确定其分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}$ 。DEPT 谱显示分子中含有 7 个 CH₃, 9 个 CH₂, 6 个 CH 和 7 个季 C。¹H-NMR (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) 显示 5 个甲基单峰信号 δ 0.95 (H-26), 1.02 (H-25), 1.05 (H-27), 1.08 (H-24), 1.27 (H-23) 和 2 个甲基双峰信号 δ 0.88 (3H, d, $J=6.9$ Hz, H-29), 0.96 (3H, d, $J=6.9$ Hz, H-30); 一个连氧碳上的氢信号 δ 3.50 (1H, m, H-3) 和一个烯氢信号 δ 5.71 (1H, brs, H-12); ¹³C-NMR 谱显示 4 个烯碳特征信号 δ 117.5 (C-12), 128.9 (C-17), 133.5 (C-18) 和 137.6 (C-13) 以及 1 个连氧碳信号 δ 78.2 (C-3), 提示该化合物可能为 28 位羧酸缺失的乌苏烷型化合物。由 HMBC 谱 (图 1) 可知, δ_{H} 2.12 (H-11) 与 δ_{C} 117.5 (C-12), 137.6 (C-13) 相关, δ_{H}

2.21 (H-27) 与 δ_{C} 137.6 (C-13) 相关, δ_{H} 2.59 (H-19), 0.88 (H-29) 与 δ_{C} 133.5 (C-18) 相关, δ_{H} 1.29, 1.60 (H-15), 2.00 (H-16) 与 δ_{C} 128.9 (C-17) 分别有远程相关。综合化合物的 ¹H-NMR、¹³C-NMR、DEPT、HMBC、HSQC 使化合物的 C、H 归属得以确认, 故确定该化合物为 3 β -羟基-28-去甲乌索-12, 17-二烯。结构见图 2, 化合物 2 的 ¹H-NMR、¹³C-NMR 及 DEPT 谱数据见表 2。

化合物 3: 白色粉末 (醋酸乙酯), Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阴性, mp 257~260 °C; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +57.7^\circ$ (c 0.017, MeOH); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 287.2, 243.7, 236.6; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 421 (OH), 2 938 (饱和 C-H), 1 450、1 388 (CH₃), 1 065 (C-O)。HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 541.389 1 $[\text{M}-\text{H}]^-$ ($\text{C}_{34}\text{H}_{53}\text{O}_5$, 计算值 541.388 8), 确定其分子式为 $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{O}_5$ 。¹H-NMR 谱显示 5 个甲基单峰信号 δ 0.91 (H-26), 0.94 (H-25), 0.94 (H-27), 1.05 (H-24), 1.07 (H-23) 和 2 个甲基双峰信号 δ 0.85 (3H, d, $J=6.1$ Hz, H-29), 0.96 (3H, d, $J=5.9$ Hz, H-30)。经比较, 化合物 3 的 ¹³C-NMR 谱数据 (见表 2) 与化合物 2 数据基本一致, 只是 C-3 信号向高场位移了 9.1, 并且多了 5 个阿拉伯糖碳信号, 因此判断其苷元为化合物 2。又根据化合物 3 的 ¹H-NMR 谱中阿拉伯糖的端基氢信号 δ 5.59 (1H, d, $J=2.0$ Hz), 推断化合物 3 在苷元的 3 位氧上连有一分子的 α -L-阿拉伯呋喃糖, 故确定该化合物为 3 β -O- α -L-阿拉伯呋喃糖

基-28-去甲乌索-12, 17-二烯, 为新化合物, 命名为地榆皂苷 Y₁。结构见图 2。¹H-NMR、¹³C-NMR 及 DEPT 谱数据见表 2。

化合物 4: 白色结晶 (醋酸乙酯), Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阴性, mp 264~271 °C; [α]_D²⁰ +0.44° (c 0.132, MeOH); UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$

(nm): 242.9, 235.7; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 484 (OH), 2 936 (饱和 C-H), 1 452、1 388 (CH₃), 1 090 (C-O)。HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 541.389 2 [M-H]⁻ (C₃₄H₅₃O₅, 计算值 541.388 8), 确定其分子式为 C₃₄H₅₄O₅。¹H-NMR 谱显示 5 个甲基单峰信号 δ 0.91 (H-26), 0.97 (H-25), 1.01 (H-27), 1.07 (H-24), 1.33 (H-23)

表 2 化合物 2~4 的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱及 DEPT 数据
Table 2 ¹H-NMR, ¹³C-NMR, and DEPT spectral data of compounds 2—4

碳位	2		3		4	
	δ_{H}	δ_{C} , DEPT	δ_{H}	δ_{C} , DEPT	δ_{H}	δ_{C} , DEPT
1	1.68 (2H, m)	39.4, CH ₂		39.1, CH ₂		39.2, CH ₂
2	1.92, 1.88 (各 1H, m)	28.2, CH ₂		27.4, CH ₂		27.4, CH ₂
3	3.50 (1H, m)	78.2, CH	3.30 (1H, m)	87.3, CH	3.30 (1H, m)	88.7, CH
4		39.5, C		39.3, C		39.6, C
5	0.91 (1H, t, $J=4.2$ Hz)	56.1, CH		56.1, CH		56.1, CH
6	1.44, 1.48 (各 1H, m)	18.9, CH ₂		18.7, CH ₂		18.6, CH ₂
7	1.51 (2H, m)	34.4, CH ₂		34.3, CH ₂		34.3, CH ₂
8		39.1, C		39.0, C		39.0, C
9	1.64 (1H, m)	47.8, CH		47.7, CH		47.7, CH
10		37.3, C		37.0, C		37.0, C
11	2.15 (2H, m)	23.9, CH ₂		23.9, CH ₂		23.9, CH ₂
12	5.71 (1H, brs)	117.5, CH	5.68 (1H, brs)	117.4, CH	5.70 (1H, brs)	117.4, CH
13		137.6, C		137.6, C		137.5, C
14		41.1, C		41.1, C		41.0, C
15	1.31, 1.62 (各 1H, m)	27.4, CH ₂		26.5, CH ₂		26.8, CH ₂
16	2.00 (2H, m)	28.6, CH ₂		28.2, CH ₂		28.2, CH ₂
17		128.9, C		128.9, C		128.9, C
18		133.5, C		133.5, C		133.4, C
19	2.59 (1H, m)	32.4, CH		32.4, CH		32.3, CH
20	1.74 (1H, m)	33.0, CH		33.0, CH		33.0, CH
21	1.36, 1.42 (各 1H, m)	24.9, CH ₂		24.9, CH ₂		24.9, CH ₂
22	1.96 (2H, m)	32.3, CH ₂		32.3, CH ₂		32.3, CH ₂
23	1.27 (3H, s)	28.8, CH ₃	1.07 (3H, s)	28.6, CH ₃	1.33 (3H, s)	28.6, CH ₃
24	1.08 (3H, s)	16.6, CH ₃	1.05 (3H, s)	17.0, CH ₃	1.07 (3H, s)	17.0, CH ₃
25	1.02 (3H, s)	16.3, CH ₃	0.94 (3H, s)	16.2, CH ₃	0.97 (3H, s)	16.2, CH ₃
26	0.95 (3H, s)	17.2, CH ₃	0.91 (3H, s)	17.1, CH ₃	0.91 (3H, s)	17.1, CH ₃
27	2.21 (3H, s)	20.9, CH ₃	0.94 (3H, s)	20.8, CH ₃	1.01 (3H, s)	20.8, CH ₃
28		—		—		—
29	0.88 (3H, d, $J=6.9$ Hz)	13.4, CH ₃	0.85 (3H, d, $J=6.1$ Hz)	13.4, CH ₃	0.85 (3H, d, $J=6.9$ Hz)	13.4, CH ₃
30	0.96 (3H, d, $J=7.9$ Hz)	19.8, CH ₃	0.96 (3H, d, $J=5.9$ Hz)	19.8, CH ₃	0.95 (3H, d, $J=6.9$ Hz)	19.8, CH ₃
3-O-Ara						
1'			5.59 (1H, d, $J=2.0$ Hz)	111.9, CH	4.79 (1H, d, $J=7.0$ Hz)	107.5, CH
2'				84.0, CH		73.0, CH
3'				78.8, CH		74.7, CH
4'				85.3, CH		69.5, CH
5'				62.9, CH ₂		66.7, CH ₂

和2个甲基双峰信号 δ 0.85 (3H, d, J = 6.9 Hz, H-29), 0.95 (3H, d, J = 6.9 Hz, H-30), 提示该化合物为五环三萜类化合物。经比较, 化合物4的 ^{13}C -NMR谱数据(见表2)与化合物2数据基本一致, 仅C-3信号向高场位移了约10.5, 并且多了5个阿拉伯糖碳信号, 因此判断其苷元为化合物2。又根据化合物4的 ^1H -NMR谱中阿拉伯糖的端基氢信号 δ 4.79 (1H, d, J = 7.0 Hz), 推断化合物4在苷元的3位氧上连有一分子的 α -L-阿拉伯吡喃糖, 故确定化合物4为3 β -O- α -L-阿拉伯吡喃糖基-28-去甲乌索-12, 17-二烯, 为新化合物, 命名为地榆皂苷Y₂。结构见图2。 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR及DEPT谱数据见表2。

化合物5: 白色粉末(醋酸乙酯), Liebermann-Burchard反应呈阳性, 10%硫酸-乙醇溶液显色为紫红色, 说明该化合物可能为三萜类化合物。ESI-MS显示准分子离子峰 m/z : 495.1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 471.1 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 推测该化合物的分子量为472。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 1.11 (3H, d, J = 6.0 Hz, 30-CH₃), 0.90, 1.02, 1.11, 1.23, 1.45, 1.73 (18H, s, 6 $\times$ CH₃), 3.06 (1H, brs, H-18), 3.43 (1H, m, H-3), 5.61 (1H, brs, H-12)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物5为坡模酸。

4 讨论

本课题组对分离得到的新化合物进行了进一步研究, 对地榆皂苷Y₁和地榆皂苷Y₂进行了活性筛

选, 结果表明二者均具有一定治疗乳腺癌的生物活性, 该成分的制备方法已经授权国家发明专利^[6-7]。还以地榆皂苷元Z为对照品, 考察了炮制过程中该成分的变化规律, 结果表明该成分可作为指标控制地榆炭炮制程度和地榆炭饮片的质量^[8], 为地榆炭的质量控制提供了新的评价指标。

参考文献

- [1] 中国药典[S]. 一部. 2010.
- [2] 夏红旻, 仲英, 孙敬勇, 等. 地榆炭化学成分的研究(II)[J]. 中草药, 2010, 41(7): 1048-1052.
- [3] 夏红旻, 孙立立, 孙敬勇, 等. 地榆炭化学成分的研究(I)[J]. 食品与药品, 2010, 12(1): 42-44.
- [4] Sun L L, Zhong Y, Xia H M, et al. Chemical constituents in charred *Sanguisorbae Radix* [J]. *Chin Herb Med*, 2013, 5(1): 1-4.
- [5] 鞠建华, 周亮, 林耕, 等. 枇杷叶中三萜酸类成分及其抗炎、镇咳活性研究[J]. 中国药学杂志, 2003, 38(10): 752-757.
- [6] 孙立立, 杨书斌, 李琦, 等. 一种治疗乳腺癌的药物及其制备方法: 中国, ZL 2010 1 0563758. 8 [P]. 2012-06-06.
- [7] 孙立立, 仲英, 杨书斌, 等. 一种治疗乳腺癌的药物及其制备方法: 中国, ZL 2010 1 0563757.3 [P]. 2012-12-07.
- [8] 戴衍朋, 孙立立, 夏红旻, 等. HPLC法测定不同炮制程度地榆炭中地榆皂苷元Z的含量[J]. 中国药杂志, 2011, 46(5): 395-396.