

箬欖花椒的化学成分及生物活性研究

郑楠楠^{1,2}, 杨胜祥¹, 周慧¹, 袁珂^{1*}

1. 浙江农林大学, 亚热带森林培育国家重点实验室培育基地, 浙江 临安 311300

2. 河南中医学院第三附属医院, 河南 郑州 450008

摘要: 目的 对箬欖花椒 *Zanthoxylum avicennae* 进行化学成分和生物活性研究。方法 采用 Diaion HP-20、MCI-Gel CHP-20、Sephadex LH-20、Toyopearl HW-40、RP₁₈ 及硅胶等柱色谱法对箬欖花椒中的化学成分进行分离纯化, 根据理化性质和波谱技术 (¹H-NMR、¹³C-NMR、HR-ESI-MS) 鉴定化合物的结构, 采用斜面试管法和海虾致死生物活性法测定部分化合物的抑菌活性和细胞毒活性。结果 从箬欖花椒醋酸乙酯部位和正丁醇部位共分离鉴定了 9 个化合物, 分别为二氢山柰素 (1)、滨蒿内酯 (2)、3-吡啶甲酸 (3)、6-oxo-2(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-3,7-dioxabicyclo-[3.3.0]-octane (4)、辛二酸 (5)、4,4-二甲基-1,7-庚二酸 (6)、丁香酸甲酯 (7)、β-谷甾醇 (8)、前茵芋碱 (9)。其中化合物 2 对玉米大斑病菌和大麦赤霉病菌具有较强的抗真菌活性, 最低抑制浓度 (MIC) 值均为 15.63 μg/mL; 化合物 1~3 具有一定的细胞毒活性, 对海虾致死的 LC₅₀ 值分别为 9.8、2.6、4.9 μg/mL。结论 除化合物 9 外, 其他化合物均为首次从该植物中分离得到, 其中化合物 2 具有较强的抗真菌活性, 化合物 1~3 具有一定的细胞毒活性。

关键词: 箬欖花椒; 二氢山柰素; 滨蒿内酯; 3-吡啶甲酸; 抗真菌活性

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2015)02-0189-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.02.007

Chemical constituents and bioactivities of *Zanthoxylum avicennae*

ZHENG Nan-nan^{1,2}, YANG Sheng-xiang¹, ZHOU Hui¹, YUAN Ke¹

1. The Nurturing Station for the State Key Laboratory of Subtropical Silviculture, Zhejiang A&F University, Lin'an 311300, China

2. Third Affiliated Hospital of Henan College of Traditional Chinese Medicine, Zhengzhou 450008, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of the ethyl acetate (EtOAc) extract from *Zanthoxylum avicennae* and their bioactivities. **Methods** The compounds were isolated by Diaion HP-20, Toyopearl HW-40, MCI-Gel CHP-20, Sephadex LH-20, RP₁₈, and silica gel column chromatographic methods. Their structures were identified on the basis of physicochemical and spectroscopic analyses; The antibacterial activity and toxicity of compounds 1—3 were investigated by the lethal-to-prawn larva bioactivity experiment and the slanting test-tube experiment. **Results** Nine constituents were isolated from the EtOAc and *n*-BuOH fractions of *Z. avicennae*. Their structures were identified as dihydrokaempferide (1), scoparone (2), 1*H*-indole-3-carboxylic acid (3), 6-oxo-2(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-3,7-dioxabicyclo-[3.3.0]-octane (4), suberic acid (5), 4,4-dimethyl-1,7-heptanedioic acid (6), methyl syringate (7), β-sitosterol (8), and preskimmianine (9). Compound 2 displayed more stronger antifungal activity against *Exserohilum turcicum* Pass and *Fusarium graminearum* Schwabe, with the MIC value of 15.63 μg/mL. Compounds 1—3 had shown more stronger toxicity towards brine shrimp, with LC₅₀ values of 9.8, 2.6, and 4.9 μg/mL, respectively. **Conclusion** All the compounds are isolated from *Z. avicennae* for the first time except preskimmianine. Compound 2 displays more stronger antifungal activity, while compounds 1—3 have shown more stronger cytotoxicity towards brine shrimp.

Key words: *Zanthoxylum avicennae* (Lam.) DC.; dihydrokaempferide; scoparone; 1*H*-indole-3-carboxylic acid; antifungal activity

箬欖花椒 *Zanthoxylum avicennae* (Lam.) DC. 为芸香科花椒属植物, 主要分布于北纬约 25° 以南地区, 生长于低海拔平地、坡地或谷地。我国分布

在海南、福建、广东、台湾、广西、云南等南方地区; 国外分布于菲律宾、越南北部等地^[1]。在海南三亚, 箬欖花椒野生资源分布丰富。文献报道芸香

收稿日期: 2014-10-27

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目 (LY13H280011)

作者简介: 郑楠楠 (1987—), 硕士研究生, 研究方向为药用植物活性成分。E-mail: zhengnannancy@yeah.net

*通信作者 袁珂 (1959—), 教授, 硕士生导师, 从事中药有效成分研究。E-mail: yuan_ke001@163.com

科花椒属植物中主要含有挥发油、黄酮、生物碱、香豆素、酰胺等成分,临床上用花椒乙醚提取物或花椒挥发油进行消炎止痛^[2];花椒属植物对 4 种深部真菌和 11 种皮肤癣菌均有一定的抑菌和杀菌作用^[3];另外发现花椒挥发油可抑制 H₂₂ 肝癌细胞增殖并诱导细胞凋亡^[4]。国内外仅见有对海南筋欖花椒中生物碱类化学成分的研究报道^[5],为探索筋欖花椒中具有药效活性的物质基础,为合理开发利用这一植物资源提供依据,本实验对筋欖花椒进行化学成分研究,并对部分单体化合物进行抗真菌和细胞毒活性测定。从筋欖花椒 75%乙醇冷浸提取部位中分离得到了 9 个化合物,分别鉴定为二氢山柰素(dihydrokaempferide, **1**)、滨蒿内酯(scoparone, **2**)、3-吲哚甲酸(1*H*-indole-3-carboxylic acid, **3**)、6-oxo-2(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-3,7-ioxabicyclo-[3.3.0]-octane (**4**)、辛二酸(suberic acid, **5**)、4,4-二甲基-1,7-庚二酸(4,4-dimethyl-1,7-heptanedioic acid, **6**)、丁香酸甲酯(methyl syringate, **7**)、β-谷甾醇(β-sitosterol, **8**)、前茵芋碱(preskimmianine, **9**)。以上化合物除前茵芋碱外,其他化合物均为首次从该植物中分离得到。生物活性测定结果表明,化合物 **2** 具有较强的抗真菌活性,化合物 **1~3** 具有一定的细胞毒活性。

1 仪器与材料

WRS-1B 型数字熔点测定仪(上海精密科学仪器有限公司);Bruker DPX-400 核磁共振仪、Bruker Avance 300 核磁共振仪(德国 Bruker 公司);Q-TOF Micro 质谱仪(美国 Waters 公司,HR-ESI-MS);真空薄膜浓缩装置^[6];旋转蒸发器(上海亚荣生物技术有限公司);SHZ-D(3)型循环式真空泵。柱色谱填料为 Diaion HP-20、Toyopearl HW-40, MCI-gel CHP-20(日本三菱公司产品)、Sephadex LH-20 凝胶 Pharmacia Biotech 产品);RP₁₈(日本 YMC 公司生产);柱色谱用硅胶(160~200、200~300 目)、薄层色谱用硅胶 G 和 GF₂₅₄ 均系青岛海洋化工厂产品。

筋欖花椒于 2011 年 9 月采自海南三亚,经海南大学药用植物学教授黄世满鉴定为芸香科花椒属植物筋欖花椒 *Zanthoxylum avicennae* (Lam.) DC.。标本(20121031265)存于本实验室,烘干后粉碎成粗粉,过 40 目筛,备用。

玉米大斑病菌 *Exserohilum turcicum* (E. t)、大麦赤霉病菌 *Fusarium graminearum* (F. g)、小麦赤

霉病菌 *Gibberella saubinetii* (G. s)、番茄灰霉病菌 *Botrytis cinerea* (B. c)、尖孢镰刀病菌 *Fusarium oxysporum* (F. o)、水稻纹枯病菌 *Rhizoctonia Solani* (R. s)、核盘病菌 *Sclerotinia sclerotiorum* (S. s) 7 个真菌菌株由浙江农林大学微生物实验室提供。丰年虾卵(购自青岛海太百川生物工程有限公司),人工海水孵化 2 d 得丰年虾 *Artemia cysts* 幼虫。DMSO 为分析纯。

2 实验方法

2.1 提取与分离

取干燥的筋欖花椒粗粉 6 kg,用 75%乙醇冷浸提取 5 次,合并提取液。提取液采用真空薄膜浓缩装置进行减压浓缩,得到总浸膏 400 g。将浸膏超声分散于水中,依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇依次萃取。将所得各萃取部位用真空薄膜浓缩装置进行减压浓缩,得到石油醚部位(30 g)、醋酸乙酯部位(80 g)、正丁醇部位(160 g)和水部位(100 g)。将所得醋酸乙酯部位(80 g)通过硅胶柱色谱,用二氯甲烷-甲醇溶剂系统梯度洗脱,得到 6 个洗脱部位。每个部位再通过 MCI-gel CHP-20、Toyopearl HW-40 和 Sephadex LH-20 柱色谱,用甲醇-水系统反复洗脱,得到化合物 **1**(85 mg)、**2**(60 mg)、**3**(10mg)、**4**(45 mg)。正丁醇部位(80 g)分散于水中,通过大孔吸附树脂 Diaion HP-20 柱色谱,依次用水及 10%、20%、40%、60%、100% 甲醇洗脱。其中 Diaion HP-20 柱色谱的 40% 甲醇洗脱部分通过 MCI-gel CHP-20 柱色谱,以甲醇-水溶剂系统反复分离纯化,从中分离得到化合物 **6**(42mg)、**7**(12 mg)。Diaion HP-20 柱色谱的 60% 甲醇部位通过硅胶柱色谱,用二氯甲烷-甲醇溶剂系统反复洗脱,得到化合物 **5**(90 mg)、**8**(360 mg)、**9**(12 mg)。

2.2 化合物 **1~3** 的最低抑菌浓度(MIC)测定^[7]

将配好的 PDA(马铃薯 300 g、葡萄糖 20 g、琼脂 15~20 g、蒸馏水 1 000 mL)湿法灭菌后,在超净台上将凝固的 PDA 加热融化,趁热将 700 μL 的 PDA 导入 2 mL 的离心管中,倾斜放置,制作成斜面,冷却,凝固后形成斜面培养基,备用。采用二倍稀释法^[8]将单体化合物以 DMSO 为溶剂配制成不同浓度梯度。

将配好的样品用移液枪移入试管中的 PDA 表面上,每次加样量为 40 μL,并立刻摇匀,使其均匀接触 PDA 表面。阴性对照组只在 PDA 表面加

DMSO, 空白组在 PDA 表面不加样品。

采用斜面试管法测定抗菌活性, 根据最低抑菌浓度 (MIC) 判断抑菌能力。将化合物 1~3 分别用 95%乙醇稀释至 250.00、125.00、62.50、31.25、15.63 $\mu\text{g/mL}$ 的 5 个不同的质量浓度梯度。将 7 种植物病原真菌在培养皿中培养后, 用打孔器打孔, 再将打好孔的真菌分别放入上述配好样品溶液的试管中, 在培养箱中培养 48 h 后, 观察长菌情况, 以不长菌的样品最低溶液质量浓度作为 MIC 值, 平行 3 次, 实验结果取平均值。

2.3 化合物 1~3 海虾致死生物活性测定^[9-10]

取适量丰年虾的虾卵, 放入浓度为 2.5% 的人工海水中, 28 $^{\circ}\text{C}$ 下避光培养 48 h, 备用。样品用 (1% DMSO 增溶) 人工海水配制成 2 mg/mL 的溶液, 分别取 10、8、6、4、2、1、0.5 μL 于 96 孔板中后, 用含有 15~20 只虾虫的海水溶液补足至 200 μL , 人工海水为空白对照, 每一样品重复 3 次, 28 $^{\circ}\text{C}$ 下避光培养 24 h, 放大镜下观测海虾死亡数, 根据公式计算校正死亡率, 采用 SPSS 软件的 Prohibit 模型计算半数致死浓度 (LC_{50})。

$$\text{校正死亡率} = (T - C) / (1 - C)$$

T 为样品致死率, C 为空白对照致死率

3 结果

3.1 结构鉴定

化合物 1: 淡黄色粉末, mp 206~207 $^{\circ}\text{C}$ 。HR-MS m/z : 303.065 6 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) δ : 7.51 (1H, s, H-8), 7.01 (2H, d, $J = 8.5$ Hz H-2', 6'), 6.45 (2H, d, $J = 8.5$ Hz H-3', 5'), 5.50 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2), 3.82 (3H, s, -OCH₃), 3.21 (1H, d, $J = 12.9$ Hz, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 197.6 (C-4), 168.4 (C-7), 165.7 (C-5), 164.7 (C-9), 158.7 (C-4'), 147.3 (C-1'), 133.1 (C-2', 6'), 114.5 (C-3', 5'), 112.5 (C-10), 103.4 (C-6), 97.1 (C-8), 96.2 (C-2), 80.3 (C-3), 56.4 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道数据一致^[11], 故鉴定化合物 1 为二氢山柰素。

化合物 2: 无色针晶 (甲醇)。HR-MS m/z : 206.048 3 $[\text{M} - 23]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.63 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-4), 6.86 (1H, s, H-5), 6.85 (1H, s, H-8), 6.29 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 3.96 (3H, s, 6-OCH₃), 3.93 (3H, s, 7-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 161.4 (C-2), 152.8 (C-6), 150.0 (C-7), 146.3 (C-9), 143.4 (C-4), 113.6 (C-3), 111.4

(C-10), 107.9 (C-8), 100.0 (C-5), 56.4 (6-OCH₃), 56.4 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道数据一致^[12], 故鉴定化合物 2 为滨蒿内酯。

化合物 3: 黄色粉末, mp 210~215 $^{\circ}\text{C}$, HR-MS m/z : 161.037 3 $[\text{M} - \text{Na}]^-$, 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 8.09 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-7), 7.90 (1H, s, H-2), 7.42 (1H, t, $J = 8.8$ Hz, H-4), 7.17 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-6), 7.14 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-5); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 169.3 (-COOH), 138.2 (C-8), 133.0 (C-2), 127.7 (C-9), 123.6 (C-5), 122.1 (C-6), 122.1 (C-4), 112.8 (C-7), 108.7 (C-3)。以上数据与文献报道的数据一致^[13], 故鉴定化合物 3 为 3-吡啶甲酸。

化合物 4: 无色针晶 (甲醇), mp 197~198 $^{\circ}\text{C}$, TCL 薄层板上喷 $\text{FeCl}_3\text{-K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 显蓝色。HR-MS m/z : 280.084 0 $[\text{M} - 23]^-$, 分子式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.25 (1H, s, 4-OH), 6.62 (2H, s, H-6), 4.61 (1H, m, H-7), 4.41 (2H, m, H-9), 4.08 (2H, m, H-9'), 3.78 (6H, s, -OCH₃), 3.55 (1H, m, H-8'), 3.11 (1H, m, H-8)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 4 为 6-oxo-2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-3,7-dioxabicyclo-[3.3.0]-octane。

化合物 5: 白色鳞片状固体, 有臭味, mp 145 $^{\circ}\text{C}$, 与 1% 的香草醛-浓硫酸反应呈淡蓝色, 与溴酚蓝试剂反应显黄色。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) δ : 14.70 (1H, brs, -COOH), 2.47 (2H, d, $J = 7.2$ Hz, H-2, 7), 1.71 (2H, m, H-3, 6), 1.26 (2H, m, H-4, 5); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) δ : 175.1 (C-1, 8), 34.6 (C-2, 7), 29.3 (C-3, 6), 25.0 (C-4, 5)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 5 为辛二酸。

化合物 6: 白色粉末, HR-MS m/z : 188.097 5 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$; mp 105~107 $^{\circ}\text{C}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.5 (4H, t, $J = 7.3$ Hz, H-2, 6), 2.18 (4H, t, $J = 7.3$ Hz, H-3, 5), 1.30 (6H, s, 2 \times CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 174.1 (C-1, 7), 33.9 (C-2, 6), 28.4 (C-3, 4, 5), 24.2 (C-8, 9)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 6 为 4,4-二甲基-1,7-庚二酸。

化合物 7: 白色无定形粉末, mp 125~126 $^{\circ}\text{C}$, 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.30 (1H, s, H-2, 6), 3.86 (1H, s, H-7, 8), 3.87 (3H, s, H-9); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 168.6

(C-10), 148.9 (C-3, 5), 142.0 (C-4), 121.4 (C-1), 108.1 (C-2, 6), 56.8 (C-7, 8), 52.5 (C-9)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 7 为丁香酸甲酯。

化合物 8: 白色粉末 (丙酮), TLC 上 10% 硫酸-乙醇溶液加热显紫红色, 与 β-谷甾醇对照品用 3 种不同展开剂共薄层, 二者 Rf 值均相同, 故鉴定化合物 8 为 β-谷甾醇。

化合物 9: 黄色颗粒状晶体 (甲醇), 紫外光下

呈蓝紫色荧光, 碘化铋钾反应阳性, 与前茵芋碱对照品进行薄层对照, 在 3 种不同展开条件下展开 Rf 值均相同, 故鉴定化合物 9 为前茵芋碱^[18]。

3.2 抑菌活性测定结果

以斜面试管法测定样品的抗菌活性。化合物 1~3 对 7 种植物病原真菌的 MIC 见表 1。由实验结果可以看出, 化合物 2 的抑菌活性最好, 特别是对玉米大斑病菌、大麦赤霉病菌, 其 MIC 均为 15.63 μg/mL。

表 1 化合物 1~3 对 7 种植物病原菌的 MIC

Table 1 MIC values of compounds 1—3 on seven kinds of plant pathogenic bacteria

化合物	MIC/(μg·mL ⁻¹)						
	<i>E. t</i>	<i>G. s</i>	<i>F. g</i>	<i>B. c</i>	<i>R. s</i>	<i>F. o</i>	<i>S. s</i>
1	—	—	15.63	—	125.00	250.00	125.00
2	15.63	250.00	15.63	—	250.00	250.00	—
3	—	—	125.00	—	125.00	250.00	—

3.3 细胞毒活性测定结果

近年来, 国内常用体外法和体内法对抗肿瘤药物进行初步筛选, 2 种方法都需要用动物的移植肿瘤作为病理模型, 或以人或动物肿瘤细胞培养作为筛选系统, 并且在实验中需无菌操作, 要求严格, 观察周期长, 成本较高, 对大量的抗肿瘤药物初步筛选带来许多不便。海虾幼虫致死性生物测定法的优势在于海虾幼虫卵在干燥状态下可存活时间长, 需要用的时候在室温下将其置于海水里, 就可孵化成许多幼虫。这样药物筛选供试动物材料来源简捷, 既无需动物血清, 也无需无菌操作, 用药量少且成本极低, 便于大批量生物学统计, 是一种快捷经济的抗肿瘤药物初步筛选的新方法^[19]。

按照海虾致死的生物活性法测定化合物的半数致死浓度, 据文献报道^[20], 粗提物的 LC₅₀<1 000 μg/mL 和单体化合物的 LC₅₀<100 μg/mL 时, 表明实验样品具有明显的细胞毒活性。实验得出, 化合物 1~3 对海虾致死的 LC₅₀ 分别为 9.8、2.6、4.9 μg/mL, 表明其均具有一定的细胞毒活性。

参考文献

[1] Ho T C. Revised checklist of Taiwanese Rutaceae [J]. *Endem Species Res*, 2007, 9(2): 29-52.
 [2] 薛小辉, 蒲 彪. 花椒风味成分研究与产品开发现状 [J]. *核农学报*, 2013, 27(11): 1724-1728.
 [3] 袁方曙, 邓树海. 花椒挥发油乳霜剂治疗蠕形螨病疗效

观察 [J]. *中国寄生虫病防治杂志*, 2003, 16(1): 58-60.
 [4] 袁太宁, 王艳林, 汪璠植. 花椒体内外抗肿瘤作用及其机制的初步研究 [J]. *时珍国医国药*, 2008, 19(12): 2915-2916.
 [5] 吴文铸, 朱宗洪. 勒欆化学成分的研究 (I) [J]. *中草药*, 1992, 23(3): 115-116.
 [6] 袁 珂, 俞 莉. 真空薄膜浓缩装置的研制及应用研究 [J]. *分析化学*, 2005, 33(9): 1358-1360.
 [7] Jiang Z L, Zhou Y, Ge W C, et al. Phytochemical compositions of volatile oil from *Blumea balsamifera* and their biological activities [J]. *Pharmacognosy Mag*, 2014, 10(39): 346-352.
 [8] 李晓强, 李智勤, 孟宪华, 等. 藏木香根的抗菌活性成分研究 [J]. *中草药*, 2012, 43(12): 2342-2345.
 [9] Meyer B N, Ferrigni N R, Putnam J E, et al. Brine shrimp: a convenient general bioassay for active plant constituents [J]. *Planta Med*, 1982, 45(5): 31-34.
 [10] Qin J C, Zhang Y M, Gao J M, et al. Bioactive metabolites produced by *Chaetomium globosum*, an endophytic fungus isolated from *Ginkgo biloba* [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2009, 19(6): 1572-1574.
 [11] Nafady A M, El-Shanawany M A, Mohamed M H, et al. Cyclodextrin-enclosed substances of *Brazilian propolis* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(8): 984-985.
 [12] 张丽媛, 任灵芝, 王腾华, 等. 抱石莲的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2014, 45(20): 2890-2894.
 [13] 程忠泉, 杨 丹, 马青云, 等. 小金梅草化学成分研究 [J]. *天然产物研究与开发*, 2011, 23(6): 1002-1005.

- [14] Chui H, Arakawa Y, Ueda S, *et al.* 5, 2'-dihydroxy-6, 7-methylenedioxyisoflavone from seed balls of sugar beet [J]. *Phytochemistry*, 1985, 25(1): 281-282.
- [15] 代丽萍, 高慧敏, 王智民, 等. 蟾皮化学成分的分离与结构鉴定 [J]. *药学报*, 2007, 42(8): 858-861.
- [16] 郭文娟, 郭顺星. 潜在抗 HIV 活性内生真菌 *Epulorhiza* sp. 的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2010, 41(11): 1773-1775.
- [17] Mohammad S D, Ikram M. Studies on Quer-U5 infectoria: isolation of syringic acid and determination of its central de-pressive activity. [J]. *Planta Med*, 1979, 35(2): 156-158.
- [18] 刘 婷, 袁 珂, 张雁冰. 蜜茱萸化学成分研究 [J]. *中草药*, 2012, 43(11): 2137-2140.
- [19] 丁东宁, 阎宝琦. 6 种地衣成分的海虾幼虫致死性生物测定 [J]. *中国药学杂志*, 1994, 29(4): 211-213.
- [20] Xu D H, Huang Y S, Jiang D Q, *et al.* The essential oils chemical compositions and antimicrobial, antioxidant activities and toxicity of three *Hyptis* species [J]. *Pharm Biol*, 2013, 51(9): 1125-1130.