

花椒化学成分及其抗氧化活性

李春丽^{1,2}, 孟宪华², 尚贤毅³, 赵娅敏¹, 杨军丽^{2*}

1. 西北民族大学化工学院, 甘肃省高校环境友好复合材料及生物质利用省级重点实验室, 甘肃 兰州 730000

2. 中国科学院兰州化学物理研究所, 中国科学院西北特色植物资源化学重点实验室, 甘肃省天然药物重点实验室, 甘肃 兰州 730000

3. 陇南市富民产业发展有限公司, 甘肃 陇南 746000

摘要: 目的 研究花椒 *Zanthoxylum bungeanum* 正丁醇部位化学成分及其抗氧化活性。方法 采用多种柱色谱和高效液相色谱 (HPLC) 等进行分离纯化, 利用 NMR 等多种波谱技术鉴定化合物结构; 运用 ABTS⁺和 DPPH 自由基清除法对所得化合物进行抗氧化活性评价。结果 从花椒正丁醇部位分离得到 1 个新化合物和 13 个已知化合物, 分别鉴定为 4-*O*-(3',4'-亚甲二氧基肉桂酰基)-肉桂酸甲酯 (1)、苔黑酚 (2)、1-甲氧基-7*R*,8*S*-二羟基苯丙醇 (3)、咖啡酸甲酯 (4)、没食子甲酯 (5)、3-甲基-2-烯丁醇-1-葡萄糖苷 (6)、腺苷 (7)、紫花前胡苷 (8)、blumenol C glucoside (9)、(6*R*,9*S*)-3-氧- α -紫罗兰醇- β -D-吡喃葡萄糖苷 (10)、长寿花糖苷 (11)、丁香树脂酚-4'-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (12)、(+)-南烛木树脂酚 (13)、异落叶松脂素 (14)。ABTS⁺和 DPPH 自由基清除实验表明, 化合物 2、4、5 和 12~14 具有抗氧化活性, 其中化合物 13 和 14 的 ABTS⁺自由基清除活性半数抑制浓度 (IC₅₀) 分别为 5.7 和 11.0 μ mol/L, 与阳性对照维生素 C (Vc) 的 IC₅₀ (6.4 μ mol/L) 相当。化合物 4、5 和 13 的 DPPH 自由基清除活性 IC₅₀ 分别为 61.2、19.8 和 101.0 μ mol/L, 与阳性对照 Vc 的 IC₅₀ (53.0 μ mol/L) 相当。结论 化合物 1 为 1 个新化合物, 命名为花椒酚 A; 其中化合物 1~5、7~10 和 14 首次从花椒属植物中分离得到, 化合物 12 首次从花椒中分离得到。化合物 2、4、5 和 12~14 具有一定的抗氧化活性。

关键词: 花椒; 芸香科; 酚类; 花椒酚 A; 香豆素; 木脂素; 抗氧化

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2021)10-2869-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.10.002

Constituents of *Zanthoxylum bungeanum* pericarps and their anti-oxidative activity

LI Chun-li^{1,2}, MENG Xian-hua², SHANG Xian-yi³, ZHAO Ya-min¹, YANG Jun-li²

1. Key Laboratory for Utility of Environment-Friendly Composite Materials and Biomass in Universities of Gansu Province, School of Chemical Engineering, Northwest Minzu University, Lanzhou 730000, China

2. CAS Key Laboratory of Chemistry of Northwestern Plant Resources and Key Laboratory for Natural Medicine of Gansu Province, Lanzhou Institute of Chemical Physics (LICP), Chinese Academy of Sciences (CAS), Lanzhou 730000, China

3. Longnan Municipal Enrich People Industry Development Co., Ltd., Longnan 746000, China

Abstract: Objective To study the constituents of *n*-butanol portion of *Zanthoxylum bungeanum* pericarps and their anti-oxidative effects. **Methods** A variety of column chromatography and HPLC were used for separation and purification, and the structure of the compounds was identified by NMR and other spectroscopy techniques. ABTS⁺ and DPPH radical scavenging methods were used to evaluate the antioxidant activity of the compounds. **Results** One new compound (1) and 13 known compounds (2—14) were isolated from *n*-butanol portion of *Z. bungeanum* pericarps. They were identified as methyl 4-*O*-(3',4'-methylenedioxy-cinnamoyl)-cinnamate (1), orcinol (2), 1-methoxy-7*R*,8*S*-dihydroxyl-phenylpropanol (3), methylcaffeate (4), methylgallate (5), 3-methyl-but-2-en-1-yl- β -D-glucopyranoside (6), adenosine (7), marmesinin (8), blumenol C glucoside (9), (6*R*,9*S*)-3-oxo- α -ionol- β -D-glucopyranoside (10), roseoside (11), syringaresinol-4'- β -D-glucoside (12), (+)-lyoniresinol (13), and isolariciresinol (14). ABTS⁺

收稿日期: 2021-01-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81673325); 甘肃省自然科学基金资助项目 (20JR10RA061, 20JR5RA570); 烟台中科先进材料与绿色化工产业技术研究院科技创新项目 (AMGCE020); 中国科学院百人计划人才项目

作者简介: 李春丽, 女, 硕士研究生, 研究方向为生物化工。Tel: 18304878237 E-mail: 2715236766@qq.com

*通信作者: 杨军丽, 博士生导师, 研究员, 从事中草药活性成分和新药研究。Tel/Fax: (0931)4968385 E-mail: yangjl@licp.cas.cn

and DPPH radical scavenging experiments showed that compounds **2**, **4**, **5**, and **12**—**14** had antioxidant activity. The IC_{50} of ABTS⁺ radical scavenging activities of **13** and **14** were 5.7 and 11.0 $\mu\text{mol/L}$, respectively, which were equivalent to the IC_{50} of positive control ($V_c = 6.4 \mu\text{mol/L}$), and the IC_{50} of DPPH radical scavenging activities of **4**, **5** and **13** were 61.2, 19.8, and 101.0 $\mu\text{mol/L}$, respectively, which were equivalent to the IC_{50} of $V_c = 53.0 \mu\text{mol/L}$. **Conclusion** Compound **1** is a new compound named as bungphenol A. Compounds **1**—**5**, **7**—**10**, and **14** are isolated from the genus *Zanthoxylum* for the first time, and compound **12** is isolated from *Z. bungeanum* for the first time. Compounds **2**, **4**, **5**, and **12**—**14** show antioxidant activities.

Key words: *Zanthoxylum bungeanum* Maxim.; Rutaceae; phenol; bungphenol A; coumarin; lignans; anti-oxidant activity

花椒 *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. 是芸香科 (Rutaceae) 花椒属 *Zanthoxylum* L. 植物, 在我国各地均有分布。其干燥成熟果皮, 民间称作大红袍, 作为传统中药已被收入《中国药典》2020 年版^[1], 具有温中止痛, 杀虫止痒的功效, 其主要成分包括挥发油、生物碱、香豆素、黄酮、木脂素和其他微量化合物^[2]。花椒不仅用作调味料^[4], 也具有广泛的药用价值, 可治疗湿疹、腹泻和呕吐^[5], 减轻上腹疼痛^[6]等。前期本课题组从花椒醋酸乙酯部位分离得到 1 个新骨架化合物 bungsteroid A^[7], 对人肝癌细胞 HepG2, 人乳腺癌细胞 MCF-7 和人宫颈癌细胞 HeLa 具有抑制活性, 半数抑制浓度 (IC_{50}) 值分别为 (56.3 ± 1.1) 、 (64.2 ± 0.9) 、 $(74.2 \pm 1.3) \mu\text{mol/L}$; 从青花椒中分离得到 12 个酚类化学成分, 5 个化合物具有一定的 ABTS⁺ 自由基清除的活性, 其中熊果苷的抗氧化活性与维生素 C (V_c) 相当^[8]。故继续对花椒极性部位进行化学成分研究, 以期能分离得到抗氧化作用更强的酚类化学成分。

本研究从花椒果皮中分离鉴定 1 个新化合物花椒酚 A (bungphenol A), 以及 13 个已知化合物, 分别为荜黑酚 (orcinol, **2**)、1-甲氧基-7R,8S-二羟基苯丙醇 (1-methoxy-7R,8S-dihydroxyl-phenylpropanol, **3**)、咖啡酸甲酯 (methylcaffeate, **4**)、没食子甲酯 (methylgallate, **5**)、3-甲基-2-烯丁醇-1-葡萄糖苷 (3-methyl-but-2-en-1-yl- β -D-glucopyranoside, **6**)、腺苷 (adenosine, **7**)、紫花前胡苷 (marmesinin, **8**)、blumenol C glucoside (**9**)、(6R,9S)-3-氧- α -紫罗兰醇- β -D-吡喃葡萄糖苷 [(6R,9S)-3-oxo- α -ionol- β -D-glucopyranoside, **10**]、长寿花糖苷 (roseoside, **11**)、丁香树脂酚-4'-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (syringaresinol-4'-O- β -D-glucoside, **12**)、(+)-南烛木树脂酚 [(+)-lyoniresinol, **13**]、异落叶松脂素 (isolariciresinol, **14**)。其中化合物 **12** 首次从花椒中分离得到, 化合物 **1**—**5**、**7**—**10** 和 **14** 首次从花椒属植物中分离得到。ABTS⁺ 和 DPPH 自由基清除实验表明, 化合物 **2**、**4**、**5** 和 **12**—**14** 具

有较好的抗氧化活性, 其中化合物 **13** 和 **14** 的 ABTS⁺ 自由基清除活性 IC_{50} 分别为 5.7 和 11.0 $\mu\text{mol/L}$, 与阳性对照 V_c ($IC_{50} = 6.4 \mu\text{mol/L}$) 相当。化合物 **4**、**5** 和 **13** 的 DPPH 自由基清除活性 IC_{50} 分别为 61.2、19.8、101.0 $\mu\text{mol/L}$, 与阳性对照 V_c ($IC_{50} = 53.0 \mu\text{mol/L}$) 相当。

1 仪器与材料

Bruker Avance III-400 核磁共振仪 (Bruker 公司, 德国), Bruker microTOF-Q II 高分辨质谱仪 (Bruker 公司, 德国), IFS120HR 670 FT-IR 红外光谱仪 (Bruker 公司, 德国) Lambda 35 紫外-可见分光光度计 (Perkin Elmer 公司, 美国), IP-digi300/2 旋光仪 (上海仪迈仪器科技有限公司), 半制备高效液相色谱仪 (江苏汉邦科技有限公司), 柱色谱硅胶、薄层色谱硅胶 (GF₂₅₄, 青岛海洋化工厂), MCI 和 Sephadex LH-20 (YMC, 日本), D101 大孔吸附树脂 (西安蓝晓科技新材料股份有限公司)。

花椒样品 2006 年采自于甘肃省陇南市, 由中国科学院兰州化学物理研究所戚阳副研究员鉴定为花椒 *Z. bungeanum* Maxim. 的果皮。样品 (HJ-TS-201604) 保存于中国科学院兰州化学物理研究所中国科学院西北特色植物资源化学重点实验室甘肃省天然药物重点实验室。

2 提取与分离

取干燥、粉碎的花椒果皮 (5.0 kg), 加 10 倍量 70% 乙醇在室温下浸泡提取 3 次 ($3 \times 50 \text{ L}$, 7 d/次), 滤过, 滤液合并, 减压蒸干得干浸膏 1.2 kg。浸膏加水 (2 L) 混匀后分别用等体积的二氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇萃取 3 次 ($3 \times 2 \text{ L}$), 分别合并萃取液, 浓缩干燥, 得二氯甲烷相 (253 g)、醋酸乙酯相 (215 g)、正丁醇相 (262 g) 和水相 (470 g)。正丁醇相 (Fr. C, 262 g), 经硅胶柱色谱 (200~300 目, 1000 g), 以二氯甲烷-甲醇 (30:1→0:1) 梯度洗脱, 得到 15 个组分 (Fr. C1~C15)。Fr. C2 (155 mg) 经硅胶柱色谱 (1.5 g), 以二氯甲烷-醋酸乙酯 (15:1) 洗脱, 得到化合物 **1** (17.0 mg)。Fr. C3 (85

mg) 用半制备 HPLC (30% 甲醇洗脱, 体积流量 4 mL/min) 分离得到化合物 **3** (12.0 mg, t_R = 9.0 min)。Fr. C4 (125 mg) 用硅胶柱色谱 (100 g), 以二氯甲烷-甲醇 (10 : 1) 洗脱, 得到 7 个组分 (Fr. C4-1 ~ C4-7)。Fr. C4-5 和 Fr. C4-6 分别用半制备 HPLC (40% 甲醇洗脱, 体积流量 4 mL/min) 分离得到化合物 **9** (16.0 mg, t_R = 9.0 min)、**11** (1.5 mg, t_R = 12.5 min) 和 **10** (9.2 mg, t_R = 20.6 min)。Fr. C5 (255 mg) MCI 柱色谱 (50% 甲醇洗脱) 得到 7 个组分 (Fr. C5-1 ~ C5-7)。Fr. C5-2 用半制备 HPLC (40% 甲醇-水洗脱, 体积流量 4 mL/min) 分离得到化合物 **7** (2.5 mg, t_R = 3.5 min)。Fr. 5-5 用半制备 HPLC (20% 甲醇洗脱, 体积流量 4 mL/min) 分离得到化合物 **4** (21.0 mg, t_R = 12.0 min)。Fr. C5-6 用半制备 HPLC (25% 甲醇洗脱, 体积流量 4 mL/min) 分离得到化合物 **8** (11.0 mg, t_R = 16.9 min)。Fr. C7 (250 mg) 用硅胶柱色谱 (1.0 g), 以二氯甲烷-甲醇 (10 : 1 → 2 : 1) 梯度洗脱, 得到 8 个组分 (Fr. C7-1 ~ C7-8)。Fr. C7-3 用 RP-18 反相硅胶柱色谱 (70% 甲醇洗脱) 得到 6 个组分, 其中 Fr. C7-3-4 进一步用半制备 HPLC (20% 甲醇洗脱, 体积流量 4 mL/min) 分离得到化合物 **2** (2.0 mg, t_R = 12.8 min)。Fr. 7-3-5 用半制备 HPLC (30% 甲醇洗脱, 体积流量 4 mL/min) 分离得到化合物 **5** (12.0 mg, t_R = 10.8 min) 和 **6** (10.0 mg, t_R = 14.3 min)。Fr. C7-6 用制备 HPLC (20% 甲醇洗脱, 体积流量 4 mL/min) 分离得到 4 个组分, 其中 Fr. C7-6-1 进一步用半制备 HPLC (40% 甲醇洗脱, 体积流量 4 mL/min) 分离得到化合物 **12** (2.5 mg, t_R = 14.1 min)。Fr. C8 (310 mg) 用 MCI 柱色谱 (30% 甲醇洗脱) 得到 4 个组分, 其中 Fr. C8-3 进一步用半制备 HPLC (35% 甲醇洗脱, 体积流量 4 mL/min) 分离得到化合物 **13** (14.0 mg, t_R = 15.1 min) 和 **14** (4.0 mg, t_R = 16.3 min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末 (氯仿); HR-ESI-MS 谱给出准分子离子峰 m/z 375.084 0 $[M+Na]^+$ (计算值为 375.083 9, $C_{20}H_{16}NaO_6$) 和 727.178 8 $[2M+Na]^+$ (计算值为 727.178 6, $C_{40}H_{32}NaO_{12}$), 确定化合物 **1** 的分子式为 $C_{20}H_{16}O_6$ 。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 204 (2.36), 292 (3.33), 333 (3.08); IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 2958, 2916, 1741, 1723, 1634, 1600, 1499, 1450, 1371, 1331, 1260, 1211, 1169, 1140, 1037, 显示结构中存在 α,β -不饱和酯基和苯环。NMR 谱 (表 1) 低场区显示对

氧取代的苯环 δ_H 7.56 (2H, d, J = 8.4 Hz), 7.20 (2H, d, J = 8.4 Hz) 和 δ_C 132.0 (C), 129.2 (2C, CH), 122.2 (2C, CH), 152.4 (C); 1 对反式双键 δ_H 7.69 (1H, d, J = 16.0 Hz), 6.40 (1H, d, J = 16.0 Hz) 和 δ_C 143.9 (CH), 117.9 (CH); 1 个酯基 δ_C 167.4 (C); 1 个甲氧基 δ_H 3.81 (3H, s) 和 δ_C 51.7 (CH₃), 表明结构中存在 4-*O*-肉桂酸甲酯基团。该基团由 HMBC 谱给出的是远程偶合的碳氢相关确定。在 HMBC 谱 (图 1) 中, H-2 (δ_H 7.56) 与 C-4 (δ_C 152.4)、C-6 (δ_C 129.2)、C-7 (δ_C 143.9) 相关, H-3 (δ_H 7.20) 与 C-1 (δ_C 132.0)、C-4、C-5 (δ_C 122.2) 相关, H-5 (δ_H 7.20) 与 C-1、C-3 (δ_C 122.2)、C-4 相关, H-6 (δ_H 7.56) 与 C-2 (δ_C 129.2)、C-4、C-7 相关, H-7 (δ_H 7.69) 与 C-2、C-6、C-9 (δ_C 167.4) 相关, H-8 (δ_H 6.40) 与 C-1、C-9 相关, OCH₃ (δ_H 3.81) 与 C-9 相关, 确证了 4-*O*-肉桂酸甲酯基团的存在。另外, NMR 谱 (表 1) 低场区显示 ABX 取代的苯环: δ_H 7.09 (1H, s), 6.84 (1H, d, J = 8.0 Hz), 7.07 (1H, d, J = 8.0 Hz) 和 δ_C 128.5, 106.6, 148.5,

表 1 化合物 **1** 的 1H (400 MHz, CDCl₃) 和 ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl₃) 数据

碳位	δ_H	δ_C
1		132.0 (C)
2	7.56 (d, J = 8.4 Hz)	129.2 (CH)
3	7.20 (d, J = 8.4 Hz)	122.2 (CH)
4		152.4 (C)
5	7.20 (d, J = 8.4 Hz)	122.2 (CH)
6	7.56 (d, J = 8.4 Hz)	129.2 (CH)
7	7.69 (d, J = 16.0 Hz)	143.9 (CH)
8	6.40 (d, J = 16.0 Hz)	117.9 (CH)
9		167.4 (C)
10	3.81 (s)	51.7 (CH ₃)
1'		128.5 (C)
2'	7.09 (s)	106.6 (CH)
3'		148.5 (C)
4'		150.2 (C)
5'	6.84 (d, J = 8.0 Hz)	108.7 (CH)
6'	7.07 (d, J = 8.0 Hz)	125.1 (CH)
7'	7.77 (d, J = 16.0 Hz)	146.8 (CH)
8	6.43 (d, J = 16.0 Hz)	114.7 (CH)
9		165.3 (C)
10'	6.03 (s)	101.7 (CH ₂)

150.2, 108.7, 125.1, 1 对反式双键 δ_{H} 7.77 (1H, d, $J = 16.0$ Hz), 6.43 (1H, d, $J = 16.0$ Hz) 和 δ_{C} 146.8, 114.7; 1 个酯基 δ_{C} 165.3; 1 个甲氧基 δ_{H} 3.81 (3H, s) 和 δ_{C} 51.7, 1 个亚甲二氧基 δ_{H} 6.03 (2H, s) 和 δ_{C} 101.7, 结合 HMBC 谱确定该基团为 3',4'-亚甲二氧基肉桂酰基。在 HMBC 谱 (图 1) 中, H-2' (δ_{H} 7.09) 与 C-4' (δ_{C} 150.2)、C-6' (δ_{C} 125.1) 和 C-7' (δ_{C} 146.8) 相关, H-5' (δ_{H} 6.84) 与 C-1' (δ_{C} 128.5) 和 C-3' (δ_{C} 148.5) 相关, H-6' (δ_{H} 7.07) 与 C-2' (δ_{C} 106.6)、C-4' 和 C-7' 相关, H-7' (δ_{H} 7.77) 与 C-2'、C-6' 和 C-9' (δ_{C} 165.3) 相关, H-8' (δ_{H} 6.43) 和 C-1'、C-9' 相关, 亚甲二氧基 (δ_{H} 6.03, OCHO) 与 C-3' 和 C-4' 相关, 确定了 3',4'-亚甲二氧基肉桂酰基的存在。由此, 确定化合物 1 的结构为 4-O-(3',4'-亚甲二氧基肉桂酰基)-肉桂酸甲酯。经检索, 为 1 个新化合物, 命名为花椒酚 A。

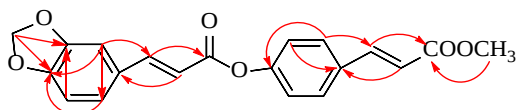


图 1 化合物 1 的 HMBC 相关 (H→C)

Fig. 1 Key HMBC correlations (from H to C) of compound 1

化合物 2: 无色胶状物; 分子式 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$; ESI-MS m/z : 125.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.10 (2H, d, $J = 1.6$ Hz, H-4, 6), 6.05 (1H, s, H-2), 2.16 (3H, s, 5-OCH₃)。上述数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 2 为苔黑酚。

化合物 3: 无色胶状物; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -13.2^\circ$ (c 0.28, MeOH), ESI-MS m/z : 199.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.31 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3, 5), 6.88 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2, 6), 4.55 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-7), 3.77 (3H, s, 1-OCH₃), 3.72 (1H, ddd, $J = 6.4, 3.6, 2.8$ Hz, H-8), 3.66 (1H, dd, $J = 11.2, 3.6$ Hz, H-9a), 3.59 (1H, dd, $J = 11.2, 2.8$ Hz, H-9b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 159.2 (C-1, C), 134.0 (C-4, C), 128.0 (C-3, 5, CH), 113.1 (C-2, 6, CH), 75.2 (C-7, CH), 74.4 (C-8, CH), 63.1 (C-9, CH₂), 54.3 (1-OCH₃)。上述数据与文献报道一致^[10-11], 故鉴定化合物 3 为 1-甲氧基-7R,8S-二羟基苯丙醇。

化合物 4: 白色粉末; 分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$; ESI-MS m/z : 195.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.02 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.76 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.92 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6), 7.52 (1H, d, $J = 16.0$, H-7), 6.24 (1H, d, $J = 16.0$, H-7), 3.73 (3H,

OCH₃)。上述数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 4 为咖啡酸甲酯。

化合物 5: 白色粉末; $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5$; ESI-MS m/z : 184.0 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{methanol}-d_4$) δ : 7.03 (2H, s, H-2, 5), 3.80 (3H, s, OCH₃)。上述数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 5 为没食子甲酯。

化合物 6: 无色胶状物; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +42.3^\circ$ (c 0.1, MeOH); 分子式 $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_6$; ESI-MS m/z : 271.2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.36 (1H, td, $J = 6.4, 1.2$ Hz, H-2), 4.32 (1H, dd, $J = 11.6, 6.4$ Hz, H-1a), 4.27 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 4.21 (1H, dd, $J = 11.6, 7.6$ Hz, H-1b), 3.86 (1H, dd, $J = 12.0, 2.0$ Hz, H-6'a), 3.66 (1H, dd, $J = 12.0, 5.6$ Hz, H-6'b), 3.23 (1H, m, H-5'), 3.30 (2H, m, H-3', 4'), 3.16 (1H, t, $J = 8.4$ Hz, H-2'), 1.75 (3H, s, CH₃-4), 1.69 (3H, s, CH₃-5)。上述数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 6 为 3-甲基-2-烯丁醇-1-葡萄糖苷。

化合物 7: 白色粉末; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -40^\circ$ (c 0.1, MeOH); $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4$; HR-ESI-MS m/z : 290.085 6 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (计算值 290.086 0, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4\text{Na}$); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 8.30 (1H, s, H-2), 8.17 (1H, s, H-8), 5.95 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-1'), 4.73 (1H, dd, $J = 6.4, 5.2$ Hz, H-2'), 4.31 (1H, dd, $J = 5.2, 2.4$ Hz, H-3'), 4.16 (1H, brd, $J = 2.4$ Hz, H-4'), 3.88 (1H, dd, $J = 12.8, 2.4$ Hz, H-5'a), 3.74 (1H, dd, $J = 12.8, 2.4$ Hz, H-5'b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 157.6 (C-6, C), 153.5 (C-2, CH), 150.1 (C-4, C), 142.0 (C-8, CH), 121.1 (C-5, C), 91.3 (C-1', CH), 88.2 (C-4', CH), 75.5 (C-2', CH), 72.7 (C-3', CH), 63.5 (C-5', CH₂)。上述数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 7 为腺苷。

化合物 8: 白色粉末; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +26.1^\circ$ (c 0.5, MeOH); $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_9$; ESI-MS m/z : 409.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.23 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-3), 7.95 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-4), 7.49 (1H, s, H-5), 6.83 (1H, s, H-8), 4.84 (1H, t, $J = 4.8$ Hz, H-2'), 3.17 (2H, dd, $J = 15.6, 4.8$ Hz, H₂-3'), 1.24 (3H, s, CH₃-5'), 1.27 (3H, s, CH₃-6'), 4.41 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 2.84~4.50 (6H, m, 2''~5'', 6''a, 6''b), 3.86 (1H, dd, $J = 12.0, 2.0$ Hz, H-6'a), 3.65 (1H, dd, $J = 12.0, 5.6$ Hz, H-6'a); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 161.0 (C-2, C), 112.7 (C-3, CH), 145.2 (C-4, CH), 124.4 (C-5, CH), 126.1 (C-6, C), 163.6 (C-7, C), 97.3 (C-8, CH), 155.5 (C-9, C), 111.8 (C-10, C), 90.6 (C-2',

CH), 29.3 (C-3', CH₂), 77.4 (C-4', C), 23.0 (C-5', CH₃), 23.6 (C-6', CH₃), 97.8 (C-1'', CH), 74.0 (C-2'', CH), 77.0 (C-3'', CH), 70.6 (C-4'', CH), 77.4 (C-5'', CH), 61.4 (C-6'', CH₂)。上述数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **8** 为紫花前胡苷。

化合物 **9**: 无色胶状物; $[\alpha]_D^{20} + 21.9^\circ$ (c 0.1, MeOH); 分子式 C₁₉H₃₂O₇; ESI-MS m/z : 373.2 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 1.97 (1H, d, $J = 17.2$ Hz, H-2a), 2.47 (1H, d, $J = 17.2$ Hz, H-2b), 5.79 (1H, s, H-4), 1.96 (1H, m, H-6), 1.64 (1H, m, H-7a), 1.79 (1H, m, H-7b), 1.62 (1H, m, H-8a), 1.65 (1H, m, H-8b), 3.80 (1H, m, H-9), 1.24 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, CH₃-10), 1.00 (3H, s, CH₃-11), 1.08 (3H, s, CH₃-12), 2.03 (3H, s, CH₃-13), 4.31 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 3.10~3.49 (4H, m, H-2'~5'), 3.66 (1H, dd, $J = 12.0, 4.0$ Hz, H-6a'), 3.85 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-6b'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 37.4 (C-1, C), 48.1 (C-2, CH₂), 202.4 (C-3, C), 125.4 (C-4, CH), 169.9 (C-5, C), 52.5 (C-6, CH), 26.6 (C-7, CH₂), 37.4 (C-8, CH₂), 77.8 (C-9, CH), 21.9 (C-10, CH₃), 29.0 (C-11, CH₃), 27.5 (C-12, CH₃), 25.0 (C-13, CH₃), 104.0 (C-1', CH), 75.3 (C-2', CH), 78.2 (C-3', CH), 71.7 (C-4', CH), 77.6 (C-5', CH), 62.8 (C-6', CH₂)。上述数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **9** 为 blumenol C glucoside。

化合物 **10**: 无色胶状物; $[\alpha]_D^{20} + 38.0^\circ$ (c 0.3, MeOH); 分子式 C₁₉H₃₀O₇; ESI-MS m/z : 371.2 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 2.05 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-2a), 2.48 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-2b), 5.88 (1H, s, H-4), 2.69 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-6), 5.75 (1H, dd, $J = 15.2, 9.2$ Hz, H-7b), 5.58 (1H, dd, $J = 15.2, 7.2$ Hz, H-8), 4.47 (1H, brt, $J = 6.4$ Hz, H-9), 1.28 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, CH₃-10), 0.98 (3H, s, CH₃-11), 1.02 (3H, s, CH₃-12), 1.98 (3H, s, CH₃-13), 4.28 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 3.10~3.49 (4H, m, 2'~5'), 3.62 (1H, dd, $J = 11.6, 6.4$ Hz, H-6a'), 3.84 (1H, dd, $J = 11.6, 2.0$ Hz, H-6b'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 37.2 (C-1, C), 48.5 (C-2, CH₂), 202.0 (C-3, C), 126.2 (C-4, CH), 165.7 (C-5, C), 56.9 (C-6, CH), 131.2 (C-7, CH), 137.0 (C-8, CH), 74.8 (C-9, CH), 22.2 (C-10, CH₃), 27.4 (C-11, CH₃), 28.0 (C-12, CH₃), 23.9 (C-13, CH₃), 101.2 (C-1', CH), 75.0 (C-2', CH), 78.4 (C-3', CH), 71.7 (C-4', CH), 78.2 (C-5', CH), 62.9 (C-6', CH₂)。上

述数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **10** 为 (6*R*,9*S*)-3-氧- α -紫罗兰醇- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **11**: 无色胶状物; $[\alpha]_D^{20} + 49.9^\circ$ (c 0.2, MeOH); 分子式 C₁₉H₃₀O₈; ESI-MS m/z : 387.2 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 2.16 (1H, d, $J = 17.2$ Hz, H-2a), 2.61 (1H, d, $J = 17.2$ Hz, H-2b), 5.86 (1H, s, H-4), 5.85 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7), 5.72 (1H, dd, $J = 15.2, 7.2$ Hz, H-8), 4.53 (1H, dd, $J = 7.2, 6.4$ Hz, H-9), 1.27 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, CH₃-10), 1.01 (3H, s, CH₃-11), 1.03 (3H, s, CH₃-12), 1.94 (3H, s, CH₃-13), 4.26 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 3.16 (1H, dd, $J = 7.6, 8.8$ Hz, H-2'), 3.18 (1H, dd, $J = 8.8, 7.6$ Hz, H-3'), 3.25 (1H, t, $J = 7.6$ Hz, H-4'), 3.24 (1H, m, H-5'), 3.62 (1H, dd, $J = 12.0, 6.4$ Hz, H-6a'), 3.84 (1H, dd, $J = 11.6, 1.6$ Hz, H-6b'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 42.4 (C-1, C), 50.8 (C-2, CH₂), 201.3 (C-3, C), 127.1 (C-4, CH), 167.1 (C-5, C), 80.0 (C-6, C), 133.7 (C-7, CH), 133.8 (C-8, CH), 74.6 (C-9, CH), 22.2 (C-10, CH₃), 23.5 (C-11, CH₃), 24.7 (C-12, CH₃), 19.6 (C-13, CH₃), 101.3 (C-1', CH), 75.0 (C-2', CH), 78.4 (C-3', CH), 71.7 (C-4', CH), 78.2 (C-5', CH), 62.8 (C-6', CH₂)。上述数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **11** 为长寿花糖苷。

化合物 **12**: 黄色胶状物; $[\alpha]_D^{20} - 19.2^\circ$ (c 0.1, MeOH); 分子式 C₂₈H₃₆O₁₃; ESI-MS m/z : 581.2 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.71 (2H, s, H-2, 6), 4.76 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, H-7), 3.14 (1H, m, H-8), 3.91 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-9a), 4.28 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-9b), 6.65 (2H, s, H-2', 6'), 4.71 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-7'), 3.14 (1H, m, H-8'), (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-9'a), 4.28 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-9'b), 3.85 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.84 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 4.85 (1H, m, H-1''), 3.46 (1H, m, H-2''), 3.40 (2H, m, H-3'', 4''), 3.19 (1H, m, H-5''), 3.77 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-6''a), 3.65 (1H, dd, $J = 12.0, 5.2$ Hz, H-6''b'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 139.6 (C-1, C), 104.9 (C-2, CH), 154.4 (C-3, C), 135.6 (C-4, C), 154.4 (C-5, C), 104.9 (C-6, CH), 87.2 (C-7, CH), 55.5 (C-8, CH), 72.9 (C-9, CH₂), 56.8 (2-OCH₃), 133.1 (C-1', C), 104.6 (C-2', CH), 149.4 (C-3', C), 135.6 (C-4', C), 149.4 (C-5', C), 104.6 (C-6', CH), 87.6 (C-7', CH), 55.7 (C-8', CH), 72.9 (C-9', CH₂), 57.1 (2-OCH₃), 105.4 (C-1'', CH), 75.7 (C-2'', CH), 77.8 (C-3'', CH), 71.4 (C-4'', CH),

78.4 (C-5'', CH), 62.6 (C-6'', CH₂)。上述数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **12** 为长寿花糖苷。

化合物 **13**: 无色胶状物; $[\alpha]_D^{20} +35.6^\circ$ (c 0.1, MeOH); C₂₂H₂₈O₈; ESI-MS m/z : 421.2 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.51 (1H, s, H-8), 6.31 (2H, s, H-2', 6'), 4.24 (1H, d, $J = 5.6$ Hz, H-4), 3.78 (3H, s, 7-OCH₃), 3.66 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.59 (1H, dd, $J = 14.0, 4.8$ Hz, H-2aa), 3.43 (3H, m, H₂-3a, 2ab), 3.30 (3H, s, 5-OCH₃), 2.64 (1H, dd, $J = 14.8, 4.8$ Hz, H-1a), 2.51 (1H, dd, $J = 14.8, 11.2$ Hz, H-1b), 1.89 (1H, m, H-3), 1.56 (1H, m, H-2); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 130.2 (C-9, C), 126.2 (C-10, C), 147.7 (C-5, C), 138.9 (C-6, C), 148.6 (C-7, C), 107.7 (C-8, CH), 33.6 (C-1, CH₂), 40.9 (C-2, CH), 66.8 (C-2a, CH₂), 139.3 (C-1', C), 106.8 (C-2', 6', CH), 149.0 (C-3', 5', C), 134.5 (C-4', C), 42.3 (C-4, CH), 49.0 (C-3, CH), 64.1 (C-3a, CH₂), 60.1 (5-OCH₃), 56.6 (7-OCH₃), 56.7 (3', 5'-OCH₃)。上述数据与文献报道一致^[21-22], 故鉴定化合物 **13** 为(+)-南烛木树脂酚。

化合物 **14**: 无色胶状物; $[\alpha]_D^{20} -72.1^\circ$ (c 0.3, MeOH); C₂₀H₂₄O₆; ESI-MS m/z : 361.2 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 1.75 (1H, brt, $J = 10.0$ Hz, H-3), 2.00 (1H, m, H-2), 2.77 (2H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1a), 3.39 (1H, dd, $J = 4.0, 11.2$ Hz, H-2ab), 3.66 (1H, brd, $J = 11.2$ Hz, H-2aa), 3.66 (3H, m, H₂-3a, 1b), 3.77 (3H, s, 3'-OMe), 3.80 (3H, s, 7-OMe), 6.17 (1H, s, H-8), 6.60 (1H, dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, H-6'), 6.65 (1H, s, H-5), 6.66 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'), 6.73 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 33.6 (C-1, CH₂), 40.0 (C-2, CH), 48.0 (C-3, CH), 48.1 (C-4, CH), 56.3 (3'-OMe), 56.4 (3-OMe), 62.2 (C-3a, CH₂), 65.9 (C-2a, CH₂), 112.4 (C-5, CH), 113.8 (C-2', CH), 116.0 (C-5', CH), 117.4 (C-8, CH), 123.2 (C-6', CH), 129.0 (C-9, C), 134.2 (C-10, C), 138.6 (C-1', C), 145.3 (C-6, C), 146.0 (C-4', C), 147.2 (C-7, C), 149.0 (C-3', C)。上述数据与文献报道一致^[23-24], 故鉴定化合物 **14** 为异落叶松脂素。

4 ABTS⁺自由基清除活性筛选

实验采用 ABTS⁺自由基清除法^[4]评价花椒 13 个单体化合物的抗氧化能力。单体化合物和阳性对照 Vc 分别配制成 5.0、1.0、0.5、0.1、0.01、0.001 mmol/mL 的溶液, 各取 50 μ L, 添加到 96 孔细胞培养板的各孔中, 再分别取 150 μ L ABTS⁺溶液, 添加

到 96 孔细胞培养板的每个孔中。在室温下孵育 6 min 后, 检测 734 nm 处的吸光度 (A), 计算清除率和 IC₅₀ 值。

$$\text{清除率} = [A_0 - (A_1 - A_2)] / A_0$$

A₀、A₁ 和 A₂ 分别代表空白溶液的 ABTS⁺溶液的 A、测试样品与 ABTS⁺混合溶液的 A 和测试样品的 A

IC₅₀ 值通过 Origin 7.0 获得。单体化合物抗氧化活性结果见表 2。实验结果显示, 化合物 **2**、**4**、**5** 和 **12~14** 具有 ABTS⁺自由基清除活性, 其中化合物 **13** 和 **14** 的 IC₅₀ 分别为 5.7、11.0 μ mol/L, 与阳性对照 Vc 的 IC₅₀ (6.4 μ mol/L) 相当。

表 2 化合物 **2**、**4**、**5** 和 **12~14** 的 ABTS⁺和 DPPH 自由基清除活性

Table 2 ABTS⁺ and DPPH radical-scavenging activities of compounds **2**, **4**, **5**, and **12~14**

化合物	IC ₅₀ /(μ mol·L ⁻¹)	
	ABTS ⁺	DPPH
2	38.0	—
4	21.0	61.2
5	14.9	19.8
12	35.0	210.0
13	5.7	101.0
14	11.0	151.0
Vc	6.4	53.0

5 DPPH 自由基清除活性筛选

实验采用 DPPH 自由基清除法^[4,25-26]评价花椒 13 个单体化合物的抗氧化能力。单体化合物和阳性对照 Vc 分别配制成 10.0、5.0、1.0、0.5、0.1、0.01、0.001 mmol/mL 的溶液。各取 50 μ L, 添加到 96 孔细胞培养板的每个孔中, 再分别取 130 μ L DPPH 溶液, 添加到 96 孔细胞培养板的每个孔中。在室温黑暗处放置 30 min, 检测 517 nm 处的 A 值, 计算清除率和 IC₅₀ 值。自由基清除活性的计算方法同 ABTS⁺自由基清除活性筛选的方法。单体化合物抗氧化活性结果见表 2。实验结果显示, 化合物 **2**、**4**、**5** 和 **12~14** 具有 DPPH 自由基清除活性, 其中化合物 **4**、**5** 和 **13** 的 DPPH 自由基清除活性 IC₅₀ 分别为 61.2、19.8、101.0 μ mol/L, 与阳性对照 Vc 的 IC₅₀ (53.0 μ mol/L) 相当。

6 讨论

本实验从花椒正丁醇部位分离并鉴定了 1 个新化合物和 13 个已知化合物, 化合物 **2**、**4**、**5** 和 **12~14** 表现了抗氧化能力, ABTS⁺自由基清除活性结果表明化合物 **13** 和 **14** 活性最强, 与阳性对照 Vc 的活

性相当。DPPH 自由基清除活性结果表明化合物 4、5 和 13 的活性最强, 与 Vc 的活性相当, 因此, 化合物 13 可作为花椒抗氧化活性部位的指标性成分。研究结果丰富了花椒的化学物质基础资料, 为花椒抗氧化物质的研究和应用提供参考。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 166.
- [2] 梁辉, 赵镭, 杨静, 等. 花椒化学成分及药理作用的研究进展 [J]. 华西药学杂志, 2014, 29(1): 91-94.
- [3] Paik S Y, Koh K H, Beak S M, et al. The essential oils from *Zanthoxylum schinifolium* pericarp induce apoptosis of HepG2 human hepatoma cells through increased production of reactive oxygen species [J]. *Biol Pharm Bull*, 2005, 28(5): 802-807.
- [4] Qiu D R, Guo J, Yu H M, et al. Antioxidant phenolic compounds isolated from wild *Pyrus ussuriensis* Maxim. fruit peels and leaves [J]. *Food Chem*, 2018, 241: 182-187.
- [5] Artaria C, Maramaldi G, Bonfigli A, et al. Lifting properties of the alkamide fraction from the fruit husks of *Zanthoxylum bungeanum* [J]. *Int J Cosmet Sci*, 2011, 33(4): 328-333.
- [6] Saveria C. Association of *Zanthoxylum bungeanum*, ben-tonite, and acetyl hexapeptide to improve the aspect of the skin; France, FR 3048611 [P]. 2017-09-15.
- [7] Meng X H, Chai T, Shi Y P, et al. Bungsteroid A: One unusual C₃₄ pentacyclic steroid analogue from *Zanthoxylum bungeanum* Maxim [J]. *J Org Chem*, 2020, 85(16): 10806-10812.
- [8] 孟宪华, 尚贤毅, 杨军丽. 青花椒中酚类化学成分及其抗氧化活性 [J]. 中草药, 2020, 51(8): 2095-2101.
- [9] Lopes T I, Coelho R G, Yoshida N C, et al. Radical-scavenging activity of orsellinates [J]. *Chem Pharm Bull (Tokyo)*, 2008, 56(11): 1551-1554.
- [10] Fernandes R A, Kattanguru P. Tandem benzylic oxidation/dihydroxylation of α -vinyl- and α -alkenyl-benzyl alcohols [J]. *Helv Chim Acta*, 2015, 98(1): 92-107.
- [11] Singh B, Gupta P, Chaubey A, et al. Enantiomerically pure α -methoxyaryl acetaldehydes as versatile precursors: A facile chemo-enzymatic methodology for their preparation [J]. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2008, 19(22): 2579-2588.
- [12] Zhu Y, Zhang L X, Zhao Y, et al. Unusual sesquiterpene lactones with a new carbon skeleton and new acetylenes from *Ajania przewalskii* [J]. *Food Chem*, 2010, 118(2): 228-238.
- [13] Choi S E, Yoon J H, Choi H K, et al. Phenolic compounds from the root of *Phragmites communis* [J]. *Chem Nat Compd*, 2009, 45(6): 893-895.
- [14] Ly T N, Yamauchi R, Shimoyamada M, et al. Isolation and structural elucidation of some glycosides from the rhizomes of smaller *Galanga (Alpinia officinarum)* Hance [J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50(17): 4919-4924.
- [15] Abou-Hussein D R, Badr J M, Youssef D T A. Nucleoside constituents of the Egyptian tunicate *Eudistoma laysani* [J]. *Nat Prod Sci*, 2007, 13: 229-233.
- [16] 陈光英, 吴晓鹏, 戴春燕, 等. 薄叶红厚壳根的化学成分研究 (I) [J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2009, 48(4): 52-56.
- [17] Matsunami K, Otsuka H, Takeda Y. Structural revisions of blumenol C glucoside and byzantonioside B [J]. *Chem Pharm Bull (Tokyo)*, 2010, 58(3): 438-441.
- [18] Pabst A, Barron D, Sémon E, et al. Two diastereomeric 3-oxo- α -ionol β -D-glucosides from raspberry fruit [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(5): 1649-1652.
- [19] Otsuka H, Yao M, Kamada K, et al. Alangionosides G-M: Glycosides of megastigmane derivatives from the leaves of *Alangium premnifolium* [J]. *Chem Pharm Bull (Tokyo)*, 1995, 43(5): 754-759.
- [20] Shahat A A, Abdel-Azim N S, Pieters L, et al. Isolation and NMR spectra of syringaresinol-beta-D-glucoside from *Cressa cretica* [J]. *Fitoterapia*, 2004, 75(7/8): 771-773.
- [21] 余江丽, 朱根华, 梁芳, 等. 三脉菝葜中苯丙素类化学成分研究 [J]. 中药材, 2016, 39(4): 782-785.
- [22] Park H B, Lee K H, Kim K H, et al. Lignans from the roots of *Berberis amurensis* [J]. *Nat Prod Sci*, 2009, 15(1): 17-21.
- [23] 李廷钊, 张卫东, 顾正兵, 等. 糙叶败酱中木脂素成分研究 [J]. 药学报, 2003, 38(7): 520-522.
- [24] Erdemoglu N, Sener B, Ozcan Y, et al. Structural and spectroscopic characteristics of two new dibenzylbutane type lignans from *Taxus baccata* L [J]. *J Mol Struct*, 2003, 655(3): 459-466.
- [25] Zhao J Q, Wang Y M, Yang Y L, et al. Antioxidants and α -glucosidase inhibitors from "Liucha" (young leaves and shoots of *Sibiraea laevigata*) [J]. *Food Chem*, 2017, 230: 117-124.
- [26] 尉捷, 王丹, 王育林. 败酱多糖提取工艺优化及其抗氧化活性研究 [J]. 世界中医药, 2020, 15(14): 2026-2030.

[责任编辑 王文倩]