

荔枝核的化学成分及生物活性研究

任嘉佳¹, 杨兴¹, 吴石丽¹, 张志毕², 李宝晶¹, 李艳平¹, 何红平¹, 左爱学^{1*}, 董发武^{1*}

1. 云南中医药大学中药学院 云南省南药可持续利用研究重点实验室, 云南 昆明 650500

2. 昆明医科大学 云南省干细胞和再生医学重点实验室&生物医学工程研究中心, 云南 昆明 650500

摘要: 目的 研究荔枝 *Litch chinensis* 核正丁醇部位的化学成分及生物活性。方法 利用硅胶、D101 大孔树脂、MCI、ODS、Sephadex LH-20 及半制备型高效液相等色谱技术进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物结构; 采用 Griess 法测定化合物对脂多糖诱导的小鼠巨噬细胞 RAW264.7 产生一氧化氮 (NO) 的抑制活性; 采用 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼 (1,1-diphenyl-2-trinitrophenylhydrazine, DPPH) 方法测定化合物的体外抗氧化活性。结果 从荔枝核正丁醇部位分离得到 15 个化合物, 分别鉴定为柚皮素-7-*O*-(2'',6''-二-*O*- α -L-鼠李糖基)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (1)、litchioside D (2)、异鼠李素-3-*O*-(2'',6''-二-*O*- α -L-鼠李糖基)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (3)、山柰酚-3-*O*-(6-*O*-吡酰基)- β -葡萄糖基-(1 \rightarrow 3)- α -鼠李糖-7-*O*- α -鼠李糖苷 (4)、5'-*O*- β -D-葡萄糖苷茉莉酮酸甲酯 (5)、5'-*O*- β -D-葡萄糖苷茉莉酮酸丁酯 (6)、5'-*O*- β -D-葡萄糖苷茉莉酮酸 (7)、松脂素-4-*O*- β -D-葡萄糖苷 (8)、表松脂素-4-*O*- β -D-葡萄糖苷 (9)、pyrafortunoside A (10)、苯乙基芸香苷 (11)、苯甲醇-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (12)、methyl-1-(β -D-ribofuranosyl)-imidazolin-2-one-4-carboxylate (13)、莽草酸甲酯 (14) 和莽草酸 (15)。体外抗炎活性结果表明, 化合物 13 能明显抑制脂多糖诱导的 RAW264.7 细胞 NO 释放, 其半数抑制浓度 (median inhibition concentration, IC₅₀) 为 (27.9 \pm 2.8) μ mol/L; 化合物 15 具有一定的抑制活性, 其 IC₅₀ 为 (62.4 \pm 9.7) μ mol/L。体外抗氧化活性结果表明, 化合物 4 对 DPPH 自由基具有一定的清除活性, 其 IC₅₀ 为 (109.8 \pm 1.5) μ mol/L。结论 化合物 1、3~6、9~15 为首次从荔枝核中分离得到。化合物 13 有较强体外抗炎活性, 化合物 15 有一定的体外抗炎活性。化合物 4 具有一定的体外抗氧化活性。

关键词: 荔枝核; 苷类; 抗炎活性; 抗氧化活性; 山柰酚-3-*O*-(6-*O*-吡酰基)- β -葡萄糖基-(1 \rightarrow 3)- α -鼠李糖-7-*O*- α -鼠李糖苷; 表松脂素-4-*O*- β -D-葡萄糖苷; 莽草酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2022)24-7664-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.24.003

Studies on chemical constituents and biological activities from seeds of *Litchi chinensis*

REN Jia-jia¹, YANG Xing¹, WU Shi-li¹, ZHANG Zhi-bi², LI Bao-jing¹, LI Yan-ping¹, HE Hong-ping¹, ZUO Ai-xue¹, DONG Fa-wu¹

1. Yunnan Key Laboratory of Sustainable Utilization of Southern Medicine, College of Chinese Materia Medica, Yunnan University of Chinese Medicine, Kunming 650500, China

2. Yunnan Key Laboratory of Stem Cell and Regenerative Medicine & Biomedical Engineering Research Center, Kunming Medical University, Kunming 650500, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents and biological activities from the *n*-butanol extract of Litchi (*Litchi Semen*). **Methods** The compounds were systematically isolated and purified by using various chromatographic separation and analysis techniques, including silica gel, D101 macroporous resins, MCI, ODS, Sephadex LH-20 chromatographies and semi-preparative HPLC. The structures were identified on the basis of physicochemical properties and spectral data. The inhibitory

收稿日期: 2022-04-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (82260758); 国家自然科学基金资助项目 (31860092); 云南省高层次人才支持计划“青年拔尖人才”专项 (YNWR-QNBJ-2020-255); 云南省基础研究计划面上项目 (202101AT070254); 云南省南药可持续利用研究重点实验室开放课题重点项目 (202105AG070012ZD2201)

作者简介: 任嘉佳 (1996—), 硕士研究生, 从事中药民族药药效物质基础研究。E-mail: 2936954422@qq.com

*通信作者: 董发武, 副教授, 从事中药民族药改善男性不育相关疾病药效物质基础研究。Tel: 15087182863 E-mail: 593742545@qq.com

左爱学, 副教授, 从事中药民族药药效物质基础研究。Tel: 13987125772 E-mail: 1002042656@qq.com

effect of the compound on nitric oxide production in LPS-induced mouse macrophage RAW264.7 cells was evaluated by Griss assay. Moreover, the antioxidant activities *in vitro* were tested by DPPH assay. **Results** A total of 15 compounds were isolated and identified as naringenin-7-*O*-(2'',6''-di-*O*- α -L-rhamnopyranosyl)- β -D-glucopyranoside (**1**), litchioside D (**2**), isorhamnetin-3-*O*-(2'',6''-di-*O*- α -L-rhamnopyranosyl)- β -D-glucopyranoside (**3**), kaempferol-3-*O*-[(6-caffeoyl)- β -glucopyranosyl(1 \rightarrow 3)- α -rhamnopyranoside]-7-*O*- α -rhamnopyranoside (**4**), 5'-*O*- β -D-glucopyranosyloxyjasmonic methyl ester (**5**), 5'-*O*- β -D-glucopyranosyloxyjasmonic butyl ester (**6**), 5'-*O*- β -D-glucopyranosyloxyjasmonic acid (**7**), pinoresinol-4-*O*- β -D-glucopyranoside (**8**), epipinoresinol-4-*O*- β -D-glucopyranoside (**9**), pyrafortunoside A (**10**), phenylethyl-rutinoside (**11**), benzyl alcohol-*O*- β -D-glucopyranoside (**12**), methyl-1-(β -D-ribofuranosyl)-imidazolin-2-one-4-carboxylate (**13**), methyl shikimate (**14**), and shikimic acid (**15**). Among them, compound **13** showed strong inhibitory activities against LPS-induced NO production in RAW264.7 macrophages, with IC₅₀ value of (27.9 \pm 2.8) μ mol/L, **15** exhibited obvious activities with IC₅₀ value of (62.4 \pm 9.7) μ mol/L. Additionally, compound **4** displayed a degree of DPPH radical scavenging activities with IC₅₀ value of (109.8 \pm 1.5) μ mol/L. **Conclusion** Compounds **1**, **3**—**6**, **9**—**15** are isolated from *Litchi Semen* for the first time. Compound **13** had strong anti-inflammatory activity *in vitro* and **15** possessed moderate anti-inflammatory activity. Moreover, Compound **4** was found to have moderate anti-oxidant activity.

Key words: *Litchi Semen*; glycoside; anti-inflammatory activity; anti-oxidant activity; kaempferol-3-*O*-[(6-caffeoyl)- β -glucopyranosyl(1 \rightarrow 3)- α -rhamnopyranoside]-7-*O*- α -rhamnopyranoside; shikimic acid

荔枝核为无患子科 (Sapindaceae) 荔枝属植物荔枝 *Litchi chinensis* Soon 的干燥成熟种子, 又名荔枝仁、大荔枝核、荔枝核、枝核等, 其资源丰富, 主产于我国华南和西南等地, 以广东和福建南部、台湾出产较多^[1]。荔枝除了具有较高食用价值和经济价值外, 其副产物荔枝核还具有较高的药用价值。荔枝核为传统中药材, 历版《中国药典》均有记载, 其性温, 味甘、微苦, 归肝、肾经, 有行气散结、祛寒止痛等功效, 用于治疗寒疝腹痛、睾丸肿痛等^[2]。近年来, 国内外学者对其进行了系统的研究, 包括化学成分、药理活性、临床应用、保健功效等方面。其中, 化学成分研究表明, 荔枝核主要含有黄酮类、三萜、木脂素、倍半萜以及碳水化合物等^[3-10]。现代药理活性研究表明, 荔枝核具有抗肿瘤、抗氧化、抗炎、降血糖、调血脂等多方面活性^[11-14]。为更深入研究并揭示荔枝核的活性成分, 为临床药用和开发应用提供科学依据。本实验对荔枝核正丁醇进行了化学成分研究, 从中分离得到 15 个化合物, 分别鉴定为柚皮素-7-*O*-(2'',6''-二-*O*- α -L-鼠李糖基)- β -D-吡喃葡萄糖苷 [naringenin-7-*O*-(2'',6''-di-*O*- α -L-rhamnopyranosyl)- β -D-glucopyranoside, **1**]、litchioside D (**2**)、异鼠李素-3-*O*-(2'',6''-二-*O*- α -L-鼠李糖基)- β -D-吡喃葡萄糖苷 [isorhamnetin-3-*O*-(2'',6''-di-*O*- α -L-rhamnopyranosyl)- β -D-glucopyranoside, **3**]、山柰酚-3-*O*-(6-*O*-啡酰基)- β -葡萄糖基-(1 \rightarrow 3)- α -鼠李糖-7-*O*- α -鼠李糖苷 [kaempferol-3-*O*-[(6-caffeoyl)- β -glucopyranosyl(1 \rightarrow 3)- α -rhamnopyranoside]-7-*O*- α -rhamnopyranoside, **4**]、5'-*O*- β -D-葡萄糖苷茉莉酮酸

甲酯 (5'-*O*- β -D-glucopyranosyloxyjasmonic methyl ester, **5**)、5'-*O*- β -D-葡萄糖苷茉莉酮酸丁酯 (5'-*O*- β -D-glucopyranosyloxyjasmonic butyl ester, **6**)、5'-*O*- β -D-葡萄糖苷茉莉酮酸 (5'-*O*- β -D-glucopyranosyloxyjasmonic acid, **7**)、松脂素-4-*O*- β -D-葡萄糖苷 (pinoresinol-4-*O*- β -D-glucopyranoside, **8**)、表松脂素-4-*O*- β -D-葡萄糖苷 (epipinoresinol-4-*O*- β -D-glucopyranoside, **9**)、pyrafortunoside A (**10**)、苯乙基芸香苷 (phenylethyl-rutinoside, **11**)、苯甲醇-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (benzyl alcohol-*O*- β -D-glucopyranoside, **12**)、methyl-1-(β -D-ribofuranosyl)-imidazolin-2-one-4-carboxylate (**13**)、莽草酸甲酯 (methyl shikimate, **14**)、莽草酸 (shikimic acid, **15**)。化合物 **1**、**3**~**6**、**9**~**15** 为首次从荔枝核中分离得到。通过脂多糖诱导巨噬细胞 RAW264.7 作为抗炎模型, 对所得化合物进行体外抗炎活性研究, 结果表明, 化合物 **13** 对 NO 释放具有较强抑制活性, 其半数抑制浓度 (median inhibition concentration, IC₅₀) 为 (27.9 \pm 2.8) μ mol/L, 化合物 **15** 也显示出一定的抑制活性, 其 IC₅₀ 为 (62.4 \pm 9.7) μ mol/L; 抗氧化活性结果表明, 化合物 **4** 具有一定的 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼 (1,1-diphenyl-2-trinitrophenylhydrazine, DPPH) 自由基清除活性, 其 IC₅₀ 为 (109.8 \pm 1.5) μ mol/L。

1 材料与仪器

Bruker Avance III 400 MHz、Bruker DRX 500 MHz、Bruker Avance III 600 MHz 超导核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); Agilent 1260 型高效液相色谱仪

(美国 Agilent 公司); C₁₈ 半制备色谱柱 (250 mm×10 mm, 5 μm, 美国 Agilent 公司); 色谱硅胶 (200~300 目, 青岛海洋化工厂); GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); LH-20 羟丙基葡聚糖凝胶 (Sephadex LH-20, 美国 Pharmacia 公司); MCI 树脂 (日本三菱化学公司); 反相 C₁₈ 柱色谱材料 (ODS, 德国 Merck 公司); D101 大孔吸附树脂 (天津市大钧科技有限公司); 薄层色谱显色剂 (10% 硫酸乙醇溶液); 甲醇、乙醇、丙酮、正丁醇、乙酸乙酯、三氯甲烷、石油醚等试剂为重蒸的工业或化学纯溶剂; 色谱甲醇 (上海星可高纯溶剂有限公司); Synergy2 多功能酶标仪 (美国 BIOTEK); HP80 型细胞培养箱 (德国 Eppendorf 公司); LPS、NO 检测试剂盒、L-单甲基精氨酸 (L-NMMA, 碧云天生物科技有限公司); DMEM 培养基 (美国 Hyclone 公司); 胎牛血清 (美国 Gibco 公司); 青霉素/链霉素双抗、胰酶 (北京全式金生物技术有限公司); 二甲基亚砜 (DMSO, 美国 Sigma 公司); 维生素 C 片 (广东恒健制药有限公司, 国药准字 H44021171, 批号 201001)。

荔枝核药材于 2017 年 9 月购自新螺蛳湾药材市场, 产自广西, 由云南中医药大学李宏哲副教授鉴定为无患子科植物荔枝 *L. chinensis* Sonn 的干燥成熟种子, 标本保存于云南省高校民族药质量标准研究重点实验室 (D2017-001)。

2 提取与分离

荔枝核干燥样品 30 kg, 粉碎后用 85% 的乙醇回流提取 3 次, 合并得 5.2 L 提取液, 减压浓缩得浸膏 3.4 kg。浸膏加水混悬用石油醚萃取 3 次, 然后依次用醋酸乙酯和正丁醇萃取 6 次, 减压浓缩得到石油醚部位 (729.7 g)、醋酸乙酯部位 (522.9 g)、正丁醇部位 (558.6 g) 和水部位 (1 665.4 g)。将正丁醇部位 (558.6 g) 过 D101 大孔树脂以 (30%、50%、70% 和 90%) 乙醇-水梯度洗脱, 得 6 个粗分段 (Fr. 1~6)。Fr. 1 (120.8 g) 经硅胶柱色谱, 以三氯甲烷-甲醇 (40:1~1:1) 梯度洗脱, 得到 6 个流分 (Fr. 1.1~1.6)。Fr. 1.2 (10.2 g) 经硅胶柱色谱, 以三氯甲烷-甲醇 (30:1~0:1) 梯度洗脱, 得到 5 个流分 (Fr. 1.2.1~1.2.5)。Fr. 1.2.2 (4.8 g) 经 MCI 柱色谱以甲醇-水 (10:90~100:0) 梯度洗脱, 到 6 个流分 (Fr. 1.2.2.1~1.2.2.6)。Fr. 1.2.2.5 (130.8 mg) 经半制备液相 [乙腈-水 (8:92)] 分离纯化, 得化合物 **14** (20.8 mg, $t_R=8$ min)。Fr.

1.2.2.6 (903.6 mg) 经硅胶柱色谱以三氯甲烷-甲醇 (20:1~0:1) 梯度洗脱得化合物 **15** (228 mg)。Fr. 1.5 (17.3 g) 经硅胶柱色谱以三氯甲烷-甲醇 (20:1~0:1), 重结晶得到化合物 **13** (120 mg)。Fr. 2 (47.0 g) 过 D101 大孔树脂以 (30%、50%、70% 和 90% 乙醇) 洗脱, 得 7 个流分 (Fr. 2.1~2.7), Fr. 2.3 (27.5 g) 经硅胶柱色谱, 以三氯甲烷-甲醇 (20:1~0:1) 洗脱, 得 5 个流分 (Fr. 2.3.1~2.3.5), Fr. 2.3.2 (757.3 mg) 经反相 ODS 柱色谱, 以甲醇-水 (10:90~100:0) 梯度洗脱, 经 Sephadex LH-20 色谱 (甲醇) 进行纯化, 得到化合物 **5** (32.4 mg), Fr. 2.3.4 (2.8 g) 经反相 ODS 柱色谱, 以甲醇-水 (10:90~100:0) 洗脱, 经 Sephadex LH-20 色谱, 以三氯甲烷-甲醇 (1:1) 纯化, 得到化合物 **10** (9 mg)。Fr. 4 (135.8 g) 经硅胶柱色谱以三氯甲烷-甲醇 (20:1~0:1) 洗脱, 得到 9 个流分 (Fr. 4.1~4.9), Fr. 4.5 (1.2 g) 经反相 ODS 柱色谱以甲醇-水 (10:90~100:0) 分离, 经 Sephadex LH-20 色谱 (甲醇) 后, 得到化合物 **7** (60.8 mg), 经半制备液相 [乙腈-水 (12:88)] 分离纯化得到化合物 **11** (38.2 mg, $t_R=27$ min), 经半制备液相 [乙腈-水 (17:83)] 分离纯化得到化合物 **8** (10.6 mg, $t_R=2$ min) 和 **9** (1.8 mg, $t_R=8$ min)。Fr. 4.8 经半制备液相 [乙腈-水 (21:79)] 分离纯化得到化合物 **1** (70.8 mg, $t_R=21$ min)、**3** (3.7 mg, $t_R=10$ min), 经半制备液相 [乙腈-水 (17:83)] 分离纯化得到化合物 **4** (10.8 mg, $t_R=26$ min)。Fr. 5 (52.1 g) 经硅胶柱色谱以三氯甲烷-甲醇 (20:1~0:1) 洗脱, 得到 5 个流分 (Fr. 5.1~5.5), Fr. 5.2 经反相 ODS 柱色谱以甲醇-水 (10:90~100:0), Sephadex LH-20 色谱 (甲醇) 纯化后, 得到化合物 **6** (6 mg) 和 **12** (2.7 mg)。Fr. 5.4 经反相 ODS 柱色谱以甲醇-水 (10:90~100:0), Sephadex LH-20 色谱 (甲醇) 纯化后, 得到化合物 **2** (42.9 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色无定形粉末, 分子式为 C₃₃H₄₂O₁₈, m/z : 725 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.25 (2H, dd, $J=8.6, 1.5$ Hz, H-2', 6'), 6.78 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.13 (1H, d, $J=1.7$ Hz, H-8), 6.07 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 5.29 (1H, ddd, $J=12.8, 7.2, 3.0$ Hz, H-2), 5.22 (1H, t, $J=3.5$ Hz, H-1'''), 5.05 (1H, dd, $J=7.7, 5.1$ Hz, H-1''), 4.67 (1H, brs, H-1'''), 1.16 (3H, d, $J=6.7$ Hz, H-6'''), 1.13 (3H, d, $J=6.7$ Hz, H-6'''); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD)

δ : 198.4 (C-4), 166.4 (C-7), 164.9 (C-9), 164.3 (C-5), 158.9 (C-4'), 130.7 (C-1'), 129.1 (C-2', 6'), 116.4 (C-3', 5'), 105.0 (C-10), 102.1 (C-1'''), 102.0 (C-1''), 99.6 (C-1'), 97.8 (C-6), 96.9 (C-8), 80.5 (C-2), 80.4 (C-2''), 78.3 (C-5''), 76.9 (C-3''), 74.0 (C-4''), 73.5 (C-4'''), 72.3 (C-2'''), 71.9 (C-2'''), 71.6 (C-4'), 71.0 (C-3'''), 70.4 (C-3'''), 69.7 (C-5'''), 68.0 (C-5'''), 67.3 (C-6''), 43.8 (C-3), 17.9 (C-6'''), 16.8 (C-6'''). 以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **1** 为柚皮素-7-O-(2'',6''-二-O- α -L-鼠李糖基)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **2**: 黄色无定形粉末, 分子式为 $C_{33}H_{42}O_{17}$, m/z 709 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.0 (1H, brs, OH-5), 7.47 (2H, d, J = 7.3 Hz, H-2', 6'), 7.38 (2H, t, J = 7.3 Hz, H-3', 5'), 7.33 (1H, m, H-4'), 6.08 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-8), 6.06 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 5.60 (1H, dd, J = 12.6, 3.2 Hz, H-2), 5.10 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1''), 5.02 (1H, d, J = 3.5 Hz, H-1'''), 4.57 (1H, brs, H-1'''), 3.84 (1H, d, J = 6.9 Hz, H-5'''), 3.73 (1H, d, J = 11.1 Hz, H-6''), 3.13 (1H, d, J = 15.1 Hz, H-3a), 3.15 (1H, m, H-4'''), 2.79 (1H, dd, J = 17.2, 3.3 Hz, H-3b), 1.02 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-6'''), 0.97 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-6''); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 196.8 (C-4), 164.9 (C-7), 163.0 (C-9), 162.5 (C-5), 138.4 (C-1'), 128.7 (C-4'), 128.6 (C-3', 5'), 126.8 (C-2', 6'), 103.5 (C-10), 100.7 (C-1'''), 100.6 (C-1'''), 97.6 (C-1''), 96.5 (C-6), 95.3 (C-8), 79.8 (C-2''), 78.5 (C-2), 76.5 (C-3''), 75.5 (C-5''), 72.1 (C-4'''), 71.7 (C-4''), 70.7 (C-3'''), 70.3 (C-2'''), 69.7 (C-3'''), 69.3 (C-4'), 68.6 (C-2''), 68.4 (C-5'''), 66.4 (C-5'''), 65.9 (C-6''), 42.1 (C-3), 17.9 (C-6'''), 16.5 (C-6'''). 以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **2** 为 litchioside D。

化合物 **3**: 黄色无定形粉末, 分子式为 $C_{34}H_{42}O_{20}$, ESI-MS m/z 769 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.71 (1H, dd, J = 8.6, 2.2 Hz, H-6'), 7.59 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-2'), 7.04 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-5'), 6.37 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 5.62 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-1''), 5.21 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-1'''), 4.50 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-1'''), 3.93 (3H, s, 4'-OCH₃), 1.05 (3H, d, J = 6.2 Hz, H-6'''), 0.95 (3H, d, J = 6.2 Hz, H-6'''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 179.3 (C-4), 165.7 (C-7), 163.2 (C-5), 158.6 (C-9), 158.4 (C-2), 151.4 (C-3'), 147.1 (C-4'),

134.7 (C-3), 124.6 (C-6'), 123.2 (C-1'), 117.0 (C-5'), 111.9 (C-2'), 105.9 (C-10), 102.6 (C-1'''), 102.2 (C-1'''), 100.5 (C-1''), 99.8 (C-6), 94.7 (C-8), 79.8 (C-2''), 78.9 (C-5''), 77.1 (C-3''), 74.0 (C-4'''), 73.8 (C-4'''), 72.4 (C-3'''), 72.3 (C-3'''), 72.2 (C-2'''), 72.1 (C-2'''), 71.8 (C-4''), 69.9 (C-5'''), 69.7 (C-5'''), 68.2 (C-6''), 56.4 (4'-OCH₃), 17.8 (C-6'''), 17.5 (C-6'''). 以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **3** 为异鼠李素-3-O-(2'',6''-二-O- α -L-鼠李糖基)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **4**: 黄色无定形粉末, 分子式为 $C_{42}H_{46}O_{22}$, ESI-MS m/z : 901 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.50 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7'''), 7.37 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-2'), 7.32 (1H, dd, J = 8.3, 2.1 Hz, H-6'), 7.06 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-5'), 7.06 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-3'), 6.92 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-6'''), 6.56 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-2'''), 6.39 (1H, s, H-8), 6.37 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 6.20 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8'''), 5.56 (1H, brs, H-1'''), 5.54 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-1''), 4.51 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-1'''), 4.34 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2''), 4.05 (1H, s, H-2'''), 1.29 (3H, d, J = 6.2 Hz, H-6''), 0.98 (3H, d, J = 6.1 Hz, H-6'''); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 179.9 (C-4), 169.1 (C-9'''), 163.4 (C-7), 160.9 (C-4'), 162.7 (C-5), 158.6 (C-2), 157.7 (C-9), 150.3 (C-4'''), 146.7 (C-7'''), 146.6 (C-3'''), 135.6 (C-3), 130.5 (C-2', 6), 126.6 (C-1'''), 122.9 (C-6'''), 122.5 (C-1'), 117.1 (C-5'''), 116.4 (C-3', 5'), 116.3 (C-8'''), 114.8 (C-2'''), 107.5 (C-10), 105.9 (C-1''), 102.2 (C-1''), 100.5 (C-6), 99.9 (C-1'''), 95.3 (C-8), 82.3 (C-3''), 77.9 (C-3'''), 75.6 (C-5'''), 75.2 (C-2''), 73.6 (C-4'), 72.5 (C-3'''), 72.1 (C-2''), 72.0 (C-4'''), 71.8 (C-2'''), 71.7 (C-5'''), 71.6 (C-4''), 71.2 (C-5''), 65.1 (C-6''), 18.1 (C-6''), 17.8 (C-6'''). 以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **4** 为山柰酚-3-O-(6-O-啡酰基)- β -葡萄糖基-(1 \rightarrow 3)- α -鼠李糖-7-O- α -鼠李糖苷。

化合物 **5**: 无色油状物, 分子式为 $C_{19}H_{30}O_9$, ESI-MS m/z : 425 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 5.60 (1H, dt, J = 10.9, 7.2 Hz, H-3'), 5.48 (1H, dt, J = 10.9, 7.4 Hz, H-2'), 4.36 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1''), 3.77 (3H, s, H-1'''), 3.65 (1H, dt, J = 9.5, 7.1 Hz, H-5'), 3.25 (1H, dd, J = 9.0, 7.8 Hz, H-2''), 2.80 (1H, ddd, J = 14.9, 4.1, 1.7 Hz, H-2''); ^{13}C -NMR

(100 MHz, CD₃OD) δ : 222.0 (C-3), 174.6 (C-1'''), 129.1 (C-2', 3'), 104.5 (C-1''), 78.2 (C-3''), 78.0 (C-5''), 75.2 (C-2''), 71.8 (C-4''), 70.4 (C-5'), 62.9 (C-6''), 55.2 (C-2), 52.3 (C-1'''), 39.4 (C-2'''), 39.3 (C-1), 38.7 (C-4), 29.2 (C-4'), 28.2 (C-5), 26.6 (C-1')。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **5** 为 5'-O- β -D-葡萄糖苷茉莉酮酸甲酯。

化合物 **6**: 无色油状物, 分子式为 C₂₂H₃₆O₉, ESI-MS m/z : 467 [M+Na]⁺, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 5.57 (1H, dt, J = 12.1, 7.2 Hz, H-3'), 5.45 (1H, dt, J = 12.1, 7.2 Hz, H-2'), 4.32 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1''), 4.15 (2H, t, J = 6.6 Hz, H-1'''), 3.93 (1H, m, H-5'a), 3.89 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-6''a), 3.71 (1H, dd, J = 11.9, 5.0 Hz, H-6''b), 3.61 (1H, dt, J = 9.2, 7.0 Hz, H-5'b), 3.22 (1H, dd, J = 9.0, 7.7 Hz, H-2''), 2.76 (1H, dd, J = 14.6, 3.8 Hz, H-2''a), 2.41 (1H, m, H-2''b), 2.04 (1H, dt, J = 10.7, 5.4 Hz, H-2), 1.68 (2H, m, H-2'''), 1.45 (2H, dt, J = 14.5, 7.5 Hz, H-3'''), 1.00 (3H, t, J = 7.4 Hz, H-4'''); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 221.9 (C-3), 174.2 (C-1'''), 129.0 (C-2'), 128.9 (C-3'), 104.4 (C-1''), 78.1 (C-3''), 77.9 (C-5''), 75.1 (C-2''), 71.7 (C-4''), 70.2 (C-5'), 65.5 (C-1'''), 62.8 (C-6''), 55.1 (C-2), 39.9 (C-2'''), 39.3 (C-1), 38.6 (C-4), 31.8 (C-2'''), 29.1 (C-4'), 28.1 (C-5), 26.5 (C-1'), 20.2 (C-3'''), 14.0 (C-4''')。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **6** 为 5'-O- β -D-葡萄糖苷茉莉酮酸丁酯。

化合物 **7**: 无色油状物, 分子式为 C₁₈H₂₈O₉, ESI-MS m/z 387 [M-H]⁻, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 5.44 (1H, dt, J = 10.9, 6.9 Hz, H-3'), 5.33 (1H, dt, J = 10.9, 7.4 Hz, H-2'), 4.20 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-1''), 3.59 (1H, dd, J = 11.8, 4.9 Hz, H-6''a), 3.48 (1H, dt, J = 9.8, 7.1 Hz, H-5'b), 3.10 (1H, dd, J = 9.0, 7.8 Hz, H-2''), 2.03 (1H, dd, J = 19.1, 10.7 Hz, H-4a), 1.92 (1H, dt, J = 10.9, 5.7 Hz, H-2); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 222.0 (C-3), 176.1 (C-1'''), 128.9 (C-2', 3'), 104.2 (C-1''), 78.0 (C-3''), 77.8 (C-5''), 75.0 (C-2''), 71.5 (C-4''), 70.2 (C-5'), 62.7 (C-6''), 55.0 (C-2), 39.8 (C-2'''), 39.1 (C-1), 38.6 (C-4), 29.0 (C-4'), 28.1 (C-5), 26.4 (C-1')。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **7** 为 5'-O- β -D-葡萄糖苷茉莉酮酸。

化合物 **8**: 黄色无定形粉末, 分子式为 C₂₆H₃₂O₁₁, ESI-MS m/z : 520 [M+H]⁺, ¹H-NMR (500

MHz, CD₃OD) δ : 7.14 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 7.02 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2), 6.94 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2'), 6.90 (1H, dd, J = 8.4, 2.1 Hz, H-6), 6.80 (1H, dd, J = 8.1, 2.0 Hz, H-6'), 6.76 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 4.74 (1H, d, J = 4.0 Hz, H-7), 4.69 (1H, d, J = 4.3 Hz, H-7'), 3.86 (3H, s, OCH₃), 3.84 (3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 151.0 (C-4), 149.1 (C-4'), 147.5 (C-3), 147.3 (C-3'), 137.5 (C-1), 133.7 (C-1'), 120.0 (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'-OCH₃), 56.4 (3-OCH₃), 55.5 (C-8'), 55.3 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **8** 为松脂素-4-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **9**: 黄色无定形粉末, 分子式为 C₂₆H₃₂O₁₁, ESI-MS m/z : 520 [M+H]⁺, ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.15 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-5), 7.03 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.97 (1H, s, H-2'), 6.93 (1H, dd, J = 8.3, 1.2 Hz, H-6), 6.81 (1H, dd, J = 8.1, 1.0 Hz, H-6'), 6.78 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 4.48 (1H, d, J = 6.9 Hz, H-7'), 4.14 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-7), 3.40 (1H, m, H-8'), 3.87 (3H, s, OCH₃), 3.86 (3H, s, OCH₃), 2.93 (1H, m, H-8); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 151.0 (C-4), 148.8 (C-3'), 147.6 (C-3), 146.6 (C-4'), 137.5 (C-1), 131.3 (C-1'), 119.9 (C-6), 119.4 (C-6), 118.0 (C-5), 116.0 (C-5'), 111.5 (C-2), 110.5 (C-2'), 102.8 (C-1''), 89.0 (C-7'), 83.5 (C-7), 78.2 (C-5''), 77.8 (C-3''), 74.9 (C-2''), 72.0 (C-9), 71.3 (C-4''), 70.7 (C-9'), 62.5 (C-6''), 56.7 (3'-OCH₃), 56.4 (3-OCH₃), 55.8 (C-8), 51.3 (C-8')。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **9** 为表松脂素-4-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **10**: 淡黄色胶状固体, 分子式为 C₂₀H₂₈O₁₃, ESI-MS m/z : 499 [M+Na]⁺, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.16 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-3), 5.96 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-5), 5.01 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1'), 4.71 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-1''), 4.01 (1H, dd, J = 11.2, 1.7 Hz, H-6'a), 3.87 (1H, dd, J = 3.4, 1.6 Hz, H-6'b), 2.69 (3H, s, H-8), 1.16 (3H, d, J = 6.2 Hz, H-6''); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 205.0 (C-7), 167.8 (C-2), 166.3 (C-4), 162.5 (C-6), 107.1 (C-1), 102.4 (C-1''), 102.1 (C-1'), 98.4 (C-3), 95.7 (C-5),

78.6 (C-3'), 77.3 (C-5'), 74.9 (C-2'), 74.2 (C-4''), 72.5 (C-2''), 72.2 (C-3''), 71.3 (C-4'), 70.0 (C-5''), 67.7 (C-6'), 33.6 (C-8), 18.0 (C-6''). 以上数据与文献报道一致^[23-24], 故鉴定化合物 **10** 为 pyrafortunoside A。

化合物 **11**: 白色粉末, 分子式为 C₂₀H₃₀O₁₀, ESI-MS *m/z*: 453 [M+Na]⁺, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.27 (2H, m, H-2, 6), 7.26 (2H, m, H-3, 5), 7.18 (1H, m, H-4), 4.77 (1H, brs, H-1'), 4.31 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1'), 4.08 (1H, m, H-8a), 3.78 (1H, m, H-8b), 2.94 (2H, d, *J* = 7.1 Hz, H-7), 1.25 (3H, d, *J* = 6.1 Hz, H-6''); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 139.9 (C-1), 129.9 (C-3, 5), 129.3 (C-2, 6), 127.2 (C-4), 104.4 (C-1'), 102.2 (C-1''), 78.0 (C-3'), 76.8 (C-5'), 75.0 (C-2'), 73.9 (C-4'), 72.1 (C-2''), 72.3 (C-3''), 71.8 (C-8), 71.6 (C-4'), 69.7 (C-5''), 68.1 (C-6'), 37.2 (C-7), 18.0 (C-6''). 以上数据与文献报道一致^[25], 故鉴定化合物 **11** 为苯乙基芸香苷。

化合物 **12**: 无色针晶(甲醇), mp 123~124 °C, 分子式为 C₁₃H₁₈O₆, ESI-MS *m/z*: 293 [M+Na]⁺, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.46 (2H, d, *J* = 7.2 Hz, H-2, 6), 7.37 (2H, d, *J* = 7.3 Hz, H-3, 5), 7.31 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-4), 4.97 (1H, d, *J* = 11.8 Hz, H-7a), 4.71 (1H, d, *J* = 11.8 Hz, H-7b), 4.40 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, H-1'), 3.94 (1H, dd, *J* = 11.9, 2.1 Hz, H-6'a), 3.73 (1H, dd, *J* = 11.9, 5.4 Hz, H-6'b); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 139.1 (C-1), 129.3 (C-3, 5), 129.2 (C-2, 6), 128.7 (C-4), 103.3 (C-1'), 78.1 (C-3'), 78.0 (C-5'), 75.2 (C-2'), 71.8 (C-7), 71.8 (C-4'), 62.8 (C-6'). 以上数据与文献报道一致^[26], 故鉴定化合物 **12** 为苯甲醇-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **13**: 白色结晶(甲醇), mp 183~186 °C, 分子式为 C₁₀H₁₄N₂O₇, ESI-MS *m/z*: 273 [M-H]⁻, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 10.89 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-3), 7.55 (1H, s, H-5), 5.36 (1H, d, *J* = 6.1 Hz, H-1'), 5.24 (1H, d, *J* = 6.3 Hz, H-OH), 5.00 (1H, d, *J* = 4.9 Hz, H-OH), 4.93 (1H, d, *J* = 5.3 Hz, 5'-OH), 4.11 (1H, dd, *J* = 11.3, 6.1 Hz, H-4'), 3.92 (1H, m, H-2'), 3.75 (1H, dd, *J* = 7.1, 3.6 Hz, H-3'), 3.69 (3H, s, H-OCH₃), 3.51 (1H, m, H-5'a), 3.41 (1H, m, H-5'b); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 159.4 (C-6), 152.6 (C-2), 118.0 (C-5), 113.3 (C-4), 85.8 (C-1'), 84.9 (C-4'), 73.4 (C-3'), 70.4 (C-2'), 61.4 (C-5'), 51.5 (6-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[27], 故鉴定化

合物 **13** 为 methyl-1-(β -*D*-ribofuranosyl)-imidazolin-2-one-4-carboxylate。

化合物 **14**: 白色针状结晶(甲醇), mp 114~115 °C, 分子式为 C₈H₁₂O₅, ESI-MS *m/z*: 189 [M+H]⁺, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.82 (1H, dt, *J* = 3.6, 1.8 Hz, H-2), 4.40 (1H, m, H-3), 4.02 (1H, dt, *J* = 7.3, 5.2 Hz, H-4), 3.77 (3H, s, H-8), 3.72 (1H, dd, *J* = 7.3, 4.1 Hz, H-5), 2.72 (1H, m, H-6a), 2.23 (1H, m, H-6b); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 168.7 (C-7), 139.0 (C-2), 130.2 (C-1), 72.8 (C-3), 68.4 (C-4), 67.2 (C-5), 52.3 (C-8), 31.5 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[28], 故鉴定化合物 **14** 为莽草酸甲酯。

化合物 **15**: 无色针状结晶(甲醇), mp 185~187 °C, 分子式为 C₇H₁₀O₅, ESI-MS *m/z*: 175 [M+H]⁺, ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.71 (1H, m, H-2), 4.28 (1H, m, H-3), 3.89 (1H, m, H-4), 3.59 (1H, dd, *J* = 7.4, 4.2 Hz, H-5), 2.63 (1H, m, H-6a), 2.59 (1H, m, H-6b); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 170.1 (C-7), 138.8 (C-2), 130.8 (C-1), 72.8 (C-3), 68.4 (C-4), 67.3 (C-5), 31.7 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[29], 故鉴定化合物 **15** 为莽草酸。

4 生物活性评价

4.1 细胞活力及抗炎活性实验

化合物用 DMSO 溶液配制成 100 mg/mL 的存储液, 使用时用细胞培养基稀释为所需要浓度, 并保证 DMSO 的终浓度不超过 0.1%。

4.1.1 对细胞活力的影响 本研究首先检测化合物对小鼠 RAW264.7 细胞的毒性。对数生长期的 RAW264.7 细胞接种到 96 孔板, 每孔接种 2×10^4 个细胞, 培养 24 h 后去除旧培养基, 加入含 2、10、20、50、100 μ g/mL 化合物的新培养基, 继续培养 24 h, 同时设置调零组(不含细胞)和对照组(添加等浓度的 DMSO), 每个组设 3 个重复孔。细胞处理 24 h 后, 每孔加入 10 μ L 的 MTS 溶液, 混匀后继续培养 4 h, 用酶标仪检测 490 nm 处吸光度 (*A*), 根据公式计算细胞存活率。

$$\text{细胞存活率} = (A_{\text{化合物}} - A_{\text{调零}}) / (A_{\text{对照}} - A_{\text{调零}})$$

检测发现化合物 **1**~**15** 对 RAW264.7 细胞活力没有明显的抑制作用, 表明化合物在质量浓度 100 μ g/L 以下无明显的细胞毒性。

4.1.2 对细胞 NO 生成的影响 取对数期的 RAW264.7 细胞接种到 96 孔板, 培养 24 h 后进行给药处理, 细胞分为对照组、模型组、阳性药组、化

合物组。24 h 后细胞去除旧培养基, 各组加入不同的新培养基, 其中对照组加入正常培养基, 模型组加入含 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ LPS 的培养基, 阳性药组加入含 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ LPS+L-NMMA (浓度为 10、20、50、100、200 $\mu\text{mol}/\text{L}$) 培养基, 化合物组加入含 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ LPS+化合物(质量浓度为 2、10、20、50、100 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 培养基处理 24 h 后, 取细胞培养液 50 μL 到新的 96 孔板中, 每孔加入 100 μL Griess 混合试剂, 充分混匀后用酶标仪在 540 nm 处检测 A 值, 检测 NO 浓度, 并根据以下公式计算化合物 NO 生成抑制率, 半数抑制浓度 IC_{50} 根据 Reed&Muench 法计算, 化合物物质的量浓度根据质量浓度和化合物相对分子质量进行换算。

$$\text{NO 生成抑制率} = (A_{\text{模型}} - A_{\text{化合物}}) / (A_{\text{模型}} - A_{\text{对照}})$$

结果显示, 化合物 13 对 NO 生成量具有较强抑制活性, 其 IC_{50} 值为 (27.9 ± 2.8) $\mu\text{mol}/\text{L}$, 与阳性对照药 L-NMMA 的 IC_{50} 值 (23.0 ± 0.6) $\mu\text{mol}/\text{L}$ 抑制活性接近; 化合物 15 对 NO 生成量也具有一定的抑制活性, 其 IC_{50} 为 (62.4 ± 9.7) $\mu\text{mol}/\text{L}$ 。其他化合物对 NO 生成量无明显的抑制活性。

4.2 DPPH 自由基的清除活性

采用 DPPH 法^[9,30]评价化合物 1~15 的体外抗氧化作用。将待测化合物和阳性对照品(维生素 C)用甲醇溶解, 配制质量浓度为 1.0、0.8、0.6、0.4、0.2、0.1 mg/mL 的待测样品溶液。精密量取 50 μL 不同浓度待测样品溶液, 甲醇溶液和维生素 C 溶液, 分别加入 150 μL 的 DPPH 溶液, 作为实验组 (A)、阴性对照组 (A_B) 和阳性对照组, 50 μL 待测样品溶液加入 150 μL 甲醇为空白对照组 (A_0), 25 $^{\circ}\text{C}$ 下避光保温显色 30 min, 于 517 nm 波长下测定 A 值并计算化合物对 DPPH 自由基清除率。

$$\text{自由基清除率} = 1 - (A - A_0) / A_B$$

测定结果表明, 化合物 4 具有一定的 DPPH 自由基清除活性, 其 IC_{50} 为 (109.8 ± 1.5) $\mu\text{mol}/\text{L}$, 阳性对照组维生素 C 的 IC_{50} 为 (17.0 ± 0.4) $\mu\text{mol}/\text{L}$ 。

5 讨论

本研究综合运用硅胶柱色谱、反相 ODS 柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、半制备 HPLC 以及重结晶等多种分离纯化技术, 结合核磁共振、质谱等波谱鉴定技术对荔枝核的化学成分进行研究, 从中分离鉴定了 15 个化合物, 化合物 1、3~6、9~15 为首次从荔枝核中分离得到。其中, 化合物 1~4 为黄酮苷类, 是荔枝核中的主要成分类型; 化

物 5~7 为茉莉酮酸酯类, 近年从荔枝核中报道了系列该类型新化合物^[3]; 化合物 5 和 6 为首次从荔枝核中报道; 化合物 8 和 9 为双四氢呋喃型木脂素苷类成分, 为一对同分异构体, 其质谱相同, 核磁共振氢谱及碳谱数据近似, 主要差别在于 C-7、H-7 的化学位移值及 H-7 的偶合常数, 与化合物 8 相比, 化合物 9 的 C-7 及 H-7 核磁共振信号向高场位移, H-7 的偶合常数增大; 化合物 10~12 为小分子芳香族的氧苷类(其中化合物 10 为酚苷、11 和 12 为醇苷), 化合物 13 为核苷类, 化合物 14 和 15 为多元醇酸类, 该研究结果进一步揭示荔枝核的化学成分, 为活性研究提供物质基础。

抗炎活性测定结果表明, 化合物 13 显示出较强的 NO 抑制活性, 其 IC_{50} 与阳性对照药 L-NMMA 的抑制活性接近, 化合物 15 具有一定的抑制活性。抗氧化活性结果表明, 化合物 4 显示出一定的 DPPH 自由基清除活性, 化合物 1~3 显示较弱活性。据文献报道, 黄酮类 ($\text{C}_6\text{-C}_3\text{-C}_6$) 化合物的抗氧化活性与羟基数目、位置及 C 环 C-2 和 C-3 位是否为不饱和双键有关, 当 B 环 C-3' 和 C-4' 位为邻二酚羟基时, 抗氧化活性最强; 当 C 环 C-3 位为羟基、C-2 和 C-3 位为不饱和双键时, 抗氧化活性较强; 当 A 环的 C-5 和 C-7 位为酚羟基时, 对抗氧化活性有一定增强作用^[31-32]。与化合物 4 相比较, 化合物 1 和 2 的活性较弱, 可能是因为化合物 1 和 2 中 C-2 和 C-3 位为饱和单键, A、B 和 C 环的交叉共轭体系被破坏。化合物 3 和 4 均为黄酮醇苷类, 化合物 3 的 A 环虽有 C-5 和 C-7 位酚羟基, 但对抗氧化活性影响较小, 而化合物 4 中有邻二酚羟基的咖啡酰基取代, 可能是其使化合物 4 的抗氧化活性增强。以上结果丰富了荔枝核的抗炎和抗氧化活性, 为进一步开发利用荔枝核药用价值, 开展后续研究提供参考。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 卢美英, 郭蔚, 潘介春, 等. 世界荔枝龙眼生产贸易分析及应对措施 [J]. 世界农业, 2004(8): 23-26.
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 255.
- [3] Zhang X H, Wang Y, Qin Q Y, et al. Pronounced anti-neuroinflammatory jasmonates and terpenes isolated from lychee seeds [J]. *Fitoterapia*, 2021, 152: 104924.
- [4] Dong X Z, Huang Y Y, Wang Y H, et al. Anti-inflammatory and antioxidant jasmonates and flavonoids from lychee seeds [J]. *J Funct Foods*, 2019, 54: 74-80.

- [5] 刘梦, 李志峰, 冯宇, 等. 荔枝核化学成分分离与鉴定 [J]. 中草药, 2019, 50(15): 3593-3597.
- [6] Xu X Y, Xie H H, Hao J, *et al.* Flavonoid glycosides from the seeds of *Litchi chinensis* [J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59(4): 1205-1209.
- [7] Xu X Y, Xie H H, Wang Y F, *et al.* A-type proanthocyanidins from lychee seeds and their antioxidant and antiviral activities [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(22): 11667-11672.
- [8] Xu X Y, Xie H H, Hao J, *et al.* Eudesmane sesquiterpene glucosides from lychee seed and their cytotoxic activity [J]. *Food Chem*, 2010, 123(4): 1123-1126.
- [9] Wang L J, Luo G D, Ma Z J, *et al.* Chemical constituents with antioxidant activities from *Litchi (Litchi chinensis* Sonn.) seeds [J]. *Food Chem*, 2011, 126(3): 1081-1087.
- [10] 屠鹏飞, 罗青, 郑俊华. 荔枝核的化学成分研究 [J]. 中草药, 2002, 33(4): 300-303.
- [11] Ma Y L, Yan F, Wei W J, *et al.* *Litchi* seed aqueous extracts play a role in suppression of epithelial-mesenchymal transition, invasion and migration in breast cancer cells [J]. *Cell Cycle*, 2020, 19(3): 317-325.
- [12] Wu J J, Xu Y B, Liu X Y, *et al.* Isolation and structural characterization of a non-competitive α -glucosidase inhibitory polysaccharide from the seeds of *Litchi chinensis* Sonn [J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 154: 1105-1115.
- [13] Xiong R, Wang X L, Wu J M, *et al.* Polyphenols isolated from lychee seed inhibit Alzheimer's disease-associated Tau through improving insulin resistance via the IRS-1/PI3K/Akt/GSK-3 β pathway [J]. *J Ethnopharmacol*, 2020, 251: 112548.
- [14] Qiu W Q, Pan R, Tang Y, *et al.* Lychee seed polyphenol inhibits A β -induced activation of NLRP3 inflammasome via the LRP1/AMPK mediated autophagy induction [J]. *Biomed Pharmacother*, 2020, 130: 110575.
- [15] Kim H K, Jeon W K, Ko B S. Flavanone glycosides from *Citrus junos* and their anti-influenza virus activity [J]. *Planta Med*, 2001, 67(6): 548-549.
- [16] Vidal-Ollivier E, Elias R, Faure F, *et al.* Flavonol glycosides from *Calendula officinalis* flowers [J]. *Planta Med*, 1989, 55(1): 73-74.
- [17] Clericuzio M, Tinello S, Burlando B, *et al.* Flavonoid oligoglycosides from *Ophioglossum vulgatum* L. having wound healing properties [J]. *Planta Med*, 2012, 78(15): 1639-1644.
- [18] Nakamura Y, Miyatake R, Inomata S, *et al.* Synthesis and bioactivity of potassium β -D-glucopyranosyl 12-hydroxy jasmonate and related compounds [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2008, 72(11): 2867-2876.
- [19] 吴霞, 刘净, 于志斌, 等. 薰衣草化学成分的研究 [J]. 化学学报, 2007, 65(16): 1649-1653.
- [20] 赵祎武, 倪付勇, 宋亚玲, 等. 青蒿化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(24): 4816-4821.
- [21] Kim A R, Ko H J, Chowdhury M A, *et al.* Chemical constituents on the aerial parts of *Artemisia selengensis* and their IL-6 inhibitory activity [J]. *Arch Pharm Res*, 2015, 38(6): 1059-1065.
- [22] 王昊, 夏明辉, 庞旭, 等. 荷叶中苷类成分的分离鉴定 [J]. 天津中医药大学学报, 2017, 36(5): 368-373.
- [23] Dai Y, He X J, Zhou G X, *et al.* Acylphloroglucinol glycosides from the fruits of *Pyracantha fortuneana* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2008, 10(1/2): 111-117.
- [24] Kanchanapoom T, Noiarsa P, Tiengtham P, *et al.* Acetophenone diglycosides from *Erythroxylum cambodianum* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2005, 53(5): 579-581.
- [25] Kil H W, Rho T, Yoon K D. Phytochemical study of aerial parts of *Leea asiatica* [J]. *Molecules*, 2019, 24(9): 1733.
- [26] 周佳, 周先丽, 梁成钦, 等. 铁皮石斛化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(9): 1292-1295.
- [27] Jiang X J, Kalman T I. Synthesis of 4-formyl-4-imidazolin-2-one nucleosides, isomers of uridine and 2'-deoxyuridine [J]. *Nucleosides Nucleotides Nucleic Acids*, 2004, 23(1/2): 307-316.
- [28] 延在昊, 成亮, 孔令义, 等. 黑老虎化学成分及其抗氧化活性研究 [J]. 中草药, 2013, 44(21): 2969-2973.
- [29] Zhang J M, Shi X F, Ma Q H, *et al.* Chemical constituents from pine needles of *Cedrus deodara* [J]. *Chem Nat Compd*, 2011, 47(2): 272-274.
- [30] 周蕙祯, 汤良杰, 龚宇, 等. 瑞香狼毒花化学成分及其抗氧化活性研究 [J]. 中草药, 2020, 51(9): 2395-2401.
- [31] 孙静, 黄芸, 孙桂波, 等. 河北香菊中黄酮类成分体外抗氧化活性研究及构效关系探讨 [J]. 中国中药杂志, 2012, 37(13): 1958-1962.
- [32] 张英, 吴晓琴, 丁霄霖. 黄酮类化合物结构与清除活性氧自由基效能关系的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 1998, 10(4): 26-33.

[责任编辑 王文倩]