

• 化学成分 •

滇重楼茎叶化学成分研究

董 汛^{1,2}, 蒋 维³, 万近福^{1,2}, 李小辉^{1,2*}

1. 云南省药物研究所, 云南 昆明 650111

2. 云南省中药和民族药新药创制企业重点实验室, 云南 昆明 650111

3. 普洱学院生物与化学学院, 云南 普洱 665000

摘 要: 目的 研究滇重楼 *Paris polyphylla* var. *yunnanensis* 茎叶的化学成分。方法 运用 HPD100 大孔吸附树脂、硅胶、Sephadex LH-20、ODS 等多种柱色谱及制备液相色谱对滇重楼茎叶提取物进行分离纯化, 通过核磁共振、质谱等波谱学方法并结合文献对分离得到的化合物进行结构鉴定。结果 从滇重楼茎叶提取物中分离得到 6 个化合物, 分别鉴定为 7 α -羟基偏诺皂苷元 (1)、薯蓣皂苷元 (2)、(25*R*)-螺甾-5-烯-3 β ,7 β ,21-三醇 (3)、diosbulbin C (4)、偏诺皂苷元-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (5)、薯蓣皂苷元-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (6)。结论 化合物 1 为新化合物; 化合物 3、4 为首次从该属植物中分离得到。关键词: 滇重楼; 7 α -羟基偏诺皂苷元; 薯蓣皂苷元; (25*R*)-螺甾-5-烯-3 β ,7 β ,21-三醇; diosbulbin C

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2023)09-2705-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2023.09.001

Chemical constituents from stems and leaves of *Paris polyphylla* var. *yunnanensis*DONG Xun^{1,2}, JIANG Wei³, WAN Jin-fu^{1,2}, LI Xiao-hui^{1,2}

1. Yunnan Institute of Materia Medica, Kunming 650111, China

2. Yunnan Province Company Key Laboratory for TCM and Ethnic Drug of New Drug Creation, Kunming 650111, China

3. School of Biology and Chemistry Science, Pu'er University, Puer 665000, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of the stems and leaves of *Paris polyphylla* var. *yunnanensis*. **Methods** Compounds were isolated and purified from the extract of the stems and leaves of *P. polyphylla* var. *yunnanensis* by various chromatographic techniques such as HPD100, silica gel, Sephadex LH-20, and ODS as well as by preparative HPLC. Their structures were identified by NMR, MS and other spectroscopic methods combined with literature. **Results** Six compounds were isolated from the extract of the stems and leaves of *P. polyphylla* var. *yunnanensis*, and identified as 7 α -hydroxyl pennogenin (1), diosgenin (2), (25*R*)-spirost-5-ene-3 β ,7 β ,21-triol (3), diosbulbin C (4), pennogenin 3-*O*- β -D-glucopyranoside (5), and diosgenin 3-*O*- β -D-glucopyranoside (6). **Conclusion** Compound 1 is a new compound; Compounds 3 and 4 are isolated from this genus for the first time.

Key words: *Paris polyphylla* Smith var. *yunnanensis* (Franch.) Hand.-Mazz.; 7 α -hydroxyl pennogenin; diosgenin; (25*R*)-spirost-5-ene-3 β ,7 β ,21-triol; diosbulbin C

滇重楼 *Paris polyphylla* Smith var. *yunnanensis* (Franch.) Hand.-Mazz. 为百合科重楼属多年生草本植物, 以根茎入药, 是我国常用的传统中药, 被历版《中国药典》收载, 是重楼的基原植物之一。重楼, 性微寒, 味苦, 归肝经, 具有清热解毒、消肿止痛、凉肝定惊功效, 主要用于疮痍肿痛、咽喉肿

痛、毒蛇咬伤、跌扑伤痛、惊风抽搐^[1]。滇重楼中含有丰富的甾体皂苷、三萜类、黄酮类、植物甾醇、多糖等药用成分, 是著名的云南白药、宫血宁胶囊、季胜德蛇药、热毒清片等的主要成分^[2-3]。

滇重楼主要分布于我国云南、四川、贵州等省, 生长于海拔 1400~3100 m 的常绿阔叶林、灌丛或

收稿日期: 2023-02-12

基金项目: 创新引导与科技型企业培育计划-科研院所技术开发研究专项 (2018DC002)

作者简介: 董 汛 (1974—), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为中药新药开发。E-mail: dx2533@ynby.cn

*通信作者: 李小辉 (1980—), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为中药新药开发。E-mail: airalone@163.com

草坡中。随着以滇重楼为原料的中成药的销量激增,企业生产规模也不断扩大,导致滇重楼野生资源的过度采挖,使滇重楼成为稀缺资源^[4]。

为了提高滇重楼的综合利用水平,许多学者对滇重楼的非药用部位进行了化学研究,从茎、叶、种子、须根中分离鉴定了一系列化学成分,包括皂苷、黄酮、三萜、多糖、长链脂肪醇、脂肪酸等^[5-10]。本实验选取滇重楼茎叶为研究对象,通过各种色谱、波谱等方法从滇重楼茎叶的乙醇提取物中分离纯化得到了 6 个化合物,分别鉴定为 7 α -羟基偏诺皂苷元(7 α -hydroxyl pennogenin, **1**)、薯蓣皂苷元(diosgenin, **2**)、(25*R*)-螺甾-5-烯-3 β ,7 β ,21-三醇 [(25*R*)-spirost-5-ene-3 β ,7 β ,21-triol, **3**]、diosbulbin C (**4**)、偏诺皂苷元-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(pennogenin 3-*O*- β -D-glucopyranoside, **5**)、薯蓣皂苷元-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(diosgenin 3-*O*- β -D-glucopyranoside, **6**)。其中化合物 **1** 为新化合物(图 1),化合物 **3**、**4** 为首次从该属植物中分离得到。

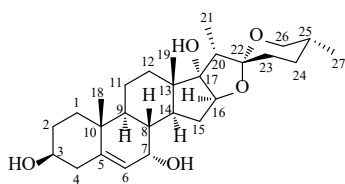


图 1 化合物 **1** 的结构

Fig. 1 Chemical structure of compound **1**

1 仪器与材料

Heidolph Hei-VAP 型旋转蒸发仪(德国海道夫); SHB-III 循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司); HH-ZK6 型智能数显恒温水浴锅(巩义市予华仪器有限责任公司); ZF-20D 型暗箱式紫外分析仪(上海宝山顾村电光仪器厂); ME204T102 型电子天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]; SKB200HP 型超声波清洗器(上海科导超声仪器公司); Mill-Q 超纯水制备器(美国 Millipore 有限公司); 岛津 SPD-20A 半制备高效液相色谱仪(日本岛津公司); Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶(40~70 μ m, 瑞典 Amersham Pharmacia Biotech AB 公司); ODS(日本 YMC 公司); HPD-100 型大孔吸附树脂(沧州宝恩吸附材料科技有限公司); 柱色谱硅胶与 GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶(80~100、100~200、200~300 目, 青岛海洋化学试剂厂), 显色剂为 5% H₂SO₄ 的乙醇溶液, 喷洒后加热显色; DRX-500 MHz 型核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司); ESI 质谱由 VG

Auto Spec-3000 质谱仪, Waters 2695 HPLC-Thermo Finnigan LCQ Advantage 离子阱质谱仪或者 API Qstar Pulsar 质谱仪测定; 半制备高效液相所用试剂为色谱纯, 其他试剂均为分析纯。

实验用滇重楼茎叶样品由云南白药集团武定 GAP 重楼种植基地提供, 经云南白药集团中药资源事业部赵庭周高级工程师鉴定为百合科植物云南重楼 *P. polyphylla* Smith var. *yunnanensis* (Franch.) Hand.-Mazz. 的干燥地上部分。标本(CLD20170705)保存于云南省药物研究所天然药物化学研究室。

2 提取与分离

7 kg 滇重楼干燥茎叶粗碎过筛, 用 8 倍量 60% 乙醇回流提取 3 次(每次 2 h), 合并提取液, 减压浓缩至 80 L, 浓缩液上 HPD100 大孔吸附树脂柱, 先后用 40%、85% 乙醇梯度洗脱, 收集合并 85% 乙醇洗脱液, 减压浓缩干燥得到提取物 460 g。将 460 g 提取物浸膏通过硅胶(100~200 目)柱色谱进行分离, 以石油醚-醋酸乙酯(50:1~1:5)溶剂系统梯度洗脱, 薄层色谱(TLC)检测合并相同部分, 得到 8 个流分样品(Fr. A~H)。Fr. E(47 g)组分样品首先通过硅胶(200~300 目)柱色谱进行细分划段, 氯仿-甲醇(50:1~1:1)梯度洗脱, 得到 11 个样品组分(Fr. E1~E11)。Fr. E2(3.0 g)通过 Sephadex LH-20 进行分离纯化, 甲醇为流动相, TLC 检测合并相同组分洗脱液, 浓缩后经过甲醇重结晶得到化合物 **1**(30 mg)、**2**(15 mg)。Fr. E5(2.4 g)通过 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇为流动相进行洗脱纯化, TLC 检测合并相同组分洗脱液, 减压浓缩干燥得到样品 Fr. E5A~E5D。Fr. E5A 经岛津 SPD-20A 半制备高效液相色谱仪进行分离纯化, 甲醇-水(30:70~70:30)梯度洗脱, 重结晶后分别得到化合物 **3**(40 mg, t_R =34.7 min)、**4**(35 mg, t_R =25.9 min)。Fr. E5D 经半制备高效液相色谱仪, 甲醇-水(30:70~70:30)梯度洗脱, 再经过 Sephadex LH-20(流动相为氯仿-甲醇 1:1)纯化后得到化合物 **5**(12 mg, t_R =24.6 min)、**6**(27 mg, t_R =30.8 min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末, 溶于甲醇。[α]_D²⁵-155 (c 0.12, 甲醇); IR 显示其结构中存在羟基(3390 cm^{-1})、双键(1632 cm^{-1})和醚键(1055 cm^{-1})等特征信号峰; UV 未见明显的特征性吸收。HR-ESI-MS m/z 469.292 4 [$M+Na$]⁺(计算值 C₂₇H₄₂O₅Na,

469.292 4), 结合 NMR 图谱信息确定分子式为 $C_{27}H_{42}O_5$, 相对分子质量为 446, 不饱和度为 7, 提示结构中含有多个环系。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) 图谱中, δ_H 0.79 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-27), 0.82 (3H, s, H-19), 0.89 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-21), 1.01 (3H, s, H-18) 和 5.54 (1H, dd, $J = 5.5, 1.5$ Hz,

H-6) 是甾体皂苷的特征性信号, 结合 ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) 图谱中 δ_C 72.0 (C-3), 146.6 (C-5), 124.9 (C-6), 90.7 (C-16), 91.3 (C-17), 111.0 (C-22), 67.7 (C-26) 等碳原子信号可以推测化合物为重楼属特征的偏诺皂苷元类化合物, 并根据 HSQC 二维谱的相关信息对其碳氢数据进行了归属, 见表 1。

表 1 化合物 1 的 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 和 HMBC 数据 (500/125 MHz, CD_3OD)
Table 1 1H -NMR, ^{13}C -NMR and HMBC data of compound 1 (500/125 MHz, CD_3OD)

碳位	δ_C	δ_H	HMBC (H $\rightarrow$ C)
1	38.0	1.87 (1H, m), 1.15 (1H, td, $J = 14.0, 4.0$ Hz)	C-2, 3, 9, 18
2	32.1	1.80 (1H, d, $J = 11.5$ Hz), 1.48 (1H, m)	C-3, 4, 10
3	72.0	3.47 (1H, m)	C-1, 2
4	42.9	2.31 (1H, m), 2.27 (1H, m)	C-2, 3, 5, 6, 10
5	146.6		
6	124.9	5.54 (1H, dd, $J = 5.5, 1.5$ Hz)	C-4, 7, 10
7	65.7	3.77 (1H, t, $J = 4.0$ Hz)	C-5, 6, 8, 9, 14
8	39.2	1.63 (1H, m)	C-9, 10, 14
9	43.2	1.31 (1H, m)	C-1, 7, 18
10	38.5		
11	21.4	1.61 (1H, m), 1.52 (1H, m)	C-9, 12
12	32.5	1.69 (1H, dd, $J = 13.5, 4.5$ Hz), 1.55 (1H, m)	C-13, 19
13	45.5		
14	46.6	2.22 (1H, dd, $J = 6.5, 3.0$ Hz)	C-8, 13, 15, 17, 19
15	32.0	2.20 (1H, m), 1.25 (1H, m)	C-8, 13, 17
16	90.7	4.04 (1H, t, $J = 7.0$ Hz)	C-13, 17
17	91.3		
18	18.6	1.01 (3H, s)	C-1, 5, 9
19	17.4	0.82 (3H, s)	C-12, 13, 17
20	45.6	2.09 (1H, q, $J = 7.0$ Hz)	C-13, 16, 21, 22, 23
21	9.1	0.89 (3H, d, $J = 7.0$ Hz)	C-17, 20, 22
22	111.0		
23	32.5	1.69 (1H, dd, $J = 13.5, 4.5$ Hz), 1.55 (1H, m)	C-22, 24
24	29.4	1.62 (1H, m), 1.45 (1H, dd, $J = 13.5, 4.0$ Hz)	C-22, 23, 26, 27
25	31.3	1.60 (1H, m)	C-23, 26, 27
26	67.7	3.48 (1H, m), 3.33 (1H, m)	C-22, 24, 25
27	17.5	0.79 (3H, d, $J = 6.5$ Hz)	C-24, 26

将化合物 1 的 ^{13}C -NMR 谱图数据和文献报道的偏诺皂苷元^[11-13]的 ^{13}C -NMR 数据进行对比, 可以发现两者的化学位移差异主要体现在 C_5 - C_6 - C_7 - C_8 - C_9 - C_{10} 所形成的 B 环结构, 特别是 C-7 的化学位移由 δ_C 32 左右向低场位移至 δ_C 65.7, 说明 C-7 位置有 OH 取代。在 HMBC 谱图 (图 2-A) 上可以获得

δ_H 3.77 (H-7) 和 δ_C 146.6 (C-5), 124.9 (C-6), 39.2 (C-8), 43.2 (C-9), 46.6 (C-14) 的相关信号, 在 COSY 谱图上可以观察到 δ_H 3.77 (H-7) 和 δ_H 5.54 (H-6), δ_H 1.63 (H-8) 有明显的相关吸收信号, 这些都能佐证 C-7 位置有 OH 取代。根据化合物的 COSY、HMBC 相关信号可以确定化合物的平面结构为 7-羟基偏诺

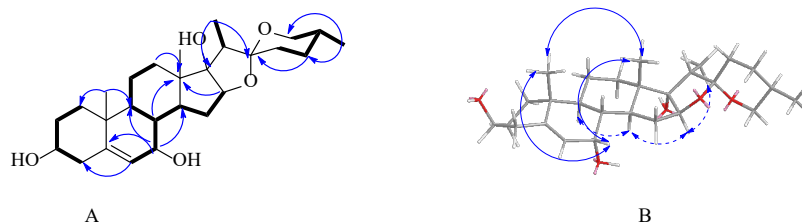


图 2 化合物 1 的 ^1H - ^1H COSY (A, bold-), HMBC (A, $\rightarrow$) 和 ROESY (B, $\leftrightarrow$) 相关信号

Fig. 2 ^1H - ^1H COSY (A, bold -), selected HMBC (A, $\rightarrow$), and ROESY (B, $\leftrightarrow$) correlations of compound 1

皂苷元。

通过对比文献报道^[14-15]中 7 α -羟基和 7 β -羟基取代的薯蓣皂苷元类化合物的化学位移值 (B 环), 可以基本确定化合物 1 中的 7 位羟基为 α 构型, 在 ROESY 图谱中可以观察到 δ_{H} 3.77 (H-7) 和 δ_{H} 1.63 (H-8), 1.01 (H-18), 0.82 (H-19), δ_{H} 2.09 (H-20) 和 δ_{H} 0.82 (H-19), 1.60 (H-25) 有明显的相关吸收信号 (图 2-B), 表明 H-7, H-8, H-18, H-19, H-20, H-25 为 β 构型; δ_{H} 3.47 (H-3) 和 δ_{H} 1.31 (H-9), δ_{H} 2.22 (H-14) 和 δ_{H} 1.31 (H-9), 4.04 (H-16) 有明显的相关吸收信号 (图 2-B), 表明 H-3, H-9, H-14, H-16 为 α 构型, 从而确定化合物的结构为 7 α -羟基偏诺皂苷元 (图 2)。

化合物 2: 白色无定形粉末。ESI-MS m/z 437 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.78 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H-27), 0.80 (3H, s, H-18), 0.97 (3H, d, $J=7.0$ Hz, H-21), 1.06 (3H, s, H-19), 3.82 (1H, m, H-3), 5.29 (1H, t, $J=2.0$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 37.5 (C-1), 31.8 (C-2), 71.6 (C-3), 42.5 (C-4), 142.0 (C-5), 121.6 (C-6), 32.2 (C-7), 31.5 (C-8), 50.0 (C-9), 36.7 (C-10), 20.7 (C-11), 39.8 (C-12), 40.3 (C-13), 56.4 (C-14), 31.8 (C-15), 81.1 (C-16), 62.4 (C-17), 16.2 (C-18), 19.7 (C-19), 41.8 (C-20), 14.2 (C-21), 109.3 (C-22), 30.3 (C-23), 28.8 (C-24), 30.1 (C-25), 66.9 (C-26), 17.2 (C-27)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[16-17], 故鉴定化合物 2 为薯蓣皂苷元。

化合物 3: 白色无定形粉末。ESI-MS m/z 469 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 0.79 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H-27), 0.82 (3H, s, H-18), 1.08 (3H, s, H-19), 3.45 (1H, m, H-3), 3.55 (1H, dd, $J=11.0, 7.0$ Hz, H-21a), 3.69 (1H, dd, $J=11.0, 6.0$ Hz, H-21b), 3.72 (1H, brd, $J=8.5$ Hz, H-7), 4.45 (1H, m, H-16), 5.27 (1H, m, H-6); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 37.8 (C-1), 33.8 (C-2), 72.2 (C-3), 42.5 (C-4), 144.0 (C-5), 127.5 (C-6), 73.5 (C-7), 41.1 (C-8), 50.3 (C-9), 38.3 (C-10), 22.3 (C-11), 40.1 (C-12), 42.3 (C-13), 57.4 (C-14),

35.6 (C-15), 83.1 (C-16), 60.2 (C-17), 16.4 (C-18), 20.0 (C-19), 51.8 (C-20), 63.4 (C-21), 109.9 (C-22), 32.3 (C-23), 29.4 (C-24), 31.6 (C-25), 67.7 (C-26), 17.4 (C-27)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[18], 故鉴定化合物 3 为 (25R)-螺甾-5-烯-3 β , 7 β , 21-三醇。

化合物 4: 白色无定形粉末。ESI-MS m/z 467 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 1.05 (3H, s, H-18), 1.10 (3H, s, H-19), 1.28 (3H, d, $J=7.0$ Hz, H-21), 1.41 (3H, s, H-27), 3.89 (2H, m, H-26), 4.55 (1H, dd, $J=7.5, 6.0$ Hz, H-16), 5.92 (1H, s, H-4); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 35.8 (C-1), 34.5 (C-2), 198.5 (C-3), 124.0 (C-4), 171.0 (C-5), 32.8 (C-6), 32.5 (C-7), 35.8 (C-8), 54.0 (C-9), 38.6 (C-10), 20.8 (C-11), 32.1 (C-12), 45.3 (C-13), 52.4 (C-14), 31.6 (C-15), 90.1 (C-16), 89.6 (C-17), 17.4 (C-18), 17.5 (C-19), 41.8 (C-20), 9.9 (C-21), 120.8 (C-22), 34.5 (C-23), 32.4 (C-24), 86.6 (C-25), 70.4 (C-26), 24.3 (C-27)。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[19], 故鉴定化合物 4 为 diosbulbin C。

化合物 5: 白色无定形粉末。ESI-MS m/z 615 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 0.68 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H-27), 0.95 (3H, s, H-18), 0.97 (3H, s, H-19), 1.22 (3H, d, $J=7.0$ Hz, H-21), 3.90 (1H, m, H-3), 4.44 (1H, m, H-16), 5.04 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1'), 5.27 (1H, brs, H-6); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 38.5 (C-1), 30.7 (C-2), 77.9 (C-3), 39.7 (C-4), 142.0 (C-5), 122.5 (C-6), 33.2 (C-7), 32.1 (C-8), 51.4 (C-9), 38.0 (C-10), 21.7 (C-11), 32.8 (C-12), 45.8 (C-13), 53.9 (C-14), 33.3 (C-15), 90.5 (C-16), 91.3 (C-17), 17.5 (C-18), 19.8 (C-19), 45.5 (C-20), 9.1 (C-21), 110.9 (C-22), 32.5 (C-23), 29.4 (C-24), 31.3 (C-25), 67.7 (C-26), 17.5 (C-27), 102.4 (C-1'), 75.1 (C-2'), 79.8 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.1 (C-5'), 62.8 (C-6')。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[20-21], 故鉴定化合物 5 为偏诺皂苷元-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **6**: 白色无定形粉末。ESI-MS m/z 599 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 0.78 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-27), 0.81 (3H, s, H-18), 0.95 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-21), 1.04 (3H, s, H-19), 3.84 (1H, m, H-3), 5.04 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'), 5.38 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 38.5 (C-1), 30.7 (C-2), 77.9 (C-3), 39.7 (C-4), 142.0 (C-5), 122.5 (C-6), 33.2 (C-7), 32.4 (C-8), 51.7 (C-9), 38.0 (C-10), 22.0 (C-11), 40.9 (C-12), 41.4 (C-13), 57.8 (C-14), 32.8 (C-15), 82.2 (C-16), 63.7 (C-17), 16.8 (C-18), 19.8 (C-19), 42.9 (C-20), 14.9 (C-21), 110.6 (C-22), 32.7 (C-23), 29.9 (C-24), 31.4 (C-25), 67.8 (C-26), 17.5 (C-27), 102.5 (C-1'), 75.1 (C-2'), 79.8 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.1 (C-5'), 62.8 (C-6')。以上波谱数据与文献报道对照基本一致^[22-23], 故鉴定化合物 **6** 为薯蓣皂苷元-3- O - β -D-吡喃葡萄糖苷。

4 讨论

通过对滇重楼茎叶部位进行提取分离, 共得到 6 个化学成分, 通过核磁共振波谱和质谱等技术阐明了其化学结构, 其中化合物 **1** 为新化合物, 化合物 **3**、**4** 为首次从该属植物中分离得到, 丰富了滇重楼化学成分类型, 为滇重楼非药用部位开发提供参考。

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: 271-272.
- [2] 陈佳丽, 滕龙飞, 李素云, 等. 基于网络药理学探讨重楼与非小细胞肺癌相关分子机制 [J]. 世界中医药, 2022, 17(14): 1959-1965.
- [3] 王宇飞, 江媛, 杨成金, 等. 滇重楼化学成分、药理作用和临床应用研究进展 [J]. 中草药, 2022, 53(23): 7633-7648.
- [4] 杨斌, 李绍平, 严世武, 等. 滇重楼资源现状及可持续利用研究 [J]. 中药材, 2012, 35(10): 1698-1700.
- [5] Qin X J, Zhang L J, Zhang Y, et al. Polyphyllsides A-F, six new spirostanol saponins from the stems and leaves of *Paris polyphylla* var. *chinensis* [J]. *Bioorg Chem*, 2020, 99: 103788.
- [6] Shen S A, Xu Z, Feng S L, et al. Structural elucidation and antiaging activity of polysaccharide from *Paris polyphylla* leaves [J]. *Int J Biol Macromol*, 2018, 107(Pt B): 1613-1619.
- [7] Qin X J, Yu M Y, Ni W, et al. Steroidal saponins from stems and leaves of *Paris polyphylla* var. *yunnanensis* [J]. *Phytochemistry*, 2016, 121: 20-29.
- [8] Shen S A, Chen D J, Li X, et al. Optimization of extraction process and antioxidant activity of polysaccharides from leaves of *Paris polyphylla* [J]. *Carbohydr Polym*, 2014, 104: 80-86.
- [9] Qin X J, Chen C X, Ni W, et al. C(22)-steroidal lactone glycosides from stems and leaves of *Paris polyphylla* var. *yunnanensis* [J]. *Fitoterapia*, 2013, 84: 248-251.
- [10] Qin X J, Sun D J, Ni W, et al. Steroidal saponins with antimicrobial activity from stems and leaves of *Paris polyphylla* var. *yunnanensis* [J]. *Steroids*, 2012, 77(12): 1242-1248.
- [11] 申海艳, 戴好富, 赵友兴, 等. 海南血竭的抗菌活性成分研究 [J]. 时珍国医国药, 2012, 23(12): 2954-2956.
- [12] 刘潇潇, 王磊, 隆颖, 等. 毛重楼的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(16): 3107-3111.
- [13] Huang Y, Cui L J, Zhan W H, et al. Separation and identification of steroidal compounds with cytotoxic activity against human gastric cancer cell lines *in vitro* from the rhizomes of *Paris polyphylla* var. *chinensis* [J]. *Chem Nat Compd*, 2007, 43(6): 672-677.
- [14] Zhao Y, Sun L M, Wang X N, et al. Hydroxylation of diosgenin by *Absidia coerulea* [J]. *Nat Prod Commun*, 2010, 5(3): 373-376.
- [15] Xu M, Huo X K, Tian X G, et al. Microbial transformation of diosgenin by *Cunninghamella blakesleana* AS 3.970 and potential inhibitory effects on P-glycoprotein of its metabolites [J]. *RSC Adv*, 2015, 5(95): 78081-78089.
- [16] 刘芬芸, 张东丽, 侯文彬, 等. 葫芦巴种子化学成分研究 [J]. 中草药, 2020, 51(1): 31-35.
- [17] 赵娜夏, 韩英梅, 张士俊. 穿龙薯蓣中抗血栓活性成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(4): 652-655.
- [18] Wu G W, Xiao J L, Yi G, et al. New polyhydroxylated metabolite derived from biotransformation of diosgenin by the white-rot fungus *Coriolus versicolor* [J]. *Chin Chem Lett*, 2010, 21(4): 446-448.
- [19] Liu H, Chou G X, Wu T, et al. Steroidal sapogenins and glycosides from the rhizomes of *Dioscorea bulbifera* [J]. *J Nat Prod*, 2009, 72(11): 1964-1968.
- [20] Ono M, Takamura C, Sugita F, et al. Two new steroid glycosides and a new sesquiterpenoid glycoside from the underground parts of *Trillium kamschaticum* [J]. *Chem Pharm Bull (Tokyo)*, 2007, 55(4): 551-556.
- [21] 杜晨晖, 张剑, 余伯阳. *Gliocladium deliquescens* NRRL 1086 对偏诺皂苷元的生物转化研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2013, 25(8): 1017-1021.
- [22] 梁永红, 侯奕, 姚慧莹, 等. 三脉菝葜抗肿瘤活性组分化学成分研究 [J]. 中华中医药杂志, 2022, 37(3): 1704-1709.
- [23] 沈阳, 陈海生, 王琼. 天冬化学成分的研究 (II) [J]. 第二军医大学学报, 2007, 28(11): 1241-1244.

[责任编辑 王文倩]