

枸杞籽中苯丙素及含氮类化学成分研究

袁 湘¹, 孙延平¹, 王知斌¹, 刘静群¹, 王向涛², 匡海学^{1*}

1. 黑龙江中医药大学, 教育部北药基础与应用研究重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150040

2. 中国医学科学院药用植物研究所, 北京 100193

摘要: 目的 研究茄科枸杞属植物宁夏枸杞 *Lycium barbarum* 种子中苯丙素类以及含氮类的化学成分, 考察枸杞籽化学成分的抗肿瘤作用。方法 系统应用硅胶、十八烷基硅烷键合硅胶、高效液相、薄层色谱 (Silica gel、ODS 及 HPLC、TLC) 等方法进行分离纯化, 使用紫外、红外、核磁共振、质谱 (UV、IR、NMR、MS) 等光谱、波谱学手段进行结构鉴定, 采用 MTT 法评价化合物对小鼠乳腺癌 4T1 细胞、人肺腺癌 H1299 细胞、人肝癌 HepG2 细胞、人结肠癌 RKO 细胞的抑制作用。结果 自宁夏枸杞籽 75%乙醇提取物中分离并鉴定了 12 个苯丙素类化合物以及 8 个含氮类化合物, 分别鉴定为顺式阿魏酰酪胺 (1)、反式阿魏酰酪胺 (2)、川楝素 D (3)、木黄酮 (4)、异菝葜亭 (5)、焦谷氨酸正丁酯 (6)、丁基-2-吡咯烷酮-5-羧酸酯 (7)、(-)-丁香脂素 (8)、 β -羟基丙烯香豆酮 (9)、 ω -hydroxypropioiguaiacone (10)、7-(3-ethoxy-5-methoxyphenyl) propane-7,8,9-triol (11)、7-*O*-ethylguaiacylglycerol (12)、(2*S*,3*S*)-枸杞酰胺 D (13)、1-(β -D-核糖呋喃糖基)-1*H*-1,2,4-三唑 (14)、东莨菪素 (15)、对香豆酸 (16)、尿苷 (17)、1-*O*-香豆酰基- β -D-葡萄糖吡喃糖 (18)、(+)-丁香脂素 (19)、反式对羟基苯乙基阿魏酸酯 (20); MTT 体外实验表明, 化合物半数抑制浓度 (median inhibition concentration, IC₅₀) 值在 2.99~43.80 μ mol/L, 显示出不同程度的抗肿瘤活性。结论 化合物 4、6、9、11、12、14、18 为首次从茄科植物中分离得到, 化合物 3、7、10 首次从枸杞属植物中分离得到。体外 MTT 实验表明, 化合物 10、13、14、16、19 对 4T1 细胞具有抑制作用, 1~4、6、7、13、14、18、19 对 H1299 细胞具有抗增殖活性, 化合物 3、11、12、15 对 HepG2 细胞具有抑制作用, 化合物 1、3~5、11、12、14、15、17、18、20 对 RKO 细胞具有抗增殖活性。

关键词: 宁夏枸杞籽; 苯丙素类化合物; 含氮类化合物; 抗肿瘤活性; 木黄酮; β -羟基丙烯香豆酮

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2025)19-6982-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.19.011

Phenylpropanoids and nitrogen-containing chemical components from *Lycium barbarum* seeds

YUAN Xiang¹, SUN Yanping¹, WANG Zhibin¹, LIU Jingqun¹, WANG Xiangtao², KUANG Haixue¹

1. Key Laboratory of Basic and Application Research of Beiyao, Ministry of Education, Heilongjiang University of Chinese Medicine, Harbin 150040, China

2. Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences, Beijing 100193, China

Abstract: Objective To investigate the phenylpropanoid and nitrogen-containing chemical components in the seeds of *Lycium barbarum* L. and evaluate the anti-tumor effects of these chemical components. **Methods** Silica gel, octadecylsilane-bonded silica gel, high-performance liquid chromatography (HPLC), and thin-layer chromatography (TLC) were systematically used for separation and purification. Ultraviolet (UV), infrared (IR), nuclear magnetic resonance (NMR), and mass spectrometry (MS) were employed for structural identification of the compounds. The MTT assay was applied to assess the inhibitory effects of the compounds on four types of tumor cells: mouse breast cancer cells (4T1), human lung adenocarcinoma cells (H1299), human hepatocellular carcinoma cells (HepG2), and human colon cancer cells (RKO). **Results** A total of 12 phenylpropanoid compounds and 8 nitrogen-containing

收稿日期: 2025-05-15

基金项目: 国家中医药管理局中医药传承与创新“百千万”人才工程-岐黄工程首席科学家支持项目 (国中医药人教函[2021]7 号); 2022 年全国名老中医药专家传承工作室建设项目 (国中医药人教函[2022]75 号); 第七批全国老中医药专家学术经验继承工作项目 (国中医药人教函[2022]76 号)

作者简介: 袁 湘 (1999—), 硕士研究生, 主要研究方向为中药药效物质基础研究。Tel: (0451)82193007 E-mail: xkayx8686258@163.com

***通信作者:** 匡海学 (1955—), 教授, 博士生导师, 主要研究方向为中药药效物质基础研究。Tel: (0451)87267188 E-mail: hxkuang@hljucm.edu.cn

compounds were isolated and identified from the 75% ethanol extract of *Lycium barbarum* L. seeds. These compounds were identified as follows: *N*-*cis*-feruloyltyramine (**1**), *N*-*trans*-feruloyltyramine (**2**), meliasendanin D (**3**), xylogranatinin (**4**), isoscopoletin (**5**), *n*-butyl pyroglutamate (**6**), butyl-2-pyrrolidinone-5-carboxylate (**7**), (–)-syringaresinol (**8**), β-hydroxypropenocoumarone (**9**), ω-hydroxypropio-guaiacone (**10**), 7-(3-ethoxy-5-methoxyphenyl)propane-7,8,9-triol (**11**), 7-*O*-ethylguaiaacylglycerol (**12**), (2*S*,3*S*)-lyciumamide D (**13**), 1-(β-*D*-ribofuranosyl)-1*H*-1,2,4-triazole (**14**), scopoletin (**15**), *p*-coumaric acid (**16**), uridine (**17**), 1-*O*-coumaroyl-β-*D*-glucopyranose (**18**), (+)-syringaresinol (**19**), and *trans*-*p*-hydroxyphenethyl ferulate (**20**). *In vitro* MTT experiments showed that most compounds exhibited varying degrees of anti-tumor activity with IC₅₀ values ranging from 2.99 to 43.80 μmol/L. **Conclusion** Compounds **4**, **6**, **9**, **11**, **12**, **14**, **18** were isolated from *Solanaceae* plants for the first time, and compounds **3**, **7**, **10** were isolated from the genus *Lycium* for the first time. According to the *in vitro* MTT assay results: compounds **10**, **13**, **14**, **16**, and **19** showed inhibitory effects on 4T1 cells; compounds **1**–**4**, **6**, **7**, **13**, **14**, **18**, and **19** exhibited anti-proliferative activity against H1299 cells; compounds **3**, **11**, **12**, and **15** inhibited HepG2 cells; and compounds **1**, **3**–**5**, **11**, **12**, **14**, **15**, **17**, **18**, and **20** displayed anti-proliferative activity against RKO cells.

Keywords: *Lycium barbarum* seeds; phenylpropanoid compounds; nitrogen-containing compounds; antitumor activity; xylogranatinin; β-hydroxypropenocoumarone

枸杞籽为茄科枸杞属宁夏枸杞 *Lycium barbarum* L.植物的干燥种子, 1 颗果实中含 20~50 粒种子, 类肾形, 扁而翘, 长 1.5~1.9 mm, 宽 1~1.7 mm, 表面浅黄色或棕黄色。气微, 质轻, 味甜^[1], 枸杞适宜生长于土层深厚的沟岸、山坡、田埂及宅旁环境, 具有耐盐碱、耐沙荒和耐旱特性^[2]。我国北部地区为枸杞主要产区, 包括宁夏、甘肃、青海、新疆、河北、内蒙古、山西、陕西等地, 其中既有野生品种, 亦有大量栽培品种。枸杞作为传统中药材, 在我国拥有超过两千年的药食两用历史。其最早记载见于《神农本草经》, 并被列为上品药材; 宋代《证类本草》中特别提及宁夏枸杞的优良品质; 至明代《本草纲目》则对其进行了更为详尽的记述, 明确记载其具有滋肾、润肺、明目等功效。

《中国药典》2020 年版记载了枸杞子与地骨皮, 分别为枸杞的果实和根皮。近年来, 针对枸杞叶、茎、花等部位的研究已较为丰富, 但对其种子成分的研究相对较少。因此, 本研究对枸杞籽进行化学成分分析。枸杞的化学成分种类丰富, 主要包括多糖类、黄酮类、苯丙素类、生物碱类及酚类等化合物, 其中多糖和苯丙素类是其主要活性成分。自古以来, 枸杞被视为具有治疗多种疾病功效的功能性食品, 可用于缓解腰腿疼痛、耳鸣、阳痿、遗精、血虚及眼疾等症状。现代药理学研究已进一步证实了其在抗氧化、免疫调节、抗肿瘤、保肝及神经保护等方面的治疗作用^[3]。

本研究对宁夏枸杞籽进行系统的化学成分研究, 从枸杞籽 75%乙醇提取物中分离并鉴定了 20 个

化合物, 分别鉴定为顺式阿魏酰酪胺 (*N*-*cis*-feruloyltyramine, **1**)、反式阿魏酰酪胺 (*N*-*trans*-feruloyltyramine, **2**)、川楝素 D (meliasendanin D, **3**)、木黄酮 (xylogranatinin, **4**)、异菟荬亭 (isoscopoletin, **5**)、焦谷氨酸正丁酯 (*n*-butyl pyroglutamate, **6**)、丁基-2-吡咯烷酮-5-羧酸酯 (butyl-2-pyrrolidone-5-carboxylate, **7**)、(–)-丁香脂素 [(–)-syringaresinol, **8**]、β-羟基丙炔香豆酮 (β-hydroxypropiovanillon, **9**)、ω-hydroxypropio-guaiacone (**10**)、7-(3-ethoxy-5-methoxyphenyl)propane-7,8,9-triol (**11**)、7-*O*-ethylguaiaacylglycerol (**12**)、(2*S*,3*S*)-枸杞酰胺 D [(2*S*,3*S*)-lyciumamide D, **13**]、1-(β-*D*-核糖呋喃糖基)-1*H*-1,2,4-三唑[1-(β-*D*-ribofuranosyl)-1*H*-1,2,4-triazole, **14**]、东菟荬素 (scopoletin, **15**)、对香豆酸 (*p*-coumaric acid, **16**)、尿苷 (uridine, **17**)、1-*O*-香豆酰基-β-*D*-葡萄糖吡喃糖 (1-*O*-coumaroyl-β-*D*-glucopyranose, **18**)、(+)-丁香脂素 [(+)-syringaresinol, **19**]、反式对羟基苯乙基阿魏酸酯 (*p*-hydroxyphenethyl-*trans*-ferulate, **20**)。其中化合物 **1**、**2**、**4**、**6**、**7**、**13**、**14**、**17** 为含氮类化合物, 化合物 **3**、**5**、**8**~**12**、**15**、**16**、**18**~**20** 为苯丙素类化合物, 其中化合物 **4**、**6**、**9**、**11**、**12**、**14**、**18** 为首次从茄科植物中分离得到, 化合物 **3**、**7**、**10** 为首次从枸杞属植物中分离得到。体外抗肿瘤活性实验表明, 多数化合物 (**1**~**20**) 对小鼠乳腺癌 4T1 细胞、人肺腺癌 H1299 细胞、人肝癌 HepG2 细胞、人结肠癌 RKO 细胞均表现出不同程度的增殖抑制活性, IC₅₀ 值为 2.99~43.80 μmol/L。本研究系统分析了宁夏枸杞籽中的化学成分, 不仅为阐明

其药效成分奠定了实验基础,也为充分开发和利用该资源提供了理论依据。

1 仪器与材料

1.1 仪器

ABSciX5600 质谱仪(美国 ABSCIEX 公司), Bruker-600 型超导核磁共振光谱仪(德国 Bruker 公司), BT25S 型电子分析天平(德国 Sartorius 公司), LC-20AR 型制备型 HPLC(日本 SHIMADZU 公司), TDL-4 型低速离心机(上海安亭科学仪器厂), Waters2695-2996 型分析型 HPLC(美国 Waters 公司), ELx800 酶标仪(美国 BioTek 公司), 旋转蒸发仪(日本 EYELA 公司), GI54DS 型高校专用高压灭菌器(厦门致微仪器有限公司), Vert-A1 型荧光倒置显微镜(德国 CarlZeiss 公司), WT-1ND 型超净台(北京王堂蓝翼科技有限公司), 150i 型二氧化碳培养箱(美国 Thermo 公司)。

1.2 材料

色谱柱(分析型: 250 mm×4.6 mm, 5 μm; 半制备型: 250 mm×10 mm, 5 μm, Cosmosil 公司), ODS 色谱柱(ODS-A-HG, 50 μm, YMC 公司), 硅胶柱(80~100、200~300 目, 青岛海洋化工厂), 薄层色谱板(正相: Silica gel60 F₂₅₄; 反相: Rp-18, Merck 公司), 化学试剂(柱色谱用分析纯, 天津试剂一厂), 甲醇(色谱级, Merck 公司), 氘代甲醇(美国剑桥 CIL 公司), 二甲基亚砜(DMSO, 美国 Sigma-Aldrich 公司), 96 孔板(美国 Corning 公司), 5-氟尿嘧啶(5-fluorouracil, 5-FU, 上海源叶生物科技有限公司), DMEM 培养基、FBS 胎牛血清(美国 Gibco 公司), 4T1 细胞、H1299 细胞、HepG2 细胞、RKO 细胞均来自 ATCC 细胞库。

宁夏枸杞籽采收于 2023 年 9 月宁夏回族自治区中卫市,由中国医学科学院药用植物研究所王向涛老师提供,经黑龙江中医药大学药学院药用植物教研室樊锐峰副教授鉴定为茄科枸杞属植物宁夏枸杞 *L. barbarum* L. 的种子部分。原植物标本(20231011)保存在黑龙江中医药大学教育部北药基础与应用研究重点实验室。

2 方法

2.1 提取与分离

干燥的宁夏枸杞籽药材(9.09 kg),先用 3 倍量的正己烷脱脂,回流提取 3 次,每次时间 2 h;待脱脂后将残渣干燥,再用 5 倍量 75%的乙醇回流提取 3 次,每次时间为 3 h。合并提取液,减压浓缩,回

收溶剂,获得宁夏枸杞籽提取物浸膏 0.6 kg,出膏率为 6.0%,浸膏(0.6 kg)依次经正己烷、醋酸乙酯、正丁醇 3 种溶剂进行萃取,每层萃取 3 次,每次静置沉降 24 h,最终得到正己烷层组分(35 g)、醋酸乙酯层组分(45 g)、正丁醇层组分(100 g)和水层组分(250 g)。

正丁醇层组分(100 g)通过硅胶柱色谱(80~100 目,二氯甲烷-甲醇 1:0→0:1)梯度洗脱,洗脱液根据 TLC 及 HPLC 谱图来进行合并相同流分,最终得到 15 个组分(Fr. A~O)。

Fr. A 经 ODS 柱色谱分离,得组分 Fr. A1~A10, Fr. A3 组分经半制备型高效液相色谱(甲醇-水 43:57)分离得化合物 **5**(15.0 mg, $t_R=16.0$ min); Fr. A4 组分经半制备型高效液相色谱(甲醇-水 55:45)分离得化合物 **6**(10.0 mg, $t_R=8.0$ min)、**7**(5.0 mg, $t_R=8.5$ min)、**8**(4.5 mg, $t_R=9.5$ min)、**9**(5.0 mg, $t_R=13.0$ min)。

Fr. B 经 ODS 柱色谱分离,得组分 Fr. B1~B14, Fr. B3 组分经半制备型高效液相色谱(甲醇-水 30:70)分离得化合物 **10**(4.0 mg, $t_R=18.0$ min); Fr. B4 组分经半制备型高效液相色谱(甲醇-水 60:30)分离得化合物 **11**(22.0 mg, $t_R=8.0$ min)、**12**(3.2 mg, $t_R=8.5$ min)、**13**(3.8 mg, $t_R=9.0$ min); Fr. B7 组分经半制备型高效液相色谱(甲醇-水 50:50)分离得化合物 **1**(17 mg, $t_R=13.0$ min); Fr. B9 组分经半制备型高效液相色谱(甲醇-水 60:40)分离得化合物 **2**(36 mg, $t_R=10.0$ min); Fr. B10 组分经半制备型高效液相色谱(甲醇-水 62:38)分离得化合物 **14**(10 mg, $t_R=8.0$ min)、**15**(15 mg, $t_R=8.5$ min); Fr. B14 组分经半制备型高效液相色谱(甲醇-水 60:40)分离得化合物 **3**(14 mg, $t_R=17.0$ min)。

Fr. D 经 ODS 柱色谱分离,得组分 Fr. D1~D10, Fr. D3 组分经半制备型高效液相色谱(甲醇-水 33:67)分离得化合物 **17**(3.5 mg, $t_R=9.0$ min)、**18**(4.5 mg, $t_R=9.5$ min)。

Fr. F 经 ODS 柱色谱分离,得组分 Fr. F1~F10, Fr. F8 组分经制备型高效液相色谱(甲醇-水 35:65)分离得化合物 **4**(13.0 mg, $t_R=20.0$ min)。

Fr. H 经 ODS 柱色谱分离,得组分 Fr. H1~H6, Fr. H1 组分经半制备型高效液相色谱(甲醇-水 10:90)分离得化合物 **16**(13.0 mg, $t_R=10.0$ min)。

Fr. O 经 ODS 柱色谱分离,得组分 Fr. O1~O15, Fr. O4 组分经半制备型高效液相色谱(甲醇-水 35:

65) 分离得化合物 **19** (13.0 mg, t_R = 25.0 min); Fr. O3 组分经半制备型高效液相色谱(甲醇-水 25 : 75) 分离得化合物 **20** (25 mg, t_R = 20.0 min)。

2.2 抗肿瘤活性筛选

精密称取各化合物及阳性对照药 5-FU, 使用 DMSO 溶解并定容, 配制成 100 mmol/L 的储备母液, 于 -20 °C 保存备用。实验时, 使用完全培养基将各母液进行倍比梯度稀释, 制备成一系列浓度的工作液(100、50、25、12.5、6.25、3.125、1.56 μ mol/L)。将处于对数生长期的细胞消化重悬, 以每孔 5×10^4 个细胞的密度接种于 96 孔板中, 每孔体积 100 μ L。于 37 °C、5 % CO₂ 培养箱中培养 12 h 使细胞贴壁。小心吸弃各孔中的旧培养基, 分别加入 100 μ L 含不同浓度药物的新鲜完全培养基。实验分为空白组、对照组、阳性对照组和给药组。

给药组: 含细胞及不同浓度的各测试化合物。阳性对照组: 含细胞及不同浓度的 5-FU。空白组: 仅含培养基, 无细胞。对照组: 含细胞及等体积 DMSO 溶剂(终浓度 < 0.5 %)。

每组设置 3~6 个复孔。给药后继续孵育 24 h。孵育结束后, 每孔加入 10 μ L MTT 溶液(5 mg/mL), 继续孵育 4 h。小心吸弃孔内培养基, 每孔加入 100 μ L DMSO, 低速振荡 10 min 以充分溶解生成的甲瓚晶体。最后, 使用酶标仪在 490 nm 波长下检测各孔的吸光度(A)值。按公式计算细胞抑制率。

$$\text{细胞抑制率} = 1 - (A_{\text{实验}} - A_{\text{空白}}) / (A_{\text{对照}} - A_{\text{空白}})$$

使用 GraphPad Prism 等软件, 以药物浓度的对数值为横坐标(X), 细胞抑制率为纵坐标(Y), 进行非线性回归拟合, 计算各化合物半数抑制浓度(median inhibition concentration, IC₅₀)值。

3 结果

3.1 结构鉴定

化合物 **1**: 无色油状物, HR-ESI-MS m/z : 314.131 8 $[M+H]^+$, 分子式 C₁₈H₁₉NO₄。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.35 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2'), 7.00 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2, 6), 6.92 (1H, dd, J = 1.9, 8.2 Hz, H-6'), 6.73 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 6.68 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3, 5), 6.61 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-7'), 5.81 (1H, d, J = 12.6 Hz, H-8'), 3.82 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.39 (2H, t, J = 7.3 Hz, H-8), 2.69 (2H, t, J = 7.5 Hz, H-7); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 170.3 (C-9'), 156.8 (C-4), 148.5 (C-3'), 148.4 (C-4'), 138.3 (C-7'), 131.1 (C-1), 130.6 (C-2, 6), 128.5 (C-1'), 124.8 (C-6'),

121.5 (C-8'), 116.2 (C-3, 5), 115.8 (C-5'), 113.8 (C-2'), 56.3 (3'-OCH₃), 42.3 (C-8), 35.5 (C-7)。以上数据与文献对照基本一致^[4], 故鉴定化合物 **1** 为顺式阿魏酰酰胺。

化合物 **2**: 无色油状物, HR-ESI-MS m/z : 314.1315 $[M+H]^+$, 分子式 C₁₈H₁₉NO₄。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.43 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-7'), 7.12 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-2'), 7.05 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2, 6), 7.02 (1H, dd, J = 1.8, 8.2 Hz, H-6'), 6.79 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 6.71 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3, 5), 6.40 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-8'), 3.86 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.46 (2H, t, J = 7.2 Hz, H-8), 2.74 (2H, t, J = 7.5 Hz, H-7); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 169.2 (C-9'), 156.9 (C-4), 149.8 (C-3'), 149.3 (C-4'), 142.1 (C-7'), 131.3 (C-1), 130.8 (C-2, 6), 128.3 (C-1'), 123.2 (C-6'), 118.7 (C-8'), 116.5 (C-5'), 116.3 (C-3, 5), 111.5 (C-2'), 56.4 (3'-OCH₃), 42.6 (C-8), 35.9 (C-7)。以上数据与文献对照基本一致^[5], 故鉴定化合物 **2** 为反式阿魏酰酰胺。

化合物 **3**: 白色粉末, HR-ESI-MS m/z : 391.147 5 $[M-H]^-$, 分子式 C₂₀H₂₄O₈。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.94 (2H, s, H-2, 2'), 6.91 (1H, s, H-6'), 6.82 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-6), 6.76 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 5.53 (1H, d, J = 6.1 Hz, H-7), 4.58 (1H, d, J = 5.7 Hz, H-7'), 3.87 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.81 (3H, s, 3-OCH₃), 3.84 (1H, d, J = 4.9 Hz, H-9a), 3.78 (1H, d, J = 4.1 Hz, H-9b), 3.68 (2H, dd, J = 5.8, 10.1 Hz, H-8), 3.53 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-9'a), 3.49 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-8), 3.40 (1H, d, J = 4.9 Hz, H-9'b); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 149.0 (C-3), 148.8 (C-4'), 147.5 (C-4), 145.2 (C-3'), 136.9 (C-1'), 134.6 (C-1), 129.7 (C-5'), 119.6 (C-6), 116.5 (C-6'), 116.1 (C-5), 112.4 (C-2'), 110.4 (C-2), 89.1 (C-7), 77.5 (C-8'), 75.3 (C-7'), 64.8 (C-9), 64.2 (C-9'), 56.6 (3'-OCH₃), 56.3 (3-OCH₃), 55.3 (C-8)。以上数据与文献对照基本一致^[6], 故鉴定化合物 **3** 为川楝素 D。

化合物 **4**: 白色粉末, HR-ESI-MS m/z : 193.042 6 $[M+H]^+$, 分子式 C₉H₈N₂O₃。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.85 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-7), 7.09 (1H, s, H-1), 6.76 (1H, s, H-4), 6.20 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-6), 3.90 (3H, s, 3-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 164.1 (C-5), 152.9 (C-9), 151.4 (C-8), 147.1 (C-3), 146.1 (C-7), 112.6 (C-6), 109.9 (C-1), 103.9 (C-4), 56.8

(3-OCH₃)。以上数据与文献对照基本一致^[7], 故鉴定化合物 **4** 为木黄酮。

化合物 **5**: 淡黄色羽毛状晶体 (甲醇), HR-ESI-MS m/z : 191.042 6 [M-H]⁻, 分子式 C₁₀H₈O₄。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.85 (1H, d, J = 11.5 Hz, H-4), 7.10 (1H, s, H-5), 6.76 (1H, s, H-8), 6.20 (1H, d, J = 11.5 Hz, H-3), 3.90 (3H, s, 7-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 164.1 (C-2), 152.9 (C-6), 151.4 (C-9), 147.1 (C-7), 146.1 (C-4), 112.6 (C-10), 112.5 (C-8), 109.9 (C-3), 103.9 (C-5), 56.8 (7-OCH₃)。以上数据与文献对照基本一致^[8], 故鉴定化合物 **5** 为异菰苣荬亭。

化合物 **6**: 无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 186.105 5 [M+H]⁺, 分子式 C₉H₁₅NO₃。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 4.28 (1H, dd, J = 9.1, 4.4 Hz, H-5), 4.16 (2H, t, J = 6.6 Hz, H-7), 2.48 (1H, m, H-4a), 2.32 (2H, m, H-3), 2.14 (1H, m, H-4b), 1.64 (2H, m, H-8), 1.41 (2H, m, H-9), 0.95 (3H, t, J = 7.4 Hz, H-10); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 181.1 (C-2), 174.1 (C-6), 66.3 (C-7), 57.1 (C-5), 31.7 (C-8), 30.3 (C-3), 25.9 (C-4), 20.1 (C-9), 14.0 (C-10)。以上数据与文献对照基本一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为焦谷氨酸正丁酯。

化合物 **7**: 无定型粉末, HR-ESI-MS m/z : 186.105 4 [M+H]⁺, 分子式 C₉H₁₅NO₃。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 4.27 (1H, dd, J = 9.1, 4.4 Hz, H-5), 4.16 (2H, t, J = 6.6 Hz, H-7), 2.48 (1H, m, H-4a), 2.33 (2H, m, H-3), 2.14 (1H, m, H-4b), 1.64 (2H, m, H-8), 1.41 (2H, m, H-9), 0.95 (3H, t, J = 7.4 Hz, H-10); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 181.1 (C-6), 174.1 (C-2), 66.3 (C-7), 57.1 (C-5), 31.7 (C-8), 30.3 (C-3), 25.9 (C-4), 20.1 (C-9), 14.0 (C-10)。以上数据与文献对照基本一致^[10], 故鉴定化合物 **7** 为丁基-2-吡咯烷酮-5-羧酸酯。

化合物 **8**: 白色粉末, HR-ESI-MS m/z : 419.162 4 [M+H]⁺, 分子式 C₂₂H₂₆O₈。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.65 (4H, s, H-2, 6, 2', 6'), 4.71 (2H, d, J = 4.2 Hz, H-7, 7'), 4.26 (2H, m, H-9a, 9a'), 3.90 (2H, m, H-8, 8'), 3.88 (2H, m, H-9b, 9b'), 3.85 (12H, s, 3, 5, 3', 5'-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 149.3 (C-3, 5, 3', 5'), 136.2 (C-4, 4'), 133.1 (C-1, 1'), 104.5 (C-2, 6, 2', 6'), 87.6 (C-7, 7'), 72.8 (C-9, 9'), 56.8 (3, 5, 3', 5'-OCH₃), 55.5 (C-8, 8')。以上数据与文献对照基本一致^[11], 故鉴定化合物 **8** 为 (-)-丁香脂素。

化合物 **9**: 无色油状物, HR-ESI-MS m/z :

195.074 1 [M-H]⁻, 分子式 C₁₀H₁₂O₄。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.57 (1H, dd, J = 8.2, 1.9 Hz, H-2'), 7.54 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6'), 6.85 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-3'), 4.90 (1H, brs, 4'-OH), 3.92 (2H, t, J = 6.2 Hz, H-2), 3.90 (3H, s, 5'-OCH₃), 3.16 (2H, t, J = 6.2 Hz, H-1); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 199.7 (C-3), 153.3 (C-4'), 149.2 (C-5'), 130.4 (C-1'), 124.6 (C-2'), 115.9 (C-3'), 111.8 (C-6'), 58.9 (C-1), 56.3 (5'-OCH₃), 41.6 (C-2)。以上数据与文献对照基本一致^[12], 故鉴定化合物 **9** 为 β -羟基丙烯香豆酮。

化合物 **10**: 无色油状物, HR-ESI-MS m/z : 197.073 8 [M+H]⁺, 分子式 C₁₀H₁₂O₄。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.57 (1H, dd, J = 8.3, 2.0 Hz, H-6'), 7.53 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.86 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-5'), 3.93 (2H, t, J = 6.2 Hz, H-2), 3.89 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.15 (2H, t, J = 6.2 Hz, H-1); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 199.7 (C-3), 153.3 (C-4'), 149.0 (C-3'), 130.6 (C-1'), 124.7 (C-6'), 115.8 (C-5'), 111.8 (C-2'), 58.9 (C-1), 56.3 (3'-OCH₃), 41.6 (C-2)。以上数据与文献对照基本一致^[13], 故鉴定化合物 **10** 为 ω -hydroxypropioquaiacone。

化合物 **11**: 黄色油状物, HR-ESI-MS m/z : 243.115 9 [M+H]⁺, 分子式 C₁₂H₁₈O₅。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.93 (1H, s, H-2), 6.77 (2H, s, H-4, 6), 4.18 (1H, d, J = 6.8 Hz, H-7), 3.85 (3H, s, 5-OCH₃), 3.69 (1H, m, H-8), 3.56 (1H, m, H-9a), 3.32-3.42 (2H, m, H-1'), 3.30 (1H, overlapped, H-9b), 1.15 (3H, t, J = 6.9 Hz, H-2'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 148.9 (C-5), 147.2 (C-3), 132.1 (C-1), 121.8 (C-6), 115.8 (C-4), 112.2 (C-2), 83.8 (C-7), 76.3 (C-8), 65.2 (C-1'), 64.4 (C-9), 56.3 (5-OCH₃), 15.6 (C-2')。以上数据与文献对照基本一致^[14], 故鉴定化合物 **11** 为 7-(3-ethoxy-5-methoxyphenyl)propane-7,8,9-triol。

化合物 **12**: 黄色油状物, HR-ESI-MS m/z : 243.115 6 [M+H]⁺, 分子式 C₁₂H₁₈O₅。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.91 (1H, s, H-2), 6.76 (2H, s, H-5, 6), 4.19 (1H, d, J = 6.7 Hz, H-7), 3.84 (3H, s, 3-OCH₃), 3.65 (1H, m, H-8), 3.44 (1H, dd, J = 11.3, 3.7 Hz, H-9a), 3.38~3.42 (2H, m, H-1'), 3.35 (1H, m, H-9b), 1.17 (3H, t, J = 7.0 Hz, H-2'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 149.1 (C-3), 147.4 (C-4), 132.2 (C-1), 121.4 (C-6), 115.9 (C-5), 111.8 (C-2), 83.6 (C-7), 77.1 (C-8), 65.2 (C-1'), 63.9 (C-9), 56.3 (3-OCH₃), 15.6 (C-2')。以上数

据与文献对照基本一致^[15], 故鉴定化合物 **12** 为 7-*O*-ethylguaiacylglycerol。

化合物 **13**: 白色粉末, HR-ESI-MS m/z : 625.247 5 $[M+H]^+$, 分子式 $C_{36}H_{36}N_2O_8$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.21 (1H, s, H-2b), 6.96 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-4b', 8b'), 6.87 (1H, s, H-8b), 6.81 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-4'a, 8'a), 6.67 (4H, d, $J=8.5$ Hz, H-5a', 5b', 7a', 7b'), 6.64 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-8a), 6.70 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-5a), 6.52 (1H, s, H-9b), 6.41 (1H, dd, $J=1.5, 7.9$ Hz, H-9a), 4.34 (1H, d, $J=4.1$ Hz, H-3a), 3.87 (3H, s, 6b- OCH_3), 3.74 (3H, s, 6a- OCH_3), 3.69 (1H, d, $J=4.2$ Hz, H-2a), 3.40 (2H, m, H-1b'), 3.22 (2H, m, H-1a'), 2.69 (2H, t, $J=7.3$ Hz, H-2b'), 2.46 (2H, td, $J=3.1, 7.0$ Hz, H-2a'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 174.5 (C-1a), 170.4 (C-1b), 156.8 (C-6'a), 156.7 (C-6'b), 149.5 (C-7b), 148.8 (C-6a), 148.1 (C-6b), 146.2 (C-7a), 135.8 (C-4a), 134.6 (C-2b), 132.5 (C-3b), 131.4 (C-3'b), 131.1 (C-3'a), 130.8 (C-4'b, 8'b), 130.7 (C-4'a, 8'a), 127.6 (C-4b), 124.9 (C-9b), 121.4 (C-9a), 117.1 (C-8b), 116.2 (C-5'a, 7'a, 5'b, 7'b), 115.96 (C-8a), 113.1 (C-5b), 112.5 (C-5a), 56.6 (6b- OCH_3), 56.3 (6a- OCH_3), 47.6 (C-3a), 42.6 (C-1'b), 42.4 (C-1'a), 51.0 (C-2a), 35.6 (C-2'b), 35.4 (C-2'a)。以上数据与文献对照基本一致^[16], 故鉴定化合物 **13** 为 (2*S*,3*S*)-枸杞酰胺 D。

化合物 **14**: 黄色油状物, HR-ESI-MS m/z : 202.075 2 $[M+H]^+$, 分子式 $C_7H_{11}N_3O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 8.31 (1H, s, H-3), 8.18 (1H, s, H-5), 5.96 (1H, d, $J=6.4$ Hz, H-1'), 4.74 (1H, t, $J=6.1$ Hz, H-4'), 4.32 (1H, dd, $J=2.6, 5.0$ Hz, H-3'), 4.17 (1H, dd, $J=2.5, 5.1$ Hz, H-2'), 3.88 (1H, t, $J=2.7$ Hz, H-5'a), 3.75 (1H, dd, $J=12.5, 2.6$ Hz, H-5'b); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 153.5 (C-3), 142.0 (C-5), 91.3 (C-1'), 88.2 (C-4'), 75.5 (C-3'), 72.7 (C-2'), 63.5 (C-5')。以上数据与文献对照基本一致^[17], 故鉴定化合物 **14** 为 1-(β -*D*-核糖呋喃糖基)-1*H*-1,2,4-三唑。

化合物 **15**: 淡黄色羽毛状晶体(甲醇), HR-ESI-MS m/z : 193.042 5 $[M+H]^+$, 分子式 $C_{10}H_8O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.85 (1H, d, $J=9.4$ Hz, H-4), 7.10 (1H, s, H-8), 6.76 (1H, s, H-5), 6.20 (1H, d, $J=9.4$ Hz, H-3), 3.90 (3H, s, 6- OCH_3); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 164.0 (C-2), 152.9 (C-6), 151.4 (C-9), 147.1 (C-7), 146.1 (C-4), 112.6 (C-10), 112.5 (C-5),

109.9 (C-3), 103.9 (C-8), 56.8 (6- OCH_3)。以上数据与文献对照基本一致^[18], 故鉴定化合物 **15** 为东莨菪素。

化合物 **16**: 无色针晶(甲醇), HR-ESI-MS m/z : 165.047 8 $[M+H]^+$, 分子式 $C_9H_8O_3$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.58 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-7), 7.43 (2H, d, $J=8.3$ Hz, H-2, 6), 6.80 (2H, d, $J=8.3$ Hz, H-3, 5), 6.28 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-8); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 171.3 (C-9), 161.0 (C-1), 146.4 (C-7), 131.0 (C-3, 5), 127.3 (C-4), 116.8 (C-2, 6), 115.9 (C-8)。以上数据与文献对照基本一致^[19], 故鉴定化合物 **16** 为对香豆酸。

化合物 **17**: 无色油状物, HR-ESI-MS m/z : 245.069 9 $[M+H]^+$, 分子式 $C_9H_{12}N_2O_6$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 8.01 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-6), 5.90 (1H, d, $J=4.7$ Hz, H-1'), 5.70 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5), 4.17 (1H, t, $J=5.0$ Hz, H-2'), 4.14 (1H, t, $J=4.8$ Hz, H-3'), 4.00 (1H, m, H-4'), 3.83 (1H, dd, $J=12.2, 2.7$ Hz, H-5a), 3.73 (1H, dd, $J=12.3, 3.1$ Hz, H-5b); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 166.2 (C-4), 152.5 (C-2), 142.7 (C-6), 102.6 (C-5), 90.7 (C-1'), 86.3 (C-3'), 75.7 (C-2'), 71.3 (C-4'), 62.3 (C-5')。以上数据与文献对照基本一致^[14], 故鉴定化合物 **17** 为尿嘧啶苷。

化合物 **18**: 白色粉末, HR-ESI-MS m/z : 327.100 5 $[M+H]^+$, 分子式 $C_{15}H_{18}O_8$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.73 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-7), 7.48 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-2, 6), 6.81 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3, 5), 6.37 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-8), 5.57 (1H, d, $J=7.9$ Hz, H-1'), 3.85 (1H, dd, $J=12.2, 2.0$ Hz, H-6a), 3.69 (1H, dd, $J=12.3, 4.9$ Hz, H-6b), 3.36~3.46 (4H, m, H-2'~5'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 167.7 (C-9), 161.6 (C-4), 147.9 (C-7), 131.4 (C-2, 6), 127.0 (C-1), 116.9 (C-3, 5), 114.4 (C-8), 95.8 (C-1'), 78.8 (C-3'), 78.0 (C-5'), 74.0 (C-2'), 71.1 (C-4'), 62.3 (C-6')。以上数据与文献对照基本一致^[20], 故鉴定化合物 **18** 为 1-*O*-香豆酰基- β -*D*-葡萄糖吡喃糖。

化合物 **19**: 白色粉末, HR-ESI-MS m/z : 419.163 1 $[M+H]^+$, 分子式 $C_{22}H_{26}O_8$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.65 (4H, s, H-2, 6, 2', 6'), 4.70 (2H, d, $J=4.2$ Hz, H-7, 7'), 4.25 (2H, dd, $J=7.0, 8.8$ Hz, H-9a, 9a'), 3.86 (2H, m, H-9b, 9b'), 3.82 (12H, s, 3, 5, 3', 5'- OCH_3), 3.12 (2H, m, H-8, 8'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 149.3 (C-3, 5, 3', 5'), 136.1 (C-4, 4'), 133.1

(C-1, 1'), 104.4 (C-2, 6, 2', 6'), 87.6 (C-7, 7'), 72.7 (C-9, 9'), 56.8 (3, 5, 3', 5'-OCH₃), 55.5 (C-8, 8')。以上数据与文献对照基本一致^[21], 故鉴定化合物 **19** 为 (+)-丁香脂素。

化合物 **20**: 黄色粉末, HR-ESI-MS m/z : 315.115 9 $[M+H]^+$, 分子式 C₁₈H₁₈O₅。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.44 (1H, d, J = 15.7 Hz, H-7'), 7.08 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-2'), 7.03 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2, 6), 7.00 (1H, dd, J = 1.7, 8.2 Hz, H-6'), 6.78 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5'), 6.72 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3, 5), 6.40 (1H, d, J = 15.7 Hz, H-8'), 3.83 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.45 (2H, t, J = 7.3 Hz, H-8), 2.73 (2H, t, J = 7.5 Hz, H-7); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 169.1 (C-9'), 156.8 (C-4), 149.7 (C-4'), 149.2 (C-3'), 142.0 (C-7'), 131.2 (C-1), 130.7 (C-2), 128.2 (C-1'), 123.2 (C-6, 6'), 118.7 (C-8'), 116.4 (C-5'), 116.2 (C-3, 5), 111.4 (C-2'), 56.3 (3'-OCH₃), 42.5 (C-8), 35.7 (C-7)。以上数据与文献对照基本一致^[22], 故鉴定化合物 **20** 为反式阿魏酸对羟基苯乙酯。

3.2 抗肿瘤活性筛选结果

通过 MTT 实验评估了化合物 **1~20** 对 4T1、H1299、HepG2 和 RKO 细胞的抗增殖活性。实验结果显示, 苯丙素类及含氮类化合物均具有抑制肿瘤细胞的活性。其中, 化合物 **16** 的 IC₅₀ 值为 2.99 μ mol/L, 对 4T1 细胞具有显著抑制作用; 化合物 **19** 的 IC₅₀ 值为 3.67 μ mol/L, 对 H1299 细胞具有显著抑制作用; 化合物 **3** 的 IC₅₀ 值为 12.51 μ mol/L, 对 HepG2 细胞抑制作用明显; 化合物 **11** 和 **12** 的 IC₅₀ 值分别为 18.77、18.84 μ mol/L, 对 RKO 细胞抑制作用显著, 具体结果见表 1。

4 讨论

本研究从宁夏枸杞籽的 75%乙醇提取物中分离鉴定, 并采用 1D-NMR 及 2D-NMR 波谱手段并结合质谱数据, 共分离鉴定出 20 个化合物, 化合物 **1**、**2**、**4**、**6**、**7**、**13**、**14**、**17** 为含氮类化合物, 化合物 **3**、**5**、**8~12**、**15**、**16**、**18~20** 为苯丙素类化合物, 其中首次从茄科植物中分离得到化合物为 **4**、**6**、**9**、**11**、**12**、**14**、**18**, 首次从枸杞属植物中分离得到为化合物 **3**、**7**、**10**。近年来, 关于枸杞属植物的研究多集中在其抗氧化、抗神经炎、抗肿瘤等方面。因此, 本研究还采用 MTT 实验评估了枸杞籽对肿瘤细胞的抑制作用。实验结果表明, 多个化合物对不同肿瘤细胞系表现出显著的抑制作用, 部分化合

表 1 化合物 **1~20** 对 4 种肿瘤细胞抑制活性 ($\bar{x} \pm s$, $n=3$)

Table 1 Results of inhibitory activities of compounds **1~20** against four tumor cell lines ($\bar{x} \pm s$, $n=3$)

化合物	IC ₅₀ /(μ mol·L ⁻¹)			
	4T1	H1299	HepG2	RKO
1	>50	16.13±4.01*	>50	24.21±6.24
2	>50	7.86±2.00**	>50	>50
3	>50	4.07±1.00**	12.51±3.16**	20.41±5.20
4	>50	27.79±6.48	>50	23.12±5.57
5	>50	>50	>50	24.19±6.08
6	>50	11.10±2.65*	>50	>50
7	>50	11.14±2.67*	>50	>50
8	>50	>50	>50	>50
9	>50	>50	>50	>50
10	17.51±4.36*	>50	>50	>50
11	>50	>50	28.68±7.01	18.77±4.02*
12	>50	>50	28.80±6.98	18.84±4.04*
13	8.01±1.99**	9.40±2.59**	>50	>50
14	23.57±6.08*	39.22±9.85	>50	19.10±4.58*
15	>50	>50	24.71±6.24*	19.05±5.20*
16	2.99±1.06**	>50	>50	>50
17	>50	>50	>50	32.71±8.54
18	>50	23.11±5.20*	>50	43.80±10.44
19	3.18±0.95**	3.67±0.92**	>50	>50
20	>50	>50	>50	21.05±4.36
5-FU	9.24±2.02	10.22±2.01	7.56±1.97	8.11±2.65

与阳性对照组比较: * $P<0.05$ ** $P<0.01$ 。

* $P<0.05$ ** $P<0.01$ vs positive control group.

物的活性优于阳性对照药物。化合物 **3** 对 H1299、HepG2 和 RKO 细胞均表现出良好的抑制活性, 提示其可能具有广谱抗肿瘤潜力; 化合物 **14** 对 4T1、H1299 和 RKO 细胞均显示出较强的抑制作用, 表明其对多种肿瘤类型有效; 化合物 **13** 和 **19** 对 4T1 和 H1299 细胞具有显著抑制效果, 提示其对乳腺癌和肺癌可能具有选择性作用; 化合物 **1**、**4** 和 **18** 对 H1299 和 HepG2 细胞表现出抑制活性, 可能对肺癌和肝癌具有潜在疗效; 化合物 **11**、**12** 和 **15** 对 HepG2 和 RKO 细胞具有抑制作用, 表明其对肝癌和结肠癌可能具有协同效应。本研究丰富了宁夏枸杞籽的化学成分及抗肿瘤活性研究, 为今后枸杞籽的利用与开发提供了实验基础。

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: 268.
- [2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第六

- 十四卷第一分册)[M]. 北京: 科学出版社, 2020: 67-71.
- [3] 陈福信, 田建华, 徐志坚, 等. 回药·灵根枸杞正宝对小鼠乳腺癌抑制的体内实验研究 [J]. 中医临床研究, 2014, 6(35): 12-15.
- [4] 赵芮, 李馨蕊, 李雷, 等. 红花化学成分及其抑制子宫平滑肌收缩作用 [J]. 中成药, 2022, 44(7): 2171-2176.
- [5] 冯艺璇, 刘春月, 郭春林, 等. 粗梗胡椒化学成分的分离与鉴定 [J]. 中国药物化学杂志, 2023, 33(1): 42-48.
- [6] 白玛央宗, 胡义考, 袁昊, 等. 东方草莓匍匐茎化学成分及其神经保护活性 [J]. 中成药, 2023, 45(8): 2579-2584.
- [7] 邓卫芳, 贺金亮, 朱一栋, 等. 房山紫堇地上部分化学成分及其抗乳腺癌细胞增殖作用研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2024, 36(2): 252-259.
- [8] 高凯, 汤海峰, 陆云阳, 等. 宁夏枸杞子乙酸乙酯部分的化学成分研究 [J]. 中南药学, 2014, 12(4): 324-327.
- [9] 闫梦麒, 韦易伸, 黄婉仪, 等. 地蚕的化学成分研究 [J]. 广西师范大学学报 (自然科学版), 2023, 41(2): 124-130.
- [10] 刘艳, 殷鑫, 潘娟, 等. 茄根含氮类成分及其抗炎活性 [J]. 中成药, 2021, 43(3): 660-664.
- [11] 林芷淇, 朱红波, 周堂, 等. 昆明山海棠的苯丙素类成分研究 [J]. 药学报, 2024, 59(6): 1730-1740.
- [12] 孙国太, 胡旭佳. 马槟榔种仁的化学成分研究 [J]. 昆明理工大学学报: 自然科学版, 2017, 42(5): 85-89.
- [13] 范锡玲, 曹彦刚, 焦新棉, 等. 中麻黄的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2024, 36(3): 415-422.
- [14] Zeng Q, Cheng X R, Qin J J, et al. Norlignans and phenylpropanoids from *Metasequoia glyptostroboides* Hu et Cheng [J]. *Helv Chim Acta*, 2012, 95(4): 606-612.
- [15] 陈钊婵, 蔡云霜, 庾石山. 醉鱼草茎中 1 个新倍半萜 [J]. 中国中药杂志, 2022, 47(20): 5537-5543.
- [16] 严文思, 张妍, 古培珊, 等. 牛皮消蓼的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2024, 36(9): 1519-1527.
- [17] 李丹丹, 丁丽琴, 杨灵, 等. 海蒿子含氮有机化学成分研究 [J]. 中草药, 2017, 48(9): 1735-1739.
- [18] 范雨欣, 徐瑞雯, 张晓祎, 等. 中华枸杞中 1 个新的香豆素葡萄糖苷 [J]. 中草药, 2024, 55(1): 23-29.
- [19] 向伦, 李文艳, 黄慧莲, 等. 篦齿虎耳草正丁醇部位的化学成分研究 [J]. 中草药, 2024, 55(8): 2510-2523.
- [20] 刘丽, 常文, 邱慧敏, 等. 石榴皮总多酚有效部位的化学成分分析 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(6): 71-74.
- [21] 张明明, 汪钰善, 饶有娣, 等. 枸棘枝叶中化学成分及其抗类风湿性关节炎活性研究 [J]. 中草药, 2024, 55(10): 3248-3254.
- [22] 孙欣, 吴泳樟, 张玉波. 巴豆枝叶的化学成分研究 [J]. 中药材, 2019, 42(8): 1796-1800.

[责任编辑 王文倩]