

## 高速逆流色谱分离纯化九里香中的黄酮类化合物

彭爱一, 曲学伟, 李慧, 高璐, 于波\*, 杨红

(辽宁省生物技术与分子药物研发重点实验室, 辽宁师范大学生命科学学院, 辽宁 大连 116029)

摘要: 应用高速逆流色谱法分离纯化了九里香中的4种黄酮类化合物。以石油醚-乙酸乙酯-甲醇-水(5:5:4.8:5, v/v/v/v)作为两相溶剂系统, 上相为固定相, 下相为流动相, 以主机转速800 r/min、流速2.0 mL/min、单次进样量200 mg的条件成功地从4.0 g九里香粗提物中分离纯化出54.31 mg 5,7,3',4',5'-五甲氧基黄酮(重结晶后)、107.68 mg 5-羟基-6,7,3',4'-四甲氧基黄酮、215.54 mg 5-羟基-6,7,8,3',4'-五甲氧基黄酮、84.36 mg 5-羟基-6,7,8,3',4',5'-六甲氧基黄酮, 纯度均在95%以上。各化合物的结构均由质谱和核磁共振氢谱、碳谱鉴定。其中化合物5-羟基-6,7,3',4'-四甲氧基黄酮为首次从九里香中分离得到。

关键词: 高速逆流色谱; 黄酮类化合物; 九里香; 中药

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2010)04-0383-05

## Isolation and purification of flavones from *Murraya exotica* L. by high-speed counter-current chromatography

PENG Aiyi, QU Xuewei, LI Hui, GAO Lu, YU Bo\*, YANG Hong

(Liaoning Provincial Key Laboratory of Biotechnology and Drug Discovery, College of Life Science, Liaoning Normal University, Dalian 116029, China)

**Abstract:** High-speed counter-current chromatography (HSCCC) was used to isolate and purify flavones from *Murraya exotica* L. The optimum separation conditions were as follows: A two-phase solvent system was petroleum ether-ethyl acetate-methanol-water (5:5:4.8:5, v/v/v/v). The lower phase as the mobile phase was operated at a flow rate of 2.0 mL/min, while the apparatus rotated at 800 r/min. Each time 200 mg of the sample was loaded. Under these conditions, 54.31 mg of recrystallized 5,7,3',4',5'-pentamethoxyflavone, 107.68 mg of 5-hydroxy-6,7,3',4'-tetramethoxyflavone, 215.54 mg of 5-hydroxy-6,7,8,3',4'-pentamethoxyflavone, and 84.36 mg of 5-hydroxy-6,7,8,3',4',5'-hexamethoxyflavone with their purities over 95% were successfully obtained from 4.0 g of the crude extract of *Murraya exotica* L. The four compounds were analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC), and identified by mass spectrometry (MS), <sup>1</sup>H-nuclear magnetic resonance (NMR) and <sup>13</sup>C-NMR. The compound 5-hydroxy-6,7,3',4'-tetramethoxyflavone was for the first time isolated and purified from *Murraya exotica* L.

**Key words:** high-speed counter-current chromatography (HSCCC); flavones; *Murraya exotica* L.; traditional Chinese medicine

九里香(*Murraya exotica* L.)为芸香科(*Rutaceae*)九里香属(*Murraya*)植物,分布于福建、广东、广西、云南、台湾等地。在其叶中含有多种香豆素,并且富含黄酮类化合物,其中以甲氧基黄酮居多<sup>[1]</sup>。作为一种用途广泛的中药材,其具有行气止痛、活血散瘀、祛风除湿、麻醉止痛等功效。对九里

香中的化合物进行现代药理研究表明,九里香中的蛋白多糖具有抗早孕、增强免疫的功能,其所含的7-甲氧基-8-(1,2-二羟基-3-甲基-3-丁烯基)香豆素具有明显的降低甲状腺功能的作用,并且从九里香茎皮中分离得到的具有呋喃骨架的化合物还具有选择性抗炎的作用<sup>[2]</sup>。

\* 通讯联系人: 于波, 硕士, 助教. Tel: (0411)82159113, E-mail: yubo821208@163.com.

基金项目: 大连市科技局科技计划项目(2008E11SF162).

收稿日期: 2009-10-06

目前,文献[3-5]报道的对于九里香化学成分的研究多集中于香豆素、生物碱以及挥发油等物质,而对它的分离纯化方法也主要采用硅胶柱色谱、凝胶柱色谱及制备型高效液相色谱法。这些方法存在着操作周期长、步骤繁琐、上样量低、样品损耗大等缺点。高速逆流色谱法(high-speed counter-current chromatography, HSCCC)是利用溶质在两种互不相溶的溶剂系统中分配系数的不同,从而进行分离的方法<sup>[6]</sup>,该技术可以在短时间内实现复杂样品的高效分离分析。因其无固体载体,可以避免分离样品与固体载体的不可逆吸附,而且对样品的预处理要求也比较低,适用于粗提取物的分离<sup>[7,8]</sup>。现今,HSCCC这一不同于传统的液相色谱法的新型液-液色谱分离纯化技术已经广泛应用于生物医学、天然产物、食品和化妆品等领域。

本文采用高速逆流色谱法对中药九里香的粗提取物进行了分离纯化,通过一步分离能够同时得到5,7,3',4',5'-五甲氧基黄酮、5-羟基-6,7,3',4'-四甲氧基黄酮、5-羟基-6,7,8,3',4'-五甲氧基黄酮、5-羟基-6,7,8,3',4',5'-六甲氧基黄酮4种黄酮类化合物,为从中药中分离纯化黄酮类化合物提供了技术依据,对于天然黄酮产物的研究具有一定的意义。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

TBE-300 高速逆流色谱仪(上海同田生化技术有限公司),包括 TBP-50A 泵, TBD-23UV 紫外检测器(254 nm), N2000 双通道色谱工作站;采用聚四氟乙烯管缠绕的3个分离柱串联连接(直径1.8 mm,分离体积280 mL, $\beta$ 值为0.6~0.8),20 mL 进样圈;Waters 公司高效液相色谱(HPLC)仪,包括 Waters 2695 型分离模块和 Waters 2996 型二极管阵列(PDA)检测模块;Quattro Micro 电喷雾质谱仪(ESI-MS, Waters 公司,美国);AVANCE500Hz 型超导核磁共振波谱仪(NMR)(Bruker 公司,瑞士);SZ-97 自动三重蒸馏水器(上海亚荣生化仪器厂);Microfuge 22R 型高速冷冻离心机(Beckman Coulter 公司,德国)。

石油醚(沸程为60~90℃)、乙酸乙酯、甲醇均为分析纯(天津市科密欧化学试剂有限公司),95%乙醇(盘锦天源药业有限公司),无水乙醇(北京化工厂),水为自制三重蒸馏水及娃哈哈纯净水,HPLC 分析所用的甲醇、乙腈均为色谱纯试剂(Honeywell 公司,美国),冰乙酸(天津市凯信化学工业有限公司)。九里香药材购自于大连市百度饮片公司。

### 1.2 九里香粗提取物的制备

九里香药材经干燥后用粉碎机将其粉碎,得到九里香粉末2 kg。分别称取约33 g 药材粉末于若干滤纸筒中,在95℃水浴中用200 mL 95%乙醇回流提取12 h,收集提取液。然后将提取液经旋转蒸发仪浓缩成浸膏后,待用。

将已经预处理的 D101 型大孔树脂湿法装柱(树脂量以湿体积计为250 mL,径高比为1:12),然后用乙醇清洗至洗出液无白色浑浊后,再用蒸馏水将乙醇洗脱出至无醇味,备用。

称取上述九里香浸膏30 g,经200 mL 95%乙醇充分溶解后,向其中加入80 mL 水,静置过夜。将静置后的药液抽滤,旋转蒸发将上清液中的乙醇除净,所得的九里香水溶液,用 D101 型大孔树脂按30%、50%、70%、100%的甲醇梯度进行洗脱,分段收集洗脱液。经 HPLC 分析后,选用100%甲醇洗脱液作为待分离的九里香粗提取物。按上述方法共处理九里香浸膏100 g,得到待分离纯化的九里香粗提取物共约20 g。

### 1.3 溶剂系统及样品溶液的制备

在分液漏斗中配制石油醚-乙酸乙酯-甲醇-水(5:5:4.8:5,v/v/v/v)的两相溶剂体系,充分摇匀后在室温下静置过夜。使用前将达到分配平衡的两相溶剂体系按上相和下相分开放入棕色广口瓶中,超声脱气30 min,备用。

准确称取九里香粗提取物4.0 g,溶解于下相中,超声溶解后得到17 g/L 的样品溶液,备用。

### 1.4 HSCCC 分离纯化方法

将两相溶剂系统中已超声脱气的上相(固定相)以20 mL/min 的速度泵入 HSCCC 分离管中,待上相充满整个分离管后,缓慢调节主机转速至800 r/min,顺时针旋转,同时以2 mL/min 的速度将下相(流动相)泵入其中,待两相平衡后将12 mL 粗提取物溶液由进样阀注入分离管中,同时开始采集数据,并于254 nm 波长下检测流出物,按照色谱峰收集目标成分。

### 1.5 分配系数的测定

根据文献[9,10]的方法,利用 HPLC 测定样品在不同溶剂体系中的分配系数。取约5 mg 九里香粗提取物于10 mL 玻璃试管中,加入预先达到平衡的两相溶剂系统的上相和下相各3 mL 于此试管中,超声振荡混匀,使粗提取物充分溶解。待达到分配平衡后,分别取上相和下相各600  $\mu$ L,水浴蒸干后用等量的色谱纯甲醇溶解,经 HPLC 检测后得到上相中该化合物的峰面积  $A_1$  和下相中该化合物的峰面积  $A_2$ ,则分配系数  $K = A_1/A_2$ 。

## 1.6 HPLC 条件

色谱柱:XTerra-C18 柱(150 mm × 2.1 mm, 5 μm)。流动相:A相为乙腈,B相为0.2%乙酸水溶液。梯度洗脱程序:0~15 min,35% A~40% A;15~18 min,40% A;18~35 min,40% A~65% A;35~40 min,65% A~100% A。柱温35℃,流速0.2 mL/min;检测波长340 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 九里香粗提物制备方法的选择

本实验旨在研究九里香中的弱极性化合物,故需对回流提取的浸膏进一步净化。实验初期选用萃取的方法制备九里香粗提物,但由于所提浸膏的水溶性较差,在水中不易被分散,若采用萃取方法来处理该样品,需要进行多次重复萃取,溶剂消耗量大;而采用大孔树脂进行净化,梯度洗脱后收集的各馏分经HPLC检测,达到了预期的效果。因此本实验选择使用大孔树脂净化的方法来制备九里香粗提物,并将100%甲醇洗脱物作为待分离纯化的九里香粗提物。

### 2.2 高速逆流色谱分离条件的优化

选择合适的分离体系是高速逆流色谱分离纯化的关键要素。文献[11-13]报道的高速逆流色谱分离黄酮的经典主体系为正己烷和水或石油醚和水。本实验所分离的粗提物整体极性较弱,因此选用石油醚和水作为主体系。考察了九里香中4种黄酮类化合物在石油醚-乙酸乙酯-甲醇-水这一溶剂体系中不同体积配比时的分配系数,以此来得到最佳的分离效果。实验结果见表1。

从表1中可以看出,石油醚-乙酸乙酯-甲醇-水的体积比为5:6:4:5和5:4.5:4.5:5.5时,4种化合物的分配系数的差异较大,能保证各组分间具有较好的分离度,但同时各物质在固定相中的分配较多且化合物Ⅲ、Ⅳ的分配系数都偏大,若采用这两种体

表1 九里香粗提物中4种黄酮类化合物在不同比例的溶剂体系中的分配系数

Table 1 Partition coefficients of four flavones from *Murraya exotica* L. crude extract in different proportion solvent systems

Petroleum ether-ethyl acetate-methanol-water (v/v/v/v)	I	II	III	IV
5:6:4:5	0.75	4.50	9.92	14.13
5:4.5:4.5:5.5	0.53	3.64	8.80	12.04
5:5:4:5	0.37	2.51	5.78	8.74
5:5:4.8:5	0.29	1.53	3.86	5.42
5:5:5.5:5	0.14	0.63	1.49	2.02

系会使整体的分离时间过长,影响分离效率,因此不适合粗提物中各物质的分离纯化。当体系的体积比为5:5:5.5:5.5时,各组分的分配系数较小,容易与无保留的杂质相混淆,采用该体系会影响所分离化合物的纯度。因此,上述3种溶剂配比均不能采用。在其他实验参数均相同的条件下,分别应用体积比为5:5:4.8:5和5:5:4:5的石油醚-乙酸乙酯-甲醇-水体系对九里香粗提物进行分离纯化。结果表明,体积比为5:5:4:5的石油醚-乙酸乙酯-甲醇-水体系总分离时间过长,化合物Ⅲ、Ⅳ得不到分离,而体积比为5:5:4.8:5时,各物质在固定相中的分配都较为适中,并且该体系的固定相保留率较高,整体分离效果较好,能有效地分离和纯化4种化合物。

### 2.3 HSCCC 分离纯化的结果

按1.4节方法对九里香粗提物分离纯化,固定相的保留率为56%,总的分离时间为7 h。根据图1手动分段收集,得到组分I~Ⅳ。

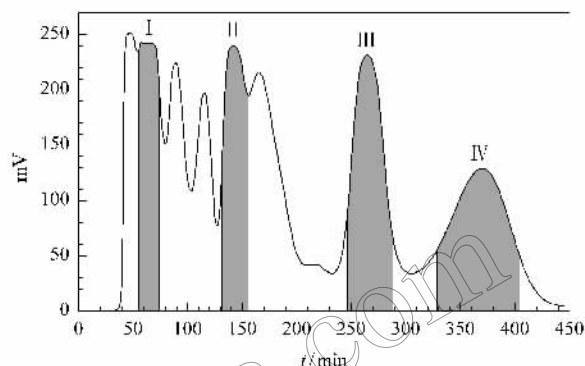


图1 九里香粗提物的高速逆流色谱图

Fig. 1 HSCCC chromatogram of *Murraya exotica* L. crude extract

HSCCC conditions: solvent system, petroleum ether-ethyl acetate-methanol-water (5:5:4.8:5, v/v/v/v); rotation speed, 800 r/min; flow rate, 2.0 mL/min; sample size, 200 mg; sample volume, 12 mL; detection wavelength, 254 nm.

The I-IV components are the analytes.

### 2.4 HPLC 条件的优化

采用PDA检测器在200~600 nm范围内比较4个组分的紫外吸收光谱,发现其在210~340 nm之间均有吸收,选择210 nm、270 nm、340 nm 3个波长进行考察。在检测波长为210 nm时,各物质都有较强的吸收,但基线发生漂移,影响面积积分的准确性。在270 nm和340 nm的检测波长下4个组分也均有比较强的吸收,并且在340 nm处吸收的响应值更高,因此将检测波长设为340 nm。

按照1.6节所述的HPLC条件分别对九里香粗提物和HSCCC分离所得的4个组分进行检测,分别得到色谱图2和图3,利用面积归一法计算出I、

II、III、IV 4 个组分的纯度分别为 85.73%、97.56%、98.75%、95.05%；组分 I 重结晶后纯度可达 97.28%。将 I、II、III、IV 4 个组分减压干燥后，称其质量分别为 54.31、107.68、215.54、84.36 mg。

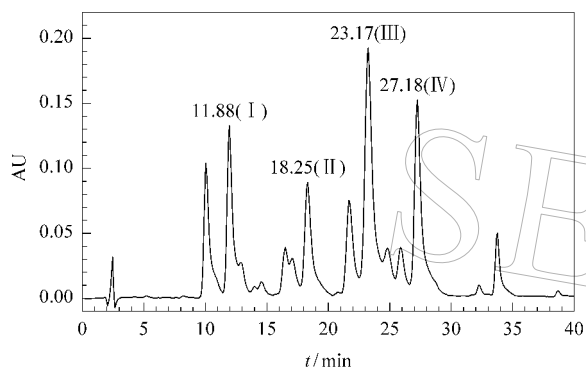


图 2 九里香粗提物的 HPLC 色谱图

Fig. 2 HPLC chromatogram of *Murraya exotica* L. crude extract

The I - IV components are the analytes.

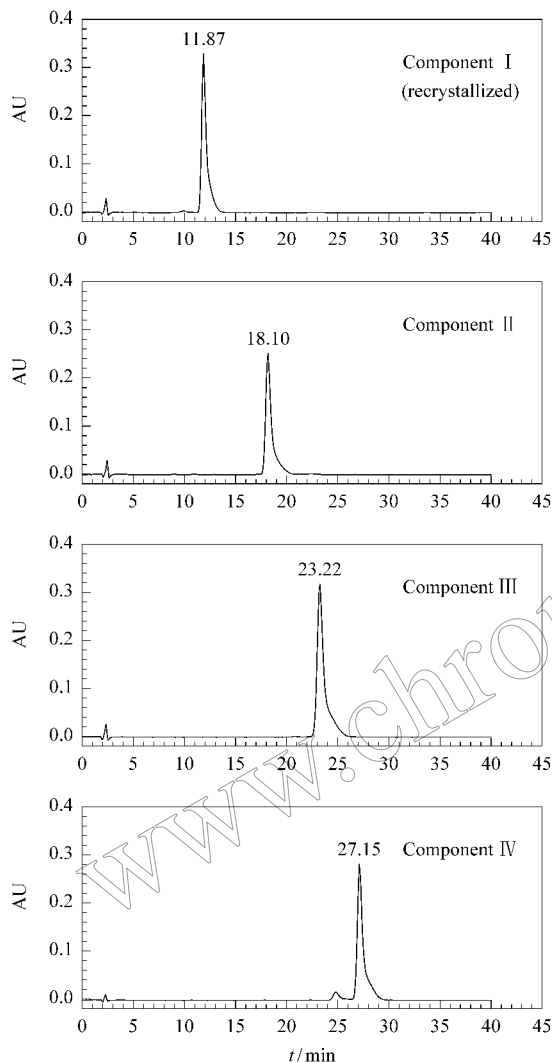


图 3 图 1 中 4 个组分的 HPLC 色谱图

Fig. 3 HPLC chromatograms of four components in Fig. 1

## 2.5 结构鉴定

组分 I：白色粉末 (MeOH)。分子式： $C_{20}H_{20}O_7$ 。ESI-MS 测定： $m/z$  373 ( $[M + H]^+$ )。 $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ ) 测定 ( $\delta$ ): 7.09 (2H, s, H-2',  $\delta'$ ), 6.66 (1H, s, H-3), 6.58 (1H, d,  $J = 2.25$  Hz, H-8), 6.40 (1H, d,  $J = 2.25$  Hz, H-6), 3.97 (3H, s, 5-OCH<sub>3</sub>), 3.96 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.96 (3H, s, 5'-OCH<sub>3</sub>), 3.93 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 3.92 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>)。  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ ) 测定 ( $\delta$ ): 160.67 (C-2), 108.81 (C-3), 177.58 (C-4), 161.02 (C-5), 96.29 (C-6), 164.20 (C-7), 92.97 (C-8), 159.92 (C-9), 109.22 (C-10), 126.78 (C-1'), 103.6 (C-2'), 153.60 (C-3'), 141.05 (C-4'), 153.60 (C-5'), 103.6 (C-6'), 61.04 (4'-OCH<sub>3</sub>), 56.49 (5-OCH<sub>3</sub>), 56.44 (3'-OCH<sub>3</sub>), 56.44 (5'-OCH<sub>3</sub>), 55.84 (7-OCH<sub>3</sub>)。得到的  $^1H$ -NMR 和  $^{13}C$ -NMR 数据与文献 [14] 一致，故鉴定组分 I 为 5,7,3',4',5'-五甲氧基黄酮 (5,7,3',4',5'-pentamethoxyflavone)。

组分 II：浅黄色粉末 (MeOH)。分子式： $C_{19}H_{18}O_7$ 。ESI-MS 测定： $m/z$  359 ( $[M + H]^+$ )。  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ) 测定 ( $\delta$ ): 12.75 (brs, 5-OH), 7.53 (1H, dd,  $J = 2.1$  Hz, 8.5 Hz, H-6'), 7.34 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-2'), 6.98 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5'), 6.60 (1H, s, H-8), 6.55 (1H, s, H-3), 3.99 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>), 3.98 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.97 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 3.92 (3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>)。  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ) 测定 ( $\delta$ ): 164.01 (C-2), 104.56 (C-3), 182.65 (C-4), 152.41 (C-5), 132.78 (C-6), 158.80 (C-7), 90.64 (C-8), 153.27 (C-9), 106.23 (C-10), 123.91 (C-1'), 108.98 (C-2'), 149.46 (C-3'), 153.16 (C-4'), 111.29 (C-5'), 120.12 (C-6'), 60.87 (4'-OCH<sub>3</sub>), 56.36 (6-OCH<sub>3</sub>), 56.20 (3'-OCH<sub>3</sub>), 56.15 (7-OCH<sub>3</sub>)。得到的  $^1H$ -NMR 和  $^{13}C$ -NMR 数据与文献 [15-17] 一致，故鉴定组分 II 为 5-羟基-6,7,3',4'-四甲氧基黄酮 (5-hydroxy-6,7,3',4'-tetramethoxyflavone)。

组分 III：黄色针状结晶 (MeOH)。分子式： $C_{20}H_{20}O_8$ 。ESI-MS 测定： $m/z$  389 ( $[M + H]^+$ )。  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ ) 测定 ( $\delta$ ): 12.54 (1H, s, 5-OH), 7.58 (1H, dd,  $J = 8.45$  Hz, 2.15 Hz, H-6'), 7.42 (1H, d,  $J = 2.05$  Hz, H-2'), 7.00 (1H, d,  $J = 8.55$  Hz, H-5'), 6.60 (1H, s, H-3), 4.11

(3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 3.98(3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.98(3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>), 3.97(3H, s, 8-OCH<sub>3</sub>), 3.96(3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)测定(δ):163.95(C-2), 104.03(C-3), 182.99(C-4), 145.79(C-5), 136.66(C-6), 152.58(C-7), 133.02(C-8), 149.50(C-9), 107.05(C-10), 120.19(C-1'), 108.96(C-2'), 149.58(C-3'), 153.02(C-4'), 111.41(C-5'), 123.79(C-6'), 62.06(8-OCH<sub>3</sub>), 61.71(7-OCH<sub>3</sub>), 61.11(6-OCH<sub>3</sub>), 56.16(3'-OCH<sub>3</sub>), 56.06(4'-OCH<sub>3</sub>)。得到的<sup>1</sup>H-NMR和<sup>13</sup>C-NMR数据与文献[13,18,19]一致,故鉴定组分Ⅲ为5-羟基-6,7,8,3',4'-五甲氧基黄酮(5-hydroxy-6,7,8,3',4'-pentamethoxyflavone)。

组分Ⅳ:黄色针状结晶(MeOH)。分子式:C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub>。ESI-MS测定:m/z 419([M+H]<sup>+</sup>)。<sup>1</sup>H-NMR(500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)测定(δ):12.45(1H, s, 5-OH), 6.63(1H, s, H-3), 7.19(2H, s, H-2', 6'), 4.12(3H, s, 8-OCH<sub>3</sub>), 3.98(3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>), 3.96(3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 3.96(3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.96(3H, s, 5'-OCH<sub>3</sub>), 3.94(3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)测定(δ):163.72(C-2), 104.86(C-3), 183.01(C-4), 145.81(C-5), 133.00(C-6), 136.73(C-7), 153.17(C-8), 149.58(C-9), 107.06(C-10), 126.38(C-1'), 103.85(C-2'), 153.70(C-3'), 141.76(C-4'), 153.70(C-5'), 103.85(C-6'), 62.02(6-OCH<sub>3</sub>), 61.74(7-OCH<sub>3</sub>), 61.14(8-OCH<sub>3</sub>), 56.34(3'-OCH<sub>3</sub>), 61.09(4'-OCH<sub>3</sub>), 56.34(5'-OCH<sub>3</sub>)。得到的<sup>1</sup>H-NMR和<sup>13</sup>C-NMR数据与文献[20]一致,故鉴定组分Ⅳ为5-羟基-6,7,8,3',4',5'-六甲氧基黄酮(5-hydroxy-6,7,8,3',4',5'-hexamethoxyflavone)。

### 3 结论

本文利用高速逆流色谱法对九里香中弱极性化合物进行了系统研究,并从九里香粗提取物中分离纯化出4种高纯度的黄酮类化合物,其中5-羟基-6,7,3',4'-四甲氧基黄酮这一已知化合物为首次从九里香中分离得到。由于黄酮具有广谱的药理活性和较低的毒性,已成为国内外天然药物开发利用研究的热点<sup>[21,22]</sup>,因此对九里香中黄酮类化合物的研究具有较大的实用价值。本文建立的从九里香中分离纯化黄酮类化合物的方法具有高效、快速、制备量大等优点,为九里香中弱极性化合物的分离鉴定提供了

方法,为进一步进行药理药效研究及新药开发奠定了基础。

### 参考文献:

- [1] Nanjing University of Traditional Chinese Medicine. Chinese Traditional Medicine Dictionary. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press(南京中医药大学. 中药大辞典(上). 上海:上海科学技术出版社),2006:57
- [2] Ma Y D. [MS Thesis]. Changchun: Jilin University(马彦东. [硕士学位论文]. 长春:吉林大学),2008:5
- [3] Xie F Z, Ming D S, Chen R Y, et al. Acta Pharmaceutica Sinica(谢凤指,明东升,陈若云,等. 药学学报),2000,35(11):826
- [4] Jiang P C, Zhou J, Cao B, et al. Journal of Chinese Medicinal Materials(姜平川,周军,曹斌,等. 中药材),2009,32(8):1224
- [5] Zou L X, Yang C R, Zheng H C. Journal of Chinese Medicinal Materials(邹联新,杨崇仁,郑汉臣. 中药材),1999,22(9):458
- [6] Zhu S Q, Tan F. Chinese Journal of Pharmaceuticals(祝顺琴,谈锋. 中国医药工业杂志),2005,36(12):788
- [7] Chen S W, Pan Y Q, Cai J Q. Tianjin Pharmacy(陈苏伟,潘勇琴,蔡纪青. 天津药学),2008,20(1):74
- [8] Yang Y, Huang Y, Gu D Y, et al. Chromatographia, 2009, 69:963
- [9] Ito Y. J Chromatogr A, 2005, 1065:145
- [10] Qu Y. [MS Thesis]. Tianjin: Tianjin University(屈蓼. [硕士学位论文]. 天津:天津大学),2006:7
- [11] Zhang R J, Yang Y F. Chinese Traditional and Herbal Drugs(张荣劲,杨义芳. 中草药),2008,39(2):298
- [12] Liu N N, Li A F, Liao R M. Chemical Reagents(刘宁宁,李爱峰,聊仁民. 化学试剂),2008,30(5):346
- [13] Sun Y S, Liu Z B, Wang J H, et al. Chinese Journal of Chromatography(孙印石,刘政波,王建华,等. 色谱),2009,27(2):244
- [14] Wang X Z, Ma Y D, Li X W, et al. Chinese Journal of Magnetic Resonance(王晓中,马彦东,李绪文,等. 波谱学杂志),2007,24(3):341
- [15] Nacer A, Bernard A, Boustie J, et al. Chem Nat Compd, 2006, 24(2):230
- [16] Lu Q H, Xu J H, Zhao Y, et al. Chinese Pharmaceutical Journal(卢启洪,徐娟华,赵昱,等. 中国药学杂志),2008,43(8):584
- [17] Zhao A H, Zhao Q S, Li R T, et al. Acta Botanica Yunnanica(赵爱华,赵勤实,李睿涛,等. 云南植物研究),2004,26(5):566
- [18] Wang X, Li F W, Zhang H X, et al. J Chromatogr A, 2005, 1090:191
- [19] Zhang Y H, Liu Y, Hu J, et al. Chinese Traditional and Herbal Drugs(张援虎,刘颖,胡峻,等. 中草药),2006,37(4):513
- [20] Aspollah M S, Aimi N, Kitajma M, et al. Nat Prod Sciences, 2003, 9(2):56
- [21] Huang S Y, Yang W H, Li W B, et al. Lishizhen Medicine and Materia Medica Research(黄锁义,阳文辉,李卫彬,等. 时珍国医国药),2006,17(3):396
- [22] Yao L H, Jiang Y M, Shi J, et al. Plant Food Hum Nutr, 2004, 59(3):113