

doi:10.3969/j.issn.1006-4931.2021.19.015

金叶子二萜类化学成分高效液相色谱-蒸发光散射检测法指纹图谱研究*

闵莎位¹, 刘云斌², 李倩³, 万近福³, 胡建林^{1△}

(1. 昆明医科大学药学院·云南省天然药物药理重点实验室, 云南 昆明 650500; 2. 云南白药集团股份有限公司, 云南 昆明 650500; 3. 云南省药物研究所, 云南 昆明 650111)

摘要:目的 建立测定金叶子药材二萜类化学成分的高效液相色谱-蒸发光散射检测(HPLC-ELSD)法指纹图谱,并对其进行共有峰进行分离鉴定。方法 色谱柱为Ecosil C₁₈柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm),流动相为乙腈-水(梯度洗脱),流速为1.0 mL/min,检测器为ELSD检测器,柱温为30℃。采用硅胶、反向(RP)硅胶C₁₈柱色谱等方法对特征图谱中的共有峰化合物进行分离,应用质谱、核磁共振等方法进行结构鉴定;参照各对照品的色谱行为,对共有峰进行归属和指认。结果 11批金叶子药材的相似度在0.926~0.999之间;确定了8个共有色谱峰,并指认了4个色谱峰,分别为craibioside B, grayanoside B, grayanoside C, paniculose IV,其中paniculose IV为首次从金叶子中分离得到。结论 所建立的金叶子二萜类化学成分高效液相色谱指纹图谱灵敏度高,专属性强,重复性好,可为金叶子药材的质量控制提供参考。

关键词:金叶子;二萜类;化学成分;指纹图谱;高效液相色谱-蒸发光散射检测法

中图分类号:R932;R286.0

文献标志码:A

文章编号:1006-4931(2021)19-0056-05

HPLC-ELSD Fingerprint of Diterpenoids from Craibiodendri Yunnanensis Folium

MIN ShaWei¹, LIU Yunbin², LI Qian³, WAN Jinfu³, HU Jianlin¹

(1. School of Pharmaceutical Science, Kunming Medical University·Yunnan Key Laboratory of Pharmacology for Natural Products, Kunming, Yunnan, China 650500; 2. Yunnan Baiyao Group Co., Ltd., Kunming, Yunnan, China 650500; 3. Yunnan Institute of Materia Medica, Kunming, Yunnan, China 650111)

Abstract: **Objective** To establish a high-performance liquid chromatography-evaporative light scattering detection(HPLC-ELSD) fingerprint for the determination of diterpenoids from Craibiodendri Yunnanensis Folium, and to isolate and identify their common peak compounds. **Methods** The chromatographic column was Ecosil C₁₈ column(250 mm×4.6 mm, 5 μm), the mobile phase was acetonitrile-water(gradient elution), the flow rate was 1.0 mL/min, the detector was evaporative light scattering detector(ELSD), and the column temperature was 30℃. The common peak compounds in the fingerprints were separated by silica gel and reverse silica gel C₁₈ column chromatography, and their structures were identified by mass spectrometry(MS) and nuclear magnetic resonance(NMR). The common peaks were assigned and identified according to the chromatographic behavior of each reference substance. **Results** The similarity of 11 batches of Craibiodendri Yunnanensis Folium ranged from 0.926 to 0.999. Eight common chromatographic peaks were found and four chromatographic peaks were identified, which were craibioside B, grayanoside B, grayanoside C and paniculose IV. Paniculose IV was isolated from Craibiodendri Yunnanensis Folium for the first time. **Conclusion** The established HPLC fingerprint of the diterpenoids from Craibiodendri Yunnanensis Folium has high sensitivity, strong specificity, and good repeatability, which can be used as a reference for the quality control of original medicinal materials of Craibiodendri Yunnanensis Folium.

Key words: Craibiodendri Yunnanensis Folium; diterpenoids; chemical composition; fingerprint; HPLC-ELSD

金叶子 *Craibiodendron yunnanese* W. W. Smith 为杜鹃花科金叶子属的一种常绿小乔木,除滇东北外,云南全省均有分布,味涩、微辛,性温,有毒,具有发表温经、活络止痛功效^[1]。有大毒,叶水煎剂内服后,会出现视力模糊,呕吐,手脚麻木,神智昏迷;酒精浸提液内服可导致四肢无力和昏睡。小鼠腹腔注射0.05~1.0 g/kg金叶子叶的水煎剂可出现腹部收缩,弓背,仰头,活动减少,甚至惊厥死亡^[1];根有显著降低肾上腺内维生素C的作用,全株有麻醉作用^[2]。金叶子作为民间用药多用于治疗跌打损伤、风湿麻木、外感风寒,以及骨折、瘫痪和胃痛,并在西南地区用作杀虫剂历史悠久^[2]。同时,金

叶子还为云南省药物研究所研发的具有消肿镇痛、活血化瘀功效的复方药肿痛气雾剂的重要原料药之一^[3]。文献[2-16]研究显示,金叶子含有多种二萜、三萜、黄酮和其他类化合物等,其中木藜芦烷型四环二萜是最重要的活性成分,也是有毒成分^[1]。中药化学成分多样性的复杂性是其发挥疗效的物质基础,但同时也是其质量评价的重点与难点^[17]。指纹图谱分析可实现多元检测与多水平评价,是国际公认的控制中药、天然药质量的有效方法^[18]。为了进一步提高金叶子药材质量的可控性,本研究建立了金叶子药材二萜类化学成分的高效液相色谱-蒸发光散射检测(HPLC-ELSD)法指纹图谱,并通过相

*基金项目:云南省科技厅科技计划项目[2018FD163]。

第一作者:闵莎位,女,彝族,在读硕士研究生,研究方向为药物化学,(电子信箱)1378544137@qq.com。

△通信作者:胡建林,男,硕士,副教授,研究方向为药物化学,(电子信箱)hujlkm@sina.com。

似度评价对 11 批不同批次药材进行分析。现报道如下。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

ME204 型分析天平(瑞士 Mettler Toledo 公司,精度为 0.001 g);Waters e2695 型高效液相色谱仪(美国 Waters 公司),配有 ELSD 检测仪;HH-6 型智能数显恒温水浴锅(巩义市予华仪器预先责任公司);YF-150 型高速中药材粉碎机(浙江瑞安市永历制药机械有限公司);Hel-VapValue Digital 型小型旋转蒸发仪(德国海尔道夫公司);层析柱(安徽韦斯实验设备有限公司,规格为 16 mm × 28 mm)。

1.2 试剂

金叶子叶(产地为昆明市团结乡,批号分别为 20180816-1 < S1 >, 20180816-2 < S2 >, 20180816-3 < S3 >, 20180816-4 < S4 >, 20180816-5 < S5 >, 20180816-6 < S6 >, 20211205-1 < S7 >, 20211205-2 < S8 >, 20211205-3 < S9 >, 20211205-4 < S10 >, 20180801 < S11 >);craibioside B 对照品(纯度为 98%),grayanoside B 对照品(纯度为 93%),grayanoside C 对照品(纯度为 93%),paniculose IV 对照品(纯度为 95%)均由本实验室分离鉴定;HPD-100, D 101, AB-8, D-941 型树脂(沧州宝恩吸附材料科技有限公司);柱色谱硅胶(80~100 目、200~300 目),薄层色谱硅胶 G 板,均购于青岛海洋化工有限公司;高纯水由 Mili-Q 纯水制备系统制备;乙腈(色谱纯,德国 Merck 公司);三氯甲烷(工业纯重蒸),甲醇(批号为 20170822),95% 乙醇(批号为 20201003),均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。

2 方法与结果

2.1 色谱条件

色谱柱:Ecosil C₁₈ 柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm);流动相:乙腈(A)-水(B),梯度洗脱(0~60 min 时 95% A → 65% A);流速:1.0 mL/min;ELSD 检测器参数:漂移管温度为 50 ℃,气体压力为 25 psi,增益为 500;柱温:30 ℃;进样量:20 μL。

2.2 溶液制备

取 craibioside B 对照品、grayanoside B 对照品、grayanoside C 对照品、paniculose IV 对照品各适量,精密称定,分别加甲醇制成每 1 mL 含 0.190, 0.144, 0.206, 0.206 mg 的对照品溶液。取金叶子药材粉末 2 g,精密称定,加 75% 乙醇 100 mL,加热回流提取 30 min,滤过,滤液减压浓缩至无醇味,滤过,滤液上于已平衡好的 D-941 型阴离子交换树脂(内径为 2.0 mm,柱高为 60 mm),用 20% 乙醇 60 mL 洗脱,弃去洗脱液,用 80% 乙醇 60 mL 洗脱,收集洗脱液,减压回收溶剂至干燥,残渣加甲醇 10 mL 溶解,经 0.45 μm 微孔滤膜滤

过,取续滤液,即得供试品溶液。

2.3 方法学考察^[19]

精密度试验:取药材粉末 2 g,精密称定,按 2.2 项下方法制备供试品溶液,按 2.1 项下色谱条件连续进样测定 6 次,记录色谱图。以 grayanoside B 为参照峰,计算指纹图谱中各共有峰的相对保留时间及相对峰面积。结果各共有峰相对保留时间的 RSD 均小于 2% (n=6),相对峰面积的 RSD 均小于 5% (n=6),表明仪器精密度良好。

重复性试验:取同一批(批号为 20180816-1)药材粉末 2 g,其 6 份,精密称定,按 2.2 项下方法制备供试品溶液,按 2.1 项下色谱条件进样测定,记录色谱图。以 grayanoside B 为参照峰,计算指纹图谱中各共有峰的相对保留时间和相对峰面积。结果各共有峰相对保留时间的 RSD 均小于 2% (n=6),相对峰面积的 RSD 均小于 5% (n=6),表明方法重复性良好。

稳定性试验:取同一供试品溶液,按 2.1 项下色谱条件分别于 0, 3, 6, 9, 12, 15 h 时进样测定,记录色谱图,以 grayanoside B 为参照峰,计算指纹图谱中各共有峰的相对保留时间及相对峰面积。结果各共有峰相对保留时间的 RSD 均小于 2% (n=6),相对峰面积的 RSD 均小于 5% (n=6),表明供试品溶液在 15 h 内稳定。

2.4 指纹图谱的建立与分析

指纹图谱测定:取上述 11 批金叶子药材粉末各 2 g,精密称定,按 2.2 项下方法制备供试品溶液,按 2.1 项下色谱条件分别进样测定,记录色谱图。采用国家药典委员会“中药色谱指纹图谱相似度评价系统(2.0 版)”分析、评价测定结果,应用中位数法生成对照图谱,时间窗宽度为 0.10,匹配方法为多点校正。11 批金叶子二萜类化学成分指纹图谱见图 1。

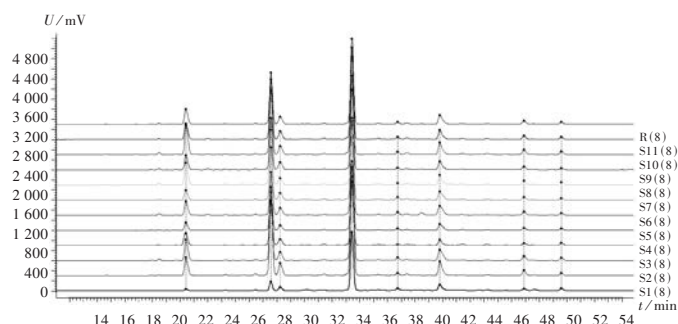


图 1 11 批金叶子二萜类化学成分指纹重叠图谱

Fig. 1 Superimposed fingerprints of diterpenoids from 11 batches of Craibiodendrin Yunnanensis Folium

参照峰确定:11 批样品均在 60 min 内出峰,grayanoside B(峰 4)保留时间适中,分离度良好,故选择 grayanoside B 为金叶子样品的参照峰。结果见图 2。

共有峰确定:11 批样品中,有 8 个峰的保留时间基本一致,选择这 8 个峰作为指纹图谱共有峰。以 grayanoside B(峰 4)为参照峰,分别计算 8 个共有峰的

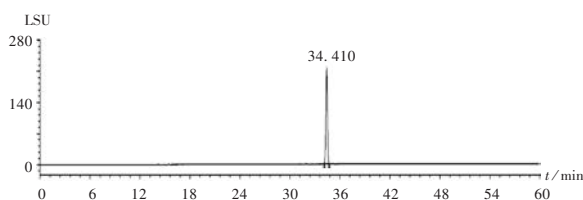


图2 参照物 grayanotoxin B 色谱图

Fig. 2 Chromatogram of reference material grayanotoxin B

表1 指纹图谱共有峰相对保留时间

Tab. 1 Relative retention time of common peaks in fingerprints

峰号	样品峰号(min)											RSD (%)
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	
1	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.12
2	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.03
3	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.07
5	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	0.03
6	1.18	1.18	1.18	1.19	1.19	1.19	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	0.06
7	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36	0.06
8	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	0.08

表2 指纹图谱共有峰相对峰面积

Tab. 2 Relative peak area of common peaks in fingerprints

峰号	样品峰号											RSD (%)
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	
1	0.18	0.21	0.25	0.13	0.15	0.24	0.27	0.34	0.21	0.13	0.04	41.00
2	0.78	0.53	0.71	0.59	0.43	0.64	0.57	0.65	0.59	0.57	0.17	28.26
3	0.14	0.09	0.13	0.09	0.09	0.10	0.08	0.11	0.09	0.09	0.07	19.89
5	0.02	0.02	0.01	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.04	35.82
6	0.15	0.14	0.09	0.13	0.14	0.15	0.11	0.12	0.09	0.13	0.12	16.92
7	0.05	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.03	16.03
8	0.02	0.02	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	25.98

相对保留时间与相对峰面积。结果见表1和表2。

2.5 特征指纹图谱分析

将11批样品的指纹图谱导入国家药典委员会“中药色谱指纹图谱相似度评价系统(2.0版)”,以批号为20180816-1(S1)样品的二萜类化学成分指纹图谱为对照图谱,得到11批样品指纹图谱与该对照图谱的相似度。结果11批(S1—S11)样品所含二萜类化学成分的相似度均较高,分别为0.926,0.991,0.999,0.994,0.998,0.993,0.998,0.998,0.999,0.994,0.999。

2.6 共有峰分离及其结构鉴定

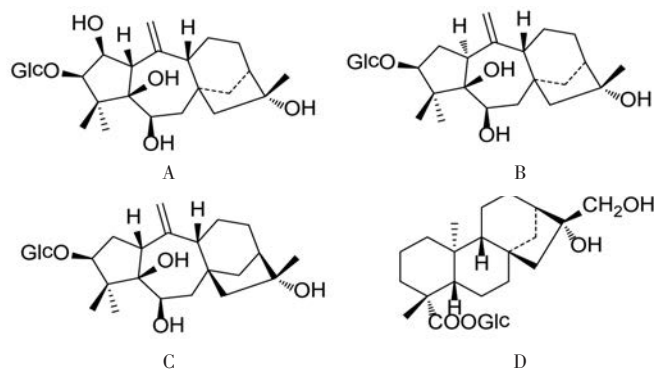
2.6.1 共有峰分离

取金叶子药材叶部分10g,75%乙醇以液料比15:10(V/m)分别加热回流提取30 min,滤过,滤液减压浓缩至无醇味,滤过,滤液上于已平衡好的D-941型阴离子交换树脂(内径为8 cm,柱高为60 cm),用20%乙醇10 L洗脱,弃去洗脱液,再用80%乙醇10 L洗脱,收集洗脱液,减压回收溶剂至干燥,得到浸膏500 g。95%乙醇溶解,600 g硅胶拌样。粗分划线,试药用硅胶柱色谱[甲醇—

三氯甲烷(100:1~10:1)]梯度洗脱,得到目标峰化合物含量较高的G,H,J组分。G组分经中压反相(Rp)C₁₈柱(10%~60%乙醇,V/V)洗脱,得到1个亚组分,经重结晶、滤过结晶、收集母液再重结晶,得JR04(0.2 g);H组分经中压Rp C₁₈柱(10%~30%乙醇)洗脱,得到2个亚组分,再分别重结晶、滤过结晶、收集母液再重结晶,得JR02(0.5 g)、JR03(1.0 g);J组分经中压Rp C₁₈柱(10%~40%乙醇)洗脱,得到1个亚组分,经重结晶、滤过结晶、收集母液再重结晶,得化合物JR03(0.5 g)。

2.6.2 共有峰结构鉴定

JR01,白色无定形粉末(甲醇)。(+) -ESI-MS m/z : 537[M+Na]⁺,分子式为C₂₆H₄₂O₁₀。¹H-NMR(400 MHz, C₅D₅N) δ_H : 5.51(1H, s), 5.39(1H, s), 4.96(1H, dd, J = 4.4, 8.3 Hz), 4.33(1H, d, J = 4.4 Hz), 4.02(1H, d, J = 10.5 Hz), 3.33(1H, dd, J = 13.8, 10.5 Hz), 3.12(1H, d, J = 8.3 Hz), 2.35(1H, dd, J = 4.0, 10.9 Hz), 2.30(1H, br. s), 2.30(1H, d, J = 4.7 Hz), 2.18(1H, d, J = 10.9 Hz), 2.08(1H, d, J = 14.0 Hz), 1.97(1H, d, J = 13.8 Hz), 1.93(1H, s), 1.90(1H, m), 1.86(1H, d, J = 14.0 Hz), 1.82(1H, m), 1.68(1H, m), 1.68(1H, m), 1.56(1H, s), 1.56(1H, s), 1.35(1H, s)。¹³C-NMR(125 MHz, C₅D₅N) δ_C : 67.9(C-1), 73.1(C-2), 92.6(C-3), 49.4(C-4), 85.7(C-5), 71.5(C-6), 48.8(C-7), 45.9(C-8), 55.7(C-9), 152.4(C-10), 26.9(C-11), 26.8(C-12), 50.0(C-13), 35.9(C-14), 57.4(C-15), 80.0(C-16), 25(C-17), 23.2(C-18), 21.5(C-19), 110.2(C-20), 104.7(Glc-1), 75.4(Glc-2), 78.8(Glc-3), 71.8(Glc-4), 79(Glc-5), 62.8(Glc-6)。经过与文献比对,以上数据与文献[2]报道基本一致,故化合物鉴定为 craibioside B,其结构见图3A。



A. Craibioside B B. Grayanotoxin B C. Grayanotoxin C D. Panicoside IV

图3 化合物结构图

A. Craibioside B B. Grayanotoxin B C. Grayanotoxin C D. Panicoside IV

Fig. 3 Structure of the Compounds

JR02,白色无定形粉末(甲醇)。(+) -ESI-MS m/z : 521[M+Na]⁺,分子式为C₂₆H₄₂O₉。¹H-NMR(400 MHz, C₅D₅N) δ_H : 5.08(1H, d, J = 7.7 Hz), 4.10-4.68(8H, m),

2.69(1H, t, $J=6.2$ Hz), 1.87(3H, s), 1.62(3H, s), 1.39(3H, s)。 ^{13}C -NMR(100 MHz, CD_3OD) δ_c : 43.4(C-1), 37.9(C-2), 88.9(C-3), 50.9(C-4), 82.7(C-5), 72(C-6), 46.8(C-7), 44.7(C-8), 54.5(C-9), 152(C-10), 24.1(C-11), 26.6(C-12), 47.9(C-13), 36(C-14), 63.2(C-15), 79.7(C-16), 27.3(C-17), 25.9(C-18), 20.4(C-19), 113.1(C-20), 105.8(Glc-1), 75.8(Glc-2), 78.8(Glc-3), 71.9(Glc-4), 78.6(Glc-5), 63.1(Glc-6)。经过与文献比对,以上数据与文献[20]报道基本一致,故化合物鉴定为 grayanoside B,其结构见图3B。

JR03,白色无定形粉末(甲醇)。(+) - ESI-MS m/z : 521 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式: $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_9$ 。 ^1H -NMR(125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ_H : 5.26(1H, s), 4.88(1H, d, $J=7$ Hz), 3.8-4.5 (many protons), 1.70(3H, s), 1.50(3H, s), 1.17(3H, s)。 ^{13}C -NMR(125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ_c : 59.3(C-1), 35.4(C-2), 92.2(C-3), 51.7(C-4), 86.3(C-5), 71.4(C-6), 49(C-7), 45.9(C-8), 55.5(C-9), 154.2(C-10), 26.8(C-11), 26.9(C-12), 49.8(C-13), 35.8(C-14), 57.5(C-15), 78.7(C-16), 24.9(C-17), 23.5(C-18), 21.1(C-19), 110.4(C-20), 105.2(Glc-1), 75.9(Glc-2), 78.8(Glc-3), 71.9(Glc-4), 78.8(Glc-5), 63(Glc-6)。经过与文献比对,以上数据与文献[21]报道基本一致,故化合物鉴定为 grayanoside C,其结构见图3C。

JR04,白色无定形粉末(甲醇)。(+) - ESI-MS m/z : 521 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式: $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_9$ 。 ^1H -NMR(600 MHz, CD_3OD) δ_H : 5.40(1H, d, $J=7.9$ Hz), 1.21(3H, s), 0.97(3H, s)。 ^{13}C -NMR(100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ_c : 40.9(C-1), 19.5(C-2), 38.5(C-3), 44.2(C-4), 57.5(C-5),

22.5(C-6), 43.8(C-7), 44.9(C-8), 56.3(C-9), 40.1(C-10), 19(C-11), 26.7(C-12), 45.9(C-13), 37.6(C-14), 53.7(C-15), 81.7(C-16), 66.5(C-17), 28.6(C-18), 176.9(C-19), 15.9(C-20), 95.8(Glc-1), 74.1(Glc-2), 79.3(Glc-3), 71.2(Glc-4), 79.3(Glc-5), 62.2(Glc-6)。经过与文献比对,以上数据与文献[22]报道基本一致,故化合物鉴定为 paniculose IV,其结构见图3D。

2.7 特征峰归属和确定

通过供试品与对照品对照定位分析,鉴定了4个主要特征峰,分别为 craibioside B(峰2)、grayanoside B(峰4)、grayanoside C(峰6)、Paniculose IV(峰8)。各色谱峰保留时间及归属见表3,色谱图见图4。

表3 指纹图谱共有峰的归属

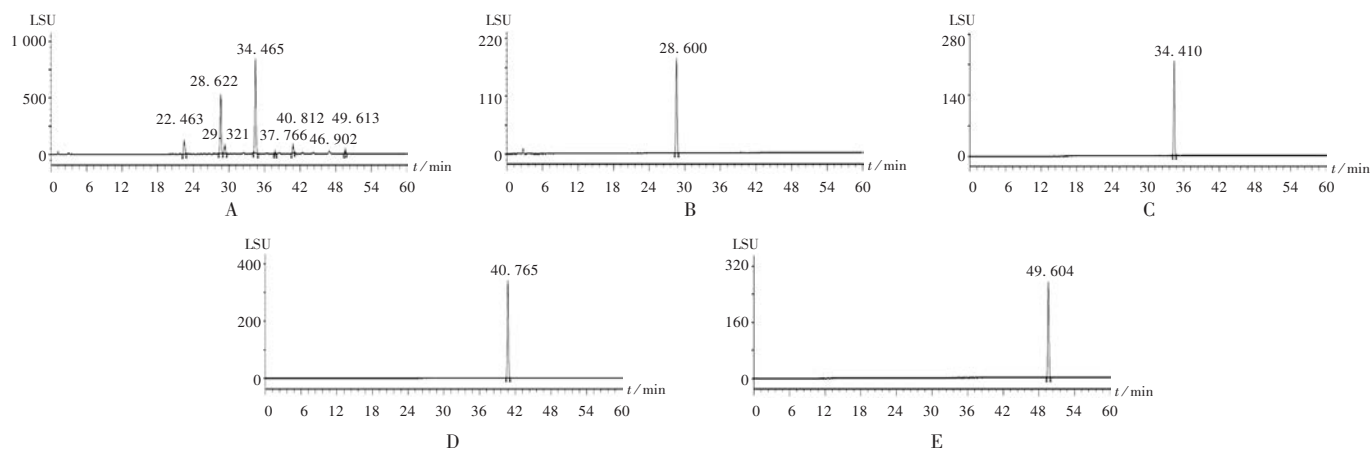
Tab.4 Attribution of common peaks in fingerprints

峰号	出峰时间(min)		化合物
	供试品	对照品	
1	22.463		craibioside B
2	28.622	28.600	
3	29.321		grayanoside B
4	34.465	34.410	
5	37.766		grayanoside C
6	40.812	40.765	
7	46.902		paniculose IV
8	49.613	49.604	

3 讨论

3.1 色谱条件选择

曾考察甲醇-水、乙腈-水洗脱系统,结果乙腈-水洗脱系统的分辨率高、峰形好。曾考察紫外检测器和 ELSD 检测器,结果紫外检测器条件下噪声严重,二萜类



A. 供试品溶液 B. Craibioside B 对照品溶液 C. Grayanoside B 对照品溶液 D. Grayanoside C 对照品溶液 E. Paniculose IV 对照品溶液

图4 高效液相色谱图

A. Test solution B. Reference Solution of craibioside B C. Reference solution of grayanoside B D. Reference solution of grayanoside C
E. Reference solution of paniculose IV

Fig.4 HPLC chromatograms

化合物吸收较小或无吸收,干扰较强,不适用于金叶子中二萜类化学成分的指纹图谱研究;采用ELSD检测器进行检测,色谱图信息较清晰,可全面反映样品的真实情况。故确定检测器为ELSD检测器。

3.2 供试品溶液制备方法选择

曾考察提取溶剂(50%甲醇、75%甲醇、甲醇和50%乙醇、75%乙醇、95%乙醇)、提取方式(超声提取与回流提取)、提取时间(30, 60, 120 min)、液料比[10:1(V/m), 20:1(V/m), 50:1(V/m), 100:1(V/m)]等提取条件,以grayanoid B的峰面积和峰形作为判断依据。结果用50倍75%乙醇作为溶剂回流提取30 min效果最佳。采用HPD-100, D101, AB-8, D-941型树脂对金叶子原药材提取液中二萜类化学成分进行富集,并以grayanoid B的峰面积和峰形为判断依据。结果D-941型树脂对金叶子中二萜类化学成分的富集效果较好,色谱峰较丰富,峰形较好。故确定富集材料为D-941型阴离子交换树脂。

3.3 指纹图谱相似度评价

对11批金叶子药材二萜类化学成分进行指纹图谱相似度评价,确定了11批药材的8个共有色谱峰。由图1可知,8个共有峰相对保留时间的RSD均小于0.2%,相对稳定;但相对峰面积的RSD在19%~44%范围内,表明不同批次、不同采收时间段的样品质量存在一定差异,11批金叶子药材间所含二萜类化学成分基本相同,但各成分的相对含量有差异。

3.4 共有峰分离和指认

采用硅胶、RP硅胶C₁₈柱等方法对特征图谱共有峰中的化合物进行分离,应用质谱、核磁共振等方法进行结构鉴定;通过与文献比对,确定化合物的结构,并通过参照各对照品的保留时间等色谱行为,对共有峰进行归属和指认。共分离得到4个共有峰的化学成分,并进行了结构鉴定及指认,其他二萜类化学成分还有待进一步深入研究。

3.5 方法评价

本方法精密度高,重复性好,稳定可靠,反映了金叶子中二萜类化学成分指纹图谱的概况,可为金叶子的整体质量控制提供有效方法,为金叶子药材质量的控制和评价提供参考。

参考文献

- [1] 陈冀胜,郑 硕. 中国有毒植物[M]. 北京:科学出版社, 1987:216-229.
- [2] ZHANG HP, WANG LQ, QIN GW. Grayanane diterpenoids from the leaves of *Craibiodendron yunnanense*[J]. Bioorg Med Chem, 2005, 13(17):5289-5298.
- [3] 李蓉涛,李晋玉,王京昆,等. 金叶子的化学成分[J]. 云南植

物研究, 2005, 27(5):565-571.

- [4] 季小慎,刘助国,陈冀胜. 柳叶金叶子化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 1996, 21(7):422-423.
- [5] HUANG XZ, WANG YH, YU SS, et al. Iridoid Glycosides and Grayanane Diterpenoids from the Roots of *Craibiodendron henryi*[J]. Journal of Natural Products, 2005, 68(11):1646-1650.
- [6] YANG SX, CAO JM, QIN JC, et al. Chemical Constituents from *Craibiodendron yunnanense*[J]. Helvetica Chimica Acta, 2007, 90(8):1477-1481.
- [7] 许宝安,舒 晔,张明哲. 金叶子黄酮类成分的研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 1996, 32(6):699-702.
- [8] 王 涛,杨 嘉,李 宏,等. 金叶子甙A的分离和结构鉴定[J]. 植物学报:英文版, 1997, 39(1):82-84.
- [9] 郭晓庄. 有毒中草药大辞典[M]. 天津:天津科技翻译出版公司, 1992:325-326.
- [10] 周 成. 两种药用植物的化学成分研究及其化学分类学讨论[D]. 昆明:昆明理工大学, 2012.
- [11] 杨胜祥. 金叶子的化学成分研究[D]. 咸阳:西北农林科技大学, 2007.
- [12] HUANG XZ, LIU Y, YU SS, et al. Triterpenoids from the Roots of *Craibiodendron henryi* W. W. Smith[J]. Journal of Integrative Plant Biology, 2007, 49(11):1615-1618.
- [13] MA HL, QIN JY, WANG L, et al. A new triterpene from the leaves of *Craibiodendron yunnanense*[J]. Chemistry of Natural Compounds, 2008, 44(1):44-47.
- [14] ZHOU C, LI XL, LI HM, et al. Chemical constituents from the leaves of *Craibiodendron yunnanense*[J]. Biochemical Systematics & Ecology, 2012, 45:179-182.
- [15] 崔 涛,杨和金,吕素珍. 金叶子的化学成分研究[J]. 云南中医学院学报, 2012, 35(2):14-17.
- [16] 陈 君,陈 丽,韦建华. 广西倒地铃体外抗氧化活性的谱效关系研究[J]. 中国药房, 2017, 28(7):906-909.
- [17] 张 钧. 指纹图谱研究现状的分析[J]. 中国医药导报, 2007, 4(27):150-151.
- [18] SAKAKIBARA J, SHIRAI N, KAIYA T, et al. Grayanotoxin - X V III and grayanoid B, a new a - nor - b - homo - ent - kaurene and its glucoside from *Leucothoe grayana*[J]. Phytochemistry, 1979, 18(1):135-137.
- [19] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(四部)[M]. 北京:中国医学科技出版社, 2020:682-684.
- [20] 汪礼权,李灿军,陈绍农,等. 美丽马醉木化学成分研究[J]. 中草药, 2000, 31(6):407-409.
- [21] SAKAKIBARA J, SHIRAI N, KAIYA T, et al. Grayanoid C, a new diterpene glucoside from *Leucothoe grayana*[J]. Phytochemistry, 1980, 19(7):1495-1497.
- [22] HARINANTENAINA L, KASAI R, YAMASAKI K. A new ent - kaurane diterpenoid glycoside from the leaves of *Cussonia bojeri*, a Malagasy endemic plant[J]. Cheminform, 2003, 34(3):1122-1123.

(收稿日期:2021-03-31;修回日期:2021-04-19)