

皱叶荚蒾的化学成分及其抗氧化活性

成会菊¹, 张珏¹, 刘心韵¹, 樊玲玲¹, 薛伟², 汤磊¹, 范菊娣¹

(1. 贵州医科大学药学院, 贵州省化学合成药物研发利用工程技术研究中心, 贵州贵阳 550004)

(2. 贵州大学绿色农药与农业生物工程教育部重点实验室, 贵州贵阳 550025)

摘要: 为明确皱叶荚蒾 (*Viburnum rhytidophyllum* Hemsl.) 果实的抗氧化活性部位及其化学成分, 该研究采用系统溶剂法以及硅胶、凝胶和制备型高效液相等方法对皱叶荚蒾乙醇提取物进行分离纯化, 并结合波谱数据和高分辨质谱进行文献比对。同时采用 DPPH 法、ABTS 法和 PTIO 法对其提取物及单体化合物的抗氧化活性进行研究。发现乙酸乙酯部位的抗氧化活性最优, 正丁醇部位次之, 而石油醚部位最弱。从乙酸乙酯活性部位分离得到 10 个单体化合物, 分别鉴定为丁香脂素 (1)、咖啡酸乙酯 (2)、 α -生育酚 (3)、massonioside E (4)、Mellein (5)、4-O-E-coumaroylarbutin (6)、4-O-Z-coumaroylarbutin (7)、6'-O-caffeoylarbutin (8)、儿茶素 (9)、表儿茶素 (10)。化合物 1~8 为苯丙素类及其衍生物, 9 和 10 为黄酮类化合物。化合物 1~8、10 为首次从该植物中分离得到, 2~8 为首次从荚蒾属植物中分离得到。每个化合物均显示出不同程度的抗氧化活性, 化合物 2、9 和 10 在 ABTS、DPPH、PTIO 中的抗氧化活性效果均显著, 以 Vc 为阳性对照。该研究为皱叶荚蒾果实的合理开发利用提供了科学依据。

关键词: 皱叶荚蒾果实; 苯丙素类及其衍生物; 黄酮类; 活性成分; 抗氧化活性

文章编号: 1673-9078(2024)08-168-177

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.8.0908

Chemical Constituents and Antioxidant Activity of *Viburnum rhytidophyllum* Hemsl

CHENG Huiju¹, ZHANG Jue¹, LIU Xinyun¹, FAN Lingling¹, XUE Wei², TANG Lei¹, FAN Judi¹

(1. Engineering Technology Research Center for Chemical Drug R & D, College of Pharmacy, Guizhou Medical University, Guiyang 550004, China) (2. Key Laboratory of Green Pesticide and Agricultural Bioengineering, Ministry of Education, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: To determine the antioxidant active site and chemical constituents of *Viburnum rhytidophyllum* Hemsl. fruits, in this study, the ethanolic extract of *Viburnum rhytidophyllum* Hemsl. was isolated and purified using a systematic solvent extraction method and various chromatographic techniques, including silica gel, gel chromatography, and preparative high-performance liquid chromatography (HPLC), and the spectral data combined with the high-resolution mass spectra were compared with those in the literature. Meanwhile, the antioxidant activities of the extract and its individual compounds were investigated by the DPPH, ABTS, and PTIO assays. It was found that the ethyl acetate fraction exhibited the highest

引文格式:

成会菊,张珏,刘心韵,等.皱叶荚蒾的化学成分及其抗氧化活性[J].现代食品科技,2024,40(8):168-177.

CHENG Huiju, ZHANG Jue, LIU Xinyun, et al. Chemical constituents and antioxidant activity of *Viburnum rhytidophyllum* Hemsl [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(8): 168-177.

收稿日期: 2023-07-27

基金项目: 贵州大学绿色农药与农业生物工程国家重点实验室开发基金资助项目 (2023GDGP0101); 贵州省黔东南州科技计划项目 (黔东南科合基础 [2023]20 号); 中央引导地方科技发展资金项目 (黔科中引地[2022]4017)

作者简介: 成会菊 (1997-), 女, 在读硕士研究生, 研究方向: 天然药物化学研究, E-mail: huiju1997as66@163.com

通讯作者: 范菊娣 (1974-), 女, 硕士, 副教授, 研究方向: 天然药物化学研究, E-mail: 310526207@qq.com

antioxidant activity, followed by the butanol fraction, with the petroleum ether fraction showing the weakest activity. The 10 monomer compounds were isolated from the ethyl acetate fraction and identified as syringaresinol (1), ethyl caffeate (2), α -tocopherol (3), massonioside E (4), Mellein (5), 4-O-E-coumaroylarbutin (6), 4-O-Z-coumaroylarbutin (7), 6'-O-caffeoylarbutin (8), catechin (9), and epicatechin (10). Compounds 1~8 belong to the phenylpropanoid class and derivatives, while compounds 9 and 10 are flavonoids. Compounds 1~8 and 10 were isolated for the first time from this plant, and compounds 2~8 were isolated for the first time from the *Viburnum* genus. All the compounds exhibited different degrees of antioxidant activity. Compounds 2, 9, and 10 exhibited significant antioxidant activities in the ABTS, DPPH, and PTIO assays, compared with Vc (Vitamin C) as the positive control. This study provides a scientific basis for the rational development and utilization of *Viburnum rhytidophyllum* Hemsl. fruits.

Key words: fruit of *Viburnum rhytidophyllum* Hemsl.; phenylpropanoids and their derivatives; flavonoids; active compounds; antioxidant activity

五福花科 (Adoxaceae) 中的荚蒾属植物广泛分布于亚热带和温暖带地区。主要产区包括亚洲、欧洲和北美洲等地,而在北非和大洋洲东部的分布相对较少^[1]。荚蒾属植物资源非常丰富,涵盖了原生种和品种资源。目前全球大约有 200 个荚蒾属的原生种,品种资源则大约有 341 个^[2]。其中有 80 多种在我国多个省份广泛分布,药用的有 46 种^[3],而贵州、云南和四川等西南地区是种类最丰富的地区^[4]。《新修本草》、《千金翼方》、《本草拾遗》等多部医药著作中都有对其药用价值的记载,其果实、根、茎、叶、枝各个组成部位均可作为中草药使用,包括祛风清热、祛瘀消肿、散瘀活血等功效^[5]。据文献报道,荚蒾提取物能减少大鼠胃粘膜损伤和脂质过氧化等氧化性损伤的程度,表现出良好的抗氧化活性^[6]。

皱叶荚蒾 (*Viburnum rhytidophyllum* Hemsl.) 为五福花科荚蒾属植物,别名枇杷叶荚蒾。广泛分布于贵州、四川以及湖南等地区^[7]。具备耐寒、耐旱、中度盐碱适应性以及抗机械损伤的能力,主要应用于城市环境中的污染防治和园林景观美化等领域^[8]。然而,国内外关于皱叶荚蒾的生物活性和化学成分的研究鲜有报道。有文献报道,荚蒾属植物的部分品种果实可用于食品、饮料制作、酿造以及提取天然食用色素等领域^[9-12],表明荚蒾属果实具备多样化利用的潜力,以满足人们对食品和饮品的多样化需求,其开发应用前景较为可观。此外, Kraujalytė 等^[13]研究发现欧洲六种荚蒾属果汁具有很强的抗氧化能力,并指出多酚成分是其抗氧化的来源; Polka 等^[14]通过比较欧洲荚蒾 (*Viburnum opulus*) 的果实、花朵和树皮中的糖、维生素 C (Vitamin C, Vc)、蛋白质等营养物质含量和评价其抗氧化能力,结果显

示欧洲荚蒾果实中含有最高浓度的有机酸、糖、蛋白质等营养成分及较强的抗氧化能力。这表明荚蒾属果实可能是其发挥抗氧化作用的重要部位。揭示皱叶荚蒾果实可能也具有类似的功能价值和营养成分,具有潜在的开发价值。然而,皱叶荚蒾果实是否也具有类似的功能价值和营养成分未见报道。

因此,本文对皱叶荚蒾的果实提取物的抗氧化活性进行了初步探究,并采用硅胶、凝胶以及制备型高效液相 (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) 等色谱技术对该植物抗氧化活性部位的化学成分进行分离鉴定,进一步对其化学成分开展抗氧化筛选实验,以期初步筛选出皱叶荚蒾果实中的抗氧化活性成分,为进一步开发和利用皱叶荚蒾果实提供科学依据,这也为后续的研究提供了以皱叶荚蒾果实为原料开发天然抗氧化剂的理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料来源

皱叶荚蒾的新鲜果实于 2021 年 10 月采摘于贵州凯里,经贵州医科大学中药学教研室覃容贵教授鉴定为皱叶荚蒾 *Viburnum rhytidophyllum* Hemsl. 的果实,样本现保存于贵州医科大学中药学实验室。

1.2 试剂

色谱级甲醇、乙腈,均购自贵阳欧根尼克科研有限公司;正相薄层硅胶板 GF₂₅₄,购自烟台新诺化工有限公司;实验用水为超纯水及蒸馏水;其余化学实验所用溶剂均为分析纯,均来自试剂商;显色剂为 5% H₂SO₄ 乙醇溶液;1,1'-二苯基-2-苦肼基 (2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl, DPPH)、2,2'-联氮双 (3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸铵盐)[2,2'-Azinobis

(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic Acid Ammonium Salt), ABTS]、3-氧代-2-苯基-4,4,5,5-四甲基咪唑啉-1-氧(H-Imidazol-1-yloxy,4,5-dihydro-4,4,5,5-tetramethyl-2-phenyl-, 3-oxide, PTIO) 粉末、磷酸盐缓冲盐水(Phosphate Buffered Saline, PBS)、过硫酸钾固体、Vc 粉末, 均购买于上海泰坦科技股份有限公司。

1.3 仪器设备

EYELAN-1300 旋转蒸发仪, 上海爱朗仪器有限公司; DL-400 低温冷却液循环泵, 上海鹏奔仪器有限公司; SHB-III A 循环水式多用真空泵, 郑州长城科工贸有限公司; OHRUS 电子天平, 奥豪斯仪器常州有限公司; ZF-20D 暗箱式紫外线分析仪, 上海宝山顾村电光仪器厂; Bruker AV-600MHz 超导核磁共振波谱仪(TMS 内标), Bruker 公司; UPT-11-40 L 超纯水机, 四川优普超纯科技有限公司; Agilent 1260 型高效液相色谱仪, 美国安捷伦科技公司; Sephadex LH-20, 瑞典 Pharmacia 公司; Agilent 10 Prep-C18 色谱柱(150 mm×21.2 mm), 美国安捷伦科技公司; Bruker HTC-Esquire 质谱仪, 德国 Bruker 公司; Multiskan 酶标仪, 芬兰雷勃公司。

1.4 皱叶莢蒾果实提取物的制备及抗氧化活性考察

1.4.1 提取物的制备

皱叶莢蒾鲜果阴干后(24.3 kg), 经粉碎后在室温下用 8 倍量 $\varphi=95\%$ 乙醇浸泡 3 次, 合并提取液, 减压蒸馏除去有机溶剂, 浓缩得到浸膏。浸膏用水混悬、超声后, 依次加入石油醚、乙酸乙酯、正丁醇有机溶剂各重复萃取 3 次, 浓缩分别得到石油醚萃取物(195 g)、乙酸乙酯萃取物(320 g)、正丁醇萃取物(980 g)。

1.4.2 提取物抗氧化活性考察

1.4.2.1 DPPH 自由基清除率测定

DPPH 自由基清除实验参考郑慧等^[15]方法并稍作修改: 称取 4.0 mg DPPH 粉末, 加入甲醇制备成 0.04 mg/mL 的 DPPH 工作液待用。吸取 50 μL 不同浓度的待测样液和 Vc 至 96 孔板, 后加入 150 μL DPPH 溶液, 室温下避光反应 30 min, 在 517 nm 波长下测得样品吸光度(A_1), 每个浓度测三个复孔, 重复三次实验。参照以下公式计算 DPPH 清除率并计算半数抑制浓度(IC_{50} 值), 以 Vc 作为阳性对照。

$$C_1 = \left(1 - \frac{A_1 - A_2}{A_3}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中:

C_1 —DPPH 自由基清除率, %;

A_1 —样品溶液与 DPPH 溶液混合后的吸光度;

A_2 —样品溶液与甲醇混合后的吸光度;

A_3 —甲醇与 DPPH 溶液混合后的吸光度。

1.4.2.2 ABTS⁺自由基清除率测定

ABTS⁺ 自由基清除实验参考徐晓庆等^[16]的方法并稍作修改: 配制质量浓度为 3.84 mg/mL 和 0.67 mg/mL 的 ABTS 溶液和过硫酸钾溶液。将两者等体积混合, 避光保存在 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱约 12 h, 得 ABTS 工作液。临用时用蒸馏水将其稀释至 734 nm 处吸光度在 0.2~0.7 之间。吸取不同浓度的 50 μL 待测样液和 Vc, 加入 96 孔板, 后加入 150 μL 稀释后的 ABTS 溶液, 室温反应 10 min, 于 734 nm 处测定样品吸光度(A_4), 每个浓度测三个复孔, 重复三次实验。参照以下公式计算 ABTS⁺ 清除率并计算 IC_{50} 值, 以 Vc 作为阳性对照。

$$C_2 = \left(1 - \frac{A_4 - A_5}{A_6}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中:

C_2 —ABTS⁺ 自由基清除率, %;

A_4 —样品溶液与 ABTS 溶液混合后的吸光度;

A_5 —样品溶液与蒸馏水混合后的吸光度;

A_6 —蒸馏水与 ABTS 溶液混合后的吸光度。

1.4.2.3 PTIO 自由基清除率测定

PTIO 自由基清除实验参考 Li^[17]的方法并稍作修改: 配制浓度为 0.2 mg/mL 的 PTIO 工作液, 吸取 40 μL 不同质量浓度的待测样液和 Vc 加入 96 孔板, 后加入 PTIO 溶液 160 μL , 将样品置于 37 $^{\circ}\text{C}$ 的孵育箱中反应 30 min, 然后在酶标仪上测量其在 557 nm 处样品的吸光度(A_7)。每个质量浓度测三个复孔, 重复三次实验。Vc 溶液作为阳性对照(使用之前调 A_0 为 0.2~0.7 之间为最适宜)。对参照以下公式计算 PTIO 清除率并计算 IC_{50} 值。

$$C_3 = \left(1 - \frac{A_7 - A_8}{A_9}\right) \times 100\% \quad (3)$$

式中:

C_3 —PTIO 自由基清除率, %;

A_7 —样品溶液与 PTIO 溶液混合后的吸光度;

A_8 —样品溶液与 PBS 混合后的吸光度;

A_9 —PBS 与 PTIO 溶液混合后的吸光度。

1.5 皱叶荚蒾果实单体化合物的分离与抗氧化活性筛选

1.5.1 皱叶荚蒾果实乙酸乙酯萃取物的分离纯化

取皱叶荚蒾果实活性部位(乙酸乙酯萃取物 320 g)经 200~300 目硅胶柱层析,以石油醚-乙酸乙酯硅胶柱(50:1~1:1)为梯度洗脱,经 TLC 检测合并,得到 4 个馏分(Fr A~Fr D),Fr A 分别经石油醚-乙酸乙酯(100:1~1:1)柱层析得到 7 个馏分(Fr A-1~Fr A-7),Fr A-4 经石油醚-乙酸乙酯(30:1~1:5)柱层析得到 5 个馏分(Fr A-4-1~Fr A-4-5),Fr A-4-4 经石油醚-乙酸乙酯(20:1~4:1)反复柱层析得到化合物 2 (20.6 mg);Fr A-4-2 先经石油醚-乙酸乙酯(200:1~5:1)反复柱层析,再经石油醚-二氯甲烷硅胶柱(50:1~1:1)洗脱,最后通过刮板得到化合物 3 (14.9 mg);Fr A-4-5 先经石油醚-乙酸乙酯(60:1~1:1)反复柱层析,最后刮板得到化合物 5 (13.0 mg);Fr B 经二氯甲烷-甲醇(200:1~10:1)反复柱层析,再刮板得到化合物 1 (18.5 mg);Fr D 经二氯甲烷-甲醇(200:1~1:1)硅胶柱得到 18 个馏分(Fr D-1~Fr D-18),Fr D-11 经二氯甲烷-甲醇(50:1~1:1)柱层析得到 4 个馏分(Fr D-11-1~Fr D-11-4),Fr D-11-1 先通过 Sephadex LH-20(三氯甲烷:甲醇=3:2)凝胶色谱柱,再经制备型 HPLC 分离(58% 甲醇-水),得到化合物 4 (26.0 mg, $t_R=35.1$ min);Fr D-11-4 经二氯甲烷-甲醇(50:1~1:1)硅胶柱反复洗脱,最后经制备型 HPLC 分离(37% 甲醇-水)得到化合物 9 (34.7 mg, $t_R=23.8$ min)和化合物 10 (66.4 mg, $t_R=36.0$ min);Fr D-13 先经二氯甲烷-甲醇(30:1~1:1)硅胶柱洗脱,再通过 Sephadex LH-20(三氯甲烷:甲醇=3:2)凝胶色谱柱,最后经制备型 HPLC 分离(40% 甲醇-水)得到化合物 6 (61.3 mg, $t_R=36.0$ min)和化合物 7 (8.9 mg, $t_R=52.0$ min);Fr D-15 先经二氯甲烷-甲醇(20:1~1:1)柱层析洗脱,再通过 Sephadex LH-20(三氯甲烷:甲醇=3:2)凝胶色谱柱,最后经制备型 HPLC 分离(20% 乙腈-水)得到化合物 8 (88.4 mg, $t_R=44.1$ min)。

1.5.2 皱叶荚蒾果实单体化合物抗氧化活性

参照“1.4.2.1-1.4.2.3”项检测各化合物对 DPPH、ABTS、PTIO 自由基的清除活性。

1.6 数据统计分析

采用 Graphpad Prism 9.5.1 和 SPSS 26.0 数据

统计分析软件对实验结果进行统计学分析处理。实验结果以平均值(Mean)±标准偏差(Standard Deviation, SD)进行描述,所有试验均重复 3 次。 $P<0.05$ 表明试验组间存在显著差异,具有统计学意义。

2 结果与讨论

2.1 化合物结构鉴定

化合物 1: 淡黄色粉末。HR-ESI-MS: m/z 417.157 5 [M-H]⁻(分子式为 $C_{22}H_{26}O_8$, 计算值为 417.155 5); ¹H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ : 6.58 (4H, s, H-2/2'/6/6'), 5.53 (2H, s, H-7), 4.73 (2H, d, $J=4.0$ Hz, H-7'), 4.28 (2H, m, H-9), 3.91 (2H, m, H-9'), 3.89 (12H, s, OCH_3 -3/3'/5/5'), 3.09 (2H, m, H-8/8'); ¹³C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) δ : 147.34 (4C, C-3/3'/5/5'), 134.50 (2C, C-4/4'), 132.26 (2C, C-1/1'), 102.91 (4C, C-2/2'/6/6'), 86.21 (2C, C-7/7'), 71.94 (2C, C-9/9'), 56.53 (4C, OCH_3 -3/3'/5/5'), 54.49 (2C, C-8/8')。以上数据与文献报道^[18]基本一致,故鉴定化合物 1 为丁香脂素。

化合物 2: 白色粉末。HR-ESI-MS: m/z 207.066 1 [M-H]⁻(分子式为 $C_{11}H_{12}O_4$, 计算值为 207.066 3); ¹H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ : 7.40 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H- α), 6.90 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-2), 6.79 (1H, dd, $J=8.1, 2.1$ Hz, H-6), 6.67 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5), 6.08 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H- β), 4.09 (2H, q, $J=7.2$ Hz, -OCH₂), 1.18 (3H, t, $J=6.2$ Hz, CH₃); ¹³C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) δ : 168.16 (C=O), 147.52 (C- α), 145.40 (C-3), 144.91 (C-4), 126.52 (C-1), 121.81 (C-6), 115.17 (C-5), 114.39 (C-2), 113.90 (C- β), 60.38 (C-OCH₂), 14.01 (-CH₃)。以上数据与文献报道^[19]基本一致,故鉴定化合物 2 为咖啡酸乙酯。

化合物 3: 淡黄色油状。HR-ESI-MS: m/z 453.370 6 [M+Na]⁺(分子式为 $C_{29}H_{50}O_2$, 计算值为 453.370 9); ¹H NMR (CD_3OD , 600 MHz) δ : 2.58 (2H, t, $J=6.9$ Hz, H-4), 2.12 (3H, s, H-7a), 2.08 (3H, s, H-8a), 2.05 (3H, s, H-5a), 1.77 (2H, m, H-3), 1.20 (3H, s, H-2a-CH₃), 0.88, 0.87, 0.86, 0.85 (each 3H, s, H-4'a, H-8'a, H-12'a, H-13); ¹³C NMR (CD_3OD , 150 MHz) δ : 146.70 (C-9), 146.06 (C-6), 124.34 (C-10), 122.96 (C-8), 121.97 (C-7), 118.18 (C-5), 75.36 (C-2), 40.55 (C-1'), 40.51 (C-11'), 38.55 (C-3'), 38.50 (C-5'), 38.40 (C-7'), 38.36 (C-9'), 33.94 (C-4'), 33.77 (C-8'), 33.07 (C-3'),

29.15 (C-12'), 25.92 (C-10'), 25.45 (C-6'), 24.21 (C-2a), 23.13 (C-12'a), 23.05 (C-13'), 21.99 (C-2'), 21.79 (C-4), 20.24 (C-4'a), 20.22 (C-8'a), 12.83 (C-7a), 12.10 (C-8a), 11.86 (C-5a)。以上数据与文献报道^[20]基本一致, 故鉴定化合物 3 为 α -生育酚。

化合物 4: 白色油状。HR-ESI-MS: m/z 515.188 3 $[M+Na]^+$ (分子式为 $C_{25}H_{32}O_{10}$, 计算值为 515.189 3); 1H NMR (CD_3OD , 600 MHz) δ : 7.00 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-2), 6.89 (1H, dd, $J=8.1, 1.9$ Hz, H-6), 6.86 (1H, d, $J=8.7$ Hz, H-5'), 6.84 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-5), 6.74 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.69 (1H, dd, $J=8.3, 2.0$ Hz, H-6'), 4.64 (1H, t, $J=1.8$ Hz, H-1''), 4.01 (1H, m, H-8), 3.87 (3H, s, 3-OCH₃), 3.80 (1H, dd, $J=4.3, 2.4$ Hz, H-2''), 3.66 (3H, m, H-9a, H-9'a, H-3''), 3.58 (1H, m, H-9'b), 3.46 (1H, dd, $J=12.3, 4.6$ Hz, H-9b), 3.37 (2H, m, H-4'', H-5'), 2.60 (2H, m, H-7'), 1.86 (2H, m, H-8'), 1.24 (3H, dd, $J=6.3, 3.8$ Hz, H-6''); ^{13}C NMR (CD_3OD , 150 MHz) δ : 149.20 (C-3), 148.30 (C-3), 145.05 (C-3'), 143.03 (C-4'), 136.15 (C-1'), 129.62 (C-1), 122.41 (C-6'), 121.67 (C-6), 117.77 (C-2'), 117.73 (C-5'), 116.25 (C-5), 112.02 (C-2), 101.71 (C-1''), 79.80 (C-8), 77.71 (C-7), 74.00 (C-4''), 72.47 (C-3''), 72.34 (C-2''), 69.77 (C-5''), 67.65 (C-9'), 62.17 (C-9), 56.45 (-OCH₃), 32.62 (C-8'), 32.44 (C-7'), 17.99 (C-6')。以上数据与文献报道^[21]基本一致, 故鉴定化合物 4 为 massonioside E。

化合物 5: 浅棕色固体。HR-ESI-MS: m/z 179.070 4 $[M+H]^+$ (分子式为 $C_{10}H_{10}O_3$, 计算值为 179.070 8); 1H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ : 11.03 (1H, s, -OH), 7.41 (1H, t, $J=7.9$ Hz, H-6), 6.89 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-7), 6.69 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5), 4.73 (1H, m, H-3), 2.93 (2H, d, $J=7.3$ Hz, H-4), 1.53 (3H, d, $J=6.3$ Hz, -CH₃); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) δ 170.09 (C-1), 162.34 (C-8), 139.52 (C-10), 136.28 (C-6), 118.02 (C-5), 116.39 (C-7), 108.43 (C-9), 76.23 (C-3), 34.76 (C-4), 20.90 (-CH₃)。以上数据与文献报道^[22]基本一致, 故鉴定化合物 5 为 Mellein。

化合物 6: 白色油状。HR-ESI-MS: m/z 441.116 0 $[M+Na]^+$ (分子式为 $C_{21}H_{22}O_9$, 计算值为 441.116 2); 1H NMR (CD_3OD , 600 MHz) δ : 7.68 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-7''), 7.46 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-2'', H-6''), 6.86 (2H, dd, $J=6.6$ Hz, $J=2.4$ Hz, H-2, H-6), 6.80 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-3'', H-5''), 6.66 (2H, dd, $J=6.6$ Hz, 2.4 Hz, H-3, H-5), 6.39 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-8''), 5.05

(1H, t, $J=9.1$ Hz, H-4'), 4.96 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1'), 3.93 (1H, dd, $J=12.0, 2.2$ Hz, H-3'), 3.75 (1H, dd, $J=12.1, 5.4$ Hz, H-5'), 3.69 (1H, t, $J=9.1$ Hz, H-6'), 3.50 (1H, t, $J=9.1$ Hz, H-2'); ^{13}C NMR (CD_3OD , 150 MHz) δ : 168.43 (C-9''), 161.34 (C-4''), 154.03 (C-4), 152.23 (C-1), 147.04 (C-7''), 131.23 (C-2'', 6''), 127.13 (C-1''), 119.44 (C-3, C-5), 116.84 (C-3'', 5''), 116.68 (C-6, C-8), 115.02 (C-8''), 102.16 (C-1'), 78.22 (C-5'), 76.13 (C-3'), 75.17 (C-2'), 71.50 (C-4'), 62.47 (C-6')。以上数据与文献报道^[23]基本一致, 故鉴定化合物 6 为 4-O-E-coumaroylarbutin。

化合物 7: 白色油状。HR-ESI-MS: m/z 441.117 3 $[M+Na]^+$ (分子式为 $C_{21}H_{22}O_9$, 计算值为 441.116 2); 1H NMR (CD_3OD , 600 MHz) δ : 7.62 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-2''), 7.61 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-6''), 6.90 (1H, d, $J=12.7$ Hz, H-2), 6.86 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-6), 6.85 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-7''), 6.68 (2H, d, $J=2.5$ Hz, H-3'', H-5''), 6.67 (2H, d, $J=2.5$ Hz, H-3, H-5), 5.82 (1H, d, $J=12.7$ Hz, H-8''), 5.02 (1H, dd, $J=9.6, 8.0$ Hz, H-1'), 4.89 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-4'), 3.91 (1H, dd, $J=12.1, 2.3$ Hz, H-5'), 3.73 (1H, dd, $J=12.1, 5.5$ Hz, H-3'), 3.60 (1H, m, H-2''), 3.44 (2H, m, H-6'); ^{13}C NMR (CD_3OD , 150 MHz) δ : 167.43 (C-9''), 160.33 (C-4''), 154.04 (C-4), 152.12 (C-1), 145.21 (C-7''), 133.65 (C-2'', C-6''), 127.47 (C-1''), 119.21 (C-2, C-6), 116.73 (C-3'', C-5''), 116.42 (C-8''), 115.90 (C-3, C-5), 101.79 (C-1'), 78.24 (C-3'), 76.07 (C-5'), 74.84 (C-2'), 71.55 (C-4'), 62.47 (C-6')。以上数据与文献报道^[24]基本一致, 故鉴定化合物 7 为 4-O-Z-coumaroylarbutin。

化合物 8: 浅棕色粉末。HR-ESI-MS: m/z 457.111 1 $[M+Na]^+$ (分子式为 $C_{21}H_{22}O_{10}$, 计算值为 457.111 1); 1H NMR (CD_3OD , 600 MHz) δ : 7.58 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-7''), 7.06 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2''), 6.95 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2, H-6), 6.95 (1H, dd, $J=8.3, 2.0$ Hz, H-6''), 6.80 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-5''), 6.66 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-3, H-5), 6.29 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-8''), 4.74 (1H, d, $J=7.1$ Hz, H-1'); ^{13}C NMR (CD_3OD , 150 MHz) δ : 168.99 (C-9''), 153.83 (C-1), 152.28 (C-4), 149.64 (C-3''), 147.18 (C-7''), 146.79 (C-4''), 127.65 (C-1''), 123.14 (C-6''), 119.57 (C-2, C-6), 116.62 (C-3, C-5), 116.54 (C-5''), 115.04 (C-2''), 114.81 (C-8''), 103.68 (C-1'), 77.82 (C-3'), 75.42 (C-5'), 74.90 (C-2'), 71.74 (C-4'), 64.63 (C-6')。以上数据与文献报道^[25]基本一致, 故鉴定化合物 8 为 6'-O-Caffeoylarbutin。

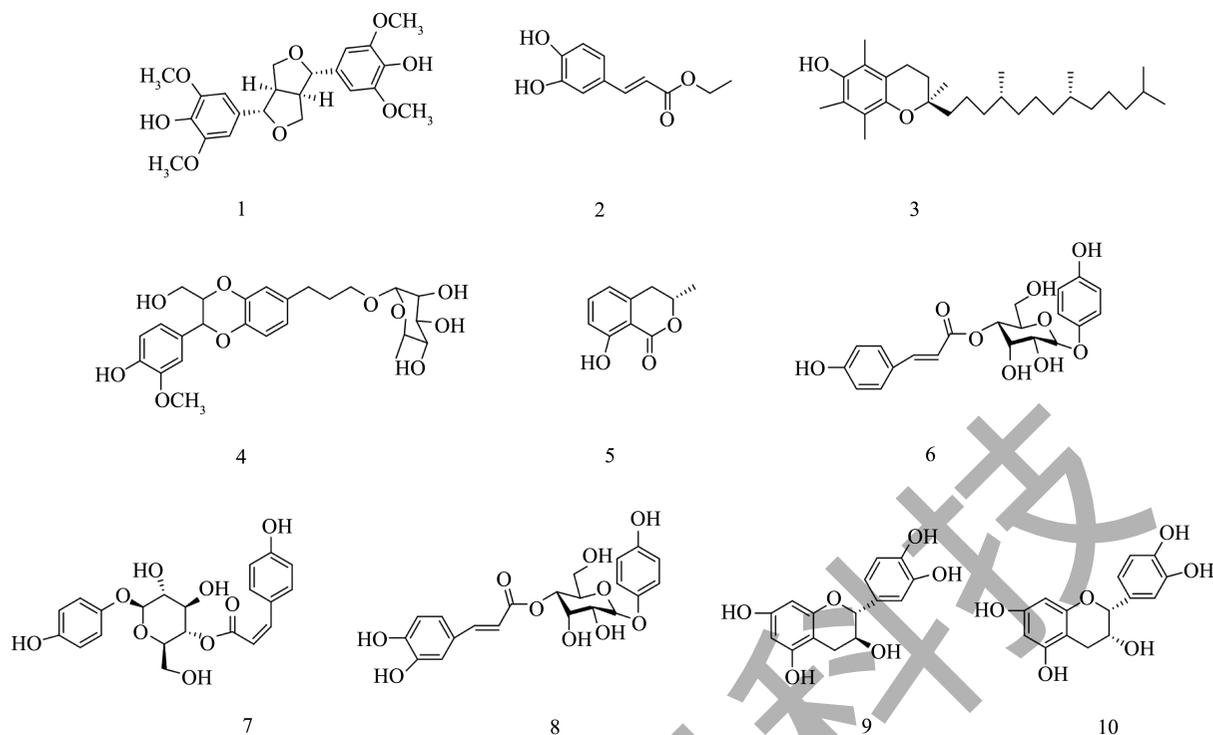


图1 化合物1~10的结构

Fig.1 Structures of compounds 1~10

化合物9：黄色粉末。HR-ESI-MS: m/z 291.085 5 $[M+H]^+$ (分子式为 $C_{15}H_{14}O_6$, 计算值为 291.086 9); 1H NMR (CD_3OD , 600 MHz) δ : 6.83 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.76 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-5'), 6.72 (1H, dd, $J=8.2$, 1.9 Hz, H-6'), 5.92 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-8), 5.85 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-6), 4.56 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-2), 3.97 (1H, m, H-3), 2.85 (1H, dd, $J=16.1$, 5.4 Hz, H-4a), 2.50 (1H, dd, $J=16.1$, 8.2 Hz, H-4b); ^{13}C NMR (CD_3OD , 150 MHz) δ : 157.84 (C-5), 157.59 (C-7), 156.91 (C-9), 146.26 (C-4'), 146.23, (C-3') 132.19 (C-1'), 120.03 (C-6'), 116.06 (C-5'), 115.23 (C-2'), 100.79 (C-10), 96.25 (C-6), 95.46 (C-8), 82.85 (C-2), 68.81 (C-3), 28.53 (C-4)。以上数据与文献报道^[26]基本一致, 故鉴定化合物9为儿茶素。

化合物10：黄色粉末。HR-ESI-MS: m/z 291.086 3 $[M+H]^+$ (分子式为 $C_{15}H_{14}O_6$, 计算值为 291.086 9); 1H NMR (CD_3OD , 600 MHz) δ : 6.98 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.80 (1H, dd, $J=8.2$, 1.9 Hz, H-6'), 6.76 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5'), 5.95 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-8), 5.92 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-6), 4.81 (1H, s, H-2), 4.17 (1H, m, H-3), 2.86 (1H, dd, $J=16.7$, 4.6 Hz, H-4a), 2.74 (1H, dd, $J=16.8$, 2.9 Hz, H-4b); ^{13}C NMR (CD_3OD ,

150 MHz) δ : 157.97 (C-5), 157.62 (C-7), 157.34 (C-9), 145.91 (C-4'), 145.74 (C-3'), 132.25 (C-1'), 119.37 (C-6'), 115.86 (C-5'), 115.28 (C-2'), 100.04 (C-10), 96.35 (C-6), 95.85 (C-8), 79.83 (C-2), 67.45 (C-3), 29.25 (C-4)。以上数据与文献报道^[27]基本一致, 故鉴定化合物10为表儿茶素。

2.2 提取物和单体化合物抗氧化活性

2.2.1 提取物抗氧化活性

各提取物的 DPPH、ABTS⁺、PTIO 自由基清除率实验结果如图2所示, 在一定的范围内, 乙酸乙酯、正丁醇萃取部位的清除率随着浓度的增大而增大, 呈现出正相关的现象。乙酸乙酯和正丁醇萃取部位均能有效清除自由基, 且乙酸乙酯萃取部位的自由基清除活性最强, 而石油醚萃取部位对 PTIO 自由基的清除能力较弱。进一步计算三个萃取部位清除自由基的 IC_{50} 值发现, 乙酸乙酯萃取部位对 DPPH·、ABTS⁺、PTIO 的 IC_{50} 值分别为 44.74、42.84、955.00 $\mu g/mL$, 均低于正丁醇和石油醚萃取部位的 IC_{50} 值, 结果见表1。以上结果表明, 乙酸乙酯萃取部位的抗氧化活性优于正丁醇和石油醚萃取部位, 同时皱叶莢蒾果实乙酸乙酯萃取物的

ABTS⁺ 自由基清除能力要强于相应的 DPPH 自由基清除能力^[28]。发现相比于 DPPH 自由基清除能力, 水果的 ABTS⁺ 自由基清除能力更强。而乙酸乙酯萃取部位在对不同自由基的活性表现上存在差异, 可能是由于其成分复杂性以及对特定自由基的亲合力不同所致。进一步的研究可以通过分离、鉴定和定量分析乙酸乙酯部位的化学成分, 来确定具体的活性成分。

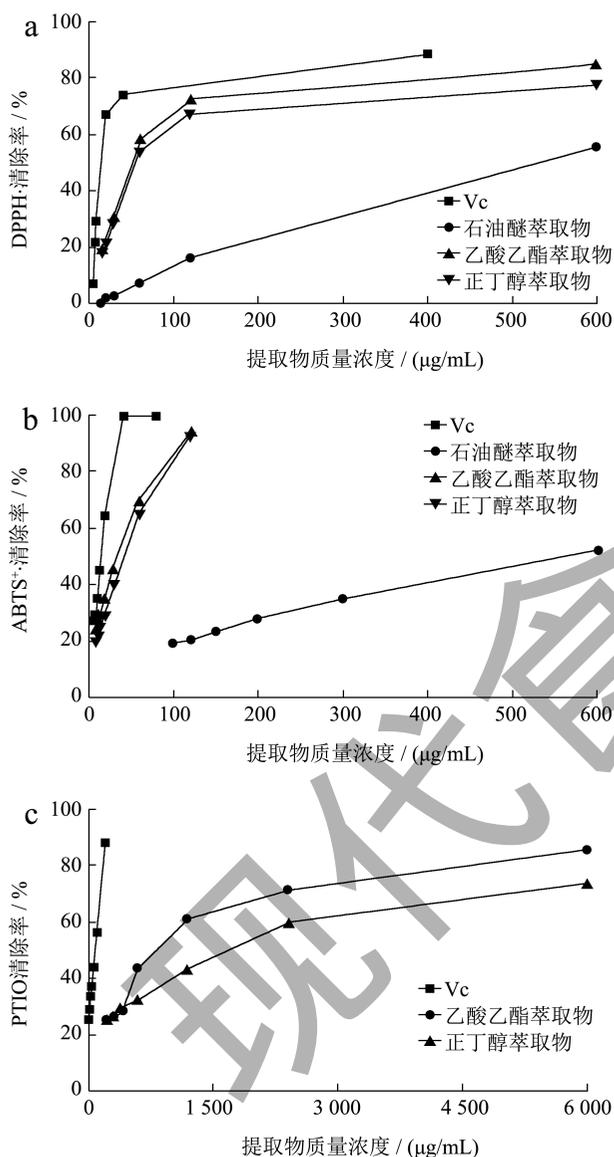


图2 不同提取物在 DPPH、ABTS⁺、PTIO 自由基中的清除率

Fig.2 The scavenging rates of various extracts on DPPH, ABTS⁺, and PTIO radicals

注: a 为 DPPH 自由基清除实验, b 为 ABTS⁺ 自由基清除实验, c 为 PTIO 自由基清除实验, 石油醚萃取物清除率极低, 未列出。

表 1 皱叶荚蒾果实各提取物的抗氧化活性 (μg/mL)

Table 1 Antioxidant activity of various extracts from the fruit of *Viburnum rhytidophyllum* Hemsl.

样品	DPPH IC ₅₀	ABTS IC ₅₀	PTIO IC ₅₀
石油醚萃取物	321.90 ± 8.60 ^a	467.6 ± 1.14 ^a	>6 000
乙酸乙酯萃取物	44.74 ± 1.15 ^b	42.84 ± 0.04 ^c	955.00 ± 1.33 ^b
正丁醇萃取物	45.24 ± 2.61 ^b	45.07 ± 0.04 ^b	1 460.00 ± 6.71 ^a
Vc	12.01 ± 0.04 ^c	19.01 ± 0.04 ^d	83.18 ± 0.13 ^c

注: 同列右肩不同的小写字母表示组间具有显著差异 (P<0.05), Vc 为阳性对照。

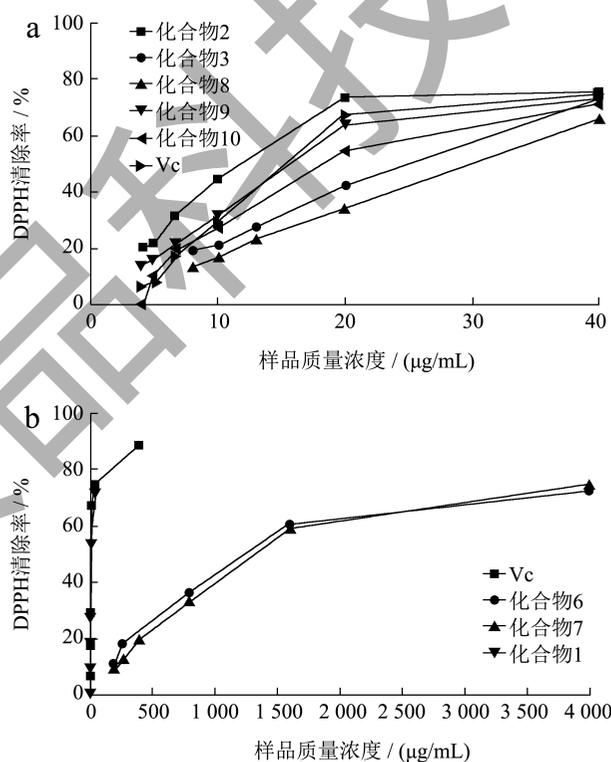


图3 各单体化合物的 DPPH 自由基清除率

Fig.3 The DPPH free radical scavenging rates of compounds

2.2.2 单体化合物抗氧化活性

2.2.2.1 DPPH 自由基清除能力

清除率结果如图3所示, 化合物 1~3、6~10 均能有效清除 DPPH 自由基, 化合物 1、6 和 7 的 DPPH 自由基清除活性较弱。其 IC₅₀ 值结果见表2, 其中化合物 2、9 和 10 的 IC₅₀ 值分别为 10.39、10.87、11.98 μg/mL, 与 Vc 对照组比没有显著性差异, 清除自由基能力效果与 Vc 相当, 强于其它化合物。此外, 化合物 3 和 8 也表现出较强的 DPPH 自由基清除能力, IC₅₀ 值分别为 21.16、22.92 μg/mL, 而

化合物 4 和 5 的 IC_{50} 值则均大于 4 000 $\mu\text{g/mL}$, 表明抗氧化活性极低或无抗氧化活性。根据实验结果可知, 各化合物对自由基清除活性中的强弱程度不同, 可能与苯环上的酚羟基数目、酚羟基位置或者糖基化有关。韩金旦在对直角莢蒾化学成分及生物活性的研究^[29]中, 发现 DPPH 的清除能力不仅与酚羟基数量有关, 与酚羟基的位置也密切相关; 还提到糖基化会产生空间位阻, 导致清除能力降低。化合物 10 的 DPPH 自由基清除活性结果与 Xie 等^[30]发现在莢蒾属植物天目琼花中的研究结果相近 ($IC_{50}=9.85 \mu\text{g/mL}$), 符合文献报道。关于在皱叶莢蒾果实或者莢蒾属中其它化学成分的 DPPH 自由基清除活性, 目前尚无人报道。

表 2 皱叶莢蒾各单体化合物的抗氧化活性

Table 2 Antioxidant activity of monomeric compounds from *Viburnum rhytidophyllum* Hemsl

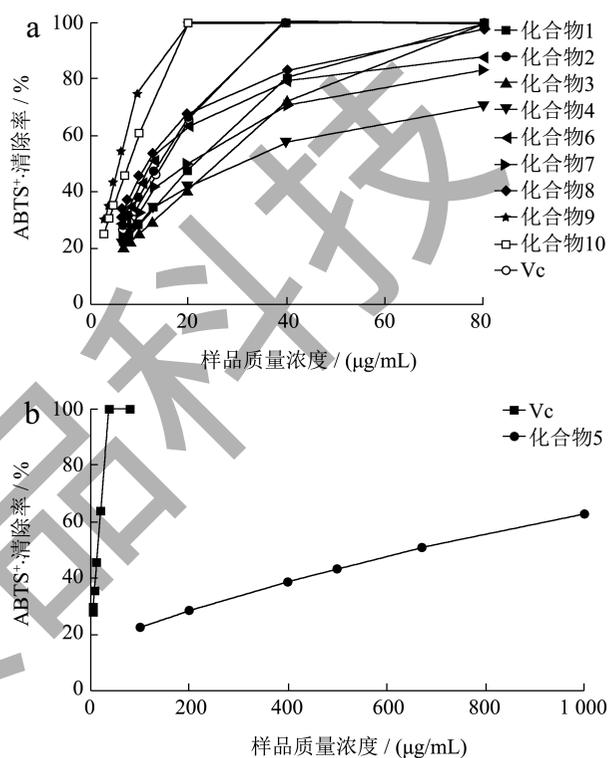
化合物	DPPH IC_{50} /($\mu\text{g/mL}$)	ABTS IC_{50} /($\mu\text{g/mL}$)	PTIO IC_{50} /($\mu\text{g/mL}$)
化合物 1	79.98±0.47 ^c	20.42±0.31 ^c	>4 000
化合物 2	10.39±0.40 ^e	18.36±0.15 ^g	602.60±1.79 ^b
化合物 3	21.16±0.74 ^d	29.96±0.06 ^b	495.50±2.89 ^c
化合物 4	>4 000	23.44±0.04 ^e	>4 000
化合物 5	>4 000	631.00±0.43 ^a	>4 000
化合物 6	977.40±3.75 ^b	12.59±0.32 ^h	>4 000
化合物 7	1 027.00±0.66 ^a	21.57±0.06 ^d	>4 000
化合物 8	22.92±0.21 ^d	12.88±0.16 ^h	1 193.00±1.14 ^a
化合物 9	11.98±0.13 ^e	6.31±0.01 ⁱ	251.20±1.03 ^c
化合物 10	10.87±0.97 ^e	7.94±0.08 ⁱ	309.00±2.75 ^d
Vc	12.01±0.04 ^e	19.01±0.04 ^f	83.16±0.13 ^f

注: 同列右肩不同的小写字母表示组间具有显著差异 ($P<0.05$), Vc 为阳性对照。

2.2.2.2 ABTS⁺自由基清除能力

清除率结果如图 4 所示, 化合物 1~10 均能有效清除 ABTS⁺ 自由基, 化合物 5 的 ABTS⁺ 清除活性较弱。 IC_{50} 值结果见表 2, 其中化合物 2、6、8~10 的 IC_{50} 值分别为 18.36、12.59、12.88、6.31、7.94 $\mu\text{g/mL}$, 与 Vc 对照组比有显著性差异, 清除 ABTS⁺ 自由基能力效果强于 Vc ($IC_{50}=19.01 \mu\text{g/mL}$) ($P<0.05$), 表明化合物 2、6、8~10 具有显著的自由基清除活性, 清除自由基效果最好。化合物 1、3、4、7 的 IC_{50} 值与阳性对照 Vc 相近, 表明有较强的抗氧化活性。通过实验结果可知, 化合物 1 到 10 均能有效清除 ABTS⁺ 自由基, 这表明它们具有潜在的抗氧化能力。化合物 6 和 7 分别存在 E 型结构和 Z 型结

构, 这两种结构导致它们的自由基清除活性有所差异。结果中发现 E 型结构的活性优于 Z 型结构, 目前没有文献报道这两种化合物的抗氧化活性, 猜测可能是由于反式稳定性优于顺式构型的原因, 确切原因有待探究。而化合物 5 的 ABTS⁺ 清除活性相对较弱, 这可能是由于其化学结构或其他因素导致的。关于在皱叶莢蒾果实或者莢蒾属中这些化学成分的 ABTS⁺ 自由基清除活性, 目前尚无人报道。

图 4 各单体化合物的 ABTS⁺ 自由基清除率Fig.4 The ABTS⁺ free radical scavenging rates of compounds

2.2.2.3 PTIO 自由基清除能力

在 PTIO 自由基清除实验中, 评价分离得到的 10 个化合物的自由基清除活性。清除率结果如图 5 所示, 具体 IC_{50} 值见表 2, 其中化合物 2、3、9 和 10 均表现出较强的抗氧化能力, IC_{50} 值分别 602.60、495.50、251.20、309.00 $\mu\text{g/mL}$, 与 Vc 对照组比有显著性差异, 清除 PTIO 自由基能力效果弱于 Vc ($P<0.05$)。化合物 8 的自由基清除活性较低, 其余化合物的 IC_{50} 值则均大于 4 000 $\mu\text{g/mL}$, 表明它们的抗氧化活性极低, 可能无抗氧化活性。PTIO 抗氧化能力比 DPPH 和 ABTS 弱, 一方面可能是由它的两个缺点: 不能用于脂溶性抗氧化剂和需要比 DPPH 等耗费更多的样品所导致, 另一方面可能是受到温度、溶剂、pH 值、时间的影响^[17]。关于在皱叶莢蒾果实或者莢蒾属中这些化学成分的 PTIO

自由基清除活性, 目前无人报道。本研究首次系统的研究了皱叶荚蒾果实中的抗氧化活性成分, 但其他的抗氧化活性成分还需进一步研究, 并进一步在细胞和动物上进行验证。

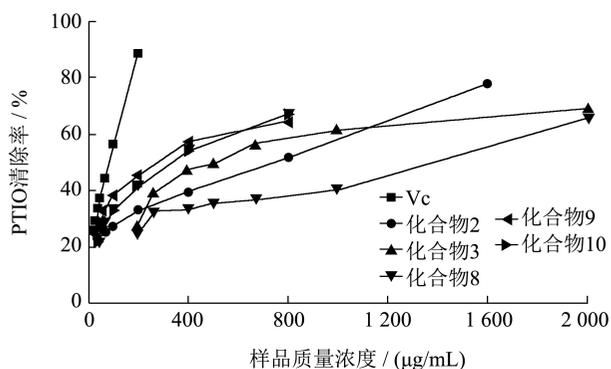


图5 各单体化合物的PTIO自由基清除率

Fig.5 The PTIO free radical scavenging rates of compounds

注: 清除率极低的化合物未列出。

3 结论

本研究对皱叶荚蒾果实粗提物的不同溶剂萃取部位进行抗氧化活性评估, 发现乙酸乙酯萃取部位表现出最强的抗氧化活性, 其次是正丁醇部位, 而石油醚部位表现最弱。乙酸乙酯萃取部位对DPPH、ABTS⁺和PTIO自由基的清除能力均显著, 且其IC₅₀值均低于其他两个部位。这说明乙酸乙酯萃取部位富含高效的天然抗氧化物质, 具有在食品和药物工业中应用的潜力。

本研究从乙酸乙酯部位分离鉴定出10个化合物, 分别鉴定为丁香脂素(1)、咖啡酸乙酯(2)、 α -生育酚(3)、massonioside E(4)、Mellein(5)、4-O-E-coumaroylarbutin(6)、4-O-Z-coumaroylarbutin(7)、6'-O-caffeoylarbutin(8)、儿茶素(9)、表儿茶素(10)。其中化合物1~8为苯丙素类及其衍生物, 9~10为黄酮类化合物。化合物1~8、10为首次从皱叶荚蒾果实中分离得到, 化合物2~8为首次从荚蒾属植物中分离得到。进一步对各单体化合物进行抗氧化活性筛选, 以Vc为阳性对照, 结合三个自由基清除结果, 发现化合物2、9和10在DPPH中清除能力效果最显著, 化合物2、6、8~10在ABTS⁺中的清除能力效果最显著, 化合物2和3、9和10在PTIO中的清除能力效果显著。其它化合物也表现出不同程度的自由基清除活性, 总体来说大部分单体化合物有较好的抗氧化能力。这些清除活性较好的单体化合物, 提示它们可能在防止氧化应激和相

关疾病发展中具有潜在价值。进一步的研究可以探索这些化合物的抗氧化机制, 以了解其如何与自由基反应, 并评估其在体内模型和临床实验中的表现。

综上所述, 大多数苯丙素类化合物、黄酮类化合物具有较强的抗氧化活性, 表明皱叶荚蒾果实中苯丙素类化合物及其衍生物、黄酮类化合物可能为其抗氧化活性药效物质基础, 为下一步寻找抗氧化性的化学成分以及皱叶荚蒾的进一步研究开发提供了科学依据。这些化合物的抗氧化性质可能与它们的分子结构和化学特性有关, 有望成为抗氧化剂和天然抗氧化物的候选物。

参考文献

- [1] MCNEILL J, MALECOT V. Lectotypification of the Linnaean names in *Viburnum* L. (*Viburnaceae*) [J]. *Taxon*, 2002, 51(4): 747-50.
- [2] 冯小璐, 陈俊强, 游捷, 等. 荚蒾属植物研究进展[J]. *山东林业科技*, 2021, 51(1): 76-80.
- [3] RICHARD C W, MICHAEL J D. *Viburnum* phylogeny based on combined molecular data: implications for taxonomy and biogeography [J]. *American Journal of Botany*, 2005, 92(4): 653-666.
- [4] 吕文君, 刘宏涛, 夏伯顺, 等. 荚蒾属植物资源及其园林应用[J]. *世界林业研究*, 2019, 32(3): 36-41.
- [5] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1978.
- [6] 杜灵洁, 杨晨娜, 李尔敏, 等. 荚蒾属植物药用资源研究进展[J]. *台州学院学报*, 2017, 39(6): 6-9.
- [7] 邢全, 石雷, 刘保东, 等. 枇杷叶荚蒾叶片解剖结构及其生态学意义[J]. *园艺学报*, 2004, 31(4): 526-528.
- [8] 桂炳中, 及瑞芬, 黄韬. 华北地区皱叶荚蒾栽培技术[J]. *中国花卉园艺*, 2013, 12: 44-44.
- [9] 冯翔, 姚安庆, 王文凯. 中国荚蒾属植物研究进展[J]. *现代农业科技*, 2016, 13: 172-173.
- [10] 汪智军, 靳开颜, 热孜万·阿巴斯. 欧洲荚蒾果实营养成分测定[J]. *安徽农业科学*, 2015, 43(21): 172-173.
- [11] 刘爱群, 邵则夏, 陆斌, 等. 云南荚蒾果实的开发利用[J]. *云南林业科技*, 1995, 3: 36-40.
- [12] 陈炳华, 陈前火, 刘剑秋, 等. 吕宋荚蒾果红色素的提取、纯化及其性质分析[J]. *福建师范大学学报(自然科学版)*, 2004, 20(4): 85-89.
- [13] VILMA K, PETRAS R V, AUDRIUS P, et al. Antioxidant properties and polyphenolic compositions of fruits from different European cranberry bush (*Viburnum opulus* L.) genotypes [J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(4): 3695-3702.
- [14] DOMINIKA P, ANNA P, MARIA K. Comparison of chemical composition and antioxidant capacity of fruit,

- flower and bark of *Viburnum opulus* [J]. Plant Foods for Human Nutrition, 2019, 74(3): 436-442.
- [15] 郑慧,张璐,全丽秋,等.水红木的化学成分及抗氧化活性研究[J].昆明理工大学学报(自然科学版), 2018,43(2):79-87.
- [16] 徐晓庆.琼花乙酸乙酯部位化学成分及抗氧化活性研究[D].扬州:扬州大学,2017.
- [17] LI X C. 2-phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl 3-oxide (PTIO·) radical scavenging: A new and simple antioxidant assay *in vitro* [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(30): 6288-6297.
- [18] 史国茹,王欣,刘彦飞,等.蝴蝶花的化学成分研究[J].天然产物研究与开发,2017,29(3):419-430.
- [19] 范翠梅,俞桂新,朱恩圆.野百合的化学成分研究[J].药学报,2016,51(5):775-779.
- [20] 艾尔肯·图尔荪,周忠波,万传星.新疆红花及红花油化学成分分离与鉴定[J].塔里木大学学报,2017,29(4):1-6.
- [21] 吕静,贾凌云,袁久志,等.红松松针化学成分的分离与鉴定[J].沈阳药科大学学报,2011,28(1):21-24.
- [22] VIRIDIANA M S, CARMEN E D, ELENA T, et al. Bioactive metabolites from the endophytic fungus *Aspergillus* sp. SPH2 [J]. Journal of Fungi 2021, 7(2): 108-109.
- [23] MOSADDIK A F, GLORIA K, PETER G W, et al. New phenolic glycosides from the stems and leaves of *Casearia multinervosa* [J]. Natural Product Research, 2006, 20(6): 641-647.
- [24] HE J, YIN T, CHEN Y, et al. Phenolic compounds and antioxidant activities of edible flowers of *Pyrus pashia* [J]. Journal of Functional Foods, 2015, 17: 371-379.
- [25] MACHIDA K, NAKANO Y, KIKUCHI M. Phenolic glycosides from *Viburnum dilatatum* [J]. Phytochemistry, 1991, 30(6): 2013-2014.
- [26] LIU M, LI X, LIU Q, et al. Preparative isolation and purification of 12 main antioxidants from the roots of *Polygonum multiflorum* Thunb. using high-speed countercurrent chromatography and preparative HPLC guided by 1,1'-diphenyl-2-picrylhydrazyl-HPLC [J]. Journal of Separation Science, 2020, 43(8): 1415-1422.
- [27] 韩晶晶,陈梦莹,岑娟,等.椭圆叶米仔兰化学成分及其生物活性[J].中成药,2022,44(1):97-102.
- [28] ANNA F, DAE O K, SUNG I K, et al. Comparison of ABTS/DPPH assays to measure antioxidant capacity in popular antioxidant-rich US foods [J]. Journal of Food Composition & Analysis, 2011, 24(7): 1043-1048.
- [29] 韩金旦.直角莢蒾的化学成分及其活性研究[D].浙江:浙江工商大学,2011.
- [30] XIE Y, WANG J, GENG Y, et al. Phenolic compounds from the fruits of *Viburnum sargentii* Koehne [J]. Molecules, 2015, 20(8): 14377-14385.