

益母草中一个新的苯乙醇苷

邹娜^{1,3}, 刘娟^{1,3}, 蒙春旺^{1,3*}, 刘娟汝^{1,3}, 周勤梅^{3,4}, 彭成^{1,3}, 熊亮^{1,2,3*}

(1. 成都中医药大学药学院, 西南特色中药资源国家重点实验室, 四川成都 611137; 2. 成都中医药大学医学技术学院, 四川成都 611137; 3. 成都中医药大学, 西南特色药材创新药物成分研究所, 四川成都 611137; 4. 成都中医药大学中医药创新研究院, 四川成都 611137)

摘要: 采用大孔吸附树脂、硅胶、ODS、葡聚糖凝胶等色谱填料, 运用柱色谱、半制备液相色谱等分离技术, 对益母草 (*Leonurus japonicus* Houtt.) 乙醇提取物的正丁醇部位进行分离纯化, 利用高分辨质谱、红外、核磁共振等波谱技术和酸水解反应鉴定化合物的结构。从益母草中分离得到6个苯乙醇苷类化合物, 分别为 leonoside G (1)、leonoside E (2)、leonoside B (3)、leonoside F (4)、cistanoside G (5)、红景天苷 (6), 其中化合物 1 为从益母草中获得的新的苯乙醇苷类化合物。

关键词: 益母草; 化学成分; 苯乙醇苷; 分离鉴定

中图分类号: R284 文献标识码: A 文章编号: 0513-4870(2024)08-2300-05

A new phenylethanol glycoside from *Leonurus japonicus*

ZOU Na^{1,3}, LIU Juan^{1,3}, MENG Chun-wang^{1,3*}, LIU Juan-ru^{1,3}, ZHOU Qin-mei^{3,4},
PENG Cheng^{1,3}, XIONG Liang^{1,2,3*}

(1. State Key Laboratory of Southwestern Chinese Medicine Resources, College of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China; 2. College of Medical Technology, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China; 3. Institute of Innovative Medicine Ingredients of Southwest Specialty Medicinal Materials, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China; 4. Innovation Institute of Chinese Medicine and Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China)

Abstract: The column chromatography and semi-preparative liquid phase chromatography with several chromatographic packing materials, including macroporous adsorbent resin, silica gel, ODS, and Sephadex LH-20, were used for the separation and purification of *n*-butanol-soluble portion of ethanol extract of *Leonurus japonicus* Houtt. The structures of isolates were identified by HR-MS, IR, NMR, and acid hydrolysis reaction. Six phenylethanol glycosides were obtained from *L. japonicus* and identified as leonoside G (1), leonoside E (2), leonoside B (3), leonoside F (4), cistanoside G (5), and salidroside (6). Compound 1 is a new phenylethanol glycoside.

Key words: *Leonurus japonicus* Houtt.; chemical constituent; phenylethanol glycoside; separation and structural characterization

益母草为唇形科益母草属植物益母草 (*Leonurus*

japonicus Houtt.) 的新鲜或干燥地上部分, 全国各地均有分布^[1]。益母草始载于《神农本草经》, 以全草入药, 具有活血调经、利水消肿、清热解毒的传统功效。由于其在妇产科疾病中的疗效显著, 被誉为“经产良药”和“胎产圣药”, 现代药理研究发现益母草具有调节子宫平滑肌^[2,3]、促血管生成^[4]、抗血小板聚集^[5]、舒张血管^[6]、凝血^[7]、细胞毒^[8]、抗菌^[9]和肝保护^[10]等药理活性。

收稿日期: 2024-01-15; 修回日期: 2024-03-13.

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (81872991); 国家自然科学基金联合基金重点支持项目 (U19A2010); 国家自然科学基金优秀青年科学基金项目 (82022072).

*通讯作者 Tel: 86-28-61800231,

E-mail: mengchunw@126.com; xiling@cdutcm.edu.cn

DOI: 10.16438/j.0513-4870.2024-0041

植化研究发现益母草主要有生物碱^[2,3,11]、二萜^[6,12]、三萜^[13]、黄酮^[14]和苯乙醇苷^[15]等类型化合物。其中,化学成分研究多集中于生物碱类和二萜类成分^[2],而香豆素、苯乙醇苷等报道相对较少。苯乙醇苷类成分由于苷元和单糖的不同导致该类化合物的结构变化较为丰富,至今苯乙醇苷类化合物已报道570余个^[6]。现代药理研究发现,苯乙醇苷类化合物具有肝保护^[17]、神经保护^[18]、抗炎^[19]、抗肿瘤^[20]、心肌保护^[19]等药理活性。本课题组前期从益母草中发现了系列生物碱、二萜和黄酮类化合物^[3,6],为进一步丰富益母草中的化学成分,本研究采用多种分离技术得到6个苯乙醇苷类化合物,运用高分辨质谱、红外、核磁共振等波谱技术和酸水解反应鉴定化合物的结构,其中化合物**1**为一个新的苯乙醇苷类化合物。

结果与讨论

化合物**1**: 白色无定形粉末,易溶于甲醇。比旋度 $[\alpha]_D^{20} +50.0$ (c 0.02, MeOH)。根据准分子离子峰(+)-HR-ESI-MS m/z : 615.189 7 $[M+Na]^+$ (计算值为 $C_{25}H_{36}O_{16}Na$, 615.190 1),确定化合物**1**的分子式为 $C_{25}H_{36}O_{16}$,不饱和度为8。UV (MeOH) λ_{max} ($\log \epsilon$) 224 (3.35), 281 (3.45) nm; IR 数据提示含有-OH ($3\ 434\ cm^{-1}$)、-CH- ($2\ 921, 2\ 853\ cm^{-1}$)、-CO- ($1\ 129, 1\ 059\ cm^{-1}$),在 $1\ 628\ cm^{-1}$ 处的伸缩振动提示有苯环

存在。

^{13}C NMR谱(表1)和DEPT谱显示化合物**1**(图1)共有25个碳信号,可归属为1个甲基(δ_c 17.9)、3个连氧亚甲基(δ_c 62.4, 66.9, 72.4)、18个次甲基[含15个连氧次甲基(δ_c 69.7, 69.8, 70.0, 71.8, 72.8, 74.1, 74.3, 78.7, 79.8, 80.0, 82.1, 83.2, 99.1, 100.6, 107.4)和3个芳环次甲基(δ_c 115.4, 116.4, 119.8)],3个芳香季碳[含2个芳香连氧季碳(δ_c 146.4, 146.7)]信号。 1H NMR谱(表1)显示,低场有3个芳环质子信号 $[\delta_H$ 6.85 (1H, d, $J = 1.8$ Hz), 6.76 (1H, d, $J = 7.8$ Hz)和6.72 (1H, dd, $J = 7.8, 1.8$ Hz)],是一个典型的ABX系统,推测化合物**1**含有一个1,3,4-三取代苯环。根据edit-HSQC谱对化合物**1**的氢碳信号进行了准确归属。在 ^{13}C NMR谱中的3个连氧次甲基碳信号(δ_c 99.1, 100.6和107.4)以及在 1H NMR谱中2个明显的连氧次甲基质子信号 $[\delta_H$ 5.37 (1H, d, $J = 1.8$ Hz)和4.46 (1H, d, $J = 7.8$ Hz)],推测化合物**1**含有三个单糖。结合 1H NMR谱中一组连氧亚甲基信号 $[\delta_H$ 3.89 (1H, dd, $J = 12.0, 1.8$ Hz)和3.72 (1H, overlapped), δ_c 62.4]推断其中1个单糖为葡萄糖;结合 $[\delta_H$ 1.21 (3H, d, $J = 6.0$ Hz), δ_c 17.9]的双峰甲基信号和 $[\delta_H$ 5.37 (1H, d, $J = 1.8$ Hz), δ_c 100.6]的端基质子信号推断另一个单糖为鼠李糖;综合上述已确定片段和剩下的NMR数据,推测该化合物还含有1个阿拉伯糖。

Table 1 1H NMR (600 MHz, CD_3OD) and ^{13}C NMR data (150 MHz, CD_3OD) of **1**

No.	δ_H	δ_c	No.	δ_H	δ_c
1	-	130.1	6'a	3.89 (1H, dd, $J = 12.0, 1.8$ Hz)	62.4
2	6.85 (1H, d, $J = 1.8$ Hz)	115.4	6'b	3.72 (1H, overlapped)	
3	-	146.4	1''	5.37 (1H, d, $J = 1.8$ Hz)	100.6
4	-	146.7	2''	3.80 (1H, m)	83.2
5	6.76 (1H, d, $J = 7.8$ Hz)	116.4	3''	3.76 (1H, m)	71.8
6	6.72 (1H, dd, $J = 7.8, 1.8$ Hz)	119.8	4''	3.35 (1H, m)	74.3
7	4.53 (1H, dd, $J = 10.8, 3.0$ Hz)	78.7	5''	3.99 (1H, m)	69.7
8a	3.92 (1H, overlapped)	72.4	6''	1.21 (3H, d, $J = 6.0$ Hz)	17.9
8b	3.73 (1H, overlapped)		1'''	3.93 (1H, d, $J = 7.2$ Hz)	107.4
1'	4.46 (1H, d, $J = 7.8$ Hz)	99.1	2'''	3.49 (1H, m)	72.8
2'	3.29 (1H, m)	82.1	3'''	3.28 (1H, m)	74.1
3'	3.72 (1H, m)	80.0	4'''	3.56 (1H, s)	69.8
4'	3.49 (1H, m)	79.8	5'''a	3.31 (1H, overlapped)	66.9
5'	3.48 (1H, m)	70.0	5'''b	2.74 (1H, d, $J = 12.6$ Hz)	

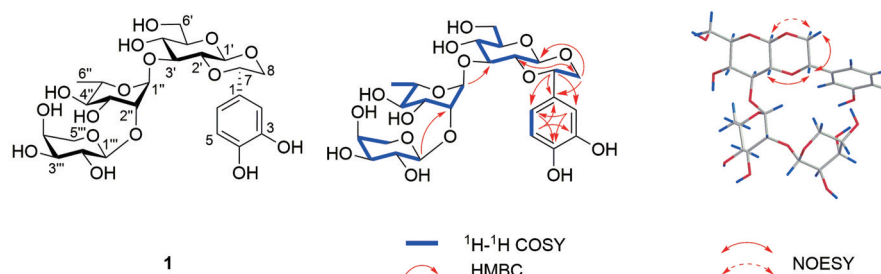


Figure 1 Key HMBC, 1H - 1H COSY, and NOESY correlations of compound **1**

进一步采用 2D NMR 对化合物 **1** 的结构进行了鉴定。在 HMBC 谱中, H-2 与 C-4、C-6 相关, H-5 与 C-1、C-3 相关, H₂-8 与 C-1 相关, 以及 H-7 与 C-1、C-2、C-6、C-8 相关, 表明化合物 **1** 的苷元部分为 1,3,4-三取代苯乙醇结构。质谱显示化合物 **1** 的不饱和度为 8, 除去苯环和 3 个单糖共 7 个不饱和度以外, 还剩 1 个不饱和度, 推测苷元与糖基部分的羟基相连而成环, 而 HMBC 谱显示 H-7 与 C-2' 相关, 同时与文献报道的 taraffiniside A^[21] 和 cuneataside A^[22] 的波谱数据十分类似, 表明葡萄糖的 2'-OH 与苷元上的 C-7 成环。在 HMBC 谱中, H₂-8 与 C-1' 相关, 表明葡萄糖端基质子与苯乙醇的 C-8 位羟基相连形成苷键。同时 H-1'' 与 C-3' 有 HMBC 相关, 表明鼠李糖连接在葡萄糖的 C-3' 上; 此外, 阿拉伯糖的端基质子 H-1''' 与 C-2'' 有 HMBC 相关, 表明阿拉伯糖连接在鼠李糖的 C-2'' 位。

葡萄糖的相对构型根据 ¹H NMR 中其端基质子的 $J_{H1'-H2'} = 7.8$ Hz, 可以确定为 β -葡萄糖; 阿拉伯糖的相对构型通过其端基质子的 $J_{H1''-H2''} = 7.2$ Hz, 确定为 α -阿拉伯糖^[22,23]。鼠李糖的 H-1'' 为 ϵ 键, 其相对构型无法通过偶合常数确定, 根据鼠李糖的端基碳化学位移^[24], 以及利用 HETLOC 实验^[25]测得 $J_{H1'''-C1''} = 175$ Hz^[26], 从而确定为 α -鼠李糖。另外, 在 NOESY 光谱中可以看到 H-7 与 H-2' 有相关, 表明 H-7 为 β 构型, 且偶合常数 ($J_{H7-H8b} = 10.8$ Hz) 也验证了该结果。最后, 采用酸水解反应鉴定化合物 **1** 中的单糖分别为 *D*-葡萄糖、*L*-鼠李糖和 *L*-阿拉伯糖, 其糖链为 α -*L*-阿拉伯糖基(1→2)- α -*L*-鼠李糖基(1→3)- β -*D*-葡萄糖基, 化合物 **1** 的结构最终确定如图 1 所示, 命名为 leonoside G。

通过波谱数据与文献进行对照, 鉴定了 5 个已知化合物, 分别为 leonoside E (**2**)^[15]、leonoside B (**3**)^[27]、leonoside F (**4**)^[15]、cistanoside G (**5**)^[28] 和红景天苷 (**6**)^[29]。

实验部分

Rudolph Autopol I 自动旋光仪, 美国 Rudolph 公司; Bruker Avance NEO 600 M 核磁共振波谱仪和 Bruker timsTOF 质谱仪, 德国 Bruker 公司; Applied Photophysics Chirascan 圆二色光谱仪, 英国 Applied Photophysics 公司; Spectrum One FT-IR spectrometer 光谱仪, 美国 PerkinElmer 公司; Agilent 1220 高效液相色谱仪和 Varian Dynamax 色谱柱 (250 mm × 21.4 mm, 8 μ m), 美国 Agilent 公司; Welch Ultimate XB-C₁₈ 色谱柱 (250 mm × 10 mm, 5 μ m), 月旭科技 (上海) 股份有限公司; Kromasil C₁₈ 色谱柱 (250 mm × 4.6 mm, 5 μ m), 瑞典 Akzo Nobel 公司; 旋转蒸发仪, 上海贤德实验仪

器有限公司; SQP 型分析天平, 赛多利斯科学仪器 (北京) 有限公司。柱层析硅胶 (200~300 目), 青岛海蓝硅胶干燥剂有限公司; 高效薄层色谱硅胶板 (GF₂₅₄ 硅胶), 安徽良臣硅源材料有限公司; Sephadex LH-20 凝胶, 瑞典 Amershan Pharmaci 公司; 甲醇 (色谱级), 美国 Sigma 公司; 其他所用试剂均为分析纯 (成都市科隆化学有限公司)。*L*-阿拉伯糖 (批号: WP23012907) 和 *L*-鼠李糖标准品 (批号: WP23080409), 四川省维克奇生物科技有限公司; *D*-葡萄糖标准品 (批号: MUST-19032905), 成都曼思特生物科技有限公司。

样品于 2012 年 5 月采自四川省冕宁县, 由成都中医药大学药学院李敏教授鉴定为益母草 (*L. japonicus*), 标本现存于成都中医药大学西南特色药材创新药物成分研究所, 标本号为 (LJ20130522)。

1 提取与分离

取干燥粉碎的益母草 20 kg, 用 8 倍量的 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h。提取液经减压浓缩得浸膏 1.2 kg, 将浸膏混悬于水中, 依次用乙酸乙酯和正丁醇萃取, 回收溶剂, 得正丁醇部位 180 g。正丁醇部位经大孔树脂分离, 以不同浓度乙醇 (10%、30%、50%、70%、95%) 进行梯度洗脱, 回收溶剂得到 5 个洗脱部分 (A~E), A (30 g) 经反相 C18 减压柱分离, 以甲醇-水溶液 (8%~100%) 洗脱得到 5 个亚组分 (A₁~A₅)。A₁ 采用 Sephadex LH-20 凝胶柱 (60% 甲醇-水溶液), 得到 8 个亚组分 (A_{1.1}~A_{1.8}), A_{1.4} 经过 VARIAN Dynamax 制备柱得到 8 个亚组分 (A_{1.4.1}~A_{1.4.8}), A_{1.4.4} 采用硅胶柱色谱 (二氯甲烷-甲醇溶液, 50:1~3:1) 和半制备高效液相色谱 (40% 甲醇-水溶液) 分离得到化合物 **2** (5.3 mg, $t_R = 30.8$ min) 和 **3** (3.0 mg, $t_R = 40.3$ min)。A_{1.4.6} 经半制备高效液相色谱 (50% 甲醇-水溶液) 分离得到化合物 **4** (3.3 mg, $t_R = 20.8$ min) 和 **6** (2.0 mg, $t_R = 30.5$ min)。A₂ 采用 Sephadex LH-20 凝胶柱 (50% 甲醇-水溶液) 分离得到 8 个亚组分 (A_{2.1}~A_{2.8}), A_{2.3} 用 Sephadex LH-20 凝胶柱 (40% 甲醇-水溶液), 得到 6 个亚组分 (A_{2.3.1}~A_{2.3.6}), A_{2.3.5} 经半制备高效液相色谱 (35% 甲醇-水溶液) 纯化得到化合物 **1** (12.0 mg, $t_R = 45.3$ min), A_{2.3.6} 经半制备高效液相色谱 (40% 甲醇-水溶液) 纯化得到化合物 **5** (2.2 mg, $t_R = 25.5$ min)。

2 酸水解

化合物 **1** (2.0 mg) 用 0.5 mol·L⁻¹ 盐酸溶液在 90 °C 下水解 2 h, 将水解液减压干燥, 残渣用 4 mL 水溶解, 用 3 倍量乙酸乙酯萃取 5 次, 收集水层^[30]。将水层干燥后用 500 μ L 纯水溶解, 吸取 100 μ L 与 1-苯基-3-甲基-5-吡唑酮 (PMP) 反应, 同时精密吸取 *D*-葡萄糖、*L*-鼠李糖和 *L*-阿拉伯糖标准品制成的混标溶液 100 μ L

与PMP反应^[31]。采用Kromasil C₁₈色谱柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm)进行高效液相(HPLC)分析,流动相为:A相磷酸盐缓冲液(0.05 mol·L⁻¹, pH 6.7), B相乙腈;洗脱梯度为:0~17 min, V_A/V_B = 82:18; 17~20 min, V_A/V_B = 72:28; 20~45 min, V_A/V_B = 72:28; 柱温30 °C, 流速1.0 mL·min⁻¹, 检测波长为254 nm。通过比较单糖标准品衍生物的色谱峰和样品水解液中单糖衍生物的色谱峰的保留时间, 确定化合物1中的单糖分别为D-葡萄糖、L-鼠李糖和L-阿拉伯糖。

3 结构鉴定

化合物1: 白色无定形粉末, 易溶于甲醇。比旋度 $[\alpha]_D^{20} +50.0$ (c 0.02, MeOH)。UV (MeOH) λ_{\max} (log ϵ) 224 (3.35), 281 (3.45) nm。IR ν_{\max} : 3 434, 2 921, 2 853, 1 628, 1 129, 1 059 cm⁻¹。(+)HR-ESI-MS m/z : 615.189 7 [M+Na]⁺ (计算值为C₂₅H₃₆O₁₆Na, 615.190 1)。¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) 和¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) 数据见表1。

作者贡献: 邹娜负责成分分离、结构鉴定和论文撰写; 刘娟协助样品粗分离; 蒙春旺和熊亮负责组织实验的开展和修改论文; 刘娟汝和周勤梅参与药材提取和样品分离; 彭成参与实验设计和课题管理。

利益冲突: 所有作者均声明无利益冲突。

References

- [1] Tan YJ. Study on the Resource Chemistry and Quality Evaluation of *Leonurus japonicus* Houtt. (益母草资源化学与质量标准研究) [D]. Nanjing: Nanjing University of Chinese Medicine, 2019.
- [2] Miao LL, Zhou QM, Peng C, et al. *Leonurus japonicus* (Chinese motherwort), an excellent traditional medicine for obstetrical and gynecological diseases: a comprehensive overview [J]. Biomed Pharmacother, 2019, 117: 109060.
- [3] Liu J, Peng C, Zhou QM, et al. Alkaloids and flavonoid glycosides from the aerial parts of *Leonurus japonicus* and their opposite effects on uterine smooth muscle [J]. Phytochemistry, 2018, 145: 128-136.
- [4] He YL, Shi JY, Peng C, et al. Angiogenic effect of motherwort (*Leonurus japonicus*) alkaloids and toxicity of motherwort essential oil on zebrafish embryos [J]. Fitoterapia, 2018, 128: 36-42.
- [5] Yu JF, Wu XH, Hu C, et al. Research progress on the action mechanism of anti-platelet aggregation of cold and cooling activating blood circulation removing stasis Chinese medicine and its chemical components [J]. Pract Clin J Integr Tradit Chin West Med (实用中西医结合临床), 2022, 22: 124-128.
- [6] Xiong L, Zhou QM, Zou Y, et al. Leonuketol, a spiroketal diterpenoid from *Leonurus japonicus* [J]. Org Lett, 2015, 17: 6238-6241.
- [7] Zhang M, Wang WR, Feng C, et al. The effect of *Leonurus artemisia* decoction on the active factors of complement and coagulation cascade pathway based on proteomics *in vitro* [J]. Acta Vet Zootech Sin (畜牧兽医学报), 2022, 53: 1934-1944.
- [8] Li YX. Studies on the Chemical Constituents and Bioactivities of *Leonurus japonicus* Houtt. (益母草化学成分及药理活性研究) [D]. Beijing: Peking Union Medical College, 2013.
- [9] Han LF. Study on Components and Mechanism of *Leonurus artemisia* (Laur.) S.Y. Hu F Against *Mycobacterium tuberculosis* (益母草抗结核分枝杆菌成分及机制研究) [D]. Guizhou: Guizhou University, 2019.
- [10] Yu Y, Zhou S, Wang Y, et al. Leonurine alleviates acetaminophen-induced acute liver injury by regulating the PI3K/AKT signaling pathway in mice [J]. Int Immunopharmacol, 2023, 120: 110375.
- [11] Wen YQ, Gong LY, Wang L, et al. Comparative pharmacokinetics study of leonurine and stachydrine in normal rats and rats with cold-stagnation and blood-stasis primary dysmenorrhoea after the administration of *Leonurus japonicus* houtt electuary [J]. J Sep Sci, 2019, 42: 1725-1732.
- [12] Hu YM, Liu WJ, Li MX, et al. Two new labdane diterpenoids from aerial parts of *Leonurus japonicus* and their anti-inflammatory activity [J]. Nat Prod Res, 2019, 33: 2490-2497.
- [13] Qiao JJ, Wu QN, Xue M, et al. Research progress on chemical components and pharmacological effects of *Leonurus japonicas* [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2018, 49: 5691-5704.
- [14] Zhang Y, Deng S, Qu L, et al. Rare syringyl acylated flavonol glycosides from the aerial parts of *Leonurus japonicus* Houtt. [J]. Molecules, 2013, 18: 2967-2977.
- [15] Li Y, Chen Z, Feng Z, et al. Hepatoprotective glycosides from *Leonurus japonicus* Houtt. [J]. Carbohydr Res, 2012, 348: 42-46.
- [16] Wu L, Georgiev MI, Cao H, et al. Therapeutic potential of phenylethanoid glycosides: a systematic review [J]. Med Res Rev, 2020, 40: 2605-2649.
- [17] Wei Q, Li P, Wu T, et al. Progress in phenylethanoid glycosides from *Forsythia suspensa* [J]. Chin J Clin Pharmacol (中国临床药理学杂志), 2018, 34: 2481-2485.
- [18] Xu CH, Nijiati T, Wang YX, et al. Progress in bioactivity of phenylethanoid glycosides in *Cistanches* [J]. Food Drug (食品与药品), 2023, 25: 261-266.
- [19] Han MF, Zhang X, Zhang LQ, et al. Iridoid and phenylethanoid glycosides from *Scrophularia umbrosa* with inhibitory activity on nitric oxide production [J]. Phytochem Lett, 2018, 28: 37-41.
- [20] Tang Y, Wu JQ. Anti-tumor effects of phenylethanoid glycosides deprived from *Cistanche deserticola* [J]. Curr Biotechnol (生物技术进展), 2023, 13: 399-405.
- [21] Zhou XL, Wen QW, Lin X, et al. A new phenylethanoid glycoside with antioxidant and anti-HBV activity from *Tarphochlamys affinis* [J]. Arch Pharm Res, 2014, 37: 600-605.
- [22] Chang J, Case R. Phenolic glycosides and ionone glycoside from

- the stem of *Sargentodoxa cuneata* [J]. Phytochemistry, 2005, 66: 2752-2758.
- [23] Zheng Q, Koike K, Han L, et al. New biologically active triterpenoid saponins from *Scabiosa tschiliensis* [J]. J Nat Prod, 2004, 67: 604-613.
- [24] Lou YY, Mu L, Huang YP, et al. A new cucurbitane-type saponin from *Gynostemma pentaphyllum* [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2021, 52: 1872-1876.
- [25] Uhrin D, Batta G, Hruby VJ, et al. Sensitivity-and gradient-enhanced hetero (ω_1) half-filtered TOCSY experiment for measuring long-range heteronuclear coupling constants [J]. J Magn Reson, 1998, 130: 155-161.
- [26] Glensk M, Wray V, Nimtz M, et al. Silenosides A-C, triterpenoid saponins from *Silene vulgaris* [J]. J Nat Prod, 1999, 62: 717-721.
- [27] Sugaya K, Hashimoto F, Ono M, et al. Anti-oxidative constituents from Leonurii Herba (*Leonurus japonicus*) [J]. Food Sci Technol Int, 1998, 4: 278-281.
- [28] Karasawa H, Kobayashi H, Takizawa N, et al. Studies on the constituents of Cistanchis Herba. VIII. Isolation and structure of a new phenylethanoid glycoside, cistanoside G [J]. Yakugaku Zasshi, 1986, 106: 721-724.
- [29] Zhan XJ, Pei JR, Fan WJ, et al. Chemical constituents from ethyl acetate extract of *Sargentodoxa cuneata* [J]. J Chin Med Mater (中药材), 2022, 45: 1114-1118.
- [30] Hao WS, Zhu CG, Lei XG, et al. Triterpenoids from an aqueous extract of the *Ziziphus jujuba* var. *spinosa* seeds [J]. Acta Pharm Sin (药学报), 2023, 58: 2734-2745.
- [31] Zhou Y, Wu G, Chen F. Analysis of monosaccharide composition of polysaccharides from okra by pre-column derivatization high performance liquid chromatography [J]. Food Sci (食品科学), 2019, 40: 266-271.