

液相色谱/离子阱质谱法研究何首乌中糖苷类化合物

孙晋苓^{1,2,3}, 黄晓兰², 吴惠勤^{2*}, 黄芳²¹中国科学院广州化学研究所, 广州 510650;²中国广州分析测试中心, 广州 510070; ³中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要:采用液相色谱/离子阱质谱(HPLC/IT-MS)联用技术研究何首乌中糖苷类化合物,并对大黄素甲醚糖苷和大黄素糖苷的分子离子或准分子离子的离子化机理进行探讨。实验采用反相C₁₈色谱柱,二元线性梯度洗脱,分离出12个主要成分。利用质谱的诱导碰撞解离技术获得碎片裂解信息,结合文献鉴定出9种糖苷的化学结构,其中顺式-2,3,5,4-四羟基二苯乙烯-2-O- β -D-吡喃葡萄糖苷、决明酮-8-O-(6-O-乙酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷和大黄素甲醚-8-O-(6-O-乙酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷为首次鉴定。

关键词:液相色谱/质谱联用(HPLC/MS);离子阱(IT);大气压化学电离源(APCI);何首乌;糖苷

中图分类号: R284.1; Q946.83

文献标识码: A

HPLC/IT-MS Analysis of Glycosides in Radix Polygoni multiflori

SUN Jin-ling^{1,2,3}, HUANG Xiao-lan², WU Hui-qin^{2*}, HUANG Fang²

¹Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; ²China National Analytical Center, Guangzhou 510070, China; ³Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: HPLC/MS was developed for analysis and identification of glycosides in radix *Polygoni multiflori*, and the process of ionization of molecular ion of physcion glycoside and quasimolecular ion of emodin glycoside were studied. Samples were analyzed by a reversed-phase C₁₈ column using a binary eluent under gradient conditions, and twelve components were isolated. A collision induced dissociation (CID) experiment was carried out in order to identify the structure of glycosides. The structures of nine glycosides were inferred by MS and information from reports. Three of them: cis-2, 3, 5, 4-tetrahydroxystilbene-2-O- β -D-glucopyranoside, torachryson-8-O-(6-O-acetyl)- β -D-glucopyranoside, physcion-8-O-(6-O-acetyl)- β -D-glucopyranoside have not been reported until now.

Key words: high performance liquid chromatography/mass spectrometry (HPLC/MS); ion trap (IT); atmospheric pressure chemical ionization (APCI); radix *Polygoni multiflori*; glycosides

何首乌 (radix *Polygoni multiflori*) 为蓼科植物何首乌 (*Polygonum multiflorum* Thunb) 的干燥块根。生首乌具有润肠、通便和解毒等功效,经炮制后成为制首乌,具有补肝肾、益精血、乌须发、抗衰老等功效。关于何首乌中的有效成分蒽醌类、二苯乙烯苷及磷脂类等已有不少研究报道^[1]。二苯乙烯苷的全称为2,3,5,4-四羟基二苯乙烯-2-O- β -D-吡喃葡萄糖苷,具有抗衰老、降低胆固醇、提高免疫功能、防治动脉硬化及保肝等功效^[2];蒽醌苷可促进肠道的蠕动以通便,孙桂波等人研究了何首乌蒽醌苷对小鼠细胞免疫功能的影响,表明何首乌中的蒽醌苷可

显著增强小鼠细胞免疫功能,与何首乌可调节机体的免疫功能相一致,蒽醌苷可能是其调节免疫功能的有效成分之一^[3],陈万生等人对大黄素-8-O- β -D-吡喃葡萄糖苷的促智活性进行了研究^[4]。对何首乌中糖苷的分离提纯已有研究报道,李建北等人在何首乌乙酸乙酯溶解部分分离得到了大黄素-8-O- β -D-吡喃葡萄糖苷、大黄素甲醚-8-O- β -D-吡喃葡萄糖苷和反式-2,3,5,4-四羟基二苯乙烯-2-O- β -D-吡喃葡萄糖苷等^[5];陈万生等人从何首乌提取物中分离出了2,3,5,4-四羟基二苯乙烯-2-O-(6-O-乙酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷和决明酮-8-O- β -D-吡喃葡萄糖苷等^[6];张志国等人从何首乌中分离制得了大黄素-8-O-(6-O-乙酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷等^[7]。但还未见对何首乌中各种糖苷同时检测的研究报道。

本文采用液相色谱/离子阱质谱(HPLC/IT-

收稿日期: 2008-04-14 接受日期: 2008-08-15

基金项目: 广东省科技计划项目(2006B35605009)

*通讯作者 E-mail: wu.hui.qin@tom.com

MS)联用对何首乌进行分析,鉴定出9种糖苷,其中3种糖苷为首次报道,为何首乌中糖苷的快速同时检测提供了新的方法,为何首乌的质量评价及其深加工的质量控制提供了科学依据。发现的3种新糖苷对何首乌有效成分的进一步研究有重要意义。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 1100LC/Trap-XCTMSD液相色谱/离子阱质谱联用仪;AS3120超声波发生器(Auto Science公司)。

以色谱纯甲醇为HPLC/MS的流动相(SK Chemical公司);分析纯甲醇,作为提取用(广州化学试剂厂);乙酸铵为分析纯(广州化学试剂厂);实验所用水为二次蒸馏水。

对照品:反式-2,3,5,4-四羟基二苯乙烯-2-O- β -D-吡喃葡萄糖苷对照品(中国药品生物制品检定所提供);大黄素对照品(中国药品生物制品检定所提供)。

生首乌购于广东德庆县药材市场,制首乌购于广州杏园春药店,经鉴定均为正品。

1.2 实验方法

1.2.1 对照品溶液及样品溶液的制备

1.2.1.1 反式二苯乙烯苷对照品溶液的制备

精密称取反式二苯乙烯苷对照品2.15 mg,用70%甲醇定容至10 mL,配成质量浓度为0.215 mg/mL的对照品溶液。

1.2.1.2 顺式二苯乙烯苷对照品溶液的制备

因为二苯乙烯苷与白藜芦醇苷结构相似,参照文献^[8]将反式二苯乙烯苷标准溶液在紫外光($\lambda = 365$ nm)下照射20 min转化为顺式二苯乙烯苷,转化率为72.0%。

1.2.1.3 大黄素对照品溶液的制备

精密称取大黄素对照品1.31 mg,用70%甲醇定容至10 mL,配成质量浓度为0.131 mg/mL的对照品溶液。

1.2.1.4 样品溶液的制备

称取1 g样品于50 mL带塞试管中,用20 mL 70%甲醇超声波提取10 min,提取3次,合并滤液,然后蒸干,用70%甲醇定容到10 mL,过0.45 μ m膜后待分析。

1.2.2 分析条件

色谱条件:Ultimate XB-C₁₈色谱柱(5 μ m, 4 mm

$\times 250$ mm);流速:1 mL/min, DAD检测器的检测波长:254 nm,进样量:20 μ L。流动相A为甲醇,流动相B为10 mmol/mL乙酸铵水溶液,梯度洗脱程序见表1。

表1 梯度洗脱条件

时间 Time (min)	A (%)	B (%)
0	0	100
20	30	70
50	95	5
60	95	5

质谱条件:离子源为APCI源,负离子模式,离子阱质量分析器,放电电流:20 μ A,干燥气流速:7 L/min,毛细管加热温度:350 $^{\circ}$ C,汽化温度:400 $^{\circ}$ C,扫描质量范围 m/z : 50~800;自动二级质谱。

2 结果与讨论

2.1 何首乌中糖苷的HPLC/IT-MS结构推断

图1是何首乌的HPLC/IT-MS的总离子流图。实验结果表明,采用1.2.2节的分析条件,何首乌中的糖苷类化合物可以得到较好的分离。蒽醌类化合物和二苯乙烯苷类化合物在 $\lambda = 254$ nm的紫外波长下都有较好的吸收^[9-11],何首乌中的糖苷主要是蒽醌类糖苷和二苯乙烯苷,所以TIC图上的色谱峰对应化合物在 $\lambda = 254$ nm紫外光谱图上也都得到了较好的吸收峰。通过对化合物的紫外光谱信息及一级质谱、二级质谱裂解信息的研究,并结合文献^[5-7]报道对何首乌的提取物中的糖苷成分进行了结构解析。

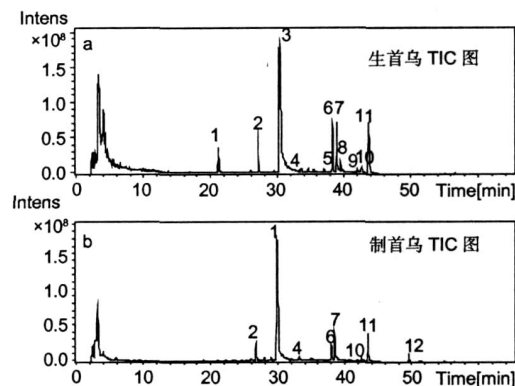


图1 何首乌的总离子流图

Fig. 1 TIC of radix *Polygonum multiflorum*

2.1.1 4、6、7、8、11号化合物的结构推断

1~8号、10号和12号化合物的一级质谱均得到 $[M-H]$ 的准分子离子峰, 9号和11号化合物的一级质谱得到 $[M]$ 分子离子峰, 从而可确定这12种化合物的相对分子质量。结合相关文献^[5-7], 4、6、7、8、11号化合物的相对分子质量分别与反式-2, 3, 5, 4-四羟基二苯乙烯-2-O-(6-O-乙酰基)-D-吡喃葡萄糖苷、决明酮-8-O-D-吡喃葡萄糖苷、大黄素-8-O-D-吡喃葡萄糖苷、大黄素-8-O-(6-O-乙酰基)-D-吡喃葡萄糖苷及大黄素甲醚-8-O-D-吡喃葡萄糖苷的相对分子质量一致。这五种糖苷的质谱碎裂过程的解析如下: 4号化合物反式-2, 3, 5, 4-四羟基二苯乙烯-2-O-(6-O-乙酰基)-D-吡喃葡萄糖苷的准分子离子 $m/z=447$ 丢失乙酰基吡喃葡萄糖基中的 $CH_2=C=O$ 得到 $m/z=405$ 碎片离子, 再进一步丢失吡喃葡萄糖基得到 $m/z=243$ 的碎片离子, 或由 $m/z=447$ 准分子离子直接丢失乙酰基吡喃葡萄糖基得到 $m/z=243$ 苷元碎片离子; 6号化合物决明酮-8-O-D-吡喃葡萄糖苷的准分子离子 $m/z=407$ 丢失吡喃葡萄糖基得到苷元碎片离子 $m/z=245$, 再进一步丢失甲基得到 $m/z=230$ 的碎片离子; 7号化合物大黄素-8-O-D-吡喃葡萄糖苷的准分子离子 $m/z=431$ 很容易直接丢失吡喃葡萄糖基得到苷元碎片离子 $m/z=269$; 8号化合物大黄素-8-O-(6-O-乙酰基)-D-吡喃葡萄糖苷的准分子离子 $m/z=473$ 丢失乙酰基吡喃葡萄糖基中的 $CH_2=C=O$ 得到 $m/z=431$ 碎片离子, 再进一步丢失吡喃葡萄糖基得到 $m/z=269$ 碎片离子, 或直接从准分子离子 $m/z=473$ 丢失乙酰基吡喃葡萄糖基得到 $m/z=269$ 苷元碎片离子; 11号化合物大黄素甲醚-8-O-D-吡喃葡萄糖苷得到的是分子离子峰 $m/z=446$, 其直接丢失吡喃葡萄糖基得到苷元碎片峰 $m/z=283$ 。各化合物质谱信息见表2。

何首乌中的糖苷化合物在APCI源中质谱碎裂具有一定的规律性, 它们的一级质谱除了出现准分子离子峰或分子离子峰外, 还出现丢失糖基后的苷元碎片, 其裂解程度与该糖苷稳定性和质谱分析条件相关。4、5、8、9号化合物是乙酰基吡喃葡萄糖苷, 在它们的一级质谱中均出现了丢失相对分子质量为42的 $CH_2=C=O$ 中性分子的碎片离子峰。以各化合物的分子离子峰或准分子离子峰为母离子通过质谱的碰撞诱导解离(CI)实验, 获得对应的二级质谱信息。所有糖苷的二级质谱均得到其丢失糖基后的苷元碎片离子峰; 6号化合物是决明酮糖苷,

二级质谱中还出现了苷元碎片丢失甲基的碎片离子 $m/z=230$; 11号化合物是大黄素甲醚糖苷, 二级质谱中都出现了母离子丢失甲基的碎片峰。

2.1.2 2、3、12号化合物的结构推断及确证

2号和3号化合物的质谱图相同, 它们的相对分子质量与二苯乙烯苷的相对分子质量相同, 推测2号和3号化合物可能为二苯乙烯苷的顺反异构体, 它们的一级质谱中均出现了 $m/z=405$ 的准分子离子峰和丢失吡喃葡萄糖基后的苷元碎片离子峰 $m/z=243$, 二级质谱中得到其苷元碎片峰, 符合2.1.1节总结的何首乌中糖苷的碎裂规律。二苯乙烯苷的顺式结构比反式结构的极性大, 反相高效液相色谱体系中顺式-二苯乙烯苷应先于反式-二苯乙烯苷出峰, 推断2号化合物为顺式-2, 3, 5, 4-四羟基二苯乙烯-2-O-D-吡喃葡萄糖苷, 3号化合物为反式-2, 3, 5, 4-四羟基二苯乙烯-2-O-D-吡喃葡萄糖苷。通过与对照品的保留时间(图2)、一级质谱图和二级质谱图(见图3)对照确证了推断的正确性。其中顺式-2, 3, 5, 4-四羟基二苯乙烯-2-O-D-吡喃葡萄糖苷在何首乌中首次发现。

12号化合物相对分子质量为270, 与大黄素的相对分子质量相同, 通过与大黄素对照品的保留时间(图4)、一级质谱图和二级质谱图(图5)对照, 确定12号化合物是大黄素。

2.1.3 何首乌中新发现的5、9号两种化合物的结构推断

5号化合物的一级质谱中出现了 $m/z=449$,

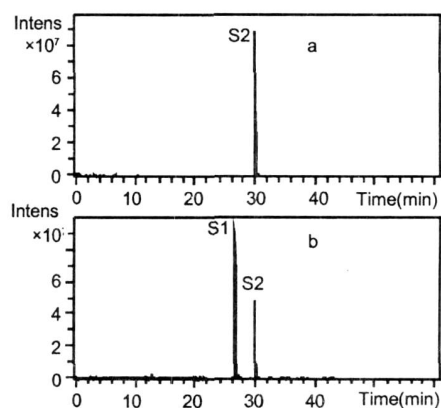


图2 二苯乙烯苷对照品 HPLC/MS 的 TIC 图

Fig. 2 TIC of reference substance 2, 3, 5, 4-tetrahydroxystilbene-2-O-D-glucoside
a 反式二苯乙烯苷(S2); b 顺式二苯乙烯苷(S1)和反式二苯乙烯苷(S2)

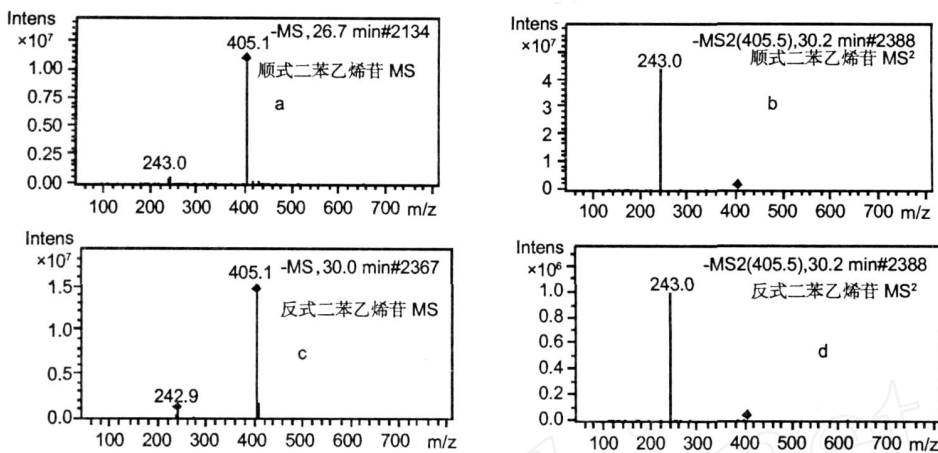


图 3 二苯乙烯苷对照品的质谱图

Fig. 3 MS spectra of reference substance 2, 3, 5, 4 -tetrahydroxystilbene-2-O- β -D-glucoside

i 顺式二苯乙烯苷对照品的一级质谱图 (a)和二级质谱图 (b); ii 反式二苯乙烯苷对照品的一级质谱图 (c)和二级质谱图 (d)

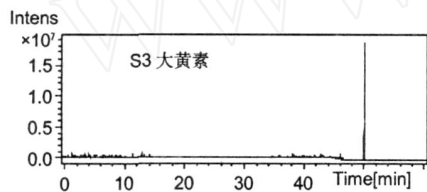


图 4 大黄素对照品 HPLC/MS的 TIC图

Fig. 4 TIC of reference substance emodin

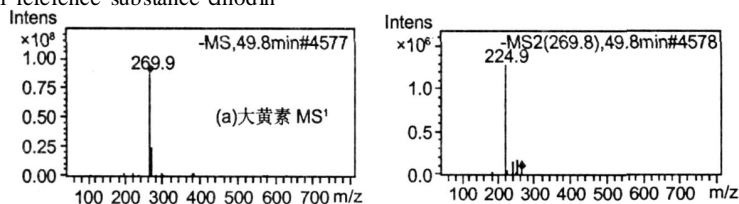


图 5 大黄素对照品的一级质谱图 (a) 和二级质谱图 (b)

Fig. 5 MS 1 and MS 2 spectra of reference substance emodin

407、245的峰,以其准分子离子为母离子做二级质谱,得到丢失乙酰基吡喃葡萄糖基的碎片峰 $m/z = 245$,和其进一步失去甲基的碎片峰 $m/z = 230$ 。9号化合物的一级质谱中出现了 $m/z = 488$ 、446、283的峰,二级质谱出现了 $m/z = 473$ 、283的峰。根据对何首乌中成分的研究及何首乌糖苷在 APC 源中的一级质谱和二级质谱的碎裂规律,推测 5号化合物可

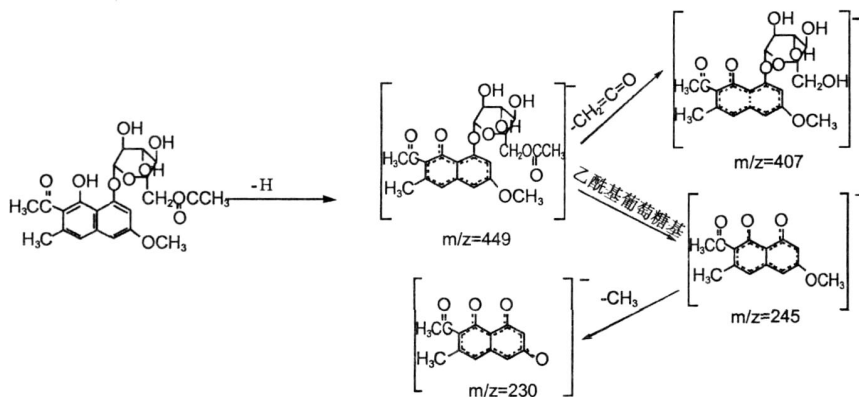


图 6 5号化合物决明酮-8-O-(6'-O-乙酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷的质谱碎裂过程

Fig. 6 MS fragmentation process of the fifth compound torachryson-8-O-(6'-O-acetyl)- β -D-glucopyranoside

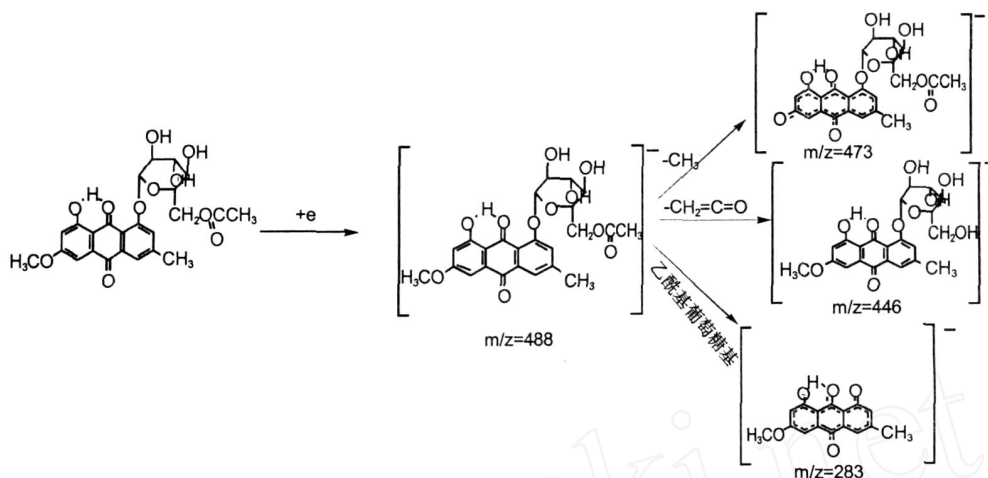


图 7 9号化合物大黄素甲醚-8-O-(6-O-乙酰基)-D-吡喃葡萄糖苷的质谱碎裂过程

Fig. 7 MS fragmentation process of the ninth compound physcion-8-O-(6-O-acetyl)-D-glucopyranoside

表 2 何首乌中的主要化学成分

Table 2 Main components of radix *Polygoni multiflori*

峰号 Peak No	保留时间 t_R (min)	一级质谱 MS ¹ (m/z)	二级质谱 MS ² (m/z)	相对分子质量 Mr (u)	分子式 Molecular formula	成分鉴定 Identification
1*	21.3	289	245, 205	290	未知	未知
2	27.1	405, 243	243	406	C ₂₀ H ₂₂ O ₉	顺式-2, 3, 5, 4-四羟基二苯乙烯-2-O-D-吡喃葡萄糖苷 cis-2, 3, 5, 4-Tetrahydroxystilbene-2-O-D-glucopyranoside
3	30.3	405, 243	243	406	C ₂₀ H ₂₂ O ₉	反式-2, 3, 5, 4-四羟基二苯乙烯-2-O-D-吡喃葡萄糖苷 trans-2, 3, 5, 4-Tetrahydroxystilbene-2-O-D-glucopyranoside
4	33.6	447, 405, 243	243	448	C ₂₂ H ₂₄ O ₁₀	反式-2, 3, 5, 4-四羟基二苯乙烯-2-O-(6-O-乙酰基)-D-吡喃葡萄糖苷 trans-2, 3, 5, 4-Tetrahydroxystilbene-2-O-(6-O-acetyl)-D-glucopyranoside
5*	36.9	449, 407, 245	245, 230	450	C ₂₂ H ₂₆ O ₁₀	决明酮-8-O-(6-O-乙酰基)-D-吡喃葡萄糖苷 Trachysone-8-O-(6-O-acetyl)-D-glucopyranoside
6	38.2	407, 245	245, 230	408	C ₂₀ H ₂₄ O ₉	决明酮-8-O-D-吡喃葡萄糖苷 Trachysone-8-O-D-glucopyranoside
7	38.9	431, 269	269	432	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	大黄素-8-O-D-吡喃葡萄糖苷 Emodin-8-O-D-glucopyranoside
8	39.5	473, 431, 269	269	474	C ₂₃ H ₂₂ O ₁₁	大黄素-8-O-(6-O-乙酰基)-D-吡喃葡萄糖苷 Emodin-8-O-(6-O-acetyl)-D-glucopyranoside
9*	41.9	488, 446, 283	473, 283	488	C ₂₄ H ₂₄ O ₁₁	大黄素甲醚-8-O-(6-O-乙酰基)-D-吡喃葡萄糖苷 Physcion-8-O-(6-O-acetyl)-D-glucopyranoside
10	42.6	449, 283, 245	283, 245	450	未知	未知
11	43.7	446, 283	431, 283	446	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₀	大黄素甲醚-8-O-D-吡喃葡萄糖苷 Physcion-8-D-glucopyranoside
12	49.5	270, 269	241, 225	270	C ₁₅ H ₁₀ O ₅	大黄素 Emodin

注: *为首次在哪首乌中鉴定的糖苷。Note: * is the indican identified from radix *Polygoni multiflori* for the first time

能为决明酮-8-O-(6-O-乙酰基)-D-吡喃葡萄糖苷, 9号化合物可能为大黄素甲醚-8-O-(6-O-乙酰基)-D-吡喃葡萄糖苷, 其质谱碎裂过程见图 6、7。

5号和 9号化合物为首次鉴定, 其结构的确认还需进一步研究。

2.2 大黄素甲醚糖苷与大黄素糖苷的分子离子或

准分子离子离子化机理的探讨

在 APC 离子源负离子模式下,痕量的 O_2 导致生成 O_2^- 及 $O_2^-(H_2O)_n$ 作为主要反应离子,是一种极弱的电离方式。

9号 和 11号 化合物都是大黄素甲醚的糖苷,一级质谱中的基峰都是直接得一个电子得到分子离子峰,而不是失去一个 H^+ 得到准分子离子。推测是因为大黄素甲醚糖苷的蒽醌环上只有一个 $-OH$,而这个 $-OH$ 又与羰基相邻,易与羰基形成分子内氢键,在 APC 源极弱的电离方式下不易电离。糖苷基上的 $-OH$ 在 APC 源中也是不易电离的。因为蒽醌环可以很好的分散负电荷,大黄素甲醚糖苷的一级质谱更容易直接得到一个电子,得到较稳定的分子离子 $[M]^-$ (图 8)。

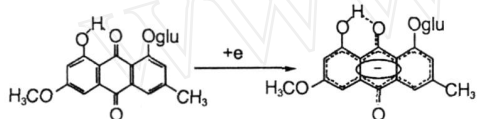


图 8 大黄素甲醚糖苷分子离子的离子化过程

Fig. 8 Process of ionization of molecular ion of physcion glycoside

7号 和 8号 化合物是大黄素的糖苷,在蒽醌环上除了有一个易与羰基形成分子内氢键的 $-OH$ 外,

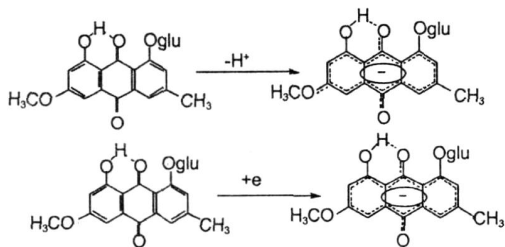


图 9 大黄素糖苷的准分子离子和分子离子的离子化过程

Fig. 9 Process of ionization of quasi-molecular ion and molecular ion of emodin glycoside

还有一个远离羰基的游离的 $-OH$ 。这个游离的 $-OH$ 易电离 H^+ ,与蒽醌环形成大的 $P-\pi$ 共轭,有效地分散了负电荷,比较稳定。大黄素糖苷的蒽醌环上,也可以直接接受一个电子,但失去游离的 $-OH$ 的 H^+ 形成的 $P-\pi$ 共轭体系比直接得到一个电子的共轭体系更大,更有效地分散负电荷,相对更稳定。在竞争机制下大黄素糖苷的一级质谱失去 H^+ 得到准分子离子更占优势 (图 9)。

上述两种离子化方式在蒽醌糖苷离子化过程中

同时存在,这两种离子化方式除了受到离子化环境和蒽醌环上羟基位置的影响,所结合的糖基对这两种离子化方式的竞争也产生一定影响。糖基对大黄素甲醚糖苷的两种离子化方式影响不明显,大黄素甲醚糖苷直接得电子的离子化方式占绝对优势,而糖基对大黄素糖苷离子化方式的影响却比较明显。结合的糖基不同或不结合糖基,大黄素糖苷一级质谱中这两种离子化方式竞争产生的质谱峰的强度比有明显差别。从图 10 大黄素 (a)、大黄素吡喃葡萄糖苷 (b) 和大黄素乙酰基吡喃葡萄糖苷 (c) 一级质谱图比较看出,随结合的糖基空间体积的增大,直接得到电子的离子化方式的的优势在减弱 (表 2 中仅列出最高峰 m/z)。

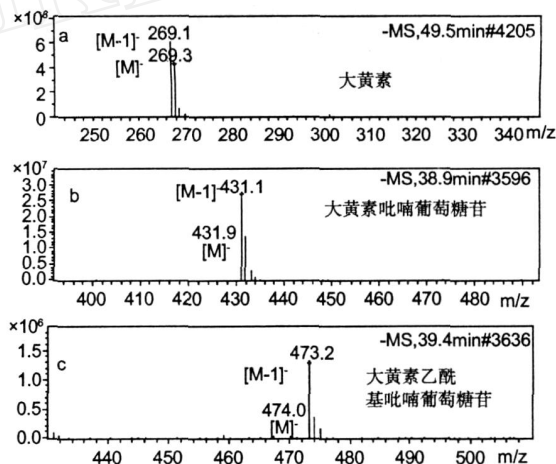


图 10 大黄素 (a)、大黄素吡喃葡萄糖苷 (b) 和大黄素乙酰基吡喃葡萄糖苷 (c) 的放大一级质谱图

Fig. 10 Magnified MS1 spectra of emodin (a); The magnified MS1 spectra of emodin-8-O- β -D-glucopyranoside (b); The magnified MS1 spectra of emodin-8-O-(6-O-acetyl)- β -D-glucopyranoside (c)

3 结论

在 1. 2. 2 的检测条件下,从何首乌提取液中分离鉴定出 9 种糖苷 反式-2, 3, 5, 4 四羟基二苯乙烯-2-O- β -D-吡喃葡萄糖苷、反式-2, 3, 5, 4 四羟基二苯乙烯-2-O-(6-O-乙酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷、决明酮-8-O- β -D-吡喃葡萄糖苷、大黄素-8-O- β -D-吡喃葡萄糖苷、大黄素-8-O-(6-O-乙酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷、大黄素甲醚-8-O- β -D-吡喃葡萄糖苷、顺式-2, 3, 5, 4 四羟基二苯乙烯-2-O- β -D-吡喃葡萄糖苷、决明酮-8-O-(6-O-乙酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷和大黄素甲醚-8-O-(6-O-乙酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷,

其中后三种糖苷为首次鉴定。

比较生首乌和制首乌的 HPLC/MS 的 TIC 图, 制首乌比生首乌少了 5、8、9 号峰, 比生首乌多 12 号峰。在炮制过程中, 糖苷部分分解, 使制首乌中糖苷种类减少含量降低^[12], 而游离的蒽醌从而增多。

研究发现, 大黄素甲醚糖苷的一级质谱并不是按常规方式出现丢失一个 H⁺ 的准分子离子峰, 而是出现了得一个电子的分子离子峰的异常现象。我们对大黄素糖苷和大黄素甲醚糖苷的离子化机理进行了探讨, 得出的结论是: 大黄素糖苷和大黄素甲醚糖苷的蒽醌环可有效的分散负电荷, 所以在 HPLC/MS 的 APC I 负离子模式下蒽醌环上直接接受一个电子得到分子离子和 -OH 失去 H⁺ 得到准分子离子产生了竞争, 其中哪一种离子化方式占优势与其结构有直接关系。这种离子化竞争模式是否在其他蒽醌类天然产物中普遍存在还需要进一步研究。

参考文献

- Liao HM (廖海民), HU ZH (胡正海). Summarization on studying on biology and chemical composition of *Polygonum multiflorum* Thunb. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2005, 36: 311-314.
- Lv LS (吕丽爽). Recent advances on stilbene glucoside from *Polygonum multiflorum* Thunb. *Food Sci* (食品科学), 2006, 27: 608-612.
- Sun GB (孙桂波), Guo BJ (郭宝江), Li DE (李冀娥), et al. The effect of an anthraquinone glycoside from *Polygonum multiflorum* Thunb on cellular immunological function in mice. *Pham Clin Chin Mat Med* (中药药理与临床), 2006, 22(6): 30-32.
- Chen WS (陈万生), Xu JP (徐江平), Li L (李力), et al. Studies on nootropic activity and mechanism of emodin-8-O- β -D-glucopyranoside. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2001, 32: 39-41.
- Li JB (李建北), Lin M (林茂). Study on components of *Polygonum multiflorum*. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1993, 24: 115-118.
- Chen WS (陈万生), Yang GJ (杨根金), Zhang WD (张卫东), et al. Two new compounds of radix *Polygoni multiflori* preparata. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2000, 35: 273-276.
- Zhang ZG (张志国), Lv TS (吕泰省), Yao QQ (姚庆强). Study on anthraquinones in *Polygonum multiflorum*. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2006, 37: 1311-1311.
- Wu B (吴波), Zhang HJ (张寒俊). Quantitative determination of the (E)- and (Z)-diastereomers of resveratrol glucoside in dry red wine by HPLC. *Chin Brew* (中国酿造), 2006, 9: 64-67.
- Guo Q (郭青), Lu J (鲁静). HPLC determination of anthraquinone in radix *Polygoni multiflori* and radix *Polygoni multiflori* preparata. *Chin J Pharm Anal* (药物分析), 2000, 20: 326-328.
- Toshiyuki O, Fusayoshi H, Kazuhiko S, et al. The analysis of anthraquinones in *Polygonum multiflorum* by HPLC. *Chin J Pharm Anal* (药物分析), 1996, 16: 219-222.
- Wang XZ (汪学昭), Lou ZY (娄子洋), Chen WS (陈万生), et al. RP-HPLC determination of *Polygonum multiflorum* Thunb and its extracts. *Chin Int J Med & Pharm* (中华国际医药杂志), 2003, 2(2): 86-83.
- Zhang ZG (张志国), Lv TS (吕泰省), Yao QQ (姚庆强). Study on components of *Polygonum multiflorum* preparata. *J Chin Med Mat* (中药材), 2006, 29: 1017-1019.

(上接第 805 页)

- Shuai XM (帅行明), Jiang W (姜伟). Research advances of purifying and structure elucidation of protein. *J Xinyang Agric Coll* (信阳农业高等专科学校学报), 2007, 17: 122-124.
- Guo G (国果), Wu JW (吴建伟), Fu P (付萍), et al. Isolation and purification of antibacterial peptides from the larvae secretion of housefly and the characteristics. *Chin J Parasitol Parasit Dis* (中国寄生虫学与寄生虫病杂志), 2007, 25: 87-92.
- Robert EW. Peptide antibiotics. *The Lancet*, 1997, 349: 418-422.