

马黄酊的化学成分

王利红^{1,2}, 解宝仙^{1,2}, 辛义周³, 唐文照^{1,2*}

- (1. 济南大学 山东省医学科学院医学与生命科学学院, 济南 250022;
2. 山东省医学科学院 药物研究所, 山东省罕见病重点实验室, 济南 250062;
3. 山东中医药大学附属医院, 济南 250011)

[摘要] 目的:对马黄酊制剂的化学成分进行研究。方法:采用硅胶柱色谱, ODS反相柱色谱以及重结晶等方法分离纯化,并通过理化常数和波谱分析鉴定化合物结构。结果:从抗炎活性最强的乙酸乙酯部位分离并鉴定出12个化合物,分别为小檗碱(1),非洲防己碱(2),黄连碱(3),8-氧化表小檗碱(4),8-氧化黄连碱(5),栀子苷(6),马钱子碱(7),番木鳖碱(8),番木鳖次碱(9), α -香树脂醇(10), β -谷甾醇(11),胡萝卜苷(12)。结论:化合物1~12均为首次从该复方制剂中分离得到,以生物碱类成分为主,其应该为马黄酊药理活性的物质基础。

[关键词] 马黄酊; 乙酸乙酯部位; 生物碱

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2016)03-0040-04

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2016030040

Chemical Compositions of Mahuang Tincture

WANG Li-hong^{1,2}, XIE Bao-xian^{1,2}, XIN Yi-zhou³, TANG Wen-zhao^{1,2*}

- (1. School of Medicine and Life Sciences, University of Jinan-Shandong Academy of Medicine Sciences, Ji'nan 250022, China; 2. Key Laboratory for Rare Disease of Shandong Province, Institute of Materia Medica, Shandong Academy of Medical Science, Ji'nan 250062, China;
3. Affiliated Hospital of Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Ji'nan 250011, China)

[Abstract] **Objective:** To investigate the chemical compositions of Mahuang tincture formula. **Method:** Compounds were isolated and purified from the formula with silica gel column chromatography, ODS reversed-phase column chromatography and recrystallization, and their structures were identified on the basis of spectral analyses and physicochemical properties. **Result:** Twelve compounds were isolated from the ethylacetate extract (with strongest anti-inflammatory activity) of Mahuang tincture and their structures were identified as berberine (1), columbamine (2), coptisine (3), 8-oxo-epiberberine (4), 8-oxo-coptisine (5), geniposide (6), brucine (7), strychnine (8), vomicine (9), α -amyrin (10), β -sitosterol (11), daucosterol (12). **Conclusion:** All 12 compounds were isolated from this formula for the first time and alkaloids were the main compositions, which must be the material basis for pharmacological activities of Mahuang tincture.

[Key words] Mahuang tincture; ethylacetate extract; alkaloids

马黄酊由生马钱子、黄连、栀子及木鳖子4味中药组成^[1-2],为临床常规外敷中药酊剂,具有清热祛湿、消肿凉血等功效,用于治疗血管闭塞性脉管炎、

闭合性骨折等,疗效确切^[3],是临床上应用多年的医院制剂。目前,国内外仅仅对复方中的单味药材的化学成分及药理活性进行了广泛深入的研究,而

[收稿日期] 20150407(004)

[基金项目] 山东省中医药科技发展计划项目(2013-058);山东中医药大学附属医院课题(2012-11);山东省重点研发计划项目(2015GSF119033)

[第一作者] 王利红,在读硕士,从事天然药物化学研究, Tel:15865317301, E-mail:wanglihongd@163.com

[通讯作者] *唐文照,副研究员,博士,硕士生导师,从事天然活性成分研究, Tel:0531-82919967, E-mail:twzsd@sina.com

对于马黄酊复方化学成分的研究还未见报道。本实验以不同极性溶剂对马黄酊制剂进行了萃取,对活性最强的乙酸乙酯萃取物进行了系统的化学成分分离及鉴定,从中分离并鉴定了 12 个化合物,根据理化常数、化学方法及波谱学分析确定了化合物的结构,分别为小檗碱(1),非洲防己碱(2),黄连碱(3),氧化表小檗碱(4),氧化黄连碱(5),栀子苷(6),马钱子碱(7),番木鳖碱(8),番木鳖次碱(9), α -香树脂醇(10), β -谷甾醇(11),胡萝卜苷(12)。所有的化合物均为首次从该复方中分离得到,化学成分以生物碱为主。

1 材料

Trap VL 型质谱仪, 1100 系列液质联用仪(美国 Agilent); Avance 600 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司), INOVA-600 型核磁共振仪(美国 Varian), X-6 型显微熔点测定仪(北京福凯仪器有限公司), Nicolet 670 型红外光谱仪(KBr, Thermo Nicolet Corporatopn), 柱色谱硅胶(200~300 目, 300~400 目)和 GF₂₅₄ 薄层色谱用硅胶(青岛海洋化工), ODS C₁₈ 反相色谱柱(日本 YMC 公司)。甲醇色谱纯,其他试剂均为分析纯。

马黄酊制剂由山东省中医药大学附属医院药剂科提供(批准文号鲁药制字 Z01080491, 批号 140110)。

2 提取分离

马黄酊制剂 3 L 减压回收至无醇味,水液依次用石油醚、乙酸乙酯及正丁醇进行萃取,得 3 个部位的萃取物。其中乙酸乙酯萃取物抗炎活性最强。取乙酸乙酯部位(60 g)经硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇(100:0~1:1)梯度洗脱,硅胶薄层色谱检测合并流分,得到 Fr. A~Fr. F 6 个部分;Fr. B(5.8 g)再次经硅胶柱色谱,石油醚-乙酸乙酯(100:0~3:1)梯度洗脱,先后得到化合物 10 与 11;Fr. C(9 g)再次经硅胶柱色谱,石油醚-乙酸乙酯(20:1~1:1)梯度洗脱,先后得到化合物 1, 7, 与 9;Fr. D(12 g)再次经硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇(50:1~3:1)梯度洗脱,先后得到化合物 2, 4, 8 与 SFr. D 混合物, SFr. D 经 ODS 柱色谱,甲醇-水(40:60~80:20)梯度洗脱,得到化合物 3 与 5;Fr. E(15 g)再次经硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇(30:1~1:1)梯度洗脱,先后得到化合物 6, 12。

3 结构鉴定

化合物 1 黄色针状结晶(甲醇),易溶于水与甲醇,难溶于二氯甲烷。ESI-MS m/z 336[M]⁺; ¹H-

NMR (400 Hz, CD₃OD) δ : 3.31 (2H, t, J = 6.4 Hz, H-5), 4.14 (3H, s, 9-OCH₃), 4.23 (3H, s, 10-OCH₃), 4.95 (2H, t, J = 6.4 Hz, H-6), 6.14 (2H, s, 2,3-OCH₂O), 6.99 (1H, s, H-4), 7.7 (1H, s, H-13), 8.02 (1H, d, J = 9.2 Hz, H-12), 8.14 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-11), 8.74 (1H, s, H-13), 9.8 (1H, s, H-8)。以上氢谱数据与文献[4]中小檗碱的波谱数据对照基本一致,故鉴定化合物 1 为小檗碱(berberine)。

化合物 2 橙黄色粉末(甲醇),溶于水、甲醇,不溶于二氯甲烷。ESI-MS m/z 338[M]⁺。¹H-NMR (400 Hz, CD₃OD) δ : 3.23 (2H, t, J = 6.0 Hz, H-5), 3.96 (3H, s, OCH₃), 4.10 (3H, s, OCH₃), 4.19 (3H, s, OCH₃), 4.91 (2H, t, J = 6.6 Hz, H-6), 7.01 (1H, s, H-1), 7.56 (1H, s, H-4), 7.98 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-12), 8.09 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-11), 8.64 (1H, s, H-13), 9.74 (1H, s, H-8)。以上氢谱数据与文献[4]中非洲防己碱的波谱数据对照基本一致,故鉴定化合物 2 为非洲防己碱(columbamine)。

化合物 3 亮黄色粉末(甲醇),溶于水、甲醇,不溶于二氯甲烷。ESI-MS m/z 320[M]⁺。¹H-NMR (400 Hz, CD₃OD) δ : 3.26 (2H, t, J = 6.4 Hz, H-5), 4.9 (2H, t, J = 6.6 Hz, H-6), 6.14 (2H, s, 2,3-OCH₂O), 6.49 (2H, s, 9,10-OCH₂O), 6.99 (1H, s, H-4), 7.69 (1H, s, H-1), 7.87 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-12), 7.91 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-11), 8.77 (1H, s, H-13), 9.76 (1H, s, H-8)。以上氢谱数据与文献[4]中黄连碱的波谱数据对照基本一致,故确定化合物 3 为黄连碱(coptisine)。

化合物 4 棕黄色结晶(甲醇),ESI-MS m/z 352[M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CD₃Cl₃) δ : 2.94 (2H, t, J = 6.0 Hz, H-5), 3.95 (3H, s, -OCH₃), 4.00 (3H, s, OCH₃), 4.32 (2H, t, J = 6.0 Hz, H-6), 6.24 (2H, s, -OCH₂O-), 6.75 (1H, s, H-4), 6.80 (1H, s, H-1), 7.08 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-12), 7.18 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-11), 7.24 (1H, s, H-13); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃Cl₃) δ : 159.95 (C-8), 150.09 (C-3), 148.43 (C-2), 146.68 (C-9), 146.15 (C-10), 135.42 (C-13a), 131.91 (C-12a), 128.42 (C-13b), 122.14 (C-4a), 119.03 (C-12), 113.92 (C-11), 110.65 (C-4), 110.53 (C-8a), 107.59 (C-1), 102.57 (OCH₂O), 101.66 (C-13), 56.25 (2-OCH₃), 56.04 (3-OCH₃),

39.19 (C-6), 28.50 (C-5)。以上波谱数据与文献[5]报道的8-氧化表小檗碱数据基本一致,故鉴定该化合物**4**为8-氧化表小檗碱(8-oxo-epiberberine)。

化合物**5** 土黄色粉末(甲醇),ESI-MS m/z 336[M + H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CD₃Cl₃) δ :2.90 (2H, t, $J = 6.0$ Hz, H-5), 4.29 (2H, t, $J = 6.0$ Hz, H-6), 6.03 (2H, s, -OCH₂O-), 6.23 (2H, s, -OCH₂O-), 6.72 (1H, s, H-4), 6.76 (1H, s, H-1), 7.06 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-12), 7.18 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-11), 7.23 (1H, s, H-13);¹³C-NMR (150 MHz, CD₃Cl₃) δ :159.73 (C-8), 148.46 (C-3), 147.40 (C-2), 146.7 (C-9), 146.23 (C-10), 135.44 (C-13a), 131.88 (C-12a), 129.98 (C-4a), 123.77 (C-13b), 119.19 (C-12), 113.94 (C-11), 110.67 (C-8a), 107.99 (C-4), 104.77 (C-1), 102.58 (-OCH₂O-), 102.1 (C-13), 101.49 (-OCH₂O-), 39.15 (C-6), 28.63 (C-5)。以上波谱数据与文献[5]报道的8-氧化黄连碱数据基本一致,故鉴定该化合物**5**为8-氧化黄连碱(8-oxo-coptisine)。

化合物**6** 白色粉末(甲醇),ESI-MS m/z 389[M + H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ :7.48 (1H, s, H-3), 5.73 (1H, s, H-7), 5.10 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1), 4.67 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 4.28 (1H, d, $J = 14.4$ Hz, H-10a), 4.14 (1H, d, $J = 14.4$ Hz, H-10b), 3.82 (1H, br d, $J = 13.8$ Hz, H-6'b), 3.68 (3H, s, H-12), 3.60 (1H, dd, $J = 13.8, 6.0$ Hz, H-6'a), 3.28 (1H, m, H-5'), 3.26 (2H, m, H-3', 4'), 3.01 (1H, dd, $J = 9.4, 8.0$ Hz, H-2'), 3.02 (1H, br t, $J = 8.6$ Hz, H-5), 2.62 (1H, br t, $J = 7.6$ Hz, H-9), 2.01 (1H, m, H-6a), 2.68 (1H, m, H-6b);¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ :169.0 (C-11), 152.8 (C-3), 144.6 (C-8), 128.1 (C-7), 112.3 (C-4), 98.2 (C-1'), 99.1 (C-1), 78.2 (C-3'), 77.2 (C-5'), 74.3 (C-2'), 70.7 (C-4'), 62.4 (C-6'), 61.3 (C-10), 51.5 (C-12), 46.5 (C-9), 39.3 (C-6), 36.5 (C-5)。以上数据与文献[6]报道的栀子苷数据基本一致,故鉴定化合物**6**为栀子苷(geniposide)。

化合物**7** 无色针状结晶(甲醇),ESI-MS m/z 395[M + H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ :7.81 (1H, s, H-1), 6.36 (1H, s, H-4), 5.79 (1H, m,

H-22), 4.21 (1H, dt, $J = 8.6, 3.4$ Hz, H-12), 3.98 (2H, qd, $J = 11.2, 6.8, 6.0$ Hz, 23-CH₂), 3.88 (3H, s, 2-OCH₃), 3.86 (1H, br s, H-16), 3.78 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-8), 376 (3H, s, 3-OCH₃), 3.58 (1H, d, $J = 14.8$ Hz, H-20 β), 3.22 (1H, dd, $J = 9.6, 7.5$ Hz, H-18 β), 3.02 (1H, br s, H-14), 3.10 (1H, dd, $J = 17.6, 9.2$ Hz, H-11 α), 2.78 (1H, m, H-18 α), 2.74 (1H, d, $J = 13.6$ Hz, H-20 α), 2.67 (1H, dd, $J = 18.4, 3.8$ Hz, H-11 β), 2.4 (1H, dt, $J = 14.8, 3.9$ Hz, H-15 β), 1.76 (1H, qd, $J = 12.2, 7.3, 6.4$ Hz, H-17 α), 1.78 (1H, dd, $J = 6.5, 1.6$ Hz, H-17 β), 1.48 (1H, d, $J = 13.8$ Hz, H-15 α), 1.25 (1H, dt, $J = 10.1, 3.4$ Hz, H-13);¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ :169.2 (C-10), 149.1 (C-3), 146.2 (C-2), 140.6 (C-21), 135.8 (C-5), 127.4 (C-22), 123.2 (C-6), 106.9 (C-1), 101.1 (C-4), 77.6 (C-12), 64.5 (C-23), 60.3 (C-8), 60.1 (C-16), 56.4 (2-OCH₃), 56 (3-OCH₃), 52.8 (C-20), 52.3 (C-7), 50.3 (C-18), 48.1 (C-13), 42.8 (C-17), 42.1 (C-11), 31.6 (C-14), 26.3 (C-15)以上数据与文献[7]报道基本一致,故鉴定化合物**7**为马钱子碱(brucine)。

化合物**8** 无色针晶(二氯甲烷),ESI-MS m/z 335[M + H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ :8.02 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-4), 7.21 (1H, td, $J = 7.5, 1.4$ Hz, H-3), 7.15 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1), 7.13 (1H, td, $J = 7.5, 1.0$ Hz, H-2), 5.9 (1H, br s, H-22), 4.19 (1H, dt, $J = 11.1, 3.3$ Hz, H-12), 4.17 (1H, dd, $J = 13.5, 6.4$ Hz, H-23 β), 4.16 (1H, dd, $J = 13.8, 6.2$ Hz, H-23 α), 4.1 (1H, br s, H-16), 3.82 (1H, d, $J = 10.6$ Hz, H-8), 3.66 (1H, d, $J = 13.4$ Hz, H-20 β), 3.30 (1H, m, H-18 β), 3.2 (1H, dd, $J = 17.5, 8.6$ Hz, H-11 α), 3.12 (1H, br s, H-14), 2.94 (1H, dd, $J = 20.0, 10.8$ Hz, H-18 α), 2.84 (1H, d, $J = 16.4$ Hz, H-20 α), 2.58 (1H, dd, $J = 17.5, 3.4$ Hz, H-11 β), 2.32 (1H, dt, $J = 15.6, 4.8$ Hz, H-15 β), 1.96 (2H, d, $J = 5.5$ Hz, 17-CH₂), 1.52 (1H, d, $J = 13.5$ Hz, H-15 α), 1.29 (1H, dt, $J = 10.2, 2.7$ Hz, H-13);¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ :169.1 (C-10), 142.3 (C-5), 140.9 (C-21), 134.3 (C-6), 128.3 (C-3), 127.3 (C-22), 124.3 (C-2), 122.0 (C-1), 116.3 (C-4), 77.8 (C-12), 64.6

(C-23), 60.2 (C-8), 60.4 (C-16), 52.7 (C-20), 52.3 (C-7), 50.1 (C-18), 48.0 (C-13), 42.5 (C-17), 42.4 (C-11), 31.6 (C-14), 26.5 (C-15)。以上数据与文献[8]报道的番木鳖碱数据基本一致,故鉴定化合物8为番木鳖碱(strychnine)。

化合物9 白色结晶(二氯甲烷-甲醇),ESI-MS m/z 381 $[M + H]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 11.58 (1H, s, 4-OH), 7.4 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1), 7.02 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-3), 6.9 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2), 6.11 (1H, br t, H-22), 4.29 (1H, dt, $J = 8.5, 2.9$ Hz, H-12), 4.28 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-8), 4.22 (1H, dd, $J = 14.5, 7.1$ Hz, H-23 β), 4.09 (1H, dd, $J = 14.3, 5.5$ Hz, H-23 α), 3.25 (1H, dd, $J = 18.2, 8.7$ Hz, H-11 α), 3.44 (1H, br s, H-14), 3.28 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-20 β), 3.15 (1H, d, $J = 13.5$ Hz, H-20 α), 2.89 (1H, td, $J = 14.2, 4.0$ Hz, H-17 α), 2.71 (1H, dd, $J = 18.5, 2.75$ Hz, H-11 β), 2.68 (1H, m, H-18 α), 2.57 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-15 β), 2.52 (1H, dd, $J = 18.0, 5.0$ Hz, H-15 α), 2.12 (1H, dd, $J = 14.3, 5.0$ Hz, H-17 β), 1.78 (1H, dt, $J = 11.5, 2.8$ Hz, H-13), 1.64 (2H, dd, $J = 13.9, 3.7$ Hz, H-18 β);¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 193.5 (C-16), 168.3 (C-10), 145.1 (C-4), 140.9 (C-21), 136.8 (C-5), 130.8 (C-22), 130.4 (C-3), 126.1 (C-6), 117.4 (C-2), 116.9 (C-1), 77.5 (C-12), 65.6 (C-23), 62.1 (C-20), 60.3 (C-8), 54.6 (C-7), 48.3 (C-18), 47.6 (C-13), 44.6 (C-17), 43.3 (C-15), 41.7 (C-11), 39.4 (19-NCH₃), 35.1 (C-14)。其波谱数据与文献[7]报道的番木鳖次碱数据基本一致,故鉴定化合物9为番木鳖次碱(vomicine)。

化合物10 白色粉末(二氯甲烷),ESI-MS m/z 427 $[M + H]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.10 (1H, t, $J = 3.4$ Hz, H-12), 3.18 (1H, dd, $J = 5.4, 11.4$ Hz, H-3), 1.02 (3H, s), 1.01 (3H, s), 1.00 (3H, s), 1.00 (3H, d, $J = 7.2$ Hz), 0.92 (3H, d, $J = 6.8$ Hz), 0.91 (3H, s), 0.82 (3H, s), 0.80 (3H, s);¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 139.2 (C-13), 123.5 (C-12), 78.2 (C-3), 59.3 (C-18), 55.6 (C-5), 47.6 (C-9), 42.3 (C-14), 41.2 (C-22), 40.2 (C-8), 39.5 (C-20), 39.3 (C-4), 39.2 (C-19), 38.6 (C-1), 36.8 (C-10), 33.9 (C-17), 32.8 (C-7), 31.1 (C-21),

28.6 (C-28), 27.6 (C-23), 27.9 (C-16), 27.5 (C-15), 27.2 (C-2), 23.8 (C-27), 23.1 (C-11), 21.2 (C-30), 18.6 (C-6), 17.7 (C-29), 16.6 (C-26), 15.8 (C-24), 15.2 (C-25)。以上波谱数据与文献[9-10]报道的 α -香树脂醇数据基本一致,故鉴定化合物10为 α -香树脂醇(α -amyrin)。

化合物11 白色针晶(丙酮),mp 137 ~ 139 °C, IR 光谱与 β -谷甾醇的 IR 光谱一致,与对照品共 TLC,其 R_f 值和斑点颜色均一致,混合熔点不下降,故化合物11 鉴定为 β -谷甾醇(β -sitosterol)。

化合物12 白色粉末(甲醇),mp 300 ~ 301 °C, IR 光谱与胡萝卜苷的 IR 光谱一致,与对照品共 TLC,其 R_f 值和斑点颜色均一致,混合熔点不下降,故化合物12 鉴定为胡萝卜苷(daucosterol)。

4 讨论

研究发现生物碱类化合物为马黄丁乙酸乙酯萃取物的主要成分,它们应该是马黄酮发挥其清热祛湿、消肿凉血等疗效的物质基础,生物碱成分也应该是质量检测的主要指标。对乙酸乙酯萃取物抗炎活性与透皮吸收情况我们欲进行深入研究,为马黄酮这一制剂的改进提供科研基础。

[参考文献]

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京:中国医药科技出版社, 2010.
- [2] 王新风, 辛杨. 马黄酮的制备及使用方法[J]. 社区医学杂志, 2011, 9(11): 19.
- [3] 傅军, 梁基智, 梁从庆. 反相-高效液相色谱法测定马黄酮中小檗碱的含量[J]. 时珍国医国药, 2006, 17(5): 738-739.
- [4] 王欣, 武小赞, 黄彦珺, 等. 黄连中原小檗型生物碱的分离与鉴定[J]. 中国药房, 2012, 23(23): 2149-2151.
- [5] Min Y D, Yang M C, Lee K H, et al. Protoberberine alkaloids and their reversal activity of P-gp expressed multidrug resistance (MDR) from the rhizome of *Coptis japonica* Makino[J]. Arch Pharm Res, 2006, 29(9): 757-761.
- [6] 唐娜娜, 张静. 药用栀子化学成分研究[J]. 中国药师, 2014, 17(3): 381-383.
- [7] 潘扬, 张弦, 刘亮镜, 等. 马钱子发酵品中生物碱化学成分研究[J]. 中草药, 2012, 43(3): 452-457.
- [8] 刘艳萍. 马钱子的化学成分研究[D]. 济南:山东大学, 2010.
- [9] Zhang J Y, Li N, Hu K, et al. Chemical constituents from processed seeds of *Strychnos nux-vomica* [J]. J Chin Pharmaceu Sci, 2012, 21(2): 187-191.
- [10] 胡慧, 吴意轩, 何祥久. 牛奶菜化学成分的研究[J]. 中国药物化学杂志, 2010, 20(6): 520-523.

[责任编辑 顾雪竹]