

塔拉豆荚中鞣质化合物及其抗氧化活性

富臻¹, 李波², 王源¹, 胡洋叶¹, 马聪¹, 冯怡¹, 梁爽^{1*}

(1. 上海中医药大学 中药现代制剂技术教育部工程研究中心, 上海 201203;
2. 安利(中国)研发中心有限公司, 上海 201203)

[摘要] **目的:**对塔拉豆荚中代表性鞣质化合物进行色谱制备及抗氧化活性评价。**方法:**对塔拉豆荚进行了提取、分离, 利用现代色谱方法对化学成分进行结构鉴定, 并用清除 2,2-二苯基-1-苦肟基(DPPH)自由基法对提取物及所得鞣质化合物进行抗氧化活性测试。**结果:**从塔拉豆荚水提取物中得到了 6 个代表性鞣质化合物 gallic acid(1), methyl gallate(2), ethyl gallate(3), methyl 3,5-di-*O*-galloylquinic acid(4), methyl 3,4,5-tri-*O*-galloylquinic acid(5), methyl 3,4,5-tri-*O*-galloylquinic acid(6)。该 6 种化合物经液质分析显示为塔拉中的主要鞣质类成分。抗氧化活性测试结果显示塔拉豆荚的水提取物(Fr. 1), 甲醇提取物(Fr. 2)以及 6 个鞣质化合物均有一定程度的抗氧化活性, 其 DPPH 自由基清除能力 $1 > 5 > Fr. 1 > 3 > 维生素 C > 6 > Fr. 2 > 4 > 2$ 。**结论:**塔拉豆荚提取物有较好的抗氧化活性, 而鞣质化合物应为其抗氧化活性的主要物质基础。

[关键词] 塔拉; 鞣质; 抗氧化; 2,2-二苯基-1-苦肟基

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2016)10-0055-05

[doi] 10.13422/j.cnki.syfx.2016100055

Tannins in Pods of Tara and Their Antioxidant Activities

FU Zhen¹, LI Bo², WANG Yuan¹, HU Yang-ye¹, MA Cong¹, FENG Yi¹, LIANG Shuang^{1*}

(1. *Engineering Research Center of Modern Preparation Technology of Traditional Chinese Medicine (TCM), Ministry of Education, Shanghai University of TCM, Shanghai 201203, China;*
2. *Amway (China) R&D Center Co. Ltd., Shanghai 201203, China*)

[Abstract] **Objective:** To perform chromatograph preparation and evaluate the antioxidant activity of the representative tannins from Tara pods. **Method:** The components of Tara (*Caesalpinia spinosa*) pods were isolated and purified, and their structures were identified by modern chromatography method. Their antioxidant activities of these fractions and compounds were investigated by 2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) free radical scavenging method. **Result:** Six representative tannin compounds were isolated from the aqueous extract of the Tara pods and the structures were identified as gallic acid (1), methyl gallate (2), ethyl gallate (3), methyl 3, 5-di-*O*-galloylquinic acid (4), methyl 3, 4, 5-tri-*O*-galloylquinic acid (5), and methyl 3, 4, 5-tri-*O*-galloylquinic acid (6). High performance liquid chromatography mass spectrometry (HPLC-MS) results showed that the 6 compounds were the main tannin components in Tara. Antioxidant activity results showed that, aqueous extract (Fr. 1), methanol extract (Fr. 2) and 6 tannin compounds had certain antioxidant activities, and their DPPH free radical scavenging capability was in the following order: $1 > 5 > \text{aqueous extract} > 3 > \text{Vitamin C} > 6 > \text{methanolic extract} > 4 > 2$. **Conclusion:** The extracts of Tara pods had good antioxidant activity, and the tannin compounds should be the main active antioxidant components.

[Key words] *Caesalpinia spinosa*; tannins; antioxidant activities; 2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl

[收稿日期] 20150409(005)

[基金项目] 上海市科委基金项目(13DZ2290400);浦东新区科技发展基金项目(PKF-2003-003)

[第一作者] 富臻,在读硕士,从事天然药物化学研究,Tel:021-51323094,E-mail:18817773185@163.com

[通讯作者] *梁爽,副研究员,硕士生导师,从事天然药物化学及中药药效物质基础研究,Tel:021-51323094,E-mail:ls7312@163.com

塔拉是一种四季常绿具刺灌木或小乔木,原产南美洲西北部,盛产于秘鲁,秘鲁的塔拉产量占世界产量的 80% 以上。目前国内在云南省有大量栽培,种植面积达 1 000 多公顷,并呈逐年增加趋势^[1-3]。目前多项研究证明塔拉中存在有大量单没食子酸类及以奎宁酸为中心的多没食子酸酯类鞣质化合物^[4-5],其鞣质含量在 55% 以上^[6-8],多糖达 25% 以上^[9-11]。鞣质具有较强的清除自由基作用,因此富含该类化合物的植物均具有良好的抗氧化性能。现代药理研究结果证实,塔拉豆、叶等部位提取物均具有一定的抗氧化活性,可在医药、食品、化工等方面应用,是一种珍贵的经济树种。

目前对塔拉豆荚的化学成分及抗氧化活性研究相对较少,Aguilar 等^[12]对塔拉豆荚的研究显示,塔拉豆荚中含有没食子酸鞣质的提取物具有抗菌活性。Skowrya 等^[13]发现塔拉豆荚的水提液和乙醇提取液在体外和食品乳状液模型中具有抗氧化性能。但目前并没有对塔拉豆荚的抗氧化性能进行系统的研究,其中起到抗氧化作用的主要成分也并不明确。因此,有必要对塔拉豆荚进行系统的药物化学研究并对其鞣质类单体化合物的抗氧化活性进行评价。本课题选用塔拉豆荚为研究对象,对其代表性的鞣质类化合物及其抗氧化活性进行深入的讨论。

本课题首先对塔拉豆荚进行了提取、分部位及抗氧化活性测试,发现其水提液的抗氧化活性明显大于甲醇提取液。在此基础上,笔者对水提液进行色谱分离及结构鉴定,得到了 6 个代表性鞣质化合物。进一步对其进行了抗氧化活性测试,并通过液相质谱仪确定了其在水提液中的相对含量。

1 仪器与试剂

1100 型高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司),DRX-400 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司),Finnigan LCQ DECA XP plus ion-trap 型质谱仪(美国 Thermo 公司),小分子凝胶(MCI,日本 Mitsubishi Chemical 公司),正相硅胶(青岛海洋化工厂),C₁₈反相硅胶(德国 Merck 公司),羟丙基葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20,瑞典 Amersham 公司),XDB-C₁₈色谱柱(4.6 mm × 150 mm, 5 μm, Agilent);乙腈,甲酸色谱纯。

植物塔拉(批号 130901)收购于云南省,经第二军医大学药学院黄宝康教授鉴定为云实科塔拉 *Caesalpinia spinosa*。

2 提取分离

将塔拉豆荚剥离去种子后(8.4 kg)用 8 倍体积

水室温浸泡 24 h 后 60 °C 提取 2 次,每次 2 h。合并提取液,55 °C 减压浓缩,得水提液(Fr. 1)。药材加入 8 倍体积的甲醇,回流提取 2 h,提取 2 次,合并滤液,滤液浓缩,得甲醇提取液(Fr. 2)。

取水提液 1 000 g,过 MCI 柱分离,甲醇-水(10% ~ 95%)梯度洗脱,得 Fr. 1-1 ~ 1-3 共 3 个流分。其中流分 Fr. 1-3 经反复过 MCI 柱得到 7 个流分 Fr. B1 ~ B7。Fr. B3 经 MCI 柱分离后得到 3 个流分 Fr. B3-1 ~ 3-3,其中 Fr. B3-2 反复经正相硅胶柱和凝胶分离纯化得到化合物 5(100 mg),6(70 mg);Fr. B3-3 经重结晶、凝胶和正向硅胶反复分离纯化得 1(700 mg),2(500 mg),3(100 mg),4(85 mg)。

3 液质分析

3.1 样品处理方法 精密称取塔拉豆荚提取物 0.3 mg,甲醇定容于 10 mL 量瓶中,超声 10 min,为待测样。

3.2 色谱条件 Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈ 色谱柱(4.6 mm × 150 mm, 5 μm),流动相 0.1% 甲酸溶液(A)-乙腈(B)梯度洗脱(0 ~ 25 min, 10% ~ 20% B, 25 ~ 28 min, 20% ~ 50% B, 28 ~ 32 min, 50% B),流速 1.0 mL·min⁻¹,柱温 30 °C,进样量 20 μL。

3.3 质谱条件 采用电喷雾离子源(ESI),离子源喷雾电压(IS)为 5 000/-4 500 V,离子化温度 500 °C,多反应监测(MRM)模式。

3.4 液质结果 色谱、质谱测定结果见表 1,图 1。

表 1 塔拉豆荚提取物 HPLC-MS 图中各峰归属

Table 1 Peaks belonged extract of tara pods in HPLC-MS chromatogram

化合物	出峰时间/min	百分含量/%
1	2.83	0.50
2	8.34	1.81
3	1.47	0.63
4	14.78	1.08
5	12.75	4.50
6	20.02	0.12

4 结构鉴定

化合物 1 无色粉末(甲醇),254 nm 下有紫外吸收。ESI-MS 结果显示分子离子峰为 169 [M - 1]⁻。结合 NMR 数据初步推断分子式为 C₇H₆O₅。¹³C-NMR 谱中显示共有 7 个碳原子,结合¹H-NMR 谱数据可看出有一个典型的 1,3,4,5-四取代芳环的存在 δ_c 146.4 (C-3, C-5), 139.6 (C-4), 122.0 (C-

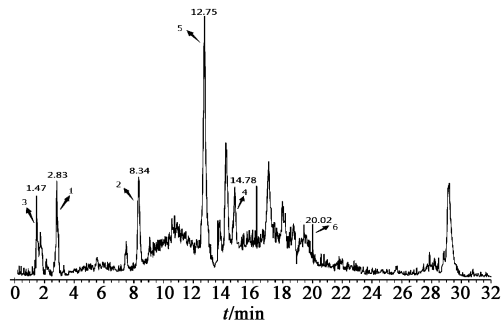


图 1 塔拉豆荚水提物的 LC-MS
Fig. 1 LC-MS chromatogram of Fr. 1 in tara pods water extract

1), 110.3 (C-2, C-6), 以及氢谱中的 δ_{H} 7.01 (2H, s, H-2, 6)。另外还有一个羧基存在 δ_{C} 170.4 (C-7)。以上数据与文献[14]报道的没食子酸的数据比较基本一致,故确定该化合物为没食子酸(gallic acid)。

化合物 2 无色结晶(甲醇), 254 nm 下有紫外吸收。ESI-MS 结果显示分子离子峰为 183 [M - 1]⁻。结合 NMR 数据初步推断分子式为 C₈H₈O₅。¹³C-NMR 谱中显示共有 8 个碳原子。结合 ¹H-NMR 谱数据可看出有一个典型的 1,3,4,5-四取代芳环的存在 δ_{C} 146.5 (C-3, C-5), 139.8 (C-4), 121.4 (C-1), 110.1 (C-2, C-6) 以及氢谱中的 δ_{H} 7.07 (2H, s, H-2, 6)。此外有一个甲酯基团的结构 δ_{C} 169.1 (C-7), 52.3 (OCH₃), δ_{H} 3.83 (3H, s, OCH₃)。以上数据与文献[14]报道数据一致,故确定该化合物为没食子酸甲酯。

化合物 3 无色针状结晶(甲醇), 254 nm 下有紫外吸收。ESI-MS 结果显示分子离子峰为 197 [M - 1]⁻。结合 NMR 数据初步推断分子式为 C₉H₁₀O₅。¹³C-NMR 谱中显示共有 9 个碳原子。结合 ¹H-NMR 谱数据可看出有一个典型的 1,3,4,5-四取代芳环的存在 δ_{C} 146.5 (C-3, C-5), 139.7 (C-4), 121.8 (C-1), 110.0 (C-2, C-6), δ_{H} 7.02 (2H, s, H-2, H-6)。此外,还有一个乙酯基团的存在 δ_{C} 168.6 (C-7), 61.7 (OCH₂CH₃), 30.8 (OCH₂CH₃)。 δ_{H} 4.25 (2H, q, J = 7.2 Hz, CH₃CH₂O), 1.31 (3H, t, J = 7.2 Hz, CH₃CH₂O)。以上数据与文献[15]报道数据一致,故确定该化合物为没食子酸乙酯(ethyl gallate)。

化合物 4 无色针状结晶(甲醇), 254 nm 下有紫外吸收。ESI-MS 结果显示分子离子峰为 509 [M - 1]⁻, 结合 NMR 数据初步推断分子式为 C₂₂H₂₂O₁₄。NMR 数据中, δ_{C} 37.7 (C-2), 38.5 (C-6), 68.0 (C-3), 69.7 (C-5), 74.2 (C-1), 75.2 (C-4) 及 175.1 (C-7) 提示化合物分子中含典型的奎宁

酸结构。此外, δ_{C} 110.2 (C-2', C-6'), 110.4 (C-2'', C-6''), 120.9 (C-1'), 121.2 (C-1''), 140.1 (C-4'), 140.2 (C-4''), 146.5 (C-3', C-5'), 146.6 (C-3'', C-5''), 167.0 (C-7'), 167.7 (C-7'') 及氢谱中 δ_{H} 6.90 (2H, s), 7.03 (2H, s) 提示分子中有 2 个典型 galloyl 片段, 另外, δ_{C} 53.0 (OCH₃) 及 δ_{H} 3.49 (3H, s, OCH₃) 为甲氧基信号。因此,初步判定化合物为 di-O-galloylquinic acid 类化合物。HMBC 结果进一步证实, 化合物 4 的结构为 methyl 3, 4-di-O-galloylquinic acid。该化合物 K. Kondo 等^[16]于 2006 年报道了其化学结构及其具有 β -内酰胺类抗生素增效剂的活性,但并未报道其 NMR 数据。因此,笔者基于 2D-NMR 结果,对其氢谱、碳谱数据进行了解析及报道,见表 2。

表 2 化合物 4 和 5 的核磁数据归属

Table 2 NMR data of compounds 4 and 5 (CD₃OD)

位置	4		5	
	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}
1	74.2	-	72.6	-
2	37.7	2.13 (2H, m)	36.6	2.27 (1H, m) 2.55 (1H, m)
3	68.0	4.37 (1H, m)	69.6	5.75 (1H, m)
4	75.2	5.16 (1H, m)	74.7	5.48 (1H, m)
5	69.7	-	70.2	-
6	38.5	2.38 (2H, m)	38.5	2.24 (1H, m) 2.47 (1H, m)
7	175.1	-	176	-
1'	120.9	-	120.9	-
4'	140.1	-	140.0	-
2', 6'	110.2	7.03 (2H, s)	110.3	7.00 (2H, s)
3', 5'	146.5	-	146.4	-
1''	121.2	-	121.1	-
4''	140.2	-	140.0	-
2'', 6''	110.4	6.90 (2H, s)	110.3	7.03 (2H, s)
3'', 5''	146.6	-	146.4	-
1'''			121.5	-
4'''			140.1	-
2''', 6'''			110.5	7.11 (2H, s)
3''', 5'''			146.4	-
7'	167.0	-	167.3	-
7''	167.0	-	167.3	-
7'''			167.7	-
OCH ₃	53.0	3.49 (3H, s)		

化合物 5 无色针状结晶(甲醇), 254 nm 下有

紫外吸收。ESI-MS 结果显示分子离子峰为 647 $[M - 1]^-$, 结合 NMR 数据初步推断分子式为 $C_{28}H_{24}O_{18}$ 。NMR 数据中, δ_c 36.6 (C-2), 38.5 (C-6), 69.6 (C-3), 70.2 (C-5), 72.6 (C-1), 74.7 (C-4) 及 176.0 (C-7) 提示化合物分子中含典型的奎宁酸结构。此外, δ_c 110.3 (C-2', C-6'), 110.3 (C-2'', C-6''), 110.5 (C-2''', C-6'''), 120.9 (C-1'), 121.1 (C-1''), 121.5 (C-1'''), 140 (C-4'), 140 (C-4''), 140.1 (C-4'''), 146.4 (C-3', C-5'), 146.4 (C-3'', C-5''), 146.4 (C-3''', C-5'''), 167.3 (C-7'), 167.3 (C-7''), 167.7 (C-7''') 及氢谱中 δ_H 7.03 (2H, s, galloyl), 7.03 (2H, s, galloyl), 7.11 (2H, s, galloyl) 提示分子中有 3 个典型 galloyl 片段。因此判断化合物为 tri-*O*-galloylquinic acid 类化合物。2D-NMR 的结果进一步确定该化合物为 methyl 3, 4, 5-tri-*O*-galloylquinic acid。该化合物 Makoto Nishizawa 等^[17]于 1989 年报道了其化学结构及其具有抗 HIV 病毒的活性, 但并未报道其 NMR 数据。因此, 笔者基于 2D-NMR 结果, 对其氢谱、碳谱数据进行了解析及归属, 见表 2。

化合物 6 无色针状结晶(甲醇), 254 nm 下有紫外吸收。ESI-MS 结果显示分子离子峰为 661 $[M - 1]^-$, 结合 NMR 数据初步推断分子式为 $C_{29}H_{26}O_{18}$ 。NMR 数据中, δ_c 36.6 (C-2), 37.5 (C-6), 69.7 (C-3), 69.8 (C-5), 71.6 (C-1), 74.5 (C-4) 及 175.3 (C-7) 提示化合物分子中含典型的奎宁酸结构。此外, δ_c 110.3 (C-2', C-6'), 110.3 (C-2'', C-6''), 110.4 (C-2''', C-6'''), 120.7 (C-1'), 120.7 (C-1''), 121.3 (C-1'''), 140 (C-4'), 140.1 (C-4''), 140.2 (C-4'''), 146.3 (C-3', C-5'), 146.4 (C-3'', C-5''), 146.5 (C-3''', C-5'''), 166.9 (C-7'), 167.1 (C-7''), 167.6 (C-7''') 及氢谱中 7.03 (2H, s, galloyl), 7.04 (2H, s, galloyl), 7.10 (2H, s, galloyl) 提示分子中有 3 个典型 galloyl 片段。 δ_c 53.1 (OCH₃) 及 δ_H 3.57 (3H, s, OCH₃) 为甲氧基信号。因此判断化合物为 tri-*O*-galloylquinic acid 类化合物。其数据与文献^[18]中报道的数据一致。故确定该化合物为 methyl 3, 4, 5-tri-*O*-galloylquinic acid。

5 DPPH 法抗氧化活性测试

DPPH 在有机溶剂中是一种稳定的自由基, 其乙醇溶液呈紫色, 在 517 nm 附近有强吸收。当 DPPH 溶液中加入自由基清除剂时, DPPH 的单电子被配对, 在最大吸收波长处的吸光度变小, 颜色变浅, 且这种颜色的变浅程度与配对电子数成剂量关

系。因此, 可通过在此波长处吸光度的测定来评价自由基的清除情况, 从而评价试验样品的抗氧化能力, 此抗氧化能力用清除率表示, 清除率越大, 抗氧化性越大^[19]。

用无水乙醇配置 0.6 mmol·L⁻¹ 的 DPPH 溶液, 避光保存。样品溶液稀释至不同质量浓度 (0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 10.0 g·L⁻¹)。将测试样品溶液 2 mL 及 DPPH 溶液 2 mL 加入到同一试管中, 摇匀, 室温下暗处静置 30 min 后, 吸出 200 μ L, 重复 2 次。测定其吸光度 A_{sample} , 同时测定 DPPH 溶液 2 mL 与溶剂(蒸馏水或者相应的缓冲溶液) 2 mL 混合后的吸光度 A_{control} , 以及测试样品溶液 2 mL 与无水乙醇 2 mL 混合后的吸光度 A_{blank} 。

$$\text{清除率} = [1 - (A_{\text{sample}} - A_{\text{blank}}) / A_{\text{control}}] \times 100\%$$

结果表明, 1, 3, 5 和水提液的 DPPH 自由基清除能力均大于传统抗氧化物维生素 C (VC), 6 的抗氧化能力与 VC 基本持平, 甲醇提取液 2 和 4 的抗氧化能力小于 VC, 但也具有一定的抗氧化能力。见图 2。

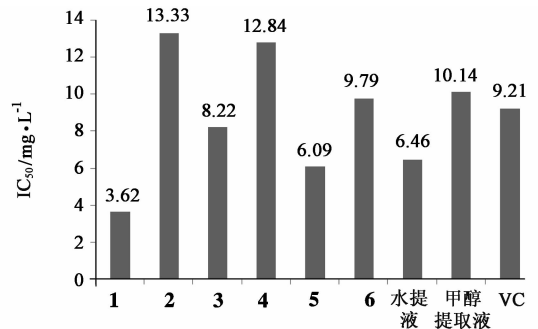


图 2 塔拉豆荚提取物及 VC DPPH 法活性测试

Fig. 2 Scavenging activity of tara pods' extract and VC on DPPH radical

6 讨论

本课题塔拉豆荚提取物采用 DPPH 法进行了抗氧化活性研究, 发现其水提取物的抗氧化活性明显大于甲醇提取物。在此基础上, 笔者运用现代色谱分离技术对其水提取物进行了化学分离及结构鉴定, 并首次在塔拉的豆荚部位分离出 6 种具有代表性的单没食子酸类及以奎宁酸为中心的多没食子酸酯类鞣质化合物。并采用 DPPH 法对这 6 个化合物进行了抗氧化活性测试, 发现其中 1, 3, 5 具有较好的抗氧化活性, 且明显优于传统抗氧化剂 VC。但由于 VC 是水溶性成分, 结构中没有酚羟基, 所以活性会小于分离得到的鞣质类成分。试验结果进一步表明①没食子酸单体比多聚体抗氧化活性好; ②具有羧基团化合物的抗氧化活性明显高于被酯化后的

化合物。此外,笔者应用液相色谱-质谱联用技术对其进行分析,确定了其在水提液中的相对含量,结果显示这 6 种化合物为总提取物中的主要成分。因此,单没食子酸类及以奎宁酸为中心的多没食子酸酯类鞣质化合物应为塔拉豆荚的主要化学成分及其抗氧化活性的物质基础。

塔拉中的鞣质化合物化学结构多不稳定,室温条件下即可氧化。而本试验中分离得到的这 6 个代表性的鞣质化合物稳定性相对较好,可用于进一步的生物活性评价及应用研究。

本课题研究塔拉豆荚及其中代表性的鞣质化合物的抗氧化活性,研究结果显示塔拉豆荚中的化学成分及抗氧化活性与塔拉果实基本一致,首次对塔拉豆荚中的化合物进行抗氧化的系统研究,为塔拉豆荚的进一步利用打下了理论基础。

[参考文献]

[1] 包松莲,夏定久,李志国. 塔拉的生态适应性及其在云南适生区域的划分[J]. 云南林业科技, 2001, 4(97):45-49.

[2] 袁素蓉,期俊光,普凤仙. 易门县干热河谷地区塔拉引种试验[J]. 云南林业科技, 2001(2):41-44.

[3] 夏定久,李志国. 塔拉的工业用途与丰产栽培[M]. 昆明:云南科技出版社, 2005.

[4] Siccha A, de Ugaz O L. Hiorocoloides de tres especies de caesalpinea su analisis quimico [J]. Revista de Quimico, 1994, 8(2):153-161.

[5] 朱莉伟,杨晓琴,蒋建新,等. 塔拉豆及其化学成分的研究[J]. 中国野生植物资源, 2003, 22(5):24-26.

[6] 包松莲,李志国,张建云. 塔拉豆荚、塔拉粉质量影响因素分析[J]. 氨基酸和生物资源, 2008, 30(4):69-72.

[7] 包松莲,李志国,张建云. 苏木科云实属植物塔拉单宁分析方法研究[J]. 西南农业学报, 2007, 20(4):782-786.

[8] 陈红英,林南英,谢金伦. 塔拉粉中单宁含量的测

定[J]. 云南化工, 2006, 33(1):44-45.

[9] 蒋建新,朱莉伟,张卫明,等. 塔拉多糖胶的研究[J]. 西南林学院学报, 2003, 23(4):12-16.

[10] 马文秀,罗庆云,尚征贤,等. 塔拉豆多糖研究[J]. 林产化学与工业, 1999, 19(4):29-34.

[11] 赵一鹤,李志国,杨文云. 塔拉的速生丰产栽培及利用[J]. 林业科技开发, 2000, 2(45):92-94.

[12] Aguilar G A, Noratto G, Chambi F, et al. Potential of tara (*Caesalpinia spinosa*) gallotannins and hydrolysates as natural antibacterial compounds [J]. Food Chem, 2014, 156(1):301-304.

[13] Skowrya M, Falguera V, Gallego G, et al. Antioxidant properties of aqueous and ethanolic extracts of tara (*Caesalpinia spinosa*) pods *in vitro* and in model food emulsions[J]. Sci Food Agric, 2014, 94(5):911-918.

[14] 杨国红,陈道峰. 紫地榆的化学成分及其抗艾滋病病毒活性[J]. 中草药, 2007, 38(3):352-354.

[15] 赵燕燕,崔承彬,蔡兵洋,等. 紫荆化学成分研究[J]. 中国药物化学杂志, 2005, 15(5):302-304.

[16] Kondo K, Takaishi Y, Shibata H, et al. ILSMRs (intensifier of β -lactam-susceptibility in methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*) from Tara [*Caesalpinia spinosa* (Molina) Kuntze] [J]. Phytomedicine, 2006, 13(1):209-212.

[17] Makoto N, Takashi Y, Ginger E, et al. Anti-aids agents, 1. isolation and characterization of four new tetragalloylquinic acids as a new class of HIV reverse transcriptase inhibitors from tannic acid [J]. J Nat Prod, 1989, 52(4):762-768.

[18] Heidi R B, Tawnya C M, Michael J C, et al. HIV-inhibitory gallotannins form *Lepidobotrys staudtii* [J]. Nuturul Prod Lett, 1996, 8(2):133-136.

[19] Chawla P, Chander R, Sharma A, et al. Antioxidant properties of maillard reaction products obtained by gamma-irradiation of whey proteins [J]. Food Chem, 2009, 116(1):122-128.

[责任编辑 顾雪竹]