

文章编号:1001-6880(2015)1-0059-05

# 云南松松塔的化学成分研究

刘爽<sup>1,2</sup>, 刘熙<sup>1</sup>, 李冬梅<sup>1</sup>, 刘光明<sup>1\*</sup>, 王飞<sup>2</sup>, 高原<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>大理学院药学与化学学院, 大理 671000; <sup>2</sup>云南西力生物技术股份有限公司, 昆明 650201

**摘要:**采用正相硅胶、RP-18、MCI、Sephadex LH-20 柱色谱和中压液相色谱等方法对云南松松塔乙醇提取物的化学成分进行分离纯化,运用现代波谱技术鉴定了 13 个化合物,分别为:16-降-15-氧代脱氢松香酸(**1**)、16-降-7,15-二氧代脱氢松香酸(**2**)、7 $\alpha$ 、15-二羟基脱氢松香酸(**3**)、15-羟基-7-氧代脱氢松香酸甲酯(**4**)、南洋杉酸(**5**)、异考布松(**6**)、交链孢酚(**7**)、罗汉松脂素(**8**)、(+)-表松脂素(**9**)、二氢槲皮素 3'-O-葡萄糖甙(**10**)、赤松素(**11**)、(Z)-3-羟基-5-甲氧基二苯乙烯(**12**)、松柏醛(**13**)。所有化合物均为首次从云南松中分离得到,化合物**1**、**2**、**6**、**7**、**9**为首次从松属中分离得到。

**关键词:**云南松;松科;松塔;化学成分;松香烷二萜

中图分类号:R284.2

文献标识码:A

DOI:10.16333/j.1001-6880.2015.01.012

## Studies on the Chemical Constituents of Pine Cone of *Pinus yunnanensis*

LIU Shuang<sup>1,2</sup>, LIU Xi<sup>1</sup>, LI Dong-mei<sup>1</sup>, LIU Guang-ming<sup>1\*</sup>, WANG Fei<sup>2</sup>, GAO Yuan<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>College of Pharmacy and Chemistry, Dali University, Dali 671000, China; <sup>2</sup>BioBioPha Co., Ltd., Kunming 650201, China

**Abstract:** Thirteen compounds were isolated and purified from the ethanolic extracts of pine cone of *Pinus yunnanensis* by MPLC and column chromatography on silica gel, RP-18, MCI, and Sephadex LH-20. On the basis of spectroscopic analysis, the isolated compounds were identified as 16-nor-15-oxodehydroabietic acid (**1**), 16-nor-7,15-dioxodehydroabietic acid (**2**), 7 $\alpha$ ,15-dihydroxydehydroabietic acid (**3**), methyl 15-hydroxy-7-oxodehydroabietate (**4**), imbricatolic acid (**5**), isokobusone (**6**), alternariol (**7**), matairesinol (**8**), (+)-epipinoresinol (**9**), taxifolin 3'-O-glucoside (**10**), pino-sylvin (**11**), (Z)-3-hydroxy-5-methoxystilbene (**12**) and coniferaldehyde (**13**). All compounds were obtained from *P. yunnanensis* for the first time and compounds **1**, **2**, **6**, **7** and **9** were obtained from the genus *Pinus* for the first time.

**Key words:** *Pinus yunnanensis*; Pinaceae; pine cone; chemical constituents; abietane diterpenoid

松科(*Pinaceae*)松属(*Pinus*)植物多为常绿乔木,稀为灌木,约 80 余种,分布于北半球,北至北极地区,南至北非、中美、中南半岛及苏门答腊赤道以南地方;我国产 22 种 10 变种,另引入 16 种 2 变种,分布几遍全国<sup>[1]</sup>。对松属植物的化学成分研究表明,该属植物富含二萜、三萜、黄酮等结构类型<sup>[2]</sup>,但是,针对云南松松塔部位化学成分的相关研究却很少。松塔(Pine cone)系松属植物的球果,在我国具有悠久的药用历史,始记于汉末的《名医别录》,《本草纲目》中对松塔的祛痰、止咳平喘、祛风和润肠等功效也有详细记载<sup>[3]</sup>。此外,生物活性研究发

现,松塔具有抗肿瘤<sup>[4]</sup>、抗菌<sup>[5,6]</sup>、抗病毒<sup>[7,8]</sup>、抗氧化<sup>[9]</sup>和免疫增强<sup>[10]</sup>等功能,日本南部九州地区民间也有长期服用日本白松松塔煎水喝治疗胃癌的习俗。日本学者对此进行追踪研究,发现松塔提取物不仅有抗癌活性,还有抑制 HIV 复制作用<sup>[11]</sup>。本课题组从日本学者的研究中得到启发,对云南松等多种松树的松塔提取物进行了活性研究,结果显示几种松塔提取物均能选择性地抑制 U14(宫颈癌)细胞、S180(实体癌)细胞、Hepa(肝癌腹水)、Mmtv(乳房肿瘤)细胞等的生长,并且具有抗 HIV 活性<sup>[12]</sup>。为了从云南松松塔中寻找具有潜在药物开发价值的活性先导化合物,我们对云南松松塔的化学成分进行了深入、系统地分离,并利用现代波谱技术对分离得到的 13 个单体化合物进行了结构鉴定。以上研究丰富了该植物的化学成分研究内容,为充分开发利用云南松松塔奠定了理论基础。

收稿日期:2014-08-12 接受日期:2014-11-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(81260632),国家发改委  
“大规模综合性化合物库建设”专项基金

\*通讯作者 Tel:86-871-68392173; E-mail:gymail999@126.com;  
lgm13330555378@126.com

# 1 仪器与材料

## 1.1 仪器与试剂

Bruker AV-400 和 Bruker Avance III 600 MHz 核磁共振光谱仪。柱色谱正相硅胶(200~300 目)和薄层色谱硅胶 GF<sub>254</sub> 均为青岛美高集团有限公司生产; 反相填充材料为 Chromatorex C-18(40~75 μm, Fuji Silysia Chemical Ltd., Kasugai, Aichi, Japan); MCI 填充材料为 MCI-gel CHP-20P(75~150 μm, Mitsubishi Chemical Corp, Tokyo, Japan); 凝胶为 Sephadex LH-20(Amersham Biosciences, Sweden); 中压液相色谱(MPLC)系统为 Büchi Sepacore System equipping pump manager C-615, pump modules C-605, fraction collector C-660(Büchi Labortechnik AG, Flawil, Switzerland)。化合物检测用 TLC (Qingdao Marine Chemical Inc, China) 结合 Agilent 1200 HPLC series system equipped by Eclipse XDB-C<sub>18</sub> column(5 μm, 4.6 × 150 mm)。显色剂为香草醛 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/EtOH 溶液。

## 1.2 实验材料

云南松松塔于云南大理州漾濞县小金牛村附近采集,由云南省大理学院夏从龙教授鉴定,该植物样品存放于大理白族自治州大理学院药学与化学学院。

# 2 提取与分离

干燥的云南松松塔 26.5 kg, 粉碎后, 立即用 95% 乙醇在室温条件下冷浸提取 5 次, 每次 48 h; 合并 5 次提取液浓缩后, 得到浸膏 1.2 kg。浸膏用氯仿: 甲醇 = 1:1 溶剂溶解后, 硅胶拌样, 经硅胶柱层析, 以石油醚-丙酮体系进行梯度洗脱(v:v = 95:5, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 0:100), 检测合并后得到 11 个流分。Fr 1 分别经硅胶(氯仿: 丙酮 = 200:1, 100:1, 50:1, 20:1) 和 Sephadex LH-20(氯仿: 甲醇 = 1:1) 柱层析分离纯化, 得到化合物 **12**(3 mg)。Fr 4 经过反复硅胶、MCI、Sephadex LH-20(甲醇)、RP-18 柱层析分离, 得到化合物 **13**(7 mg)、**1**(12 mg)、**5**(94 mg)、**6**(15 mg)。Fr 7~11 经反复硅胶(氯仿: 甲醇 = 200:1, 100:1, 50:1) 和 Sephadex LH-20(甲醇) 柱层析分离, 得到化合物 **9**(3 mg)、**11**(12 mg)、**7**(2 mg)、**8**(617 mg)、**4**(82 mg)、**2**(2 mg)、**3**(57 mg)、**10**(439 mg)。

# 3 结构鉴定

**化合物 1** 无色油状物;<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 7.70 (1H, dd, J = 8.4, 1.8 Hz, H-12), 7.62 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-14), 7.32 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-11), 2.94 (2H, m, H-7), 2.55 (3H, s, -COMe), 2.32 (1H, dd, J = 12.4, 3.0 Hz, H-1a), 2.19 (1H, dd, J = 12.0, 2.3 Hz, H-5), 1.84 (1H, m, H-6a), 1.76 (2H, m, H-2), 1.59 (1H, m, H-3a), 1.47 (1H, m, H-3b), 1.39 (1H, m, H-6b), 1.36 (1H, m, H-1b), 1.27 (3H, s, H-19), 1.20 (3H, s, H-20); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ: 198.2 (s, C-15), 183.6 (s, C-18), 154.7 (s, C-9), 135.4 (s, C-8), 134.5 (s, C-13), 129.3 (d, C-14), 125.8 (d, C-12), 124.6 (d, C-11), 47.3 (s, C-4), 44.1 (d, C-5), 37.6 (t, C-1), 37.5 (s, C-10), 36.6 (t, C-3), 29.8 (t, C-7), 26.6 (q, C-17), 24.8 (q, C-20), 21.5 (t, C-6), 18.3 (t, C-2), 16.2 (q, C-19)。以上数据与文献<sup>[13]</sup>报道的 16-降-15-氧代脱氢松香酸数据基本一致, 故化合物 **1** 鉴定为 16-降-15-氧代脱氢松香酸。

**化合物 2** 无色油状物;<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz) δ: 8.52 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-14), 8.13 (1H, dd, J = 8.4, 1.8 Hz, H-12), 7.48 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-11), 2.77 (1H, dd, J = 17.4, 14.4 Hz, H-6a), 2.70 (1H, dd, J = 14.4, 3.0 Hz, H-5), 2.61 (3H, s, -COMe), 2.53 (1H, m, H-1a), 2.39 (1H, dd, J = 17.4, 3.0 Hz, H-6b), 1.83 (1H, m, H-2), 1.77 (1H, m, H-3), 1.64 (1H, m, H-1b), 1.35 (3H, s, H-19), 1.27 (3H, s, H-20)。以上数据与文献<sup>[14]</sup>报道的 16-降-7, 15-二氧化代脱氢松香酸数据基本一致, 故化合物 **2** 鉴定为 16-降-7, 15-二氧化代脱氢松香酸。

**化合物 3** 无色油状物;<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz) δ: 7.43 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-14), 7.34 (1H, dd, J = 8.4, 2.0 Hz, H-12), 7.25 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-11), 4.72 (1H, d, J = 3.2 Hz, H-7), 2.54 (1H, dd, J = 12.8, 2.0 Hz, H-5), 2.36 (1H, brd, J = 12.8 Hz, H-1a), 2.11 (1H, d, J = 4.4 Hz, H-6a), 1.93 (1H, dd, J = 12.8, 4.0 Hz, H-3a), 1.83 (1H, m, H-2a), 1.75 (1H, m, H-2b), 1.67 (1H, m, H-3b), 1.64 (1H, m, H-6b), 1.50 (3H, s, H-16), 1.50 (3H, s, H-17), 1.48 (1H, m, H-1b), 1.26

(3H, s, H-19), 1.15 (3H, s, H-20);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 100 MHz)  $\delta$ : 182.2 (s, C-18), 148.8 (s, C-9), 148.1 (s, C-13), 136.7 (s, C-8), 127.6 (d, C-14), 125.5 (d, C-12), 124.8 (d, C-11), 72.8 (s, C-15), 68.5 (d, C-7), 48.3 (s, C-4), 40.9 (d, C-5), 39.0 (t, C-1), 38.5 (s, C-10), 37.6 (t, C-3), 32.3 (t, C-6), 31.8 (q, C-17), 31.8 (q, C-16), 24.7 (q, C-20), 19.7 (t, C-2), 17.1 (q, C-19)。以上数据与文献<sup>[15]</sup>报道的  $7\alpha, 15$ -二羟基脱氢松香酸数据基本一致, 故化合物 3 鉴定为  $7\alpha, 15$ -二羟基脱氢松香酸。

**化合物 4** 无色油状物;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.99 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-14), 7.69 (1H, dd,  $J$  = 8.4, 2.0 Hz, H-12), 7.30 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-11), 3.59 (3H, s, -COOMe), 1.51 (3H, s, H-16), 1.51 (3H, s, H-17), 1.28 (3H, s, H-20), 1.20 (3H, s, H-19)。以上数据与文献<sup>[16]</sup>报道的 15-羟基-7-氧代脱氢松香酸甲酯数据基本一致, 故化合物 4 鉴定为 15-羟基-7-氧代脱氢松香酸甲酯。

**化合物 5** 无色油状物;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 4.82 (1H, brs, H-17a), 4.48 (1H, brs, H-17b), 3.66 (2H, brt,  $J$  = 6.5 Hz, H-15), 1.23 (3H, s, H-19), 0.58 (3H, s, H-20);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 183.2 (s, C-19), 148.2 (s, C-8), 106.4 (t, C-17), 61.2 (t, C-15), 56.5 (d, C-9), 56.3 (d, C-5), 44.1 (s, C-4), 40.5 (s, C-10), 39.5 (t, C-14), 39.1 (t, C-1), 38.7 (t, C-7), 37.9 (t, C-3), 36.3 (t, C-12), 30.2 (d, C-13), 29.0 (q, C-18), 26.0 (t, C-6), 21.1 (t, C-11), 19.9 (t, C-2), 19.8 (q, C-16), 12.7 (q, C-20)。以上数据与文献<sup>[17]</sup>报道的南洋杉醇数据基本一致, 故化合物 5 鉴定为南洋杉酸。

**化合物 6** 无色油状物;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 5.01 (1H, brs, H-15a), 4.94 (1H, brs, H-15b), 4.15 (1H, dd,  $J$  = 10.0, 4.5 Hz, H-9), 3.07 (1H, td,  $J$  = 10.0, 7.5 Hz, H-2), 2.60 (1H, dt,  $J$  = 14.0, 4.5 Hz, H-7b), 2.43 (1H, m, H-11b), 2.29 (1H, td,  $J$  = 11.5, 2.0 Hz, H-11a), 2.22 (1H, tdd,  $J$  = 11.5, 9.0, 1.5 Hz, H-10b), 2.06 (1H, t,  $J$  = 10.0 Hz, H-3b), 2.02 (1H, m, H-10a), 1.86 (1H, m, H-5), 1.86 (1H, m, H-7a), 1.73 (2H, m, H-6), 1.42 (1H, dd,  $J$  = 10.0, 7.5 Hz, H-3a), 1.02 (1H, s, H-13), 1.01 (1H, s, H-14)。以上数据与文献<sup>[18]</sup>报道的异考布松数据基本一致, 故化合物 6 鉴定为异考

布松。

**化合物 7** 白色粉末状;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 600 MHz)  $\delta$ : 7.23 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-6), 6.68 (1H, d,  $J$  = 2.5 Hz, H-5'), 6.59 (1H, d,  $J$  = 2.5 Hz, H-3'), 6.35 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-4), 2.75 (3H, s, H-7')。以上数据与文献<sup>[19]</sup>报道的交链孢酚数据基本一致, 故化合物 7 鉴定为交链孢酚。

**化合物 8** 无色油状物;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$ : 6.82 (1H, d,  $J$  = 7.0 Hz, H-5), 6.79 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-5'), 6.61 (1H, s, H-2), 6.59 (1H, d,  $J$  = 7.0 Hz, H-6), 6.49 (1H, dd,  $J$  = 8.0, 1.5 Hz, H-6'), 6.40 (1H, d,  $J$  = 1.5 Hz, H-2'), 5.59 (2H, brs, Ar-OH), 4.14 (1H, dd,  $J$  = 9.0, 7.0 Hz, H-9' a), 3.87 (1H, dd,  $J$  = 9.0, 7.0 Hz, H-9' b), 3.80 (3H  $\times$  2, s, -OMe), 2.93 (1H, dd,  $J$  = 14.0, 5.5 Hz, H-7a), 2.88 (1H, dd,  $J$  = 14.0, 7.0 Hz, H-7b), 2.61 (1H, m, H-7'b), 2.56 (1H, m, H-8), 2.53 (1H, m, H-7'a), 2.47 (1H, m, H-8');  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 178.8 (s, C-9), 146.6 (s, C-3), 146.5 (s, C-3'), 144.4 (s, C-4), 144.3 (s, C-4'), 129.7 (s, C-1), 129.5 (s, C-1'), 122.0 (d, C-6), 121.3 (d, C-6'), 114.3 (d, C-5), 114.0 (d, C-5'), 111.4 (d, C-2), 110.1 (d, C-2'), 71.3 (t, C-9'), 55.8 (q, -OMe), 55.7 (q, -OMe), 46.5 (d, C-8), 40.9 (d, C-8'), 34.5 (t, C-7), 38.2 (t, C-7')。以上数据与文献<sup>[20]</sup>报道的罗汉松脂素数据基本一致, 故化合物 8 鉴定为罗汉松脂素。

**化合物 9** 无色油状物;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 6.77 ~ 6.95 (6H, m, Ar-H), 5.60, 5.58 (2H, s, Ar-OH), 4.85 (1H, d,  $J$  = 5.2 Hz, H-7), 4.42 (1H, d,  $J$  = 7.2 Hz, H-7'), 3.92 (3H, s, -OMe), 3.90 (3H, s, -OMe)。以上数据与文献<sup>[21]</sup>报道的 (+)-表松脂素数据基本一致, 故化合物 9 鉴定为 (+)-表松脂素。

**化合物 10** 无色油状物;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.38 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-2'), 7.10 (1H, dd,  $J$  = 8.0, 2.0 Hz, H-6'), 6.89 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-5'), 5.92 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-8), 5.88 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-6), 4.98 (1H, d,  $J$  = 11.6 Hz, H-2), 4.57 (1H, d,  $J$  = 11.6 Hz, H-3), 4.82 (1H, d,  $J$  = 7.6 Hz, H-1''), 3.88 (1H, dd,  $J$  = 12.0, 2.0 Hz, H-6''), 3.67 (1H, d,  $J$  = 6.0 Hz, H-6''), 3.51 (1H, dd,  $J$  = 9.2, 7.7 Hz, H-2''), 3.46

(1H, t,  $J = 9.3$  Hz, H-3''), 3.43 (1H, m, H-5''), 3.37 (1H, t,  $J = 9.1$  Hz, H-4'');  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 100 MHz)  $\delta$ : 198.4 (s, C-4), 168.7 (s, C-7), 165.3 (s, C-9), 164.4 (s, C-5), 148.9 (s, C-4'), 146.5 (s, C-3'), 130.0 (s, C-1'), 124.6 (d, C-6'), 118.1 (d, C-2'), 116.8 (d, C-5'), 104.0 (d, C-1''), 101.8 (s, C-10), 97.3 (d, C-8), 96.3 (d, C-6), 84.9 (d, C-2), 78.3 (d, C-5''), 77.6 (d, C-3''), 74.9 (d, C-2''), 73.5 (d, C-3), 71.5 (d, C-4''), 62.5 (t, C-6'')。

以上数据与文献<sup>[22]</sup>报道的二氢槲皮素 3'-O-葡萄糖甙数据基本一致, 故化合物 **10** 鉴定为二氢槲皮素 3'-O-葡萄糖甙。

**化合物 11** 白色粉末状;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz)  $\delta$ : 7.46 (2H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-2', H-6'), 7.28 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz, H-3', H-5'), 7.18 (1H, t,  $J = 7.5$  Hz, H-4'), 6.99 (1H, d,  $J = 16.5$  Hz, H-7), 6.95 (1H, d,  $J = 16.5$  Hz, H-8), 6.45 (2H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2, H-6), 6.15 (1H, t,  $J = 2.0$  Hz, H-4)。以上数据与文献<sup>[23]</sup>报道的数据基本一致, 故化合物 **11** 鉴定为赤松素。

**化合物 12** 无色油状物;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$ : 7.29 (2H, s, H-2', H-6'), 7.20 (2H, s, H-3', H-5'), 7.19 (1H, s, H-4'), 6.59 (1H, d,  $J = 12.0$  Hz, H-8), 6.49 (1H, d,  $J = 12.0$  Hz, H-7), 6.38 (1H, s, H-4), 6.30 (1H, s, H-6), 6.26 (1H, s, H-2), 4.72 (1H, brs, Ar-OH), 3.63 (3H, s, -OMe)。以上数据与文献<sup>[24]</sup>报道的(*Z*)-3-羟基-5-甲氧基二苯乙烯数据基本一致, 故化合物 **12** 鉴定为(*Z*)-3-羟基-5-甲氧基二苯乙烯。

**化合物 13** 黄色油状物;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$ : 9.64 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-3'), 7.39 (1H, d,  $J = 16.0$  Hz, H-1'), 7.13 (1H, d,  $J = 8.0$ , 2.0 Hz, H-6), 7.06 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2), 6.96 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 6.59 (1H, dd,  $J = 16.0$ , 8.0 Hz, H-2'), 6.06 (1H, s, Ar-OH), 3.94 (3H, s, -OMe)。以上数据与文献<sup>[25]</sup>报道的数据基本一致, 故化合物 **13** 鉴定为松柏醛。

## 参考文献

- Delectis florae reipublicae popularis sinicae academiae sinicae edita (中国科学院植物志编辑委员会). *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志), 1978, 7:204.
- Zhou MB (周明波), Liu GM (刘光明), Lv YJ (吕永俊), et al. Chemical constituents from pine cone of *Pinus armandii* Franch. *J Dali Univ* (大理学院学报), 2008, 7:1-4.
- Lai PK, Donovan J, Takayama H, et al. Modification of human immunodeficiency viral replication by pine cone extracts. *AIDS Res Hum Retrov*, 1990, 6:205-217.
- Li YS (李艳省), Xie FQ (谢芳钦), Jin XW (金新文), et al. Anti-tumor effect of Korean pine cone lamella polysaccharide. *Chin Pub Health* (中国公共卫生), 2010, 26:390-391.
- Zhang DW (张大伟), Hao LL (郝琳琳), Li MQ (李明谦), et al. Research advance of natural product in Korean pine seed shell and cone. *Lishizhen Med Mater Med Res* (时珍国医国药), 2012, 23:2588-2590.
- Digrak M, Ilcim A, Alma MH. Antimicrobial activities of several parts of *Pinus brutia*, *Juniperus oxycedrus*, *Abies cilicia*, *Cedrus libani* and *Pinus nigra*. *Phytother Res*, 1999, 13:584-587.
- Zhang X, Yang LM, Liu GM, et al. Potent anti-HIV activities and mechanisms of action of a pine cone extract from *Pinus yunnanensis*. *Molecules*, 2012, 17:6916-6929.
- Tamura Y, Lai PK, Bradley WG, et al. A soluble factor induced by an extract from *Pinus parviflora* Sieb et Zucc can inhibit the replication of human immunodeficiency virus *in vitro*. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1991, 88:2249-2253.
- Xu RB, Yang X, Wang J, et al. Chemical composition and antioxidant activities of three polysaccharide fractions from pine cones. *Int J Mol Sci*, 2012, 13:14262-14277.
- Burrows M, Assundani D, Celis E, et al. Oral administration of PPC enhances antigen-specific CD8<sup>+</sup> T cell responses while reducing IgE levels in sensitized mice. *BMC Complement Altern Med*, 2009, 9:49.
- Sakagami H, Takeda K, Makino Y, et al. Partial purification of novel differentiation-inducing substances (s) from hot water extract of Japanese pine cone. *Jpn J Cancer Res*, 1986, 77:59-64.
- Liu GM (刘光明), Lv YJ (吕永俊), Li HZ (李好枝), et al. The anti-HIV positive elements in the pinecones of *Pinus yunnanensis*. *J Dali Univ* (大理学院学报), 2009, 8:69-71.
- Tanaka R, Ohtsu H, Matsunaga S. Abietane diterpene acids and other constituents from the leaves of *Larix kaempferi*. *Phytochemistry*, 1997, 46:1051-1057.
- Yang XW, Li SM, Feng L, et al. Abiesanordines A-N: fourteen new norditerpenes from *Abies georgei*. *Tetrahedron*, 2008, 64:4354-4362.
- Prinz S, Mullner U, Heilmann J, et al. Oxidation products of abietic acid and its methyl ester. *J Nat Prod*, 2002, 65:1530-1534.

(下转第 66 页)