

黔产白及化学成分研究

蒋 赛^{1,2}, 杨 津², 宋智琴³, 娄华勇², 马小攀², 吴明开^{3*}, 潘卫东^{2*}¹贵阳中医学院, 贵阳 550002; ²贵州医科大学省部共建药用植物功效与利用国家重点实验室, 贵阳 550014;³贵州省农业科学院贵州省现代中药材研究所, 贵阳 550006

摘要: 采用 95% 乙醇提取、乙酸乙酯萃取和多种色谱分离方法, 从黔产兰科植物白及 (*Bletilla striata*) 块茎中分离纯化得到 13 个化合物。通过波谱数据分析, 分别鉴定为对羟基苯甲醛(1)、3-(4-羟基-3-甲氧基苯)-反式丙烯酸二十六醇酯(2)、香草醛(3)、对羟基苄基乙醚(4)、对羟基苄基甲醚(5)、香草酸(6)、4-(3-羟基苯基)-2-丁酮(7)、二十七烷烃(8)、(9Z, 12Z)-octadeca-9, 12-dienoic acid(9)、5-hydroxymethyl-furaldehyde(10)、cyclobalanone(11)、dihydropinosylvin(12)、confusarin(13)。其中化合物 4、5、7、8、12、13 为首次从该种植物中分离得到, 5、7、12、13 为首次从白及属植物中分离的得到。

关键词: 白及; 化学成分; 分离纯化; 结构鉴定

中图分类号: R284.2

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2017.S.002

Study on Chemical Constituents of *Bletilla striata*JIANG Sai^{1,2}, YANG Jin², SONG Zhi-qin³, LOU Hua-yong², MA Xiao-pan², WU Ming-kai^{3*}, PAN Wei-dong^{2*}¹Guiyang College of Traditional Chinese Medicine, Guiyang 550002, China; ²State Key Laboratory of Functions and Applications of Medicinal Plants, Guizhou Medical University, Guiyang 550014, China;³Institute of Morden Chinese Medicinal Materials, Guizhou Academy of Agricultural Sciences, Guiyang 550006, China

Abstract: In order to understand the chemical constituents from *Bletilla striata* (Thunb.) Reichb. f. grown in Guizhou Province, thirteen compounds were obtained from its tubers by multiple chromatographic separation techniques. On the basis of spectral data, their structures were identified as 4-hydroxybenzaldehyde (1), hexacosanoic alcohol 3-(4-hydroxy-3-methoxybenzyl)-trans-acrylate (2), vanillin (3), 4-hydroxybenzyl ethyl ether (4), 4-hydroxybenzyl methyl ether (5), vanillic acid (6), 4-(3-hydroxyphenyl)-2-butanone (7), heptacosane (8), (9Z, 12Z)-octadeca-9, 12-dienoic acid (9), 5-hydroxymethyl-furaldehyde (10), cyclobalanone (11), dihydropinosylvin (12), confusarin (13). Among them, compounds 4 and 8 were isolated from this species for the first time. Compounds 5, 7, 12 and 13 were obtained from the genus *Bletilla* for the first time.

Key words: *Bletilla striata*; chemical constituent; isolation and purification; structural identification

白及为兰科植物白及属 *Bletilla* Reichb. f. 的干燥块茎, 该属植物在全世界约有 6 种, 主要分布于亚洲的缅甸北部经中国至日本, 而我国有 4 种, 分别为白及 *Bletilla striata* (Thunb.) Reichb. f.、台湾白及(小白及) *B. formosana* (Hayat) Schltr、黄花白及 *B.*

ochracea Schltr、和华白及 *B. sinensis* (Rolfe) Schltr, 北边自河南、江苏至台湾, 东北从浙江至西藏东南部均有分布^[1,2], 以贵州产量最高, 质量最好^[3]。《中国药典》2015 年版收载的正品白及为兰科植物白及 *Bletilla striata* (Thunb.) Reichb. f. 的干燥块茎。白及收敛止血、消肿生肌, 用于咯血、吐血、外伤出血、疮疡肿毒、溃疡疼痛、汤火灼伤、皮肤皲裂等, 疗效显著^[4,5]。目前为止, 白及中发现的主要成分为联苄类、菲类、联菲类、二氢菲类、萜类等。为研究黔产白及中的小分子活性成分, 我们对该植物的块茎以 95% 乙醇水溶液进行提取, 从乙酸乙酯萃取部位分离鉴定了 13 个化合物, 本文主要对其分析及结构解释进行报道。

收稿日期: 2017-10-09 接收日期: 2017-11-20

基金项目: 国家自然科学基金(81660580); 国家中医药局公益性行业科研专项(201507002-1-11); 贵州省科技重大专项项目(2015-6010-1); 贵州省科技计划(2016-2832); 中央引导地方科技发展专项(2017-4001); 贵州省科技创新人才团队建设(2015-4026); 贵州省中药材产业体系建设项目(GZCYTX2015-0202); 黔农科院自主创新科研专项(2014-017); 贵州省高层次创新人才培养计划(2016-4037)

* 通信作者 E-mail: wdpan@163.com; bywmk1999@163.com

1 仪器、试剂与材料

核磁共振波谱仪 (INOVA-400 MHz, TMS 内标, Varian); 液相色谱质谱联用仪 (HP1100-MSD 型, Hewlett-Packard, America); HP6890/5975C 气相-质谱联用仪 (美国安捷伦公司); 显微熔点测定仪 (XT-4 型温度计未校正, 北京泰克仪器有限公司); 旋转蒸发仪 (A-2000, EYEL, Japan); 半制备液相色谱仪为 (Waters 2489 UV/Visible Detector, Waters 600 Controller, Waters, America); 电子分析天平 (PB203-E 型, Mettler-Toledo, Sweden)。半制备所用色谱柱为 Phenomenex C₁₈ 反相柱 (250 mm × 10 mm); 柱层析硅胶 (60 ~ 80 目、200 ~ 300 目和 300 ~ 400 目) 和薄层层析硅胶 (GF₂₅₄) 均为青岛海洋化工有限公司生产; 羟丙基葡聚糖凝胶 (Sephadex LH-20, Amersham Biosciences, Sweden); 显色剂: 5% 的硫酸乙醇溶液, 5% 磷钼酸的乙醇溶液, 所用试剂如石油醚、乙酸乙酯、氯仿、丙酮、甲醇、正丁醇等均为工业试剂经重蒸处理, 乙醇为 95% 的工业乙醇, 半制备 HPLC 用甲醇为天津科密欧化学试剂有限公司生产的色谱纯。氘代试剂购于武汉中兴科技公司。

白及干燥块茎由贵州省农业科学院贵州省现代中药材研究所吴明开研究员提供。

2 提取分离

将干燥后的白及块茎粉碎, 取粉末 (9.8 kg) 用 95% 乙醇水溶液回流提取 3 次, 每次 2.5 h, 合并提取液, 减压回收溶剂, 得浸膏。浸膏加适量水使其混悬, 依次用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇各萃取 3 次, 乙酸乙酯萃取层经减压回收溶剂至干, 得浸膏 386.24 g, 取乙酸乙酯部位浸膏经硅胶柱层析, 以氯仿甲醇 (100:1 → 0:1) 进行梯度洗脱, 经 TLC 薄层层析检测合并主点相同流分后共收集获得 12 组分 (Fr. 1-Fr. 12), 再取 Fr. 1 组分经反复硅胶柱梯度洗脱 (石油醚-乙酸乙酯 100:1 ~ 10:1) 和 Sephadex LH-20 凝胶柱 (三氯甲烷-甲醇 1:1) 分离得到 **8** (12.3 mg)、**9** (14.2 mg)、**11** (4.5 mg)。Fr. 2 组分经 MCI 柱层析 (甲醇-水 60:40 → 100:0) 后, 再进行反复硅胶柱梯度洗脱 (石油醚-乙酸乙酯 40:1 → 0:1) 和 Sephadex LH-20 凝胶柱 (三氯甲烷-甲醇 1:1) 分离及半制备高效液相纯化得到化合物 **1** (8.2 mg)、**2** (11.2 mg)、**3** (6.6 mg)、**4** (55.2 mg)、**5** (5.8 mg)、**6** (5.4 mg)、**7** (7.3 mg)、**10** (4.5 mg)、**12** (18.3 mg)、**13** (8.2 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 无色针状晶体; mp. 112 ~ 116 °C, 分子式为 C₇H₆O₂, 其波谱数据如下: ESI-MS: *m/z* 121 [M-H]⁻; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.86 (1H, s, H-7), 7.83 (2H, d, *J* = 6.8 Hz, H-2, 6), 6.99 (2H, d, *J* = 6.8 Hz, H-3, 5), 6.42 (1H, s, -OH)。以上数据与文献^[6]一致, 故鉴定为对羟基苯甲醛。

化合物 2 无色砂晶; mp. 62 ~ 63 °C, 分子式为 C₃₆H₆₂O₄, 其波谱数据如下: EI-MS: *m/z* 558 [M]⁺; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.61 (1H, d, *J* = 12.8 Hz, H-2'), 7.07 (1H, dd, *J* = 1.6, 8.4 Hz, H-6), 7.04 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-2), 6.92 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5), 6.30 (1H, d, *J* = 12.8 Hz, H-1'), 4.19 (2H, *J* = 5.2 Hz, t, H-4'), 3.93 (3H, s, H-1''), 1.70 (2H, m, H-28'), 1.25 (48H, m, H-5' ~ 27'), 0.88 (3H, t, *J* = 5.6 Hz, H-29')。结合 EI 数据, 证实与文献^[7]数据一致, 故鉴定该化合物为 3-(4-羟基-3-甲氧基苯)-反式丙烯酸二十六醇酯。

化合物 3 浅黄色粉末; mp. 81 ~ 83 °C, 分子式为 C₈H₈O₃, 其波谱数据如下: ESI-MS *m/z*: 151 [M-H]⁻; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.83 (1H, s, H-7), 7.43 (1H, dd, *J* = 1.6, 8.4 Hz, H-6), 7.42 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-2), 7.05 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5), 6.22 (1H, s, -OH), 3.96 (3H, s, H-8); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 190.9 (C-7), 151.7 (C-4), 147.1 (C-3), 129.9 (C-1), 127.6 (C-6), 114.4 (C-2), 108.7 (C-5), 56.1 (C-8)。以上数据与文献^[8]报道一致, 故鉴定该化合物为香草醛。

化合物 4 白色粉末; 分子式为 C₉H₁₂O₂, 其波谱数据如下: ESI-MS: *m/z* 151 [M-H]⁻; ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD): δ 7.16 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2, 6), 6.75 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3, 5), 4.39 (2H, s, H-7), 3.51 (2H, m, *J* = 6.8 Hz, H-8), 1.19 (3H, t, *J* = 6.8 Hz, H-9); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD): δ 156.8 (C-4), 129.3 (C-2, 6), 128.9 (C-4), 114.6 (C-3, 5), 72.1 (C-7), 64.9 (C-8), 14.0 (C-9)。以上数据与文献^[9]报道一致, 故鉴定该化合物为对羟基苜蓿基乙醚。

化合物 5 白色粉末; 分子式为 C₈H₁₀O₂, 其波谱数据如下: ESI-MS: *m/z* 137 [M-H]⁻; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.03 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2, 6), 6.59 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3, 5), 4.24 (2H, s,

H-7), 3.23 (3H, s, H-8); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 155.7 (C-4), 129.8 (C-2,6), 129.4 (C-4), 115.3 (C-3,5), 74.5 (C-7), 57.6 (C-8)。以上数据与文献^[9]报道一致,故鉴定该化合物为对羟基苜蓿基甲醚。

化合物 6 白色针状结晶;分子式为 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$, 其波谱数据如下:ESI-MS: m/z 167.1 [M-H]⁻; ^1H NMR (400 MHz, $\text{CD}_3\text{OD} + \text{CDCl}_3$): δ 7.56 (1H, dd, $J = 2.0, 7.2$ Hz, H-6), 7.52 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.80 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-5), 3.89 (3H, s, H-8); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{CD}_3\text{OD} + \text{CDCl}_3$): δ 169.1 (C-7), 150.8 (C-3), 147.0 (C-4), 124.2 (C-1), 121.9 (C-6), 114.6 (C-2), 112.6 (C-5), 55.7 (OCH₃)。以上数据与文献^[10]报道一致,故鉴定该化合物为香草酸。

化合物 7 黄色油状物;分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$, 其波谱数据如下:ESI-MS: m/z 163 [M-H]⁻; ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD): δ 7.06 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.65 (1H, br d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 6.61 (1H, m, H-4'), 6.60 (1H, m, H-2'), 2.78 (4H, s, H-3, 4), 2.12 (3H, s, H-1); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD): δ 209.6 (C-2), 157.1 (C-3'), 142.5 (C-1'), 129.0 (C-5'), 119.0 (C-6'), 114.7 (C-2'), 112.5 (C-4'), 44.3 (C-3), 29.3 (C-1), 28.5 (C-4)。以上数据与文献^[11]报道基本一致,故鉴定该化合物为4-(3-羟基苯基)-2-丁酮。

化合物 8 白色粉末;其波谱数据如下:EI/MS: m/z 380 [M]⁺, 99, 85, 71, 57, 43, 29。采用气相色谱-质谱-计算机检索及标准图谱对照进行分析与二十七烷烃标准图谱一致,故鉴定化合物为二十七烷烃。

化合物 9 白色粉末;分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$, 其波谱数据如下:EI/MS: m/z 280 [M]⁺, ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 5.35 (4H, m, H-9, 10, 12, 13), 2.77 (2H, m, H-11), 2.37 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-2), 2.05 (4H, dd, $J = 6.8, 13.4$ Hz, H-8, 14), 1.63 (2H, m, H-3), 1.25 ~ 1.32 (14H, m, H-4, 5, 6, 7, 15, 16, 17), 0.89 (3H, t, $J = 6.4$ Hz, H-18); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 179.8 (C-1), 130.2 (C-12), 130.0 (C-9), 128.1 (C-10), 127.9 (C-13), 34.0 (C-2), 31.9 (C-11), 31.5 (C-7), 29.7 (C-6), 29.6 (C-5), 29.3 (C-8), 29.2 (C-8), 29.1 (C-14), 29.1 (C-4), 27.2 (C-15), 25.6 (C-16), 24.7 (C-3), 22.7 (C-17),

14.1 (C-18)。以上数据与文献^[12]报道一致,故鉴定该化合物为(9Z, 12Z)-octadeca-9, 12-dienoic acid。

化合物 10 浅黄色油状物;分子式为 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$, 其波谱数据如下:ESI/MS: m/z 163 [M-H]⁻; ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD): δ 9.54 (1H, s, H-1), 7.39 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-3), 6.59 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-4), 4.61 (2H, s, H-6); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD): δ 179.6 (C-1), 163.4 (C-2), 154.1 (C-5), 125.0 (C-3), 111.1 (C-4), 57.82 (C-6)。以上数据与文献^[13]报道一致,故鉴定该化合物为5-hydroxymethyl-furaldehyde。

化合物 11 白色针状晶体;分子式为 $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}$, 其波谱数据如下:ESI-MS: m/z 475 [M + Na]⁺; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 4.73 (1H, br s, H-26a), 4.66 (1H, br s, H-26b), 2.70 (1H, m, H-2a), 2.30 (1H, m, H-2b), 1.69 (3H, s, H-27), 1.10 (3H, s, H-29), 1.05 (3H, s, H-28), 1.02 (3H, s, H-32), 1.01 (3H, s, H-31), 0.98 (3H, s, H-18), 0.87 (3H, s, H-30), 0.86 (3H, d, H-21), 0.79 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-19a), 0.57 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-19b); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 18.0 (C-18), 18.4 (C-21), 19.3 (C-30), 19.4 (C-27), 20.8 (C-29), 21.0 (C-9), 21.5 (C-6), 22.2 (C-28), 25.9 (C-11), 26.0 (C-10), 26.8 (C-16), 27.2 (C-31), 27.6 (C-32), 28.2 (C-7), 29.6 (C-19), 30.7 (C-22), 32.7 (C-15), 33.4 (C-1), 35.6 (C-12), 36.6 (C-20), 37.3 (C-2), 37.5 (C-23), 38.7 (C-24), 45.3 (C-13), 47.9 (C-8), 48.5 (C-5), 48.7 (C-14), 50.2 (C-4), 52.1 (C-17), 109.1 (C-26), 152.2 (C-25), 216.4 (C-3)。以上数据与文献^[14]报道基本一致,故鉴定该化合物为cyclobalanone。

化合物 12 棕色无定形粉末;分子式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$, 其波谱数据如下:ESI-MS: m/z 213 [M-H]⁻; ^1H NMR (400 MHz, CD_3OD): δ 7.12 ~ 7.25 (5H, m, H-2' ~ 6'), 6.14 (2H, br s, H-2, 6), 6.09 (1H, t, $J = 2.0$ Hz, H-4), 2.72 ~ 2.85 (4H, m, H- α , α'); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD): δ 39.1 (C- α'), 39.5 (C- α), 101.4 (C-4), 108.2 (C-6), 127.0 (C-4'), 129.5 (C-3'), 129.6 (C-5'), 143.4 (C-1'), 145.6 (C-1), 159.5 (C-3,5)。以上数据与文献^[15]报道一致,故鉴定该化合物为dihydropinosylvin。

化合物 13 无定形粉末;分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5$,

其波谱数据如下:ESI-MS: m/z 299 [M-H]⁻; ¹H NMR (500 MHz, CD₃OD): δ 9.10 (1H, d, J = 11.5 Hz, H-5), 7.87 (1H, d, J = 11.5 Hz, H-9), 7.52 (1H, d, J = 11.5 Hz, H-10), 7.16 (1H, d, J = 11.5 Hz, H-6), 7.08 (1H, s, H-1), 4.00 (3H, s, 4-OCH₃), 3.94 (3H, s, 3-OCH₃), 3.92 (3H, s, 8-OCH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD): δ 60.4 (8-OCH₃), 61.4 (3, 4-OCH₃), 110.1 (C-1), 118.2 (C-6), 119.6 (C-4a), 120.5 (C-9), 124.3 (C-5), 125.5 (C-8a), 127.8 (C-10), 128.4 (C-10a), 130.7 (C-4b), 142.7 (C-8), 143.4 (C-3), 147.5 (C-2), 150.4 (C-7), 152.8 (C-4)。以上数据与文献^[16]报道一致,故鉴定该化合物为 confusarin。

4 结论与讨论

本研究采用硅胶、MCI、Sephadex LH-20 以及半制备 HPLC 等多种色谱技术从白及乙酸乙酯萃取部分中分离纯化得到 13 个化合物,根据波谱特征鉴定结构分别为对羟基苯甲醛(1)、3-(4-羟基-3-甲氧基苯)-反式丙烯酸二十六醇酯(2)、香草醛(3)、对羟基苜蓿基乙醚(4)、对羟基苜蓿基甲醚(5)、香草酸(6)、4-(3-羟基苯基)-2-丁酮(7)、二十七烷烃(8)、(9Z, 12Z)-octadeca-9, 12-dienoic acid(9)、5-hydroxymethyl-furaldehyde(10)、cyclobalanone(11)、dihydropinosylvin(12)、confusarin(13)。其中有 10 个酚类化合物,研究证实,酚类是许多中药和香料的主要活性物质^[17,18],而此类化合物是白及的主要成分,据报道对羟基苯甲醛在体内、体外均有抗血小板聚集活性^[19],香草醛对酪氨酸酶单酚酶和二酚酶活性均有抑制作用^[20],香草酸具有较强的抗氧化和促进伤口愈合作用^[21],因此这也验证了白及部分活性。本研究进一步完善了白及的物质基础,为其开发利用提供科学依据。

参考文献

- Li B, Kato K, Yamaki M, et al. Stilbenoids from *Bletilla striata*. *Phytochemistry*, 1993, 33:1481-1483.
- Zhao YX (赵艳霞), Deng YR (邓雁如), Zhang XJ (张晓静), et al. Advances in chemical constituents and pharmacology of Genus *Bletilla*. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2013, 25:1137-1145.
- Han GX (韩广轩), Wang LX (王立新), Zhang WD (张卫东), et al. Study on chemical constituents of *Bletilla striata* (1). *Acad J Second Mil Med Univ* (第二军医大学学报),

- 2002, 23:443-445.
- Chinese Pharmacopoeia Committee (国家药典委员会). *Pharmacopoeia of People's Republic of China* (中华人民共和国药典). Beijing: China Medical Science Press, 2015. 103.
- Sun AJ (孙爱静), Pang SQ (庞素秋), Wang GQ (王国权), et al. Advances of chemical constituents and pharmacological activities of *Bletilla striata*. *Global Trad Chin Med* (环球中医药), 2016, 9:507-511.
- Takagi S, Yamaki M, Inoue K. Antimicrobial agents from *Bletilla striata*. *Phytochemistry*, 1983, 22:1011-1015.
- Wang LX (王立新), Han GX (韩广轩), Shu Y (舒莹), et al. Studies on chemical constituents of *Bletilla striata* (Thunb) Reichb. f. *Chin J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2001, 26(10):691-692.
- Ito J, Chang F R, Wang H K, et al. Anti-AIDS agents. 48. (1). Anti-HIV activity of moronic acid derivatives and the new melliferone-related triterpenoid isolated from *Brazilian propolis*. *J Nat Prod*, 2001, 64:1278-1281.
- Galetto WG; Hoffman PG. Some benzyl ethers present in the extract of *Vanilla planifolia*. *J Agric Food Chem*, 1978, 26:195-197.
- Seung YL, Sang UC, Jei HL, et al. A new phenylpropane glycoside from the rhizome of *Sparganium stoloniferum*. *Arch Pharm Res*, 2010, 33:515-521.
- Guo XY (郭晓宇), Wang NL (王乃利), Yao XS (姚新生), et al. Chemical constituents of *Pholidota yunnanensis* Rolfe. *Chin Pharm J* (沈阳药科大学学报), 2006, 23:205-208.
- Chen YP (陈亚萍), Wang SL (王书林), Shen YH (沈云亨), et al. Chemical constituents from *Ainsliaea glabra*. *Guihaia* (广西植物), 2014, 34:402-407.
- Zhang JC (张金超), Shen Y (申勇), Zhu GY (朱国元), et al. Studies on the constituents of *Cremastra appendiculata*. *J Hebei Univ, Nat Sci* (河北大学学报, 自科版), 2007, 27:262-264.
- Si Y, Yao XH, Zhang CK, et al. C-32 triterpenes from *Taxodium ascendens*. *Biochem Syst Ecol*, 2005, 33:211-214.
- Shao P (邵鹏), Zhang X (张雪), Li C (李畅), et al. Chemical constituents from rhizome of *Matteuccia orientalis*. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2011, 42:1481-1484.
- Masateru O, Yasuyuki I, Chikako M, et al. Antioxidative constituents from *Dendrobii Herba* (stems of *Dendrobium* spp.). *Food Sci Technol Int*, 1995, 1:115-120.
- Fu L (付丽), Li ZQ (李泽谦), Xie ZC (谢志成), et al. Study on antibacterial activities of eight traditional dried flowers. *Chin Trop Med* (中国热带医学), 2014, 14:404-406.