

文章编号: 1000-5692(2002)04-0382-05

# 大血藤黄酮类化合物组成的初步研究

葛明菊<sup>1</sup>, 金则新<sup>1</sup>, 李钧敏<sup>1</sup>, 钟章成<sup>2</sup>, 张利龙<sup>1</sup>

(1. 台州学院 生化系, 浙江 临海 317000; 2. 西南师范大学 生命科学学院, 重庆 北碚 400715)

**摘要:** 大血藤为一种传统药用植物。为了了解大血藤的药用成分, 利用聚酰胺薄层层析及 HPLC 法分析了大血藤各器官黄酮类化合物的组成。聚酰胺薄层层析及 HPLC 法分析都显示大血藤叶片含有 10 种不同的黄酮甙, 而嫩茎、叶柄与老茎中分别含有 10 种、8 种及 5 种不同的黄酮甙; 大血藤叶片黄酮类化合物经盐酸水解后 HPLC 分析显示有 8 种不同的黄酮类化合物。大血藤叶片及嫩茎的黄酮类化合物组成成分较多, 具有一定的应用开发前景。图 3 表 1 参 8

**关键词:** 大血藤; 黄酮类化合物; HPLC; 聚酰胺薄层层析

**中图分类号:** S718.43      **文献标识码:** A

大血藤 *Sargentodoxa auneata* 隶属大血藤科大血藤属, 大血藤科为我国所特有<sup>[1]</sup>。大血藤为落叶木质藤木, 根和藤可入药, 有强筋骨、活血散瘀、止痛和通经之效, 并可治疗阑尾炎和风湿性关节炎等, 又可用作杀虫剂<sup>[2]</sup>。Rmoker 等分离了大血藤的三萜类皂素如儿茶素等, 并发现在体内具有明显的抗病毒效应<sup>[3]</sup>; Han 等证实了大血藤还含有较多的木质素, 具有较强的抗氧化及防癌作用<sup>[4]</sup>。黄酮类化合物是植物体中非常重要的一类次生代谢产物, 是治疗心血管疾病药物的有效成分, 对体内自由基有清除作用, 可抑制细胞的凋亡, 另外还具有抗肿瘤、抗病毒、抗突变等生理活性<sup>[5]</sup>, 是一类具有广泛开发前景的天然药物。目前我国对大血藤黄酮化合物的研究尚未报道, 作者以分布在天台山华顶国家森林公园的大血藤为材料, 对其黄酮化合物的成分进行了初步的分析, 为进一步了解大血藤化学成分提供基础资料。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与仪器

样地设在浙江天台华顶国家森林公园西茅蓬附近, 海拔 820 m。在样地内选取 5 株大血藤植株, 每株之间至少间隔 10 m, 随机剪取叶片、叶柄、嫩茎 (1 年生) 与老茎 (多年生), 用塑料袋封装, 立即带回实验室, 将材料洗净, 自然风干, 100 °C 水蒸气固定 2.5 min, 70 °C 干燥 12 h, 研磨后经过 0.25 mm 金属网筛, 将烘干样品放入磨口广口瓶, 置于 -20 °C 冰箱保存, 备用<sup>[6]</sup>。

HPLC 为 Waters-600 型, 254 nm 紫外灯为 ZF-1 型手提式紫外分析仪。

### 1.2 方 法

1.2.1 黄酮类化合物的制备 取样品 1 g, 置 50 mL 小烧杯中, 加入 70% 乙醇 15 mL, 在磁力搅拌器

收稿日期: 2002-01-29; 修回日期: 2002-05-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (39870160)

作者简介: 葛明菊 (1964-), 女, 浙江黄岩人, 实验师, 从事植物化学成分研究。

上搅拌 30 min，转换至 10 mL 离心管中，4 000 s<sup>-1</sup> 离心 5 min，取上清液至 100 mL 烧杯中，再重复进行搅拌，离心，直至上清液无色，合并上清液，提取液减压浓缩，回收乙醇，剩余液体用石油醚萃取去脂类杂质，取水相部分真空干燥，用色谱甲醇溶解，过滤，移入 50 mL 容量瓶中，用色谱甲醇定容，备用。

1.2.2 HPLC 法分析黄酮类化合物 大血藤黄酮类化合物的水解。取样品 25 mL 置 50 mL 烧杯中，加入 5 mL 250 g·kg<sup>-1</sup> HCl，80 °C 水解 1 h，真空干燥，用色谱甲醇溶解，过滤，转移至 50 mL 容量瓶中，定容，取 20 μL 进行 HPLC 测定<sup>[7]</sup>。

HPLC 测定。色谱仪为 Waters-600，色谱柱为 C18 柱 (4.6 mm×250 mm)，检测器为 Waters-2487 Dual λ Absorbance Detector，流动相为甲醇 : 0.4% 磷酸溶液 (45 : 55)，流速为 1 mL·min<sup>-1</sup>，柱温为 25 °C，检测波长 360 nm，进样量为 20 μL，灵敏度为 0.4 AUFS。

1.2.3 黄酮类化合物的薄层层析鉴定 层析用聚酰胺片 10 cm×20 cm (浙江省黄岩四青生化材料厂出品)，展开系统为水 : 无水乙醇 : 丁酮 : 乙酰丙酮 = 13 : 3 : 3 : 1，层析后晾干薄膜，喷上 1.0 g·kg<sup>-1</sup> AlCl<sub>3</sub> 甲醇溶液，显色后用 254 nm 紫外灯照射检测层析点的 R<sub>f</sub> 值。

## 2 结果与分析

### 2.1 大血藤不同器官黄酮类化合物的聚酰胺薄层层析分析

大血藤叶与茎的黄酮类化合物的聚酰胺薄层层析紫外光下的模拟图谱如图 1 所示。

从层析结果分析，大血藤叶片中含有 10 种黄酮甙，嫩茎中含有 10 种黄酮甙，叶柄中含有 8 种黄酮甙，而老茎中只含有 5 种黄酮甙。各种器官的黄酮甙的聚酰胺薄层层析结果见表 1。从表 1 可知，大血藤叶片与嫩茎的主要成分大致相同，嫩茎含有 R<sub>f</sub> 值为 0.88 的斑点，而叶片中并不含有；另外嫩茎缺少 R<sub>f</sub> 值为 0.61 的斑点。由于大血藤的药用部分为嫩茎，因此分析 R<sub>f</sub> 值为 0.88 的黄酮类化合物可能为大血藤药用有效成分，进一步的研究正在进行中。R<sub>f</sub> = 0.61, R<sub>f</sub> = 0.49, R<sub>f</sub> = 0.36, R<sub>f</sub> = 0.19 和 R<sub>f</sub> = 0.01 共 5 个色斑在叶片、嫩茎、叶柄与老茎中均出现相同的颜色和迁移率，可知这 5 种黄酮成分同时存在于大血藤植株各部位中。

### 2.2 大血藤黄酮类化合物的 HPLC 分析

按方法所述对大血藤叶片、老茎、嫩茎和叶柄的黄酮类化合物进行 HPLC 分析，结果如图 2 所示。从图谱可知，大血藤叶片黄酮类化合物的成分主要有 10 种，其中 8 种成分在方法所述的流动相中可被洗脱 (将面积比例小于 1% 的组分作为杂质略去)，而其余 2 种当洗脱液改变为甲醇时被洗脱。类似的分析显示嫩茎中的黄酮类化合物的成分主要有 10 种。叶柄中的黄酮类化合物有 8 种，而老茎中则只有 5 种黄酮类化合物。从图 2 可知，在叶片与嫩茎的 10 种黄酮类化合物 HPLC 分析结果中的

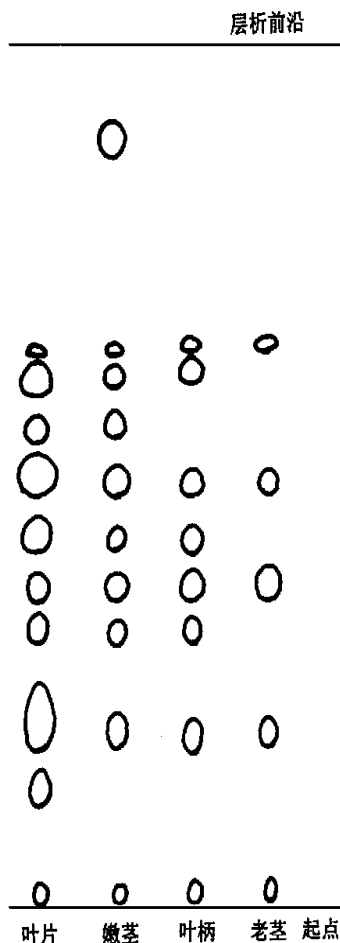


图 1 大血藤黄酮类化合物聚酰胺薄层层析图谱  
Figure 1 Polyacrylamide membrane chromatography of flavonoids in different *Sargentodoxa auneata* organs

峰的保留时间大致相等；而叶柄中的 8 种黄酮类化合物的峰与叶片及嫩茎的保留时间也大致相等，估

计叶柄中也含有 10 种黄酮类化合物, 只是叶柄起到运输黄酮类化合物的作用, 所以含量较低, 导致一些组分不可被分析; 而老茎中的黄酮类化合物可能由于代谢的进行不断被消耗, 导致组分明显减少, 只含有洗脱较快的 5 种组分。

表 1 大血藤不同器官黄酮类聚酰胺薄层层析结果

Table 1 Polyacrylamide membrane chromatography of flavonoids in different *Sargentodoxa cuneata* organs

色斑编号	叶		嫩茎		叶柄		老茎	
	$R_f$ 值	显色	$R_f$ 值	显色	$R_f$ 值	显色	$R_f$ 值	显色
a	0.64	褐色 (黄绿)	0.88	无色 (红褐)	0.64	褐色 (黄绿)	0.61	无色 (黄绿)
b	0.61	无色 (黄绿)	0.64	褐色 (黄绿)	0.61	淡蓝色 (淡蓝)	0.49	无色 (黄绿)
c	0.54	淡蓝色 (淡蓝)	0.61	无色 (黄绿)	0.49	无色 (黄绿)	0.36	无色 (黄绿)
d	0.49	无色 (黄绿)	0.54	淡蓝色 (淡蓝)	0.42	无色 (黄绿)	0.19	淡蓝色 (淡蓝)
e	0.42	无色 (黄绿)	0.49	无色 (黄绿)	0.36	无色 (黄绿)	0.01	褐色 (褐色)
f	0.36	无色 (黄绿)	0.42	无色 (黄绿)	0.31	无色 (黄绿)		
g	0.31	无色 (黄绿)	0.36	无色 (黄绿)	0.19	淡蓝色 (淡蓝)		
h	0.19	淡蓝色 (淡蓝)	0.31	无色 (黄绿)	0.01	褐色 (褐色)		
i	0.14	褐色 (黄绿)	0.19	淡蓝色 (淡蓝)				
j	0.01	褐色 (褐色)	0.01	褐色 (褐色)				

说明: 括号外为聚酰胺薄层层析紫外光下斑点颜色, 括号内为聚酰胺薄层层析喷洒  $AlCl_3$ -甲醇溶液后紫外光下显色斑点

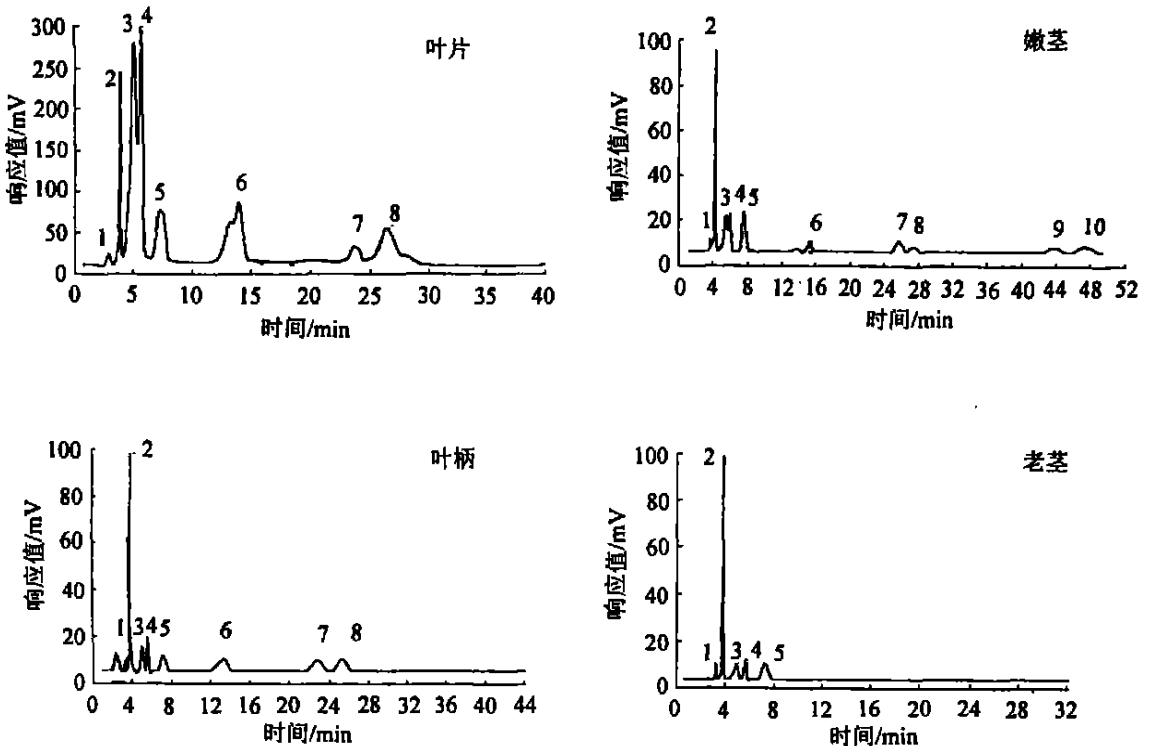


图 2 大血藤叶片黄酮类的 HPLC 分析图谱 [流动相为甲醇 0.4% 磷酸 (45:55)]

Figure 2 The HPLC analysis of flavonoids in *Sargentodoxa cuneata*

### 2.3 大血藤叶片黄酮类化合物水解产物的 HPLC 分析

植物体内的黄酮类化合物常与糖结合以甙的形式存在。在盐酸存在下, 糖苷键被打开, 黄酮游离出来。大血藤叶片的黄酮类化合物的含量较高, 并且近年来大血藤也被作为抗癌药加以应用, 为了进一步研究大血藤的黄酮类化合物, 按方法所述将大血藤叶片黄酮类化合物的提取物在盐酸水解后进行 HPLC 分析, 结果如图 3 所示。显示叶片黄酮类化合物主要有 8 种, 说明在大血藤叶片的 10 种黄酮甙中, 有 2 种是同一种黄酮的不同糖类的结合物。

### 3 结语

聚酰胺薄层层析结果显示大血藤叶片中含有 10 种黄酮甙, 嫩茎中含有 10 种黄酮甙, 叶柄中含有 8 种黄酮甙, 而老茎中只含有 5 种黄酮甙, 并且大血藤叶片与嫩茎的主要成分大致相同。HPLC 分析显示大血藤叶片、嫩茎中黄酮类化合物的成分主要有 10 种, 相应地叶柄中含有 8 种, 而老茎中则只含有 5 种, 从保留时间上看这些组分大致相等。大血藤叶片与嫩茎的黄酮类化合物组成成分较多, 具有较广阔的应用前景, 因此本研究可为开发利用大血藤药物提供依据。

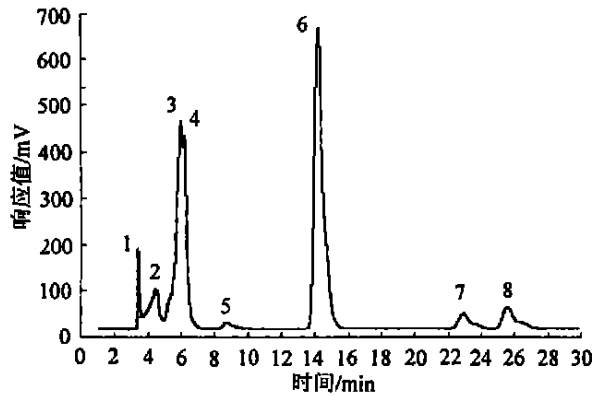


图 3 大血藤叶片黄酮类化合物水解产物的 HPLC 分析图谱  
Figure 3 The HPLC analysis of hydrolyzed flavonoids extracted from the leafblades of *Sargentodoxa cuneata*

### 参考文献:

- [1] 应俊生, 张玉龙. 中国种子植物特有属[M]. 北京: 科学出版社, 1994. 536—539.
- [2] 王景祥. 浙江植物志: 第 2 卷[M]. 杭州: 浙江科学技术出版社, 1992. 306.
- [3] Rmoker G, Mayer R, Shiu-Kim J S. Triterpene saponins from the Chinese drug "Daxueteng" (*Caulis sargentodoxae*). *Plant Med*, 1991, 57 (5): 468—470.
- [4] Han G Q, Chang M N, Hwang S B. The investigation of lignans from *Sargentodoxa cuneata* (Oliv) Rehd et Wils[J]. *Yao Xue Xuebao* (药学报). 1986, 21 (1): 68—70.
- [5] 樊卫国, 刘进平, 何君, 等. 银杏叶黄酮、萜内酯含量的季节性变化及适采期研究[J]. 山地农业生物学报, 2000 19 (2): 117—120.
- [6] 何维明, 钟章成. 绞股蓝种群次生代谢产物的动态及其生态学意义[J]. 云南植物研究, 1998, 20 (4): 434—438.
- [7] 刘素艳, 杨宇春, 赵宏, 等. 银杏总黄酮含量的 HPLC 测定[J]. 中国医药工业杂志, 1999 30 (11): 513—514.
- [8] 曾波, 钟章成. 四川大头茶黄酮类化合物的聚酰胺薄层层析分析[J]. 植物生态学报, 1997, 21 (1): 90—96.

## A primary study on the flavonoids from *Sargentodoxa cuneata*

GE Min-ju<sup>1</sup>, JIN Ze-xin<sup>1</sup>, LI Jun-min<sup>1</sup>, ZHONG Zhang-cheng<sup>2</sup>, ZHANG Li-long<sup>1</sup>

(1. Department of Biochemistry, Taizhou College, Linhai 317000, Zhejiang, China; 2. Faculty of Life Sciences, Southwest Normal University, Chongqing 400715, China)

**Abstract:** *Sargentodoxa cuneata* is a traditional Chinese medicine. In order to find out the primary effective components, the flavonoids in different organs were extracted and analyzed by HPLC and polycrylamide membrane chromatography. The results showed that there were 10, 10, 8 and 5 kinds of flavonoids in the leafblade, twig, leafstalk and stem, respectively. The HPLC analysis of the hydrolyzed flavonoids extracted from the leafblades of

*Sargentodoxa cuneata* suggested that there were 8 kinds of flavonoids in leafblades of *Sargentodoxa cuneata*. The relatively more components in the leafblades and twig suggested that there was wide application of *Sargentodoxa cuneata*.

Key words: *Sargentodoxa cuneata*; flavonoid; HPLC; polyacrylamide membrane chromatography

## 欢迎订阅 2003 年《林业建设》，欢迎投稿， 欢迎在《林业建设》上刊登广告

《林业建设》是由中国林业工程建设协会、国家林业局昆明勘察设计院主办，国家林业局发展计划与资金管理司及“六大工程”办公室共同协办，国内外公开发行的科技刊物，亦是林业工程建设标准局部修订公告刊物。

该刊面向全国林业建设战线，主要报道林业建设管理专题论述、“六大工程”建设、森林生态及环境保护、林区总体设计、林产工业道路和桥梁、进口木材运输工业技术及其工程设备、工程地质、工程建筑、林业工程勘察设计和施工监理等方面的科研报告、学术论文、文献综述、先进的应用技术和经验及国内外有关科技动态等。

《林业建设》为双月刊，大 16 开本，彩色封页，每逢双月底出版。国内定价：每期 4.50 元。刊号为：CN 53-1113/S，ISSN 1006-6918。

可通过全国非邮发报刊联合征订服务部办理订阅手续。其地址为：天津市大寺泉集北里别墅 17 号。邮政编码：300385。也可直接与该刊编辑部联系订阅。编辑部地址：昆明市小坝新发路 43 号。邮政编码：650225。电话：(0871) 5637143。

## “华海镜书画展”在京开展暨《华海镜书画》首发

由浙江林学院园林与艺术学院和北京蒂嘉文化艺术有限公司共同举办的“华海镜书画展”2002年8月18日在北京蒂嘉画廊展出。书画界知名人士王靖宪、薛永年、殷双喜、朱培尔、吕书庆、许宏泉、乐泉、李文亮、纯空大师等参观了展览。开幕式之后举行了华海镜书画艺术研讨会。由中国艺苑出版社出版的《华海镜书画》同时推出。

专家学者对华海镜的书画艺术评价甚高。王靖宪（原人民美术出版社古籍部主任、美术评论家）：君画不拘一家一格，然无论创作、写生、临摹，皆格调幽雅清新，笔墨淋漓劲健，君之书法尤胜于绘画，隶书学汉而雄浑，行草醉心于书家林散之，而于林之格局外自有己之气度。薛永年（中国美术学院博士生导师、教授、美术评论家）：汉隶合公方，宝子于灵苗，遵古而清劲，行草融藏真，昌硕于个性，空灵而苍浑。至于兰竹之潇洒出尘，睡鸭蔬果之神超墨妙，写实人物之形神兼备，均为同行中不可多得者也。朱培尔（《中国书法》杂志主编助理、书法篆刻家）：无论碑隶之苍劲厚浑，还是行草之跌宕潇洒，无不流露出作者宁静秀逸的天然气质与清雅古香的文化底蕴。