

# 常春油麻藤花黄酮类化合物结构鉴定及 抗氧化活性分析

杜琪珍, 赵永春, 李 博

(浙江工商大学食品与生物工程研究所, 浙江 杭州 310035)

**摘 要:** 目的: 阐明常春油麻藤(*Mucuna sempervirens*)花中的黄酮类化合物及其抗氧化活性。方法: 利用高速逆流色谱、制备型液相色谱等技术进行分离纯化, 根据化合物的理化性质和波谱数据进行结构鉴定, 并采用 DPPH 法测定其抗氧化活性。结果: 分离得到 8 个化合物单体, 鉴定为矢车菊 3-O-6"-O- $\alpha$ -鼠李糖- $\beta$ -D-葡萄糖苷(cyanidin 3-O-6"-O- $\alpha$ -rhamnopyranosyl- $\beta$ -D-glucopyranoside, I)、矢车菊 3-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷(cyanidin 3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside, II)、槲皮素-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷(queracetin-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside, III)、二氢槲皮素(dihydroquercetin, IV)、山奈酚(kaempferol, V)、异夏佛塔苷(6-C- $\beta$ -L-arabinopyranosyl-8-C- $\beta$ -D-glucopyranosyl apigeni, VI)、山奈酚-3-O- $\alpha$ -L-鼠李糖基-(1-6)- $\beta$ -D-半乳糖苷(kaempferol-3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1-6)- $\beta$ -D-galactopyranoside, VII)和山奈酚-3-O- $\alpha$ -L-鼠李糖基-(1-4)- $\beta$ -D-葡萄糖苷(kaempferol-3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1-4)- $\beta$ -D-glucopyranoside, VIII)。其中黄酮 I~V 为主要的抗氧化物质, 其抗氧化活性存在剂量效应关系; 黄酮 VI~VIII 抗氧化活性较低。  
**关键词:** 常春油麻藤; 黄酮类化合物; 分离; 抗氧化活性

## Structural Identification and Antioxidant Activity of Flavonoids from Flowers of *Mucuna sempervirens*

DU Qi-zhen, ZHAO Yong-chun, LI Bo

(Institute of Food and Biological Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310035, China)

**Abstract:** Objective: To clarify the flavonoids and their antioxidant activities from the flowers of *Mucuna sempervirens*. Methods: High-speed countercurrent chromatography (HSCCC) and preparative HPLC were used to separate and purify the flavonoids. Their structural characterization was performed based on their physicochemical properties and spectral analysis. The antioxidant activities were evaluated by DPPH radical scavenging assay. Results: Eight compounds were isolated from the flowers of *M. sempervirens*, and identified as cyanidin-3-O-6"-O- $\alpha$ -rhamnopyranosyl- $\beta$ -D-glucopyranoside (I), cyanidin-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (II), quercetin-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (III), dihydroquercetin (IV), kaempferol (V), 6-C- $\beta$ -L-arabinopyranosyl-8-C- $\beta$ -D-glucopyranosyl apigeni (VI), kaempferol-3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1-6)- $\beta$ -D-galactopyranoside (VII), and kaempferol-3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1-4)- $\beta$ -D-glucopyranoside (VIII), respectively. The flavonoids I through V were the major antioxidant components with a dose-effect relationship. The flavonoids VI through VIII revealed lower antioxidant capacity. Conclusion: This study provides an insight into the flavonoid composition and their antioxidant activities in the flowers of *Mucuna sempervirens*.

**Key words:** *Mucuna sempervirens*; flavonoids; isolation; antioxidant activity

中图分类号: O623.54

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)23-0111-05

常春油麻藤(*Mucuna sempervirens*)别名常春黎豆藤<sup>[1]</sup>, 在我国四川、贵州、云南、陕西南部、湖北、浙江、湖南、福建、广东、广西等地区均有分布<sup>[2]</sup>。它是一种优良的药用植物, 有活血化瘀, 防治关节风

湿痛等功效<sup>[3]</sup>。

有文献报道, 常春油麻藤中主要含刺芒柄花素、大豆黄素以及 3,7-二羟基-6-甲氧基二氢黄酮等黄酮类化合物<sup>[4]</sup>。张凌等<sup>[5]</sup>研究了提取常春油麻藤中总黄酮的最佳

收稿日期: 2010-12-27

基金项目: 浙江省科技厅重大科技攻关项目(2005C12037)

作者简介: 杜琪珍(1964—), 男, 研究员, 博士, 研究方向为食品化学。E-mail: qizhenduo@126.com

工艺条件,并测得常春油麻藤中总黄酮的含量为12.43%。

常春油麻藤产花量极高,含有丰富的花色苷类物质<sup>[5]</sup>,但关于常春油麻藤花的研究在国内外报道较少。本研究主要分离鉴定常春油麻藤花中黄酮类化合物,并对获得的黄酮类化合物的抗氧化活性进行比较研究,确定主要的黄酮类抗氧化物质,为常春油麻藤的进一步开发和利用提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、试剂与仪器

常春油麻藤花,采自灵隐飞来峰,经华东师范大学朱瑞良教授鉴定。

HSCCC-D1200 高速逆流色谱仪 浙江工商大学食品与生物研究所研制;分析型高效液相色谱仪(ODS-BP柱,150mm×4.6mm) 日本 Shimadzu 公司;LC-9103 制备型高效液相色谱仪(ODS-BP-3 柱,250mm×30mm) 日本分析工业株式会社;Esquire3000 电喷雾质谱仪、DMX500 核磁共振谱仪 德国 Brüker 公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 常春油麻藤花中黄酮类化合物成分的提取与分离

##### 1.2.1.1 花色苷类成分

常春油麻藤鲜花2kg,匀浆,用含0.1%盐酸的80%甲醇提取,提取液浓缩除去甲醇,水溶液上XAD-6柱,用甲醇-甲酸(体积比98:2)洗脱花色苷类成分,洗脱液浓缩干燥,用于高速逆流色谱分离,高速逆流色谱溶剂系统为:甲基叔丁基醚(TMBE)-丁醇-乙腈-水-三氟乙酸(体积比为1:3:1:5:0.001)。

##### 1.2.1.2 黄酮类成分

取常春油麻藤花(干品)4.5kg,粉碎,用95%乙醇60℃浸提两次,每次2h,减压浓缩至无醇味,加入适量水混悬后,用等体积的石油醚、乙酸乙酯、正丁醇依次萃取。乙酸乙酯部分采用高速逆流色谱进行粗分离,溶剂系统为TMBE-甲醇-水(体积比为2:1:1),再用制备型液相色谱进行细分离;正丁醇部分采用高速逆流色谱进行粗分离,溶剂系统为正丁醇-TMBE-水(体积比为4:1:5);再用制备型液相色谱进行细分离。

#### 1.2.2 常春油麻藤花中黄酮类化合物结构鉴定

通过质谱和核磁共振氢谱、碳谱等进行结构鉴定,确定常春油麻藤花中黄酮类化合物分子结构。

质谱测定条件:样品注射流速:240μL/min;雾化气流速:7.0L/min;雾化压力,34.5kPa;雾化温度:350℃;扫描方式:负离子或正离子;电离电压:4.5kV;驻留时间:0.2s。

核磁共振谱测定条件:溶解样品I、II的氘代试剂为MeOH-d<sub>4</sub>-TFA-d<sub>1</sub>(19:1);溶解样品III~VIII的氘代试

剂为DMSO-d<sub>6</sub>。氢谱测定频率为500MHz,碳谱测定频率为125MHz。

### 1.2.3 DPPH 自由基清除率的测定<sup>[6-7]</sup>

配制0.1mmol/L DPPH 溶液,避光保存。另将各个化合物用无水乙醇溶液配成20.0、40.0、60.0、80.0、100.0μg/mL 的溶液备用。实验在室温避光静置20min后,在520nm 波长处测定吸光度。DPPH 自由基清除率按照下式计算。

$$\text{清除率}/\% = (1 - \frac{A_i - A_j}{A_0}) \times 100$$

式中: A<sub>0</sub> 为2mL DPPH 溶液+1mL 50% 乙醇; A<sub>i</sub> 为2mL DPPH 溶液+1mL 样品溶液; A<sub>j</sub> 为1mL 样品溶液+2mL 50% 乙醇。

## 2 结果与分析

### 2.1 常春油麻藤花中黄酮类化合物的提取分离结果

由于花色苷为高极性成分,其稳定受pH 值、光、热等影响较大,此类化合物的分离难度较大。本研究采用XAD-6 柱纯化、高速逆流色谱分离得到两个花色苷成分:化合物I(9.2mg)、II(13.7mg),纯度达到95%以上。

许多文献报道了用高速逆流色谱成功分离黄酮类化合物,本研究用高速逆流色谱将乙酸乙酯部分分离成3个组分,3个组分进一步用制备型液相色谱进行分离,得到化合物III(10.2mg)、IV(33.3mg)、V(9.3mg),纯度均达95%以上;正丁醇部分采用高速逆流色谱分离成3个组分,再用制备型液相色谱进行分离,得到化合物VI(7.2mg)、VII(13.2mg)、VIII(13.3mg),纯度亦均达95%以上。

以上8个化合物用ESI-MS、<sup>1</sup>H-NMR 和<sup>13</sup>C-NMR 进行分析,并对照相关化合物的文献数据进行鉴定。

### 2.2 常春油麻藤花中黄酮类化合物结构鉴定结果

化合物I: 黑红色粉末。ESI-MS *m/z* 595[M]<sup>+</sup>、449[M-glu]<sup>+</sup>,表明相对分子质量为595。在<sup>1</sup>H-NMR 中,信号峰δ9.16(s) 为B 环H-4,信号峰δ8.49(dd, *J* = 9.0, 2.5Hz)、7.23(d, *J* = 8.5 Hz)、8.25(d, *J* = 2.0) 为C 环2', 5'和6'的ABX 系统质子。信号峰δ7.12(d, *J* = 0.5Hz)、6.91(d, *J* = 1.5Hz)为A 环H-6、H-8。糖上异头碳1''上H 信号峰δ5.51(d, *J* = 8.0Hz),表明3 位接β -O-D 型糖。另一异头碳1'''上质子信号峰为δ4.90 (s,br)。在高场中有一个双峰甲基信号峰δ1.41(3H, d, *J* = 7.0Hz),表明该化合物的另一个糖为α 鼠李糖。在<sup>13</sup>C-NMR,糖异头碳1'' 信号峰δ102.79;糖异头碳1'''信号峰δ101.23。其余C 信号峰为δ77.08、76.51、73.76、72.99、71.51、70.93、70.28、68.83、66.85、16.92,进一步证实3 位

接的是葡萄糖。根据葡萄糖 6'' 位碳的  $\delta$  值从 61.45 向低场 66.86 移动, 可推测鼠李糖接在葡萄糖的 6'' 上。 $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  数据与文献[8]一致, 确定化合物 I 为 3-*O*-6''-*O*- $\alpha$ -鼠李糖- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷(cyanidin 3-*O*-6''-*O*- $\alpha$ -rhamnopyranosyl- $\beta$ -*D*-glucopyranoside), 结构如图 1 所示。

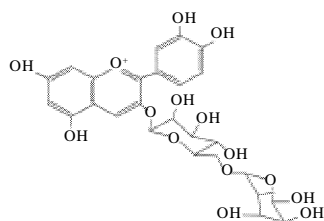


图 1 化合物 I 的化学结构

Fig.1 Chemical structure of compound I

化合物 II: 深红色粉末。ESI-MS  $m/z$  449 $[\text{M}]^+$ , 提示相对分子质量为 449。在  $^1\text{H-NMR}$  中, 信号峰  $\delta$  8.97 (s) 为 B 环 H-4 质子; 信号峰  $\delta$  8.20 (dd,  $J = 8.5, 2.0$  Hz)、6.97 (d,  $J = 9.5$  Hz)、7.98 (d,  $J = 2.5$  Hz) 为 C 环 2'、5' 和 6' 的 ABX 系统质子。信号峰  $\delta$  6.85 (d,  $J = 1.5$ )、6.64 (d,  $J = 2.0$  Hz) 为 A 环 5、7 的质子。糖上异头碳 1'' H 信号峰  $\delta$  5.31 (d,  $J = 8.0$  Hz), 表明 3 位接的是  $\beta$ -*O*-*D* 型糖。在  $^{13}\text{C-NMR}$ , 异头碳 1'' 信号峰  $\delta$  102.79, 其余 C 的  $\delta$  值为 77.86、77.23、73.88、70.17、61.45, 进一步证实 3 位接的是葡萄糖。 $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  数据与文献[9]一致, 确定化合物 II 为矢车菊 3-*O*- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷(cyanidin 3-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside), 结构如图 2 所示。

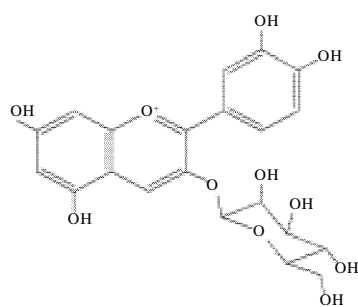


图 2 化合物 II 的化学结构

Fig.2 Chemical structure of compound II

化合物 III: 浅黄色晶体。ESI-MS 给出分子离子峰  $m/z$  465 $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 说明该化合物的相对分子质量为 464。 $^1\text{H-NMR}$  谱的低场区信号峰  $\delta$  7.58 (1H, d)、7.57 (1H, d)、6.84 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz) 提示 B 环上有 C-3'、C-4' 取代;  $\delta$  6.40 (1H, d)、6.20 (1H, d) 的信号峰分别为 A 环上的 AB 自旋系统的 8-H、6-H, 表明 A 环上有 C-7 取代; 信号

峰  $\delta$  5.46 (1H, d,  $J = 7.0$  Hz) 处的双峰归属糖上的质子, 从其  $\delta$  值和耦合常数( $J$ )判断为  $\beta$  型;  $\delta$  3.0~4.0 处的多重峰归属糖上的质子。 $^{13}\text{C-NMR}$  谱图中显示该化合物分子中含有 21 个碳原子, 结合 DEPT 谱图中的信息可以将其归属为 1 个亚甲基, 10 个次甲基和 10 个季碳。其中信号峰  $\delta$  156.63、133.78、177.91、161.71、99.10、164.55、93.95、156.77、104.4、121.63、115.66、145.26、148.91、116.66、122.05 为黄酮苷元的典型碳信号。信号峰  $\delta$  101.31、74.55、76.96、70.39、78.03、61.43 为葡萄糖的信号峰。 $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  数据与文献[10]一致, 确定化合物 III 为槲皮素-3-*O*- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷(queracetin-3-*O*- $\beta$ -*D*-glucopyranoside), 结构如图 3 所示。

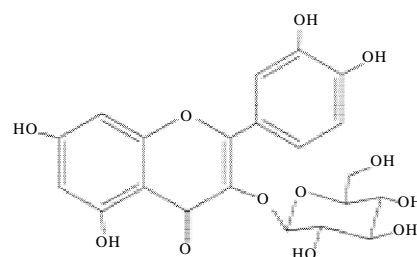


图 3 化合物 III 的化学结构

Fig.3 Chemical structure of compound III

化合物 IV: 白色针状结晶。ESI-MS 给出分子离子峰  $m/z$  303 $[\text{M-H}]^-$ , 说明该化合物的相对分子质量为 304。此化合物的  $^1\text{H-NMR}$  中, 信号峰  $\delta$  6.87 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz)、6.72 (1H) 与 6.74 (1H) 为 ABX 系统, 归属于黄酮 B 环上的 H-2'、H-5' 与 H-6'。信号峰  $\delta$  5.90 (1H) 与 5.85 (1H) 为间位耦合的两个氢, 归属于黄酮 A 环的 H-8 与 H-6。信号峰  $\delta$  4.98 (1H, d,  $J = 11$  Hz) 与 4.50 (1H, d,  $J = 11$  Hz) 为黄酮 C 环上的反式耦合的 H-2 与 H-3。化合物的  $^{13}\text{C-NMR}$  谱图中显示该化合物分子中含有 15 个碳原子, 再结合 DEPT 谱图的信息可以将其归属为 7 个次甲基(信号峰  $\delta$  83.5、72.01、96.45、95.45、115.56、115.80、119.85) 和 8 个季碳原子(信号峰  $\delta$  198.21、163.78、167.31、163.01、100.91、128.49、145.38、146.22)。 $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  数据与文献[11]一致, 确定化合物 IV 为二氢槲皮素(dihydroquercetin), 结构如图 4 所示。

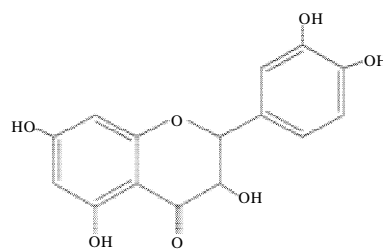


图 4 化合物 IV 的化学结构

Fig.4 Chemical structure of compound IV

化合物 V: 淡黄色无定形结晶。ESI-MS 给出分子离子峰  $m/z$  285 $[M-H]^-$ , 说明其相对分子质量为 286。 $^1H$ -NMR 谱显示有 6 个芳氢, 信号峰为  $\delta$  8.04(d,  $J = 8.5$ Hz, H-2', H-6'), 6.93(d,  $J = 8.5$ Hz, 3'-H, 5'-H), 6.44(d,  $J = 1.5$ Hz, H-8), 6.19(d,  $J = 2$ Hz, H-6)。信号峰  $\delta$  8.04 (2H, d,  $J = 8.5$ Hz)、6.93 (2H, d,  $J = 8.5$ Hz) 分别为 B 环 AA' BB' 自旋系统的 2'-H, 6'-H 与 3'-H、5'-H。信号峰  $\delta$  6.43 处的 8-H 与  $\delta$  6.19 的 6-H 质子相互耦合成双峰, 属于 AB 系统;  $J$  值为 2.0Hz, 提示 A 环上有 C-7 取代。 $^{13}C$ -NMR 谱图中显示该化合物分子中含有 15 个碳(信号峰  $\delta$  146.76、135.62、175.86、156.15、98.19、163.92、93.45、160.67、102.99、121.64、129.46、115.40、159.15、115.40、129.46), 结合 DEPT 谱图中的信息可以将其归属为 6 个次甲基和 9 个季碳。 $^1H$ -NMR 和  $^{13}C$ -NMR 数据与文献[12]一致, 确定化合物 V 为山奈酚(kaempferol), 结构如图 5 所示。

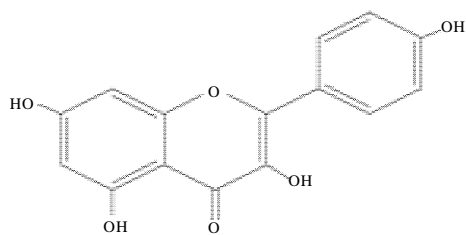


图5 化合物 V 的化学结构

Fig.5 Chemical structure of compound V

化合物 VI: 黄色粉末。ESI-MS 给出分子离子峰  $m/z$  563 $[M-H]^-$ , 说明其相对分子质量为 564。 $^1H$ -NMR 谱中信号峰  $\delta$  8.03 (2H, d,  $J = 8.0$ Hz)、6.91 (2H, d,  $J = 8.0$ Hz) 分别为 B 环 AA' BB' 自旋系统的 2'-H、6'-H 与 3'-H、5'-H。信号峰  $\delta$  4.88、 $\delta$  4.72 为葡萄糖和阿拉伯糖的终端质子, 信号峰  $\delta$  3.17~4.72 为葡萄糖和阿拉伯糖的其他质子。 $^{13}C$ -NMR 谱图中显示该化合物分子中含有 26 个碳原子, 结合 DEPT 谱图中的信息可以将其归属为 2 个亚甲基、14 个次甲基和 10 个季碳。信号峰  $\delta$  164.02、102.55、182.21、161.06、108.09、158.24、105.09、155.10、103.57、121.55、128.97、115.80、161.16、115.80、128.97 为黄酮苷元的典型碳信号。谱图中显示有 3 个连接 O 的 C 的  $\delta$  值在低场区, 表示有 3 个 -OH 基团存在, 分别在 C-5、C-7、C-4'。葡萄糖碳信号峰  $\delta$  值为 73.28、70.93、78.87、70.09、81.86、61.23, 阿拉伯糖碳信号峰  $\delta$  值为 73.84、68.41、74.19、69.55、70.58。 $^1H$ -NMR 和  $^{13}C$ -NMR 数据与文献[13]一致, 确定化合物 VI 为异夏佛塔苷(6-C- $\beta$ -L-arabinopyranosyl-8-C- $\beta$ -D-glucopyranosyl apigenin), 结构如图 6 所示。

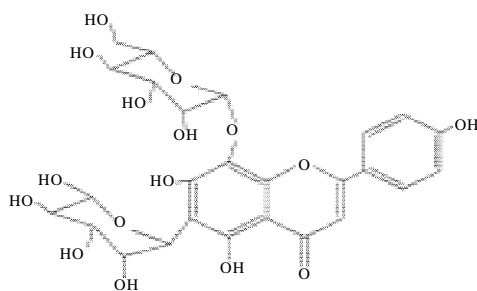


图6 化合物 VI 的化学结构

Fig.6 Chemical structure of compound VI

化合物 VII: 黄色粉末。ESI-MS 给出分子离子峰  $m/z = 593[M-H]^-$ , 说明其相对分子质量为 594。在  $^1H$ -NMR 谱中, 信号峰  $\delta$  7.94(2H, d,  $J = 7.0$ Hz)、 $\delta$  6.75 (2H, d,  $J = 7.0$ Hz) 分别为 B 环 AA' BB' 自旋系统的 2'-H、6'-H 与 3'-H、5'-H, 属典型的 AA' BB' 自旋系统。信号峰  $\delta$  6.07(1H, s)和  $\delta$  6.30(1H, s)为 A 环 6 和 8 位上的质子。信号峰  $\delta$  5.19(1H, m)为  $\beta$  型半乳糖的端基质子, 信号峰  $\delta$  4.41(1H, m)为鼠李糖的端基质子; 信号峰  $\delta$  1.12(3H, s)为鼠李糖上的甲基质子。 $^{13}C$ -NMR 谱图中显示该化合物分子中含有 27 个碳原子, 结合 DEPT 谱图中的信息可以将其归属为 1 个甲基、1 个亚甲基、16 个次甲基和 9 个季碳。信号峰  $\delta$  156.50, 133.28、177.35、159.93、98.80、164.56、93.75、156.44、103.76、120.82、130.90、115.02、159.93、115.02、130.90 为黄酮苷元的典型碳信号。信号峰  $\delta$  102.07、70.08、72.97、68.23、73.50、65.30 为半乳糖碳, 信号峰  $\delta$  100.04、70.58、70.37、71.88、67.97、17.85 为鼠李糖碳。 $^1H$ -NMR 和  $^{13}C$ -NMR 数据与文献[14-15]一致, 确定化合物 VII 为山奈酚-3-O- $\alpha$ -L-鼠李糖基-(1-6)- $\beta$ -D-半乳糖苷(kaempferol-3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1-6)- $\beta$ -D-galactopyranoside), 结构如图 7 所示。

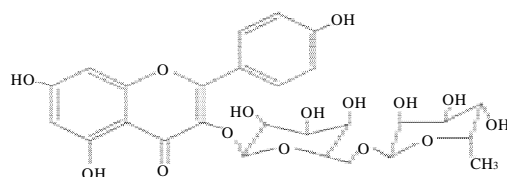


图7 化合物 VII 的化学结构

Fig.7 Chemical structure of compound VII

化合物 VIII: 黄色粉末。ESI-MS 给出分子离子峰  $m/z$  593 $[M-H]^-$ , 说明其相对分子质量为 594。 $^1H$ -NMR 谱中, 信号峰  $\delta$  8.04(2H, d,  $J = 7.5$ Hz)、 $\delta$  7.98(2H, d,  $J = 7.5$ Hz) 分别为 B 环 AA' BB' 自旋系统的 2'-H、6'-H, 2H 质子与 3'-H、5'-H 质子。信号峰  $\delta$  6.19(1H, s, H-6),  $\delta$  6.40(1H, s, H-8) 为 A 环上的 AB 自旋系统的 8-H、6-H。信号峰  $\delta$  5.31(1H, d,  $J = 6.5$ Hz)、 $\delta$  4.40(1H, s) 为糖上

的质子峰。<sup>13</sup>C-NMR 谱图中显示该化合物分子中含有 27 个碳原子, 结合 DEPT 谱图中的信息可以将其归属为 1 个甲基、1 个亚甲基、16 个次甲基和 9 个季碳; 信号峰  $\delta$  156.49、133.19、177.29、161.15、98.77、164.44、93.75、156.74、103.83、120.86、130.81、115.05、159.85、115.05、130.81 为黄酮苷元的典型碳信号, 葡萄糖碳信号峰为  $\delta$  101.36、74.13、76.34、69.89、75.72、66.8, 鼠李糖碳信号峰为 100.73、70.30、70.56、71.79、68.20、17.40。<sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 数据与文献[12]一致, 确定化合物 VIII 为山奈酚-3-*O*- $\alpha$ -*L*-鼠李糖基-(1-4)- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷(kaempferol-3-*O*- $\alpha$ -*L*-rhamnopyranosyl-(1-4)- $\beta$ -*D*-glucopyranoside), 结构如图 8 所示。

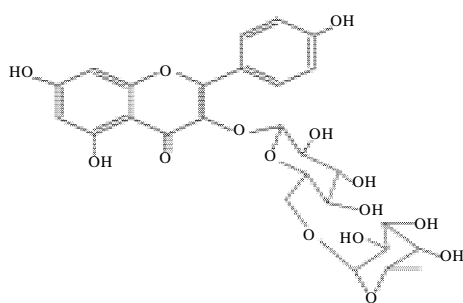


图 8 化合物 VIII 的化学结构

Fig.8 Chemical structure of compound VIII

### 2.3 黄酮类化合物的抗氧化活性

通过 DPPH 法测定 8 种黄酮类化合物在 20~100 μg/mL 的质量浓度范围内的抗氧化活性, 结果如表 1 所示。

表 1 各组分的 DPPH 自由基清除率

Table 1 DPPH free radical scavenging rates of different separation fractions at different concentrations %

样品	质量浓度/(μg/mL)				
	20	40	60	80	100
VC	86.2 ± 1.2	90.2 ± 1.9	93.5 ± 2.4	93.7 ± 1.4	93.8 ± 1.1
I	77.0 ± 1.3	85.4 ± 1.4	90.6 ± 1.2	91.7 ± 2.3	92.6 ± 1.9
II	82.2 ± 1.6	90.5 ± 2.4	91.9 ± 2.6	92.8 ± 2.1	93.1 ± 2.7
III	36.9 ± 0.9	79.4 ± 1.6	87.3 ± 1.4	88.4 ± 1.7	89.2 ± 1.0
IV	90.2 ± 2.3	90.5 ± 1.4	94.9 ± 1.2	95.7 ± 1.3	96.1 ± 1.7
V	8.3 ± 1.3	23.6 ± 2.1	72.4 ± 1.0	81.3 ± 1.8	88.8 ± 1.1
VI	1.02 ± 0.4	2.1 ± 0.5	4.9 ± 1.3	6.5 ± 1.2	9.5 ± 1.7
VII	4.7 ± 0.1	6.6 ± 0.2	9.3 ± 0.4	12.5 ± 0.3	18.0 ± 0.5
VIII	4.1 ± 0.3	6.4 ± 0.5	8.6 ± 0.7	11.6 ± 0.4	14.7 ± 0.5

由表 1 可知, I 在 40 μg/mL、II 在 30 μg/mL、III 在 60 μg/mL、IV 在 20 μg/mL、V 在 100 μg/mL 的抗氧化活性与 20 μg/mL 的 VC 相当, 其中 IV 的抗氧化活性最强; 而 VI~VIII 的抗氧化活性较弱。这可能是由于黄酮 C 环上的—OH 数目所致, 通常 C 环上—OH 越多, 黄酮的抗氧化活性越强。其次, 糖基的数目和位置也是

引起抗氧化活性有差异的原因。总的来说, 矢车菊 3-*O*-6''-*O*- $\alpha$ -鼠李糖- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷(I), 矢车菊 3-*O*- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷(II), 槲皮素-3-*O*- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷(III)、二氢槲皮素(IV)和山奈酚(V)是常春油麻藤花中抗氧化活性较高的黄酮。常春油麻藤的产花量非常大, 因此, 常春油麻藤花是一种优良的抗氧化物质资源, 有待进一步开发利用。

### 3 结论

本实验主要对常春油麻藤花中黄酮类化合物进行了分离和结构鉴定。常春油麻藤花中主要有 8 个黄酮类化合物, 为矢车菊 3-*O*-6''-*O*- $\alpha$ -鼠李糖)- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷, 矢车菊 3-*O*- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷, 槲皮素-3-*O*- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷、二氢槲皮素、山奈酚、异夏佛塔苷、山奈酚-3-*O*- $\alpha$ -*L*-鼠李糖基-(1-6)- $\beta$ -*D*-半乳糖苷、山奈酚-3-*O*- $\alpha$ -*L*-鼠李糖基-(1-4))- $\beta$ -*D*-葡萄糖苷。前 5 种为常春油麻藤花中主要的黄酮类抗氧化成分。

### 参考文献:

- [1] 浙江植物志编辑委员会. 浙江省植物志(第 3 卷) [M]. 浙江: 浙江科学技术出版社, 1992.
- [2] 金波. 花卉资源原色图谱[M]. 北京: 中国农业出版社, 1999: 371.
- [3] 张凌, 刘亚丽, 饶志军, 等. 正交实验优选常春油麻藤总黄酮提取工艺的研究[J]. 时珍国医国药, 2008, 19(4): 796-798.
- [4] 林茂, 李守珍, 三川潮, 等. 密花豆藤化学成分的研究[J]. 中草药, 1989, 20(2): 5.
- [5] ISHIKURA N, SHIBATA M. Paper chromatographic survey of anthocyanins in Leguminosae II on the flower pigments of *Mucuna sempervirens* [J]. Botanical Magazine Tokyo, 1973, 86: 1-4.
- [6] BLOIS M S. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical[J]. Nature, 1958, 26: 1199-1200.
- [7] 夏晓凯, 张庭廷, 陈传平. 黄精多糖的体外抗氧化作用研究[J]. 湖南中医志, 2006, 22(4): 90-96.
- [8] SLIMESTAD R, ANDERSEN M. Cyanidin 3-(2-glucosylgalactoside) and other anthocyanins from fruits of *Cornus suecica*[J]. Phytochemistry, 1998, 49: 2163-2166.
- [9] SAKAGUCHI Y, OZAKI Y, MIYAJIMA I, et al. Major anthocyanins from purple asparagus (*Asparagus officinalis*) [J]. Phytochemistry, 2008, 69: 1763-1766.
- [10] 斯建勇, 陈迪华, 常琪, 等. 喙果绞股蓝黄酮类化合物的分离及结构测定[J]. 植物学报, 1994, 36(3): 239-243.
- [11] 中国科学院上海药物研究所植物化学室. 黄酮体化合物鉴定手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1981: 181; 604.
- [12] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册: 核磁共振波谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [13] ZHAO Surong, LIU Yanwei, WU Wenya, et al. Studies on reference substance of Guangjinqiancao Zonghuangtong capsule[J]. 中成药, 2007, 29(6): 845-849.
- [14] YASUKAWA K, TAKIDO M. A flavonol glycoside from *Ysimachia mauritiana*[J]. Phytochemistry, 1987, 26(4): 1224-1226.
- [15] BRASSEUR T, ANGENOT L. Flavonol glycoside from leaves of *Strychnos variabilis*[J]. Phytochemistry, 1986, 25(2): 563-564.