

青钱柳中黄酮甙和维生素含量的测定

谢明勇 王远兴 温辉梁 易醒 南昌大学生命科学与食品工程学院 330047

摘 要 采用化学和仪器分析方法, 对不同产地青钱柳叶中黄酮甙、胡萝卜素、维生素 E 和维生素 C 的含量进行了测定。结果表明: 江西修水和井冈山所产青钱柳叶中黄酮甙的含量分别为 6.26mg/g 和 6.05mg/g, 胡萝卜素分别为 2.08mg/100g 和 3.07mg/100g, 维生素 E 分别为 7.02 mg/100g 和 7.57 mg/100g, 维生素 C 分别为 3.08mg/100g 和 3.42mg/100g。

关键词 青钱柳 黄酮甙 胡萝卜素 维生素 E 维生素

Abstract The flavonoid compounds, carotenoids, VE and VC in the leaves of Cyclocarya paliurus (Batal.) Iljinsk, were determined by chemical and instrumental methods. The results showed that the flavonoid in the leaves of Cyclocarya paliurus (Batal.) Iljinsk collected from Xiushui and Jinggangshan of Jiangxi Province were 6.26mg/g and 6.05mg/g, respectively; carotenoids: 2.08mg/100g and 3.07mg/100g respectively; VE: 7.02 mg/100g and 7.57 mg/100g respectively; VC: 3.08mg/100g and 3.42mg/100g respectively.

Key words Cyclocarya paliurus (Batal.) Iljinsk Flavonoids Carotenoids VE VC

青钱柳, 又名青钱李、摇钱树, 为胡桃科青钱柳属乔木植物。现仅存一种, 为我国特产。广泛分布于长江以南的十三个省区。江西民间长期以来取其叶片制茶作饮料, 因其味甜, 有清热解暑、降压降糖等功效, 故又称为甜茶、神茶等。

对青钱柳理化成分及保健功能的研究始于 70 年代末期。在对青钱柳的化学成分研究中, 从该植物中分离出两种无色针晶状单体成分, 经化学和光谱分析鉴定为咖啡因 (caffeine) 和 β -谷甾醇 (β -sitosterol)。另外从青钱柳嫩叶的乙醇提取物中分离得到 4 个结晶性化合物, 它们分别是胡萝卜素甙 (daucosterol)、 β -L-吡喃阿拉伯糖 (β -L-arabopyranose)、硬脂酸 (stearic acid) 和棕榈酸 (palmitic acid)。这 6 种化合物均为首次从青钱柳中分离得到^[1]。

据有关青钱柳甜味成分的研究报道, 从青钱柳嫩叶中分离得到 3 个 (I—III) 有强甜味的化合物。根据理化性质和光谱数据, 确定化合物 I 的结构为 20, 24-环氧-达玛烷 (3 β , 12 β , 20S, 24R)-12-O- β -D-呋喃阿拉伯糖, 为一新化合物, 命名为青钱柳甙 (cyclocarioside, I)^[2]。

在青钱柳叶的药理研究中报道: 青钱柳叶的水提取物对家兔血压有显著的降压作用, 同时呼吸加快加速, 而对心率及心电图却无明显影响, 能明显促进小白鼠胃肠道蠕动和显著延长小白鼠常压缺氧的存活时间。特别是对离体豚鼠心脏的冠脉流量和心搏幅度有非常显著的增强作用, 醇提取物也有促进胃肠蠕动, 延长鼠的存活时间及增加冠脉流量的作用。然而, 这两种提取物对离体或在位心脏的心率均无明显的影响。另外,

急性毒理实验结果表明其灌胃给药毒性极小^[3]。

到目前为止, 关于青钱柳黄酮甙和维生素含量方面的研究还未见公开报道。为了对该植物资源营养和药用价值的进一步开发利用提供科学依据, 本文对青钱柳叶黄酮类化合物、胡萝卜素、维生素 E 和维生素 C 进行了分析测定。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

1.1.1 青钱柳样: 修水干叶, 井冈山老叶, 1999 年自采后干制; 测试前, 将样品在粉碎机中粉碎, 过 40 目筛, 放于干燥器中备用。

1.1.2 标准样

① 抗坏血酸标准溶液: 精确称取 50mg 抗坏血酸, 溶于 50ml 1% 的草酸溶液中, 移取 1 ml 样液于 50ml 容量瓶中, 用 1% 的草酸定容, 配置成 0.02mg/ml 的标准溶液待用。

② 维生素 E 标样: Sigma 公司。

1.1.3 主要试剂: 结晶氯化铝, 无水乙醇, 脱醛乙醇, 无水乙醚, 氢氧化钾, 草酸, 丙酮, 2,6-二氯酚, 硅藻土, 氢氧化钠, 无水硫酸钠, 硝酸银, 石油醚 (30-60℃), 碳酸氢钠等, 均为分析纯。

1.1.4 主要仪器

① 721 分光光度计, 上海第三分析仪器厂;

② 旋转蒸发器 (R-201), 上海申生科技有限公司;

③ 上皿电子天平 (FA1104), 上海精天电子仪器厂;

* 教育部留学回国人员科研启动基金和江西省自然科学基金 (9900029) 资助项目

④ Waters公司产HPLC仪: 包括2台515泵, 2487紫外检测器, PCM泵控板, Millennium32色谱工作站, Novapak C18(C150×3.9mmID、5μl)分析柱, 7725i进样器等。

1.2 实验方法

1.2.1 黄酮甙测定^[4]

精确称取1.000g左右的样品放入锥形瓶中, 加40ml 蒸馏水, 于沸水浴中提取30min, 过滤后于50ml容量瓶中加水定容至刻度。取该试液0.5ml, 加入1%三氯化铝溶液10ml, 摇匀静置10min后比色测定(波长420nm), 得样品中黄酮甙的含量。

表1. 青钱柳中黄酮甙测定值

样 品	样品重量 (g)	光密度 E	黄酮甙的平均含量 (mg/g)
修水干叶	1. 0928	0. 20	6. 26
	0. 9992	0. 16	
井冈山老叶	0. 9961	0. 18	6. 05
	0. 9884	0. 17	

1.2.2 胡萝卜素测定^[5]

① 预备试液: 精确称取试样约3g放入锥形瓶中, 加入20ml 萃取溶剂(丙酮:石油醚 = 3:7), 加塞放置暗处过夜(至少15h)。然后将该提取液倒入一盛有约100ml 蒸馏水的分液漏斗中, 将残渣连续提洗数次, 每次用约5—8ml 石油醚, 提洗液并入前一漏斗中, 洗至提取液无色为止, 剧烈摇振分液漏斗, 静置1min后, 使水和石油醚分离, 然后将水液层倒入另一500ml 分液漏斗中, 以水洗3—4次, 将水液层集中于一分液漏斗中, 加5ml 石油醚, 剧烈摇振。弃去水液层, 合并石油醚层于锥形瓶中, 加5ml 无水硫酸钠脱水, 过滤, 用石油醚定容至100ml 待用。

② 层离: 当无水硫酸钠上还有少许石油醚时, 取10ml 提取液移至层离管中, 当最后一滴试液进入吸附剂后, 加3%丙酮的石油醚溶液洗脱, 抽滤, 使流速保持在2—3滴/s, 至胡萝卜素色谱段(黄色段)洗脱为止, 洗脱液移至25ml 容量瓶中, 用石油醚定容。

③ 比色: 用分光光度计在波长为440nm处测定溶液颜色的强度, 以石油醚作空白, 溶液颜色愈深表

表2. 胡萝卜素含量测定值

样品	样品重量 (g)	洗脱液定容 体积(ml)	胡萝卜素含量 (mg/100g)	胡萝卜素平均含 量 (mg/100g)
修水干 叶	2. 4570	25	2. 090	2. 13
	2. 3600	50	2. 170	
井冈山 老叶	3. 2023	25	3. 040	3. 07
	2. 9885	50	3. 090	

明胡萝卜素含量愈高。

1.2.3 维生素E测定

样品中的维生素E(生育酚)经皂化及提取处理, 从不可皂化部分中提取分离出来, 用高效液相色谱法测定其含量。

精确称取样品2~5g左右置于干燥接受瓶中, 加入0.5g 抗坏血酸, 30ml 脱醛乙醇, 10ml 50%KOH 溶液于接受瓶内, 在90℃下回流皂化30min, 其间振荡数次, 冷却后, 将皂化液过滤至250ml 分液漏斗中, 用60ml 乙醚(除过氧化物)分二次冲洗皂化瓶, 倒入分液漏斗中, 经两次萃取后, 合并乙醚层, 用约5g 无水硫酸钠脱水, 过滤后, 置于旋转蒸发器中浓缩至5ml, 再用N₂气吹干, 移入5ml 脱醛乙醇溶解, 置于容量瓶中待测。测定前, 用0.5 μm 滤膜过滤后, 进样20 μl, 用高效液相色谱法(Waters 515二元系统)测定V_E的含量。

表3. 维生素E测定值

样品	样品重量 (g)	A (面积)	C(浓度)	V _E 含量 (mg/100g)
标准样		349196	0. 0402	
井冈山老叶	5.3060	698090	0. 0804	7. 57
修水干叶	2.1958	267634	0. 0308	7. 02

1.2.4 维生素C测定^[6]

维生素C的测定采用2, 6—二氯酚酚滴定法。

精确称取样品约2.5g放入乳钵内, 用1%的草酸溶液将其磨成匀浆, 倒入100ml 容量瓶中, 用1%的草酸定容至刻度, 经离心后, 倾出上层清液, 过滤备用。然后吸取5ml 滤液, 置于50ml 三角瓶中, 快速加入2, 6—二氯酚酚溶液滴定, 直至红色不能立即消失, 而后再尽快地一滴滴地加入, 以呈现粉红色在15s内不消失为终点, 同时用1%的草酸代替样液作空白实验。所用上清液的体积相当于0.1mg 抗坏血酸。由此求得1ml 溶液相当于抗坏血酸的毫克数。

2 结果与讨论

2.1 测定方法评价

植物胡萝卜素的分析方法中, 前人多用分光光度法和薄层扫描定量法。由于分光光度法测量干扰因素较多, 定量欠准确, 而薄层扫描定量法所要求的条件设备较高, 本实验采用柱层离分析法, 该法操作较简单、快速、准确性高。但在测定胡萝卜素时, 层离管的冲洗速度与色层的清楚程度, 是根据洗脱剂中丙酮的百分比来测定, 其比例可在0—10%间变动。因此,

在实验过程中,由于丙酮比例过高,使色谱带分层不明显,有可能导致少量叶绿素混入洗脱液内,使得测定结果偏高。

维生素C的测定方法有胍比色法,荧光法,靛酚滴定法以及HPLC法。胍比色法和荧光法测得的为抗坏血酸和脱氢抗坏血酸的总量,胍比色法操作复杂,特异性差,易受其他物质影响,HPLC法是一种可同时测定抗坏血酸和脱氢抗坏血酸的方法,具有干扰少,准确度和灵敏度高,重现性好,简便快速等优点,但此处使用受条件限制。因此,本实验采用2,6-二氯靛酚滴定法。该法操作简单,灵敏,但特异性较差,易受其他还原性物质干扰,且对深色样液滴定终点不易辨别。

维生素E的测定参照国家标准方法GB12388-90,由于缺少内标,此处采用外标法进行测定。

表4. 维生素C测定值

样品	样品重量(g)	染料所消耗体积(V-V ₀)	维生素C含量(mg/100g)	维生素C平均含量(mg/100g)
修水干叶	2.0066	0.6	3.04	3.08
叶	2.3400	0.7	3.12	
井冈山	3.1534	1.0	3.48	3.42
老叶	2.7350	0.85	3.35	

2.2 测定结果

表5. 不同产地青钱柳中的黄酮甙和维生素含量

样品	黄酮甙(mg/g)	胡萝卜素(mg/100g)	VE(mg/100g)	VC(mg/100g)
修水干叶	6.26	2.13	7.02	3.08
井冈山老叶	6.05	3.07	7.57	3.42

从表5可知:除胡萝卜素外,两个产地所采青钱柳叶中黄酮甙、VE和VC的含量无明显差异。黄酮甙和VE的含量较高。黄酮类化合物具有保肝、扩冠、抗

炎、降低血管脆性,解除痉挛,增强心脏收缩,有一定程度的抗菌及抑制肿瘤细胞等作用;VE则是一种有效的抗氧化剂。它能改善动脉硬化,预防血栓产生,改善高血脂症,可显著降低患冠心病的机会。青钱柳具有多种保健功能可能与其含有较多的胡萝卜素和维生素E有关。

同茶叶相比,青钱柳中黄酮类化合物和维生素E含量相对较高,可作为这些物质的补充源。

青钱柳中活性物质与保健功能的相关性有待进一步研究。

参考文献

- 1 舒任庚,徐昌瑞,黎莲娘.青钱柳化学成分的研究(I).中药材.1995,18(7):351-352.
- 2 舒任庚,徐昌瑞,刘庆华.青钱柳化学成分的研究,中国中药杂志.1995,20(11):680-681.
- 3 黄敬耀,楼兰英,徐膨.摇钱树叶的药理研究(简报)(11)中药通报.1986,11:61.
- 4 李磊,谢明勇,王小如等.青钱柳叶植物药中生命元素的溶出特性及其化学形态研究.高等学校化学学报,2000,21(5):707~709.
- 5 李磊,谢明勇,王小如等.用MAP-ICP-MS测定保健食品青钱柳及其浸提物中多种矿质营养素的研究.食品科学,2000,21(2):53~57.
- 6 李磊,谢明勇,邓泽元等.青钱柳无机元素的初级形态分析.南昌大学学报(工科版),2000,22(1):74~77.
- 7 李磊,谢明勇,吴熙鸿等.胡桃科植物青钱柳多种微量元素的化学形态研究.江西农业大学学报,1999,21(4):546~551.
- 8 商业部茶叶畜产局编著.茶叶品质理化分析.上海:上海科学技术出版社,1989,285~289.
- 9 中国预防医学科学院编著.食物营养成分测定法.第3版.北京:人民卫生出版社,1990,120~129.
- 10 大连轻工业学院编著.食品分析.北京:中国轻工业出版社,1994,285~289.

氢化物发生 - 原子荧光 光谱法测定茶叶中的微量砷

陈新焕 傅明 袁智能 湖南出入境检验检疫局 长沙 410007

摘要 建立了测定茶叶中砷含量的氢化物发生-原子荧光光谱法。方法灵敏度高,准确度高,线性范围为0~180ng/ml,相关系数0.9993,检出限4 μg/kg,回收率90.0%~97.3%。

关键词 氢化物发生 原子荧光光谱法 茶叶 砷

Abstract An atomic fluorescence spectrometry for the assay of micro arsenic content in tea was developed with high