

流苏花黄酮类化学成分的分离鉴定

邓瑞雪, 张创峰, 刘 普, 段文录, 尹卫平*

(河南科技大学化工与制药学院, 河南 洛阳 471003)

摘 要:目的: 对流苏 (*Chionanthus retusa* Lindl et Paxt) 花黄酮类化学成分进行分离鉴定, 研究由流苏花制成的“糯米花茶”抗氧化作用的物质基础。方法: 采用硅胶、凝胶 (Sephadex LH-20) 柱色谱以及制备高效液相色谱等技术进行分离纯化, 综合运用波谱学方法鉴定化合物的结构。结果: 从流苏花中共分离出10个黄酮类化合物, 分别鉴定为槲皮素-3-甲氧基-7-O- α -L-阿拉伯 (1 $\rightarrow$ 6)- β -D-葡萄糖苷 (化合物1)、北美圣草素-7-O- β -D-葡萄糖苷 (化合物2)、金合欢素-7-O- α -L-鼠李糖基 (1 $\rightarrow$ 6)- β -D-葡萄糖苷 (化合物3)、杨梅素-3-O- β -D-葡萄糖苷 (化合物4)、木犀草素-7-O- β -D-葡萄糖苷 (化合物5)、山奈酚-3-O- β -D-葡萄糖苷 (化合物6)、木犀草素 (化合物7)、杨梅素 (化合物8)、芹菜素 (化合物9)、槲皮素 (化合物10)。结论: 化合物1~6为首次从 *Chionanthus retusa* Lindl et Paxt 的花中分离得到, 分离到的这些黄酮类物质可能是流苏花制成的“糯米花茶”具有较强抗氧化作用的物质基础。

关键词: 流苏; 黄酮; 化学成分

Separation and Identification of Flavonoids from Chinese Fringetree Flowers (*Chionanthus retusa* Lindl et Paxt)

DENG Rui-xue, ZHANG Chuang-feng, LIU Pu, DUAN Wen-lu, YIN Wei-ping*

(College of Chemical Engineering and Pharmaceutics, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract: Objective: To isolate and identify the chemical constituents from the flowers of Chinese Fringetree (*Chionanthus retusa* Lindl et Paxt). Methods: The chemical constituents were isolated and purified by sequential column chromatographies on silica gel, Sephadex LH-20 and semi-preparative HPLC, and their chemical structures were elucidated by spectroscopic methods. Results: A total of ten compounds were obtained and they were chemically identified as quercetin-3-methyl ether-7-O- α -L-arabinofuranosyl(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside (1), eriodictyol-7-O- β -D-glucoside (2), acacetin-7-O- α -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside (3), myricetin-3-O- β -D-glucopyranoside (4), luteolin-7-O- β -D-glucoside (5), kaempferol-3-O- β -D-glucoside (6), and luteolin (7), myricetin (8), apigenin (9), and quercetin (10), respectively. Conclusions: The compounds 1 through 6 were identified for the first time in the flowers of this plant, which have been reportedly to possess potent antioxidant capacity.

Key words: Chinese fringetree flower(*Chionanthus retusa* Lindl et Paxt); flavonoids; chemical constituents

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2014)01-0074-05

doi:10.7506/spkx1002-6630-201401014

流苏 (*Chionanthus retusa* Lindl et Paxt) 为木犀科流苏树属植物, 为国家二级保护植物, 又名花木、萝卜丝花、油根子、牛荆子、四月雪。流苏主要分布于黄河中下游及其以南地区^[1]。流苏为药食两用植物, 《中国经济植物志》中记载, 木犀科植物流苏树的芽、叶具有消暑止渴功效, 主治中暑。民间有在春天采流苏的嫩叶和花, 制成茶饮用的历史, 用流苏花制作的茶称为“糯米花茶”, 清香爽口, 别具一番风味^[2-3]。流苏“糯米花茶”根据史籍记载已有一千多年历史, 陆羽在《茶经》曰: “上者生烂石, 中者生栎壤, 下者生黄土。野

者上, 园者次”。 “糯米花茶”天然生长, 内含丰富的对人体健康有益物, 维生素、氨基酸、儿茶多酚、咖啡碱、茶丹宁含量均较高, 饮用此茶可消积食、清内火、杀菌治病、顺气通络、消暑利尿、去腻降压、消除疲劳、减肥护肤。茶渣可治胃病和小儿腹泻, 具有药用价值。流苏花作为一种珍贵的民间茶原料正因其特殊的风味及功能受到越来越多的关注。胡喜兰等^[4-5]研究了由流苏叶及花制成的“糯米茶”和“糯米花茶”中有效成分, 明确了其中含有较多的多酚类化合物, 并证明这些多酚类物质具有较好的抗氧化作用。但该研究仅仅测定

收稿日期: 2012-11-01

基金项目: 河南省重点科技攻关计划项目 (112102310593); 河南科技大学博士启动基金项目 (09001244)

作者简介: 邓瑞雪 (1978—), 女, 副教授, 博士, 主要从事天然活性物质研究。E-mail: liuputju@163.com

*通信作者: 尹卫平 (1956—), 女, 教授, 博士, 主要从事天然产物化学研究。E-mail: yinwp@mail.haust.edu.cn

了总多酚化合物的含量,对于其中具体所含物质组成尚未明确。为了进一步明确“糯米花茶”具有较好抗衰老和抗氧化作用的物质基础,本课题组对流苏花中具有较好抗氧化作用的酚类化学成分进行了研究。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

流苏花样品2011年5月采自伏牛山区的河南省嵩县,由河南农业大学高致明教授鉴定为木犀科(Oleaceae)流苏树属(*Chionanthus*)流苏(*Chionanthus retusa* Lindl et Paxt)的花,凭证标本(FNS2011003)现保存于河南科技大学化工与制药学院天然产物研究室。

柱色谱硅胶(100~200目和200~300目)、GF254薄层色谱硅胶 青岛海洋化工厂;Sephadex LH-20美国Amersham Biosciences公司;所有分离用有机溶剂均为国产分析纯 洛阳市化学试剂厂。

1.2 仪器与设备

XT5 型显微熔点测定仪(温度未校正) 上海荆和分析仪器有限公司;Bruker Am-400型核磁共振仪(TMS为内标) 德国Bruker公司;Alliance 2695、Quattro MicroTM ESI质谱仪、Waters 600e2487半制备高效液相色谱仪(RI-2000, UV-2487) 美国Waters公司;RE-52A旋转蒸发器 上海亚荣生化仪器厂。

1.3 方法

1.3.1 流苏花化学成分的提取

取自然干燥的流苏花10 kg,粉碎,过40目筛,用95%乙醇浸泡提取3次,每次6 d,收集每次提取液。将提取液在低于60℃的温度下减压浓缩,得总浸膏3 200 g。取浸膏3 000 g混悬于20 L蒸馏水中,依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇进行反复萃取,将萃取液分别进行减压浓缩,得到石油醚萃取物2.3 g,乙酸乙酯萃取物107 g,正丁醇萃取物1 500 g。

1.3.2 流苏花黄酮类化学成分的分离纯化

取乙酸乙酯萃取物上硅胶柱(1 200 mm×70 mm),以石油醚-乙酸乙酯(4:1~0:1, *V/V*)进行梯度洗脱,洗脱液每500 mL接收1份,以薄层色谱(thin layer chromatography, TLC)检测、合并得到43个馏分。馏分13用层析柱(1 200 mm×30 mm)分离,以氯仿-甲醇(9:1、7:3, *V/V*)洗脱,得到化合物9(17 mg);馏分14、15合并后用层析柱(1 200 mm×30 mm)分离,以氯仿-丙酮(8:2, *V/V*)进行等度洗脱,结合制备薄层的方法得到化合物10(27 mg);馏分16、17、18合并用层析柱(1 200 mm×25 mm)分离,然后以石油醚-乙酸乙酯(2:1, *V/V*)等度洗脱,得到化合物7(303 mg)和化合物8(57.3 mg);馏分36用层析柱(1 200 mm×35 mm)

分离,以氯仿-甲醇(9:1~5:1, *V/V*)进行梯度洗脱,结合Sephadex LH-20色谱(1 200 mm×40 mm)纯化得到化合物5(85.3 mg)和化合物6(451 mg)。

正丁醇萃取物经硅胶柱色谱(1 200 mm×70 mm)分离得到52个馏分。馏分13以氯仿-甲醇(2:1, *V/V*)进行洗脱,得到15个馏分,馏分8经重结晶得化合物4(100.3 mg),母液经PTLC得到化合物2(84.5 mg);馏分19~22合并后用层析柱(1 200 mm×40 mm)分离,以(9:1~1:1, *V/V*)进行梯度洗脱,得到21个馏分,馏分8~11合并后经半制备液相色谱(20 mm×250 mm, 5 μm)(甲醇与水体积比40:60)分离得到化合物1(12.1 mg)和3(30.6 mg)。

2 结果与分析

2.1 化合物1的结构鉴定

化合物1黄色无定形粉末, mp: 181~183℃, 盐酸镁粉反应呈阳性, Molish反应呈阳性, 盐酸水解后纸色谱检出葡萄糖和阿拉伯糖。ESI-MS *m/z*: 593[M-H]⁻(分子式为C₂₇H₃₀O₁₅)。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-d₆): δ 12.72(5-OH)、7.61(1H, d, *J* = 2.0 Hz, 2'-H)、7.49(1H, dd, *J* = 8.4 Hz, 2.0 Hz, 6'-H)、6.95(1H, d, *J* = 8.4 Hz, 5'-H)、6.76(1H, d, *J* = 2.0 Hz, 8-H)、6.46(1H, d, *J* = 2.0 Hz, 6-H)、5.11(1H, d, *J* = 7.6 Hz, 1''-H)、4.74(1H, d, *J* = 2.0 Hz, 1'''-H)、3.81(3H, s, 3-OCH₃)。 ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-d₆): δ 156.2(C-2)、138.1(C-3)、178.3(C-4)、161.2(C-5)、99.4(C-6)、163.1(C-7)、94.6(C-8)、156.2(C-9)、106.1(C-10)、121.0(C-1')、115.9(C-2')、145.4(C-3')、149.1(C-4')、116.1(C-5')、120.9(C-6')、100.0(C-1'')、73.3(C-2'')、76.4(C-3'')、70.0(C-4'')、75.7(C-5'')、67.1(C-6'')、108.7(C-1''')、82.23(C-2''')、77.4(C-3''')、84.2(C-4''')、61.5(C-5''')。以上数据与文献[6]报道的基本一致,因此鉴定化合物1为槲皮素-3-甲氧基-7-*O*- α -L-阿拉伯(1-6)- β -D-葡萄糖苷,结构式如图1所示。

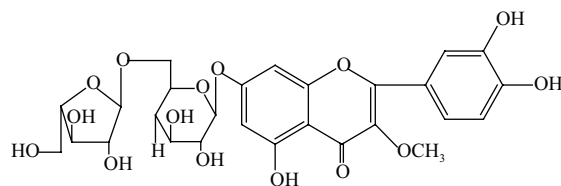


图1 化合物1的结构式

Fig.1 Chemical structure of compound 1

2.2 化合物2的结构鉴定

化合物2黄色晶体(甲醇)。mp: 156~158 °C, 盐酸镁粉反应呈阳性, Molish反应呈阳性, 盐酸水解后纸色谱检出葡萄糖。ESI-MS m/z : 449[M-H]⁻(分子式为C₂₁H₂₂O₁₁)。¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ6.91 (1 H, s, H-5'), 6.72 (2 H, s, H-2', 6'), 6.19 (1 H, s, H-6), 6.1 (1 H, s, H-8), 5.33 (1 H, dd, H-2), 2.76 (1 H, dd, $J=17.1$ Hz, H-3), 4.98 (1 H, d, glc-1')。 ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ80.7 (C-2), 44.1 (C-3), 198.5 (C-4), 164.9 (C-5), 97.9 (C-6), 167.0 (C-7), 96.9 (C-8), 164.5 (C-9), 103.75 (C-10), 131.5 (C-1'), 116.2 (C-2'), 146.9 (C-3'), 114.7 (C-4'), 119.3 (C-5'), 104.9 (C-6'), 101.2 (C-1''), 74.6 (C-2''), 77.8 (C-3''), 71.1 (C-4''), 78.2 (C-5''), 62.3 (C-6'')。以上数据与文献[7]比较一致, 因此鉴定化合物2为北美圣草素-7-*O*-β-*D*-葡萄糖苷, 结构式如图2所示。

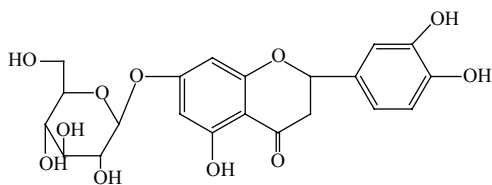


图2 化合物2的结构式

Fig.2 Chemical structure of compound 2

2.3 化合物3的结构鉴定

化合物3淡黄色无定形粉末, mp: 267~269 °C, 盐酸镁粉反应呈阳性, Molish反应呈阳性, 盐酸水解后纸色谱检出葡萄糖和鼠李糖。ESI-MS m/z : 592[M-H]⁻(分子式为C₂₈H₃₂O₁₄)。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 12.90 (5-OH), 8.06 (1 H, d, $J=8.6$ Hz, 3', 5'-H), 7.16 (1 H, d, $J=8.6$ Hz, 2', 6'-H), 6.95 (1 H, s, 3-H), 6.81 (1 H, d, $J=2.0$ Hz, 8-H), 6.48 (1 H, d, $J=2.0$ Hz, 6-H), 5.09 (1 H, d, $J=7.4$ Hz, 1''-H), 4.57 (1 H, d, $J=1.6$ Hz, 1'''-H), 3.51 (3 H, s, OCH₃-H)。 ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ164.1 (C-2), 104.0 (C-3), 182.2 (C-4), 162.5 (C-5), 99.0 (C-6), 163.1 (C-7), 94.9 (C-8), 157.1 (C-9), 105.6 (C-10), 122.8 (C-1'), 128.6 (C-2'), 114.9 (C-3'), 161.3 (C-4'), 114.9 (C-5'), 128.6 (C-6'), 100.2 (C-1''), 73.3 (C-2''), 76.4 (C-3''), 69.8 (C-4''), 75.7 (C-5''), 66.4 (C-6''), 100.6 (C-1'''), 70.5 (C-2'''), 70.9 (C-3'''), 72.2 (C-4'''), 68.4 (C-5'''), 17.8 (C-6''), 55.8 (C-OCH₃)。以上数据与文献[8]报道的基本一致, 鉴定化合物3为金合欢素-7-*O*-α-*L*-鼠李糖基(1-6)-β-*D*-葡萄糖苷, 结构式如图3所示。

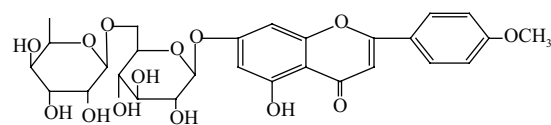
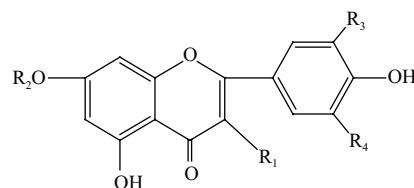


图3 化合物3的结构式

Fig.3 Chemical structure of compound 3

2.4 化合物4的结构鉴定

化合物4黄色粉末(甲醇), mp: 193~195 °C。盐酸镁粉反应呈阳性, Molish反应呈阳性, 盐酸水解后纸色谱检出葡萄糖。ESI-MS m/z : 479[M-H]⁻(分子式为C₂₁H₂₀O₁₃)。 ¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ12.63 (1 H, s, 5-OH), 8.68 (1 H, s, 3'-OH), 7.81 (1 H, s, 4'-OH), 7.23 (1 H, s, H-2', 6'), 6.37 (1 H, d, $J=1.9$ Hz, H-8), 6.21 (1 H, d, $J=1.9$ Hz, H-6), 5.47 (1 H, d, $J=7.6$ Hz, H-1'')。 ¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100 MHz): δ156.4 (C-2), 133.4 (C-3), 177.4 (C-4), 161.3 (C-5), 98.9 (C-6), 164.6 (C-7), 93.5 (C-8), 156.2 (C-9), 103.7 (C-10), 120.1 (C-1'), 108.6 (C-2'), 145.5 (C-3'), 136.7 (C-4'), 145.5 (C-5'), 108.6 (C-6'), 100.9 (C-1''), 73.9 (C-2''), 76.6 (C-3''), 69.8 (C-4''), 77.6 (C-5''), 61.1 (C-6'')。以上数据与文献[9-10]报道的基本一致, 鉴定化合物4为杨梅素-3-*O*-β-*D*-葡萄糖苷, 其结构式如图4所示。



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
化合物4	β- <i>D</i> -Glu	H	OH	OH
化合物5	H	β- <i>D</i> -Glu	OH	H
化合物6	β- <i>D</i> -Glu	H	H	H

图4 化合物4~6的结构式

Fig.4 Chemical structure of compounds 4, 5 and 6

2.5 化合物5的结构鉴定

化合物5黄色粉末(甲醇), mp: 259~261 °C。盐酸镁粉反应呈阳性, Molish反应呈阳性, 盐酸水解后纸色谱检出葡萄糖。ESI-MS m/z : 447[M-H]⁻(分子式为C₂₁H₂₀O₁₁)。 ¹H-NMR (Pyridine-d₅, 400 MHz): δ12.11 (1 H, s, 5-OH), 8.71 (1 H, s, 3'-OH), 7.89 (1 H, s, 4'-OH), 7.49 (1 H, dd, $J=8.7, 1.7$ Hz, H-6'), 7.27 (1 H, d, $J=1.7$ Hz, H-2'), 6.98 (1 H, d, $J=8.7$ Hz, H-5'), 6.92 (1 H, s, H-3), 6.83 (1 H, d, $J=1.9$ Hz, H-8), 5.82 (1 H, d,

$J=1.9$ Hz, H-6)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (Pyridine- d_5 , 100 MHz): δ 164.0 (C-2)、101.8 (C-3)、182.8 (C-4)、157.9 (C-5)、100.6 (C-6)、165.3 (C-7)、95.3 (C-8)、162.6 (C-9)、104.1 (C-10)、122.7 (C-1')、113.30 (C-2')、147.8 (C-3')、150.1 (C-4')、116.9 (C-5')、119.7 (C-6')、95.3 (C-1'')、79.2 (C-2'')、78.5 (C-3'')、74.8 (C-4'')、71.1 (C-5'')、62.3 (C-6'')。以上数据与文献[11]报道的基本一致, 鉴定化合物5为木犀草素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷, 其结构式如图4所示。

2.6 化合物6的结构鉴定

化合物6黄色粉末(甲醇)。mp: 229~231 $^{\circ}\text{C}$ 。盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish反应呈阳性, 盐酸水解后纸色谱检出葡萄糖。ESI-MS m/z : 447[M-H] $^{-}$ (分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$)。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ 6.2 (1H, d, $J=2.0$ Hz)、6.43 (1H, d, $J=2.0$ Hz)、8.07 (1H, dd, $J=2.0$ Hz, 7.2 Hz)、6.86 (1H, dd, $J=2.0$ Hz, 7.0 Hz)、6.86 (1H, dd, $J=2.0$ Hz, 7.0 Hz)、8.07 (1H, dd, $J=2.0$ Hz, 7.2 Hz)、5.35 (1H, d, $J=7.6$ Hz)、12.61 (1H, s)、10.87 (1H, s)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz): δ 156.3 (C-2)、133.1 (C-3)、177.4 (C-4)、161.1 (C-5)、98.71 (C-6)、164.3 (C-7)、93.65 (C-8)、156.1 (C-9)、103.8 (C-10)、120.8 (C-1')、130.8 (C-2')、115.0 (C-3')、159.9 (C-4')、115.0 (C-5')、130.9 (C-6')、100.8 (C-1'')、74.17 (C-2'')、76.36 (C-3'')、69.83 (C-4'')、77.46 (C-5'')、60.77 (C-6'')。以上数据与文献[11]报道的基本一致, 鉴定化合物6为山奈酚-3-*O*- β -D-葡萄糖苷, 其结构式如图4所示。

2.7 化合物7的结构鉴定

化合物7黄色粉末(甲醇)。mp: 329~330 $^{\circ}\text{C}$ 。盐酸-镁粉反应呈阳性。ESI-MS m/z : 285[M-H] $^{-}$ (分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$)。 $^1\text{H-NMR}$ (Acetone- d_6 , 400 MHz): δ 7.50 (1H, dd, $J=2.0$ Hz, 8.4 Hz, H-6')、7.46 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2')、7.01 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5')、6.68 (1H, s, H-3)、6.24 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6)、6.51 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (Acetone- d_6 , 100 MHz): δ 149.9 (C-2)、104.2 (C-3)、183.1 (C-4)、163.4 (C-5)、99.62 (C-6)、164.8 (C-7)、94.66 (C-8)、163.0 (C-9)、105.3 (C-10)、123.8 (C-1')、116.6 (C-2')、158.7 (C-3')、146.4 (C-4')、114.1 (C-5')、120.1 (C-6')。以上数据与文献[12]报道的基本一致, 鉴定化合物7为木犀草素, 其结构式如图5所示。

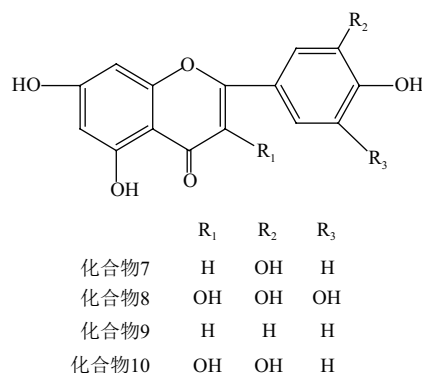


图5 化合物7~10的结构式

Fig.5 Chemical structure of compounds 7, 8, 9 and 10

2.8 化合物8的结构鉴定

化合物8黄色粉末(甲醇)。mp: 329~330 $^{\circ}\text{C}$ 。盐酸-镁粉反应呈阳性。ESI-MS m/z : 317[M-H] $^{-}$ (分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_8$)。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ 7.30 (2H, s, H-2', 6')、6.23 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6)、6.42 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz): δ 147.0 (C-2)、136.1 (C-3)、175.9 (C-4)、161.0 (C-5)、98.4 (C-6)、164.2 (C-7)、93.5 (C-8)、156.4 (C-9)、103.2 (C-10)、121.1 (C-1')、107.4 (C-2')、145.9 (C-3')、136.2 (C-4')、145.9 (C-5')、107.14 (C-6')。以上数据与文献[9-10]报道的基本一致, 鉴定化合物8为杨梅素, 其结构式如图5所示。

2.9 化合物9的结构鉴定

化合物9淡黄色针晶(甲醇)。mp: 347~348 $^{\circ}\text{C}$ 。盐酸-镁粉反应呈阳性。ESI-MS m/z : 269[M-H] $^{-}$ (分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$)。 $^1\text{H-NMR}$ (Acetone- d_6 , 400 MHz): δ 12.89 (1H, brs, 5-OH)、7.80 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-2', 6')、6.91 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-3', 5')、6.59 (1H, s, H-3)、6.41 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8)、6.12 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (Acetone- d_6 , 100 MHz): δ 183.1 (C-4)、165.0 (C-2)、163.4 (C-7)、161.1 (C-9)、158.8 (C-4')、130.7 (C-5)、129.2 (C-2', 6')、123.3 (C-1')、116.8 (C-3', 5')、105.3 (C-10)、104.1 (C-3)、99.79 (C-6)、94.7 (C-8)。以上数据与文献[13]报道的基本一致, 鉴定化合物9为芹菜素, 其结构式如图5所示。

2.10 化合物10的结构鉴定

化合物10淡黄色无定形粉末, 盐酸-镁粉反应呈阳性。ESI-MS m/z : 301[M-H] $^{-}$ (分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 Hz, DMSO- d_6): δ 6.18 (1H, d, $J=1.8$ Hz,

H-6)、6.39 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-8)、7.67 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-2')、6.88 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5')、7.53 (1H, dd, $J=8.4$ Hz, 2.1 Hz, H-6')。 ^{13}C -NMR (100 Hz, DMSO- d_6): δ 176.3 (C-4)、146.9 (C-2)、164.1 (C-7)、161.1 (C-9)、158.8 (C-4')、156.2 (C-5)、115.3 (C-2')、115.8 (C-5')、122.2 (C-1')、145.2 (C-3')、147.9 (C-4')、120.2 (C-6')、103.9 (C-10)、135.8 (C-3)、98.6 (C-6)、93.5 (C-8)。以上波谱数据与文献[14]报道的基本一致,因此鉴定该化合物10为槲皮素,其结构式如图5所示。

3 讨论

从流苏花中分离得到较多的黄酮类化合物,在这些黄酮类化合物中,木犀草素-7- O - β -D-葡萄糖苷的含量最高,其次是北美圣草素-7- O - β -D-葡萄糖苷。文献报道木犀草素-7- O - β -D-葡萄糖苷有非常强的抗氧化、抗癌和抗辐射作用^[15]。其他黄酮类化合物也具有较好的抗氧化作用。

由于黄酮类化合物具有抗过敏、降血压、抗炎、抗菌、抗肿瘤、抗病毒等多种生物活性,在食品和医学上得到广泛的应用,是一类很有发展前景的天然抗氧化剂^[16-17]。因此黄酮类化合物是流苏糯米花茶的抗氧化和具有较好保健功能的主要有效成分。

4 结论

从由流苏制成的“糯米花茶”中共分离得到的10个化合物黄酮类化合物,其中有6个为黄酮苷类化合物,4个为黄酮苷元,化合物1~6为首次从*Chionanthus retusa* Lindl et Paxt的花中分离得到。本研究明确了流苏花制成的“糯米花茶”的主要成分黄酮类化合物,可为“糯米花茶”这一具有保健功能茶的进一步研究开发提供依据。

参考文献:

- [1] 杨玉梅, 胡江. 流苏树的繁殖栽培与园林应用[J]. 山东林业科技, 2005(1): 56.
- [2] 胡世才. 优良饮料植物: 流苏树及其枝叶泡制法[J]. 林业科技开发, 1991(3): 16.
- [3] 房绍坤, 杜庆志, 郑冬. 流苏树的繁育与应用[J]. 国土绿化, 2005(9): 45-46.
- [4] 胡喜兰, 姜琴, 尹福军, 等. 花果山“糯米茶”和“糯米花茶”中有效成分提取与测定[J]. 食品科学, 2010, 31(18): 112-115.
- [5] 胡喜兰, 姜琴, 尹福军, 等. 花果山“糯米茶”中黄酮化合物的分离纯化及活性研究[J]. 食品科学, 2012, 33(5): 106-108.
- [6] CHOI Y H, LIM Y H, YEO H, et al. A flavonoid diglycoside from *Lepisorus ussuriensis*[J]. Phytochemistry, 1996, 43(5): 1111-1114.
- [7] 赵磊, 吴定慧, 余晓晖, 等. 秀雅杜鹃中的二氢黄酮类成分[J]. 中国中药杂志, 2010, 35(6): 722-724.
- [8] 许文东, 林厚文, 邱峰, 等. 蛇莓黄酮苷类化学成分研究[J]. 中国药理学杂志, 2007, 42(13): 981-983.
- [9] 赵利琴, 张小平, 张朝凤. 木藤蓼化学成分的分离鉴定[J]. 食品科学, 2012, 33(7): 1-5.
- [10] 李春梅, 王涛, 高秀梅, 等. 中药黄蜀葵花化学成分的分离与鉴定(1)[J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(9): 711-714.
- [11] 龙飞, 邓亮, 陈阳. 女贞花的化学成分研究[J]. 华西药理学杂志, 2011, 26(2): 97-100.
- [12] 梁永红, 叶敏, 韩健, 等. 骨碎补的木脂素和黄酮类成分研究[J]. 中草药, 2011, 42(1): 25-30.
- [13] 宋丽丽, 李绪文, 颜佩芳, 等. 芫花化学成分研究[J]. 中草药, 2010, 41(4): 536-538.
- [14] 张忠立, 左月明, 徐璐, 等. 三白草黄酮类化学成分的研究[J]. 中草药, 2011, 42(8): 1490-1493.
- [15] 任冬梅, 姜红祥, 马斌, 等. HPLC测定岩青兰中木犀草素-7- O -葡萄糖苷的含量[J]. 中国中药杂志, 2004, 29(9): 860-862.
- [16] 鲁晓翔. 黄酮类化合物抗氧化作用机制研究进展[J]. 食品研究与开发, 2012, 33(3): 220-224.
- [17] 陈白灵. 黄酮类化合物的药理活性研究新进展[J]. 海南医学, 2012, 23(9): 119-121.