

广西藤茶中黄酮类成份的提取工艺研究*

覃洁萍 许学健 董明姣(南宁 530001 广西中医学院)

摘要 目的:提取分离藤茶(*Ampelosis grossedentata*)中的双氢杨梅树皮素(dihydromyricetin)和杨梅素(Myricetin)。方法:采用新的水提取和溶剂分离的方法,经化学和光谱鉴定确定结构。结果:提取产物经确证为双氢杨梅树皮素(dihydromyricetin)和杨梅素(Myricetin),平均收率分别为19.6%和0.51%。结论:该提取法经济、简便,易于操作,并且提取率较高。

关键词 显齿蛇葡萄;双氢杨梅树皮素;杨梅素;提取方法

Study on the new extraction method of the flavonoids in *Ampelopsis grossedentata*

Qin Jieping(Qin JP), Xu Xuejian(Xu XJ), Dong Mingjiao(Dong MJ) (*Guangxi College of Traditional Medicine , Nanning 530001*)

ABSTRACT **OBJECTIVE:** To extract and isolate dihydromyricetin and myricetin in *Ampelopsis grossedentata* . **METHOD:** The extraction and isolation were carried out by a new method using H₂O、Me₂CO and EtOH. The structures were determined by means of physicochemical properties and spectral analysis(UV, IR, ¹HNMR and EI-MS) . **RESULTS:** Dihydromyricetin and myricetin were isolated and the yields were 19.6% and 0.51% respectively . **CONCLUSION:** This method were simple and convenient to operate .

KEY WORDS *Ampelopsis grossedentata* , dihydromyricetin , myricetin , extraction method

广西瑶族藤茶系葡萄科蛇葡萄属植物显齿蛇葡萄 *Ampelopsis grossedentata* (Hand - Mazz.) W. T. Wang 的嫩茎叶经传统加工揉制、干燥而成。该植物又名藤茶,广泛分布于广西各地以及云南、广东、湖南等地,具清热、解毒等功效^[1]。瑶族山乡百姓常将其制成保健茶,用于治疗感冒、发热、中暑、头晕、心烦等症。经研究,其主要成份为双氢杨梅树皮素,并含少量杨梅素^[2]。药理实验表明,双氢杨梅树皮素能明显拮抗肾上腺素(NA)和高K⁺所致的兔主动脉条收缩反应,毒性低^[3];并有祛痰止咳、降血脂和保肝等作用^[4]。杨梅素有抗菌、抗癌、止咳、祛痰、利尿等作用^[5]。由于其药用价值高,对其黄酮类成份的提取分离工艺研究具有十分重要的意义。我们通过系统研究该茶主要化学成份的性质,反复研究探索,找到了一种既经济、又简便易行的提取方法,该法双氢杨梅树皮素平均得率为19.6%,杨梅素平均得率为0.51%(以生药计)。现详细报道如下。

1 仪器与材料

熔点用柳本 mp-s3 微量熔点测定仪测定(未校正)。紫外光谱用岛津 UV-160A 紫外光谱仪测定。红外光谱

用岛津 IR-470 型红外光谱仪测定(KBr 压片)。EI-MS 用 HP5988A 型质谱仪测定。FAB-MS 用 ZABSPEC 型质谱仪测定。核磁共振谱用 Bruker AM-500 型核磁共振仪测定(室温),内标为 TMS。薄层层析用硅胶 G(青岛海洋化工厂)。其他试剂均为分析纯或化学纯。

藤茶于1996年3月采自广西恭城县,由本院药用植物教研室刘寿养副教授鉴定为 *Ampelopsis grossedentata*。实验用其嫩茎叶,按传统方法加工干燥后备用。

2 提取分离方法

2.1 提取 取藤茶 300g,加水煎煮 2 次,趁热过滤,合并滤液并浓缩后,放置 3d,析出浅黄色颗粒状结晶,抽滤,干燥,得粗结晶 72.6g,收率为 24.2%(以生药计)。

2.2 分离精制

取上述粗结晶 20g,加丙酮回流提取 2 次,第 1 次加丙酮 60ml,第 2 次加丙酮 30ml,每次回流 5~10min。合并 2 次提取液,浓缩至小体积后,加水至 700ml,放置,析出大量白色结晶,过滤。所得结晶再依上法重结

* 本项目为广西青年科学基金资助项目第 9736008 号

晶,最后得白色细针晶或粉末状结晶(结晶 I)。

取上述 20g 粗结晶经丙酮提取后的不溶性残渣,加乙醇:水(1:1)30ml,回流提取 20min,趁热过滤,然后浓缩至小体积,放置,数日后慢慢析出棕黄色簇状或小颗粒状结晶(结晶 II)。

将提得的粗结晶分 3 次按上述方法进行分离精制,每次取 20g,得到结晶 I 分别为 16.4,16.0 和 16.2g,平均收率为 19.6%;得到结晶 II 分别为 0.451,0.403 和 0.421g,平均收率为 0.51%(以上提取率均按生药计)。

3 鉴定

3.1 薄层色谱分析

将上述提取分离得到的各产物结晶 I 和结晶 II 分别取少量用乙醇溶解后,点于硅胶 G 薄层板上,以乙酸乙酯-氯仿-甲酸(10:6:1)或苯-乙酸乙酯-甲酸(6:10:1)展开,以 1%三氯化铁乙醇液为显色剂,可见各产物用以上两个不同溶剂系统展开后均为单一斑点,并且结晶 I 和结晶 II 的 R_f 值分别与已知双氢杨梅树皮素和杨梅素对照品的 R_f 值一致。

3.2 鉴定

结晶 I 为白色细针晶,mp.244 ~ 245 °C(dec.),易溶于丙酮、热乙醇、热水,溶于甲醇、乙醇,不溶于氯仿、石油醚。盐酸镁粉反应呈玫瑰红色,三氯化铁反应呈紫黑色,与三氯化铝反应呈强黄绿色荧光; α -萘酚反应阴性;与钼盐-柠檬酸反应,鲜黄色不褪;UV $_{\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}}$ nm (lg ϵ):291.5nm(4.17,带 II)和 330nm(sh)。IR(KBr, cm^{-1}):3300 ~ 3650(OH),1640(α, β 不饱和 C=O),1595,1500,1465(芳环 C=C),所得光谱与已知双氢杨梅树皮素对照品的光谱一致。质谱 m/z (%)测得分子量为 320(53),主要裂解碎片有 153(100),291(66),139(29),165(22),166(34),168(22),69(8),符合二氢黄酮

醇的裂解规律。综上,确证新方法提取所得到的结晶 I 为 3,5,7,3',4',5'-六羟基二氢黄酮,即双氢杨梅树皮素(dihydromyricetin)。

结晶 II 为棕黄色颗粒状结晶,mp > 300 °C,溶于热乙醇、甲醇,不溶于丙酮、氯仿、石油醚。盐酸镁粉反应呈玫瑰红色,三氯化铁反应呈紫黑色,与三氯化铝反应呈强黄绿色荧光; α -萘酚反应阴性;与钼盐-柠檬酸反应,鲜黄色不褪;UV $_{\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}}$ nm:376.5nm(带 I),254nm(带 II)。IR(KBr, cm^{-1}):3575,3380,3255(OH),1646(α, β 不饱和 C=O),1612,1550,1505,1454(芳环 C=C),所得光谱与已知杨梅素对照品的光谱完全一致。FAB-MS m/z (%):319($\text{M}^+ + \text{H}$,100),318(M^+ ,23.5)。乙酰化物 mp.210 ~ 211 °C, $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) ppm: δ 7.62(2H,s, $\text{C}_2,6\text{-H}$), δ 7.35(1H,s, $\text{C}_8\text{-H}$), δ 6.88(1H,s, $\text{C}_6\text{-H}$), δ 2.42(3H,s,OCOCH₃), δ 2.31(15H,m,5 \times OCOCH₃)。根据以上理化性质和光谱数据分析,确证新方法提取得到的结晶 II 是杨梅素(Myricetin)。

致谢:广西中医学院药学院九七届毕业实习生张全安、罗荔东参加部分工作,特此致谢。

参考文献

- 1 广西中医药研究所编.广西药用植物名录.南宁:广西人民出版社,1986:300.
- 2 覃洁萍,许学健,李剑江.广西瑶族藤茶化学成份的研究.天然产物研究与开发,1997;9(4):41.
- 3 周天达,周雪仙.藤茶中双氢黄酮醇的分离、结构鉴定及药理活性研究.中国药学杂志,1996;31(8):458.
- 4 钟正贤,覃洁萍,周桂芬,等.广西瑶族藤茶中双氢杨梅树皮素的药理研究.中国民族医药杂志,1998,4(3):42.
- 5 国家医药管理局中草药情报中心站.植物药有效成分手册.北京:人民卫生出版社,1986:751.