

References:

- [1] Editorial Board of China Herbal, State Administration of Traditional Chinese Medicine. *China Herbal* (中华本草) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1999.
- [2] Fang J, Qian F G, Xie J, et al. Studies on the chemical constituents of root and stem of *Piper laetispicum* C. DC. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2006, (Suppl): 188-190.
- [3] Pan S L, Xie J, Qian F G, et al. Antidepressant amides from *Piper laetispicum* C. DC. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2005, 40(4): 355-357.
- [4] Parma V S, Sinha R, Shakil N A, et al. An insecticidal amide from *Piper falconeri* [J]. *Indian J Chem*, 1993, 32B: 392-393.
- [5] McFerren M A, Rodriguez E. Piscicidal properties of piperovatine from *Piper piscatorum* (Piperaceae) [J]. *J Ethnopharmacol*, 1998, 60(2): 183-187.
- [6] Wwuma-Badu D, Ayim J S K, Dabra T T, et al. $\Delta\alpha\beta$ -Dihydrodipiperlongumine, a new amide from *piper guineense* [J]. *Phytochemistry*, 1976, 15(5): 822-823.
- [7] Oliveira Chaves M C de, Oliveira Santos B V de, Oliveira A H de. 1-Cinnamoylpyrrolidide from *Piper marginatum* [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2003, 31: 1213-1214.
- [8] Roy S C, Rana K K, Guin C. Short and stereoselective total synthesis of furano lignans (±)-dihydrosesamin, (±)-lariciresinol dimethyl ether, (±)-acuminatin methyl ether, (±)-saushodiol methyl ether, (±)-lariciresinol, (±)-acuminatin, and (±)-lariciresinol monomethyl ether and furofuran lignans, (±)-sesamin, (±)-eudesmin, (±)-piperitol methyl ether, (±)-pinoresinol, (±)-piperitol, and (±)-pinoresinol monomethyl ether by radical cyclization of epoxides using a transition-metal radical source [J]. *J Org Chem*, 2002, 67: 3242-3248.

沙棘籽原花色素寡聚体和多聚体的研究

樊金玲¹, 武涛¹, 陶冠军²

(1. 河南科技大学食品与生物工程学院, 河南 洛阳 471003; 2. 江南大学 分析测试中心, 江苏 无锡 214036)

摘要:目的 对沙棘 *Hippophae rhamnoides* 籽中原花色素寡聚体和多聚体组分进行检测分析。方法 采用高效液相色谱-电喷雾串联质谱技术分析沙棘籽原花色素单体和寡聚体组分, 根据 ESI 提供的质谱信息, 确定其主要的结构特征; 采用 Sephadex LH-20 柱色谱按聚合度大小对沙棘籽多聚体组分进行分级, 并通过苯硫醇酸降解反应 (简称硫解) 对各分级组分的组成结构特征进行分析。结果 共检测到 4 种单体和 8 种二聚体。4 种单体分别为儿茶素、表儿茶素、棣儿茶素和表棣儿茶素; 二聚体包括 3 种原花色素二聚体、1 种原飞燕草素二聚体和 4 种混合二聚体, 并根据 ESI 提供的质谱信息, 分析确定了混合二聚体组成单元的连接顺序。平均聚合度为 9.1、13.2 和 17.0。棣儿茶素是构成各组分末端单元的主要组成成分, 棣儿茶素和表棣儿茶素 (合并计算) 是构成各组分延伸单元的主要组成成分。结论 沙棘籽原花色素结构和组成显著不同于葡萄籽原花色素, 主要为原飞燕草素。

关键词: 沙棘籽; 沙棘; 原花色素; 高效液相色谱-电喷雾质谱联用

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2007)09-1292-07

Oligomeric and polymeric proanthocyanidins from *Hippophae rhamnoides* seedFAN Jin-ling¹, WU Tao¹, TAO Guan-jun²

(1. Food and Bioengineering College, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China;

2. Testing and Analysis Center, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: **Objective** The oligomeric and polymeric proanthocyanidins in different fractions from *Hippophae rhamnoides* seeds were investigated. **Methods** The monomeric and oligomeric fractions were analyzed by HPLC/ESI-MASS detection. The polymeric proanthocyanidins were fractionated by Sephadex LH-20 column chromatography and their chemical constructs were studied by acid-catalysed degradation in the presence of benzyl mercaptan. **Results** Four monomers were identified as catechin, epicatechin, gallo catechin, and epigallo catechin. Eight dimers including three dimeric procyanidins and one dimeric prodelphinidin, and four mixed dimers were detected and their structures were partly elucidated by the detection of the pseudomolecular ion and main ion fragmentations. The results also showed that polymers to be highly heterogenous with catechin, epicatechin, gallo catechin, and epigallo catechin all being compo-

nents of both the extension and the terminal units. The extension units were mainly gallo catechin, whereas the terminal units were mainly gallo catechin and epigallo catechin for all fractions. The proanthocyanidins with a mean degree of polymerization (mDP) of 9.1, 13.2 and 17.0 represented the three major polymeric fractions. **Conclusion** Proanthocyanidins of *H. rhamnoides* seeds, predominantly being of prodelphinidin-type, are remarkably different from that of grape seeds.

Key words: *Hippophae rhamnoides* seeds; *Hippophae rhamnoides* L.; proanthocyanidins; HPLC/ESI-MASS

沙棘 *Hippophae rhamnoides* L. 为胡颓子科沙棘属植物,具有祛痰、利肺、化湿、滋阴、升阳、健脾养胃与破瘀止血等多种功效^[1]。我国是沙棘属植物分布面积最大、种类最多的国家。沙棘籽中富含原花色素化合物,本实验室已从沙棘籽中分离鉴定了4种单体和2种二聚体,并对其多聚体总组分的组成单元及聚合度进行了初步分析^[2]。由于原花色素化合物结构彼此相近,分离纯化更多的沙棘籽原花色素寡聚体困难较大,同时有关多聚体组分中不同聚合度原花色素的分布情况和相应的组成结构特征缺乏深入的研究。本实验采用 HPLC-ESI-MS 技术对沙棘籽原花色素寡聚体组分进行了分析,根据 ESI 提供的质谱信息,确定了其主要的结构特征;采用 Sephadex LH-20 柱色谱按聚合度大小对沙棘籽多聚体组分进行了分级,并通过芋硫醇酸降解反应(简称硫解)对各分级组分的组成结构特征进行了分析。共检测到4种单体和8种二聚体。4种单体分别为儿茶素、表儿茶素、棓儿茶素和表棓儿茶素;二聚体包括3种原花青素二聚体、1种原飞燕草素二聚体和4种混合二聚体,并根据 ESI 提供的质谱信息,分析确定了混合二聚体组成单元的连接顺序。平均聚合度为 9.1、13.2 和 17.0,原飞燕草素比例为 69.2%、84.6%、87.4% 的3个分级组分是多聚体的主要成分,占多聚体总量的 74.7%。棓儿茶素是构成各组分末端单元的主要组成成分,棓儿茶素和表棓儿茶素(合并计算)是构成各组分延伸单元的主要组成成分。

1 实验部分

1.1 仪器与材料:高效液相色谱为 Waters 2690, ESIMS 用 Waters Platform ZMD 400 型质谱仪测定;薄层硅胶 GF₂₅₄ 为青岛海洋化工厂生产;Sephadex LH-20 凝胶购自 Pharmacia (Sweden) 公司;儿茶素、表儿茶素、棓儿茶素、表棓儿茶素购自 Sigma 公司;儿茶素-(4a-8)-儿茶素(原花青素 B3) 为本实验室从沙棘籽中纯化制备,其结构经质谱、¹H-NMR、¹³C-NMR 鉴定,质量分数经高效液相鉴定

为 98%。所用溶剂均为分析纯,由国药集团化学试剂有限公司生产;实验用沙棘籽采自山西省太谷县,经山西省农业大学秦国新鉴定为 *H. rhamnoides* L. subsp. *sinensis* Rousi。

1.2 试验方法

1.2.1 提取:75 g 沙棘籽粉碎后过筛(40 目),用 800 mL 70% 丙酮水溶液 20 ℃ 水浴超声辅助提取 20 min,重复 3 次,合并提取液;减压蒸发除去提取液中的丙酮,得到的水溶液用 500 mL 正己烷萃取脱脂,重复 3 次,水相减压浓缩至干,得到沙棘籽粗提物(SCT)。

1.2.2 柱色谱分离沙棘籽原花色素的单体、寡聚体和多聚体:将 SCT 溶于水,经 Sephadex LH-20(450 mm×60 mm)柱色谱分离,先后用去离子水、不同比例乙醇和 70% 丙酮洗脱,按洗脱溶剂分段收集共得到 9 个组分(A~I),薄层色谱分析显示组分 G、H 和 I 分别含原花色素单体、寡聚体和多聚体。组分 G、H 经反相高效液相色谱-电喷雾质谱(HPLC/ESI-MASS)分析。

1.2.3 反相高效液相色谱-电喷雾质谱分析沙棘籽原花色素单体组分(组分 G)、寡聚体组分(组分 H):采用 Waters 2690 高效液相色谱-质谱联用仪, Waters 996 二级管阵列检测器分析沙棘籽单体、寡聚原花色素组分。色谱柱: Purospher STAR RP18 (250 mm×4.6 mm, 5 μm);流动相 A 液:0.1% 甲酸, B 液:80% 乙腈;线性梯度洗脱:0→40 min, B 液 0→100%。体积流量:1.0 mL/min;柱温:35 ℃;进样量:20 μL;检测波长:280 nm。质谱条件:负离子扫描(ESI-, *m/z* 100-1 500);毛细管电压:3.8 kV;锥孔电压:30 V;光电倍增器电压:650 V;离子源温度:120 ℃;脱溶剂气温度:300 ℃;检测分流比 1:5。

1.2.4 Sephadex LH-20 柱色谱按聚合度分级沙棘籽原花色素多聚体组分:组分 I 进行 Sephadex LH-20 柱色谱分级,用乙醇-丙酮-水溶剂梯度洗脱(洗脱溶剂及体积见表 2),按洗脱溶剂分段收集,得到 7 个组分(I1~I7),将各分级组分减压浓缩至干,称

质量; 苯硫醇酸降解分析各组分单体组成及平均聚合度。

2 结果与讨论

2.1 Sephadex LH-20 柱色谱分离沙棘籽原花色素单体、寡聚体和多聚体组分: 利用 Sephadex LH-20 柱色谱分离沙棘籽 70% 丙酮的粗提物(SCT), 得到 9 个组分。组分 G、H 和 I 经薄层色谱(TLC)展开, 用香草醛-硫酸显色, 在薄板的不同位置呈现红色, 表明这 3 个组分含黄烷醇类物质。组分 G 展开后有两条显色条带, Rf 值较大, 分别为 0.68 和 0.55, 正丁醇-盐酸水解该组分, 不产生红色, 表明该组分含黄烷醇单体物质。组分 H 的薄层色谱主要呈现 3 个条带, Rf 值较小, 分别为 0.40、0.31 和 0.23, 正丁醇-盐酸呈红色, 表明该组分主要为低分子量的原花色素——即寡聚原花色素。由于原花色素的同分异构体有相近的 Rf 值, 推测 TLC 上的每一显色条带上可能包含多个同分异构体。组分 I 在 Rf 值为 0.15, 至点样原点处均呈现红色, 呈托尾状, 应为极性较大的多聚体原花色素。

2.2 HPLC/ESI-MASS 分析沙棘籽原花色素单体组分(组分 G): HPLC-ESI 联用技术利用 HPLC 对原花色素单体、寡聚体的高分辨率以及 ESI 所提供质谱信息, 可以快速分离、鉴定混合物样品中的单体和寡聚原花色素。近来研究者利用这项技术分析了可可^[3]、葡萄^[4,5]、葡萄酒^[6,7]中的寡聚原花色素, 确定了样品的寡聚原花色素的组成单元、平均聚合度、以及是否存在没食子酸酯化等结构特征。本实验在薄层色谱检测的基础上, 利用 HPLC/ESI-MASS 分析了沙棘籽提取物中沙棘籽单体组分(组分 G)中的单体成分和寡聚体组分(组分 H)中的寡聚体成分。

沙棘籽原花色素单体组分的高效液相色谱及负总离子流图见图 1。图中相应峰的质谱图和紫外吸收光谱图见图 2。峰 1、2(保留时间分别为 9.9、10.5 min)的 $[M-H]^-$ m/z 为 305, 峰 3、4(保留时间分别为 13.2、14.5 min)的 $[M-H]^-$ m/z 为 289; 峰 1~4 的紫外吸收光谱、质谱、保留时间经与标准品对照, 分别确定为槲儿茶素(峰 1)、表槲儿茶素(峰 2)、儿茶素(峰 3)和表儿茶素(峰 4)。未检测到这两类单体没食子酸酯化分子的相应色谱峰; 也未检测到原天竺素相应单体的色谱峰($[M-H]^-$ m/z 为 273)。以上结果表明, 组分 G 中沙棘籽的单体物质为儿茶素、表儿茶素、槲儿茶素和表槲儿茶素。

2.3 HPLC/ESI-MASS 分析沙棘籽原花色素寡聚体组分(组分 H): 沙棘籽原花色素寡聚体组分的高

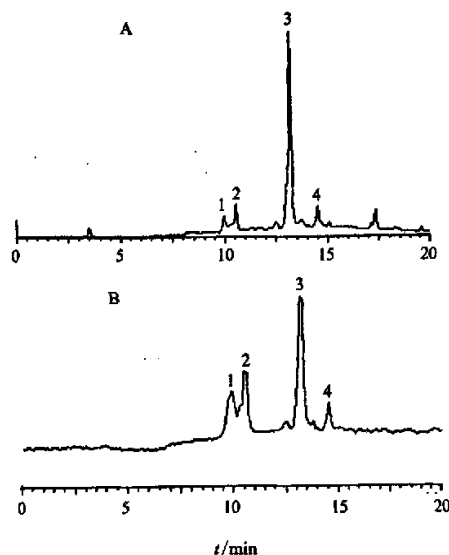
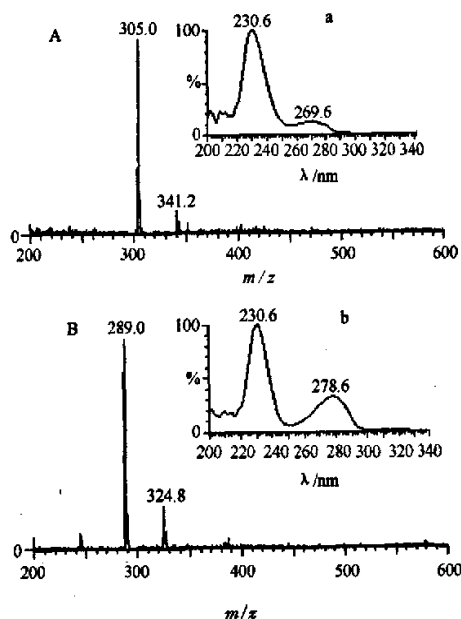


图 1 沙棘籽原花色素单体组分的高效液相色谱图(A)及负总离子流色谱图(B)

Fig. 1 HPLC (A) and total negative ion chromatogram (B) of monomeric fraction from *H. rhamnoides* seeds



(A, a) 峰 1, 2 (B, b) 峰 3, 4 (峰号见图 1)
(A, a) peaks 1, 2 (B, b) peaks 3, 4
(peak numbers are referenced in Fig. 1)

图 2 沙棘籽原花色素单体的 ESI 负离子质谱图(A, B)和紫外吸收色谱图(a, b)

Fig. 2 Mass spectra by negative ESI (A, B) and UV spectra (a, b) of monomeric fraction from *H. rhamnoides* seeds

效液相色谱及负总离子流图见图 3。共检测到 8 个

峰,相应的质谱图见图4。8个峰的紫外可见吸收光谱均与儿茶素类似,即仅在277~280 nm处有一最大吸收峰。从质谱图可看出,峰6~8的准分子离子 $[M-H]^-$ 的 m/z 为577,表明是由两个(表)儿茶素单元构成的二聚体,峰1的准分子离子 $[M-H]^-$ 的 m/z 为609,表明是由两个(表)桔儿茶素单元构成的二聚体,峰2~5的准分子离子 $[M-H]^-$ 的 m/z 为593,表明是由一个(表)儿茶素和一个(表)桔儿茶素单元构成的二聚体。

为了便于区分各组成单元在原花色素分子中的位置,Porter^[8]依据各组成单元A环和C环的成键位置,将其分为3类:只在 C_4 位置形成一个连接键的单元称为T-unit(top),只在 C_6 或 C_8 位置形成一个连接键的单元称为B-unit(base),而同时在 C_4 和

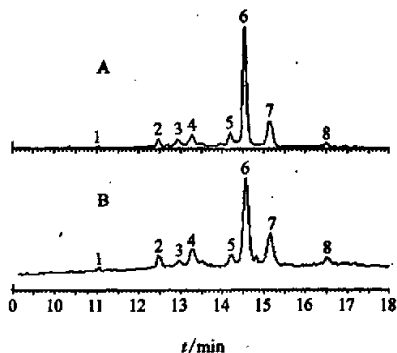
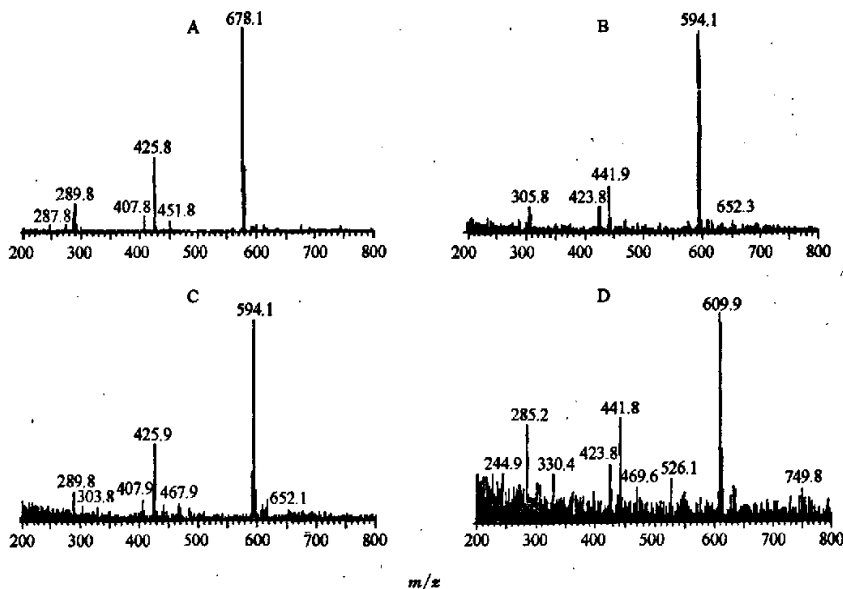


图3 沙棘籽原花色素寡聚体组分的高效液相色谱图(A)及负总离子流色谱图(B)

Fig. 3 HPLC (A) and total negative ion chromatogram (B) of oligomeric fraction from *H. rhamnoides* seeds



(A)峰6~8 (B)峰3~5 (C)峰2 (D)峰1(峰号见图3)

(A) peaks 6-8 (B) peaks 3-5 (C) peak 2 (D) peak 1 (peak numbers are referenced in Fig. 3)

图4 沙棘籽原花色素二聚体的ESI负离子质谱图

Fig. 4 Mass spectra of dimeric proanthocyanidins by negative ESI

C_6 或 C_4 和 C_8 两个位置形成连接键的单元称为M-unit(middle)。原花色素在电离中的主要裂解方式有Retro Diels-Alder (RDA)重排,失去一个中性间苯三酚单元及构成单元之间的连接键断裂,其中前两种裂解只发生在T-unit(top)^[9]。二聚体原花色素的主要裂解途径见图5。根据质谱图所提供的特征离子碎片信息,除了可进一步确认这些化合物的聚合度和单体组成,还可判断组成单元在化合物中的连接顺序。

结合图4、5可看出,由两个儿茶素单元构成的

二聚体(峰6~8)经RDA重排产生的碎片离子为 m/z 425,随后失去一分子水,生成 m/z 407;二聚体组成单元之间的连接键断裂,其T-unit(top)生成相应的碎片离子为 m/z 287($[M_T-3H]^-$),B-unit(base)相应生成黄烷醇单体碎片离子,即儿茶素 m/z 289($[M_B-H]^-$),后者的离子丰度强于前者,这与Monagas等^[6]的报道相一致,失去一个间苯三酚单元生成的碎片离子为 m/z 451($[M-C_6H_5O_3-H]^-$)(图4-A)。两个桔儿茶素单元构成的二聚体(峰1)经RDA重排产生的碎片离子为 m/z 441,随

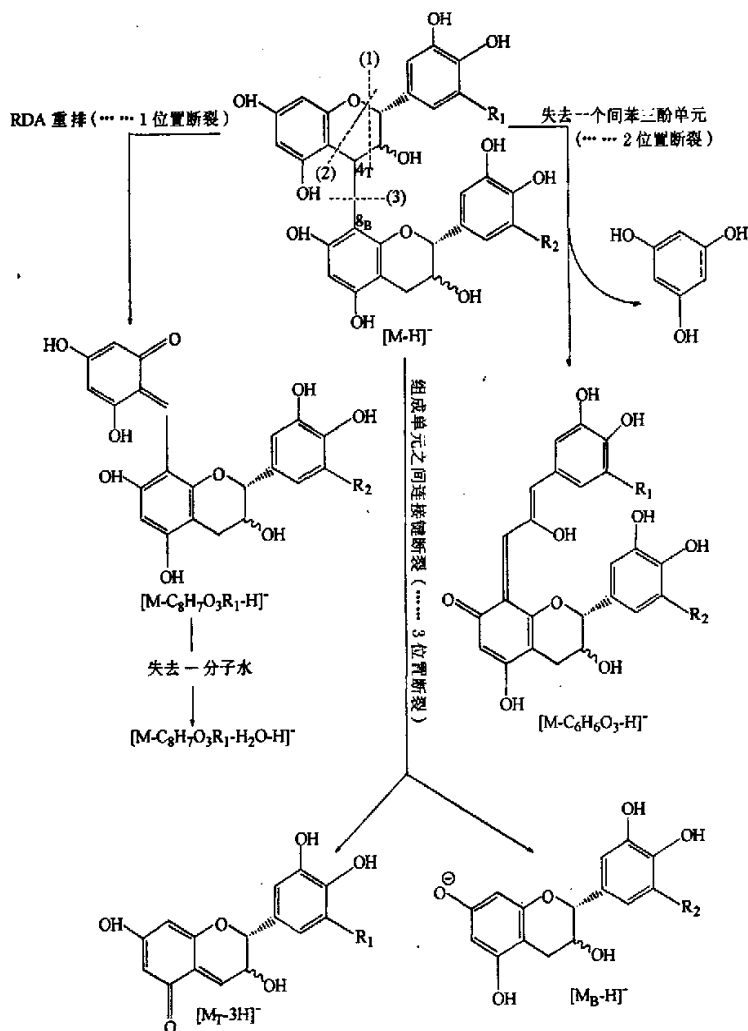


图5 二聚体原花色素电喷雾电离的主要裂解途径

Fig. 5 Main fragmentation pathways of dimeric proanthocyanidin by ESI

后失去一分子水,生成 m/z 423;没有发现这类二聚体组成单元之间的连接键断裂应生成的碎片离子(图4-D)。

峰2与峰3~5尽管具有相同的准分子离子,却形成不同的特征碎片离子。峰2经RDA重排产生的碎片离子 m/z 425,随后失去一分子水,生成 m/z 407;组成单元之间的连接键断裂,其T-unit(TOP)生成相应的碎片离子为 m/z 303($[M_T-3H]^-$),B-unit(base)生成相应的黄烷醇单体碎片离子为 m/z 289($[M_B-H]^-$),失去一个间苯三酚单元生成的碎片离子为 m/z 467(图4-C)。因此,峰2应为槲儿茶素_{top}-儿茶素_{base}。而峰3~5经RDA重排产生的碎片离子为 m/z 441,随后失去一分子水,生成 m/z 423;组成单元之间的连接键断裂,其B-unit(base)生成

相应的黄烷醇单体碎片离子为 m/z 305($[T_B-H]^-$)(图4-B),因此,这三种二聚体应为儿茶素_{top}-槲儿茶素_{base}。峰3~5没有检测到T-unit(top)生成的碎片离子($[M_T-3H]^-$)。

从质谱图上无法判断二聚体单体的空间构型以及单体之间的连接方式。组分H中分离检测到的二聚体化合物的质谱信息见表1。

二聚体原花色素在反相色谱柱中按极性由大到小的顺序流出,即二聚原飞燕草素先流出,随后为混合二聚体,最后流出的是二聚原花青素。

以上结果表明:组分H中主要含原花色素二聚体,包括由儿茶素类构成的原花青素二聚体、由槲儿茶素类构成的原飞燕草素二聚体和混合型二聚体。HPLC/ESI-MASS未检测到更高聚合度原花色素,

表 1 沙棘籽原花色苷寡聚体组中原花色苷二聚体的主要质谱信息及辨识
Table 1 Main MS information and recognition of dimeric proanthocyanidins
in oligomeric fraction from *H. rhamnoides* seeds

峰号	保留时间 /min	[M-H] ⁻	RDA 重排	失去同苯三酚 [M-C ₆ H ₄ O ₃ -H] ⁻	组成单元连接键断裂		组成单元连接顺序 M _T -M _B
					[M _B -H] ⁻	[M _T -3H] ⁻	
1	11.1	609	441	nd	nd	nd	gc-gc
2	12.4	593	425	467	289	303	gc-c
3	13.0	593	441	nd	305	nd	c-gc
4	13.3	593	441	nd	305	nd	c-gc
5	14.2	593	441	nd	305	nd	c-gc
6	14.5	577	425	451	289	287	c-c
7	15.2	577	425	451	289	287	c-c
8	16.5	577	425	451	289	287	c-c

nd: 未检测到, RDA, Retro Diels-Alder, M_T-M_B, 延伸单元-末端单元, c: 儿茶素或表儿茶素, gc: 槲儿茶素或表槲儿茶素

nd: not detected, extension units-terminal units, c: catechin or (epi) catechin, gc: gallo catechin or (epi) gallo catechin

这可能是由于较高聚合度原花色苷在该组分中量较低的缘故。

2.4 多聚体原花色苷(组分 I)质量分布及结构: 利用 Sephadex LH-20 柱色谱对沙棘籽多聚体组分 I 进行分级, 共得到 7 个组分(I1~I7); 对各分级组分进行苯硫醇酸降解, 降解产物经高效液相色谱-电喷雾质谱分析鉴定^[2], 分别定量计算各组分降解产物, 得到各分级组分的单体构成及平均聚合度, 见表 2。

从表 2 可看出, I1~I6 组分的平均聚合度从 4.5 增

至 31.6, I7 组分的平均聚合度略有下降, 为 28.5。组分 I1~I3 的原飞燕草素比例由 51.4% 增至 84.6%, 组分 I4~I7 这一比例维持在 87% 左右。I2、I3、I4 是多聚体组分 I 的主要成分, 代表总量的 25.4%、30.3%、19.3%, 平均聚合度为 9.1、13.2 和 17.0, 原飞燕草素比例分别为 69.2%、84.6%、87.4%。总提取物(组分 I)平均聚合度为 12.2, 原飞燕草素比例为 81.2%。

从表 2 还可看出, 儿茶素、表儿茶素、槲儿茶素

表 2 沙棘籽原花色苷 Sephadex LH-20 柱色谱分级所得组分的质量分布和单体组成^a

Table 2 Weight distribution and compositional data of proanthocyanidin fractions of *H. rhamnoides* seeds obtained by Sephadex LH-20 column chromatography

组分	质量分布 ^b /%	末端单元				延伸单元			原飞燕草素 比例/%	平均聚合度 (mDP)
		GC	EGC	Cat	EC	GC+EGC	Cat	EC		
I-1	6.4	8.2	3.3	8.1	2.7	39.9	27.3	10.6	51.4	4.5
I-2	25.4	5.7	1.6	2.7	1.1	61.9	19.7	7.3	69.2	9.1
I-3	30.3	4.2	1.8	1.1	0.5	78.6	12.1	1.8	84.6	13.2
I-4	19.3	3.8	1.2	0.7	0.3	82.5	10.6	1.1	87.4	17.0
I-5	6.2	2.1	0.9	0.6	0.2	85.5	9.9	0.9	88.5	26.8
I-6	8.8	1.8	0.6	0.5	0.2	85.2	10.6	1.0	87.7	31.6
I-7	2.0	2.1	0.7	0.5	0.2	85.1	10.5	0.9	87.9	28.5
I	100	4.6	1.3	1.6	0.7	75.2	13.7	2.9	81.2	12.2

a GC, EGC, Cat, EC 分别为槲儿茶素、表槲儿茶素、儿茶素和表儿茶素; 表中数据为摩尔分率, b 各分级组分占组分 I 总质量的百分比, c 原飞燕草素比例为槲儿茶素和表槲儿茶素摩尔分率之和

a GC, EGC, Cat, Ec are abbreviations for gallo catechin, epigallo catechin, catechin, and epicatechin units; All amounts represent relative concentrations (in mol). b proportion of fraction 11~17 was evaluated as weight relative frequency in percentage of fraction I, c prodelphinidins percent is sum of relative concentration of gallo catechin and epigallo catechin (in mol).

和表槲儿茶素均出现在各组分的延伸单元和末端单元中。末端单元中, 槲儿茶素的量尤其丰富, 表儿茶素的量最少; 延伸单元的 GC 与 EGC 不宜区分, 合并计算, 二者的总量占延伸单元的 51.3%~88.8%, 是延伸单元的主要组成成分, 儿茶素含量高于表儿茶素。

综上所述, HPLC/ESI-MASS 检测沙棘籽原花色苷单体和寡聚体组分, 共检测到 4 种单体和 8 种二

聚体: 4 种单体分别为儿茶素、表儿茶素、槲儿茶素和表槲儿茶素; 二聚体包括 3 种原花青素二聚体、1 种原飞燕草素二聚体和 4 种混合二聚体; 根据 ESI 提供的质谱信息, 分析确定了混合二聚体组成单元的连接顺序。平均聚合度为 9.1、13.2 和 17.0, 原飞燕草素比例为 69.2%、84.6%、87.4% 的 3 个分级组分是多聚体的主要成分, 占多聚体总量的 74.7%。槲儿茶素是构成各组分末端单元的主要组成成分, 槲儿茶素和

表儿茶素(合并计算)是构成各组分延伸单元的主要组成成分。从以上结果可看出,沙棘籽原花色素的组成和结构显著不同于葡萄籽原花色素,具有高度异质的特点,且主要为原飞燕草素。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1977.
- [2] Fan J, Ding X, Xu D. Proanthocyanidins from sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides*) seed [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2006, 37(4): 514-517.
- [3] Hammerstone J F, Lazarus S A, Mitchell A E, et al. Identification of procyanidins in cocoa and chocolate using high performance liquid chromatography/mass spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 1999, 47(2): 490-496.
- [4] Liwei G, Kelm M, Hammerstone J F, et al. Fractionation of polymeric procyanidins from lowbush blueberry and quantification of procyanidins in selected foods with an optimized normal-phase HPLC-MS fluorescent detection method [J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50(17): 4852-4860.
- [5] Ying Y, Mingjin C. Characterization of grape procyanidins using high-performance liquid chromatography/mass spectrometry and matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 2000, 48(9): 3990-3996.
- [6] Monagas M, Gómez-Cordovés C, Bartolomé B, et al. Monomeric, oligomeric, and polymeric flavan-3-ol composition of wines and grapes from *Vitis vinifera* L. cv. Graciano, Tempranillo, and Cabernet Sauvignon [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51: 6475-6481.
- [7] Fulcrand H, Remy S, Souquet J M, et al. Study of wine tannin oligomers by on-line liquid chromatography electrospray ionization mass spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 1999, 47: 1023-1026.
- [8] Prior R L, Lazarus S A, Cao G, et al. Identification of procyanidins and anthocyanins in blueberries and cranberries (*Vaccinium* spp.) using high-performance liquid chromatography/mass spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 2001, 49(3): 1270-1276.
- [9] Friedrich W, Elberhardt A, Galens R. Investigation of proanthocyanidins by HPLC with electrospray ionization mass spectrometry [J]. *Eur Food Res Technol*, 2000, 211: 56-64.

野生与人工栽培麻黄不同部位成分的比较研究

吴海, 易伦朝, 高敬铭, 刘向前, 梁逸曾*

(中南大学化学化工学院, 湖南长沙 410083)

摘要:目的 比较野生与人工栽培的麻黄不同部位成分的差别。方法 以 50% 甲醇为溶剂, 用加热回流法分别提取野生与人工栽培麻黄的茎与根部, 再以 HPLC 测定各个提取液中的麻黄碱的量。采用水蒸气蒸馏法提取麻黄挥发油, 用 GC-MS 测定野生与栽培的麻黄挥发油中的成分。结果 HPLC 测定野生麻黄的茎与根的提取液中分别含麻黄碱 0.55% 和 0.000 57%, 人工栽培麻黄的茎与根的提取液中分别含麻黄碱 0.26% 和 0.001 7%。用 GC-MS 确定了麻黄挥发油中的 45 种物质, 其中野生和栽培品共有成分 13 种。结论 野生麻黄茎中含麻黄碱的量约是人工栽培的 2 倍, 而在两种麻黄的根中麻黄碱的量都非常低。在麻黄挥发油中未发现麻黄碱。

关键词:麻黄; 野生/栽培; HPLC; GC-MS

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2007)09-1298-04

Comparison on constituents from different parts between wild growing and cultivated planting of *Ephedra sinica*

WU Hai, YI Lun-zhao, GAO Jing-ming, LIU Xiang-qian, LIANG Yi-zeng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Objective To compare the difference in constituents from different parts of wild and cultivated *Ephedra sinica*. **Methods** Using the solvent of 50% methyl alcohol to extract from the stems and roots of wild and cultivated *E. sinica* under heating reflux, respectively and then determine the content of ephedrine in each extractions by HPLC. The volatile oil was extracted by steam-distillation and analyzed by GC-MS method. **Results** The content of the ephedrine in extraction of stems and roots of wild *E. sinica* was 0.55% and 0.000 57% while the content of the cultivated was 0.26% and 0.001 7%. Forty-five compounds in the volatile oil were identified by GC-MS method, among them 13 compounds existed in both wild and cultivated *E. sinica*. **Conclusion** The content of the ephedrine is about two times of the cul-