

5 种紫珠属药材中总酚、总黄酮
与其抗氧化活性的相关性研究

蔡灏¹, 吴翠萍¹, 孙秀漫¹, 彭光天¹, 谢智勇², 廖琼峰^{1*}

(1. 广州中医药大学中药学院, 广州 510006; 2. 中山大学药学院, 广州 510006)

〔摘要〕 目的:研究 5 种紫珠属药材中总酚、总黄酮与其抗氧化活性的相关性。方法:采用紫外分光光度法测定 5 种紫珠属药材总酚和总黄酮的含量;采用清除 O₂⁻·, DPPH·, ABTS⁺·, ·OH 评价法、Cu²⁺ 螯合法、Fe³⁺ 还原法及对大豆卵磷脂脂质过氧化的抑制效果评价它们之间抗氧化活性的差异。结果:5 种药材的总酚和总黄酮含量相差较大, 其中, 裸花紫珠含量最大;各种方法所得抗氧化活性强弱顺序有区别;除了抗脂质过氧化外, 其他方法所得结果均与总酚和总黄酮含量呈正相关。结论:5 种紫珠属药材富含总酚和总黄酮成分, 具有较强抗氧化活性, 可以作为天然抗氧化剂进行开发。

〔关键词〕 紫珠属; 总酚; 总黄酮; 抗氧化活性; 相关性

〔中图分类号〕 R284.1 〔文献标识码〕 A 〔文章编号〕 1005-9903(2013)20-0055-06

〔doi〕 10.11653/syfy2013200055

Correlation of the Contents of Total Phenols and Total Flavonoids
and Antioxidant Activities of Five Callicarpa Species

CAI Hao¹, WU Cui-ping¹, SUN Xiu-man¹, PENG Guang-tian¹, XIE Zhi-yong², LIAO Qiong-feng^{1*}

(1. School of Chinese Materia Medica, Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China;

2. School of Pharmaceutical Science, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China)

〔Abstract〕 **Objective:** To study the Correlation of the contents of total phenols and total flavonoids and antioxidant activities of five Callicarpa species. **Method:** The contents of total phenols, total flavonoids of five Callicarpa species were detected with Uv-Visible spectrophotometer. Subsequently, the antioxidant activities of five Callicarpa species were determined by seven antioxidant methods, including ·O₂⁻ scavenging, DPPH· scavenging, ABTS⁺· scavenging, ·OH scavenging, Cu²⁺-chelating, and Fe³⁺ reducing assays, anti-lipidperoxidation. **Result:** The contents of total phenols, total flavonoids of five Callicarpa species were significantly different with each other and Callicarpa nudiflora Hook. et Arn possessed the highest contents. There were various kinds of relationship about antioxidant activities of five Callicarpa species from seven methods. The results of correlation analysis indicated that there was a positive correlation between the contents of total phenols and total flavonoids and antioxidant activities apart from anti-lipidperoxidation activity. **Conclusion:** Five Callicarpa species were rich in phenols and flavonoids, had excellent antioxidant activities, so they would be developed as new natural antioxidants.

〔Key words〕 *Callicarpa linn*; total phenols; total flavonoids; antioxidant activity; correlation

〔收稿日期〕 20130515(018)
〔基金项目〕 国家自然科学基金项目(81173564);国家自然科学基金项目(81274028)
〔第一作者〕 蔡灏, 硕士, 从事中药药效基础物质与药代动力学研究, E-mail: caihao.1988@foxmail.com
〔通讯作者〕 * 廖琼峰, 博士, 教授, 硕士生导师, 从事中药药效基础物质与药代动力学研究, Tel: 020-39358081, E-mail: liaoqf2075@yahoo.com

紫珠属植物来源于马鞭草科,有 190 余个品种,我国有 46 种,主产于长江以南各省,其中可供药用 30 种,常用的有裸花紫珠、大叶紫珠、枇杷叶紫珠、广东紫珠、紫珠叶等^[1]。机体在正常生物代谢过程中会产生超氧阴离子($\cdot\text{O}_2^-$)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)等自由基,进而导致机体脂质过氧化,对脂类造成损害^[2],引发机体衰老^[3]。紫珠属药材富含多种酚类和黄酮类成分,与其抗氧化活性息息相关。根据抗氧化活性主要表现在清除自由基、抑制促氧化剂(如螯合过渡金属)、还原能力和抑制脂质的氧化降解等几方面的原理^[4],本研究设计分属于不同原理的 7 种方法对 5 种紫珠属常用药材裸花紫珠、大叶紫珠、枇杷叶紫珠、广东紫珠、紫珠叶的抗氧化活性进行研究,并探讨抗氧化活性与其所含酚类和黄酮类成分的量效关系,为上述 5 种常用的紫珠属药材作为抗氧化剂的开发提供理论指导和实验依据。

1 材料

HH-6 型数显恒温水浴锅(上海浦东物理光学仪器厂);UV-2000 UNICO 型紫外分光光度计[尤尼柯(上海)仪器有限公司];BP211D Sartorius 型电子天平(德国 Sartorius 公司);TDL-40B 型台式离心机(上海安亭科学仪器厂);移液枪(大龙兴创实验仪器有限公司);XK96-A 型快速混匀器(姜堰市新康医疗器械有限公司)。

对照品槲皮素(批号 100081-200907)和没食子酸(批号 110831-201204)均购自中国药品生物制品检定所,供含量测定用,2,6-二叔丁基对甲苯酚(BHT,GC,H1222014,阿拉丁),抗坏血酸(Vc ,AR,天津市大茂化学试剂厂),邻苯三酚(AR,L1207032,阿拉丁),一水合柠檬酸(AR,20120905,广州化学试剂厂);大豆卵磷脂(20130109,青岛高科技园海博生物技术有限公司),2-硫代巴比妥酸(BR,20121204,国药集团化学试剂有限公司),福林酚(上海荔达生物科技有限公司),1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH,EPG6001,日本和光纯药工业株式会社),2,2-联氮-二(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)二铵盐(ABTS,120822,如吉生物科技);水为双蒸水,其他化学试剂均为分析纯。

5 种紫珠属药材均购自广州致信药业,经广州中医药大学讲师彭光天博士鉴定,分别为马鞭草科植物裸花紫珠 *Callicarpa nudiflora* Hook. et Arn、大叶紫珠 *C. macrophylla* Vahl、枇杷叶紫珠 *C. konchiana* Champ.、广东紫珠 *C. kwangtungensis* Chun、紫珠叶 *C. formosana* Rolfe 的药用部位。

2 方法与结果

2.1 供试品溶液制备 取干燥药材,粉碎,过 20 目筛。称取各药材粉末约 5 g,加 50% 乙醇 100 mL,加热回流 1 h,过滤,冷却,置 100 mL 量瓶中,定容至刻度,得样品液,置于 4 ℃ 冰箱保存备用。使用前按照各方法需要用 50% 乙醇稀释成系列浓度。

2.2 总酚的含量测定 采用 Folin-Ciocalteu 法^[5],在 725 nm 波长处测定吸光度。称取 105 ℃ 干燥至恒重的邻苯三酚 125 mg,用 50% 乙醇定容至 25 mL,得 5 g·L⁻¹ 对照品溶液,配制一系列浓度对照品溶液。取 0.1 mL 对照品溶液加入 0.75 mL 福林酚试剂(用纯水稀释 10 倍,现配现用),混匀,静置 5 min,再加入 0.75 mL Na_2CO_3 溶液(0.57 mol·L⁻¹),混匀,室温静置 90 min,以试剂空白作参比,测定 725 nm 处吸光度,同批测定样品空白吸光度;同法测定适合浓度样品吸光度。以吸光度(Y)对邻苯三酚浓度(g·L⁻¹)得邻苯三酚标准曲线 $Y = 4.216X + 0.055$ ($r = 0.9999$),计算 5 种紫珠属药材所含的总酚含量,结果以邻苯三酚当量:生药量表示。见表 1。

表 1 5 种紫珠属药材总酚、总黄酮、 $\cdot\text{O}_2^-$ 消除效价

种类	总酚效价 /mg·g ⁻¹	总黄酮效价 /mg·g ⁻¹	$\cdot\text{O}_2^-$ 消除效价 /mg Vc /g 生药量
裸花紫珠	31.265	328.364	4.371
大叶紫珠	17.882	170.383	1.020
枇杷叶紫珠	10.19	74.317	0.771
广东紫珠	24.431	295.654	1.690
紫珠叶	21.299	168.281	1.525

2.3 总黄酮的含量测定 采用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - NaNO_2 - NaOH 比色法^[6],在 508 nm 波长处测定吸光度。精确称取 105 ℃ 干燥至恒重的槲皮素 35 mg,精密称定,用 50% 乙醇定容至 10 mL,得 3.5 g·L⁻¹ 对照品溶液,配制一系列浓度对照品溶液。取 0.1 mL 对照品溶液加入 0.3 mL NaNO_2 溶液(0.72 mol·L⁻¹),混匀,室温静置 6 min,再加入 0.3 mL $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液(1.12 mol·L⁻¹),混匀,室温静置 6 min,最后加入 1 mL NaOH 溶液(2.5 mol·L⁻¹),混匀,以试剂空白作参比,测定 508 nm 处吸光度,同批测定样品空白吸光度;同法测定适合浓度样品吸光度。以吸光度(Y)对槲皮素浓度(g·L⁻¹)得邻苯三酚标准曲线 $Y = 0.17X - 0.01900$ ($r = 0.9965$),计算 5 种紫珠属药材所含的总黄酮含量,结果以槲皮素当量:生药量表示。见表 1。

2.4 抗氧化活性试验

2.4.1 $\cdot\text{O}_2^-$ 消除能力^[7] 取 0.1 mL 样品加入 1.5 mL Tris-HCl 缓冲液(0.1 mol·L⁻¹, pH 7.4, 含 EDTA 1 mmol·L⁻¹),加入 0.1 mL 邻苯三酚(6 mmol·L⁻¹),混匀,迅速倒入比色皿中,3 min 内在 325 nm 波长处每隔 30 s 测定吸光度,作吸光度(*Y*)对时间(*X*,min)标准曲线 $Y = aX + b$,获得 *a* 值;同法得到样品空白 *a* 值。以 V_c 作为阳性对照药。按照以下公式计算 $\cdot\text{O}_2^-$ 清除率:

$$\cdot\text{O}_2^- \text{清除率} = (a_0 - a_{\text{sample}}) / a_0 \times 100\%$$

式中,*a*₀ 为样品空白标曲斜率,*a*_{sample} 为样品对 $\cdot\text{O}_2^-$ 作用后标曲斜率。

在 50 g 生药量·L⁻¹的浓度下 5 种紫珠属药材对于 $\cdot\text{O}_2^-$ 的未能达到 50%,无法用 IC₅₀来表示其抗氧化活性,故采用每克生药量相当于 V_c 的质量来表示其抗氧化活性,以“mg V_c /g 生药量”为单位。以 $\cdot\text{O}_2^-$ 清除率(*Y*)对 V_c 浓度(*X*, g·L⁻¹)作标准曲线,可得 $Y = 397.3X - 11.14$ (*r* = 0.995 5),由上述标曲可得出各紫珠属药材对 $\cdot\text{O}_2^-$ 消除效价,见表 1。总酚含量与 $\cdot\text{O}_2^-$ 消除能力的相关性达到 0.875 2,总黄酮含量与 $\cdot\text{O}_2^-$ 消除能力的相关性达到 0.797 5。

表 2 5 种紫珠属药材的抗氧化活性(DPPH·法和 ABTS⁺·法)

样品	DPPH·法			ABTS ⁺ ·法		
	线性回归方程	<i>r</i>	IC ₅₀ /g·L ⁻¹	线性回归方程	<i>r</i>	IC ₅₀ /g·L ⁻¹
裸花紫珠	$Y = 33.49X + 12.45$	0.976 2	1.121	$Y = 24.42X + 4.165$	0.997 1	1.877
大叶紫珠	$Y = 14.94 X + 10.16$	0.987 4	2.667	$Y = 11.49 X + 6.595$	0.996 5	3.778
枇杷叶紫珠	$Y = 13.90 X + 7.840$	0.992 1	3.033	$Y = 7.245X + 4.644$	0.997 5	6.260
广东紫珠	$Y = 34.85X - 1.662$	0.996 5	1.482	$Y = 20.64 X + 1.657$	0.998 5	2.342
紫珠叶	$Y = 16.25X + 14.16$	0.983 4	2.206	$Y = 15.45X + 5.559$	0.996 1	2.876
BHT	$Y = 30.315X + 4.430$	0.995 4	13.75	$Y = 370.3X + 5.25$	0.993 5	0.121 0

2.4.3 ABTS⁺·清除能力^[9] 取 0.1 mL 样品加入 3.0 mL ABTS 溶液(*A*₇₃₄ = 0.70 ± 0.02),混匀,避光,37 ℃水浴,6 min,测定 734 nm 处吸光度;同法 0.1 mL 50% 乙醇加入 3.0 mL ABTS 溶液混匀测定吸光度。以 BHT 作为阳性对照药。按照以下公式计算自由基清除率:

$$\text{ABTS}^+ \cdot \text{清除率} = [(A_0 - A_{\text{sample}}) / A_0] \times 100\%$$

式中,*A*₀ 为 ABTS 本身在测定波长的吸收,*A*_{sample} 为样品对 ABTS 作用后的吸收度数值(除去样品自身吸收)。

与 DPPH·法所得结果类似,5 种紫珠属药材消除 ABTS⁺·均与药材生药浓度呈正比例关系,其中能力最强的是裸花紫珠,最弱的是枇杷叶紫珠。5 种药材的 IC₅₀在 1.8 ~ 6.3 g·L⁻¹,远小于阳性对照药 BHT,但相对于其他属药材来说,这 5 种药材的

药材的 $\cdot\text{O}_2^-$ 消除能力较弱,且与所含总酚与总黄酮含量相关性不高。

2.4.2 DPPH·清除能力^[8] 取 0.1 mL 样品加入 3.0 mL DPPH 乙醇溶液(0.1 mmol·L⁻¹),混匀,避光,30 ℃水浴,30 min,测定 515 nm 处吸光度;同法 0.1 mL 50% 乙醇加 3.0 mL DPPH 溶液混匀测定吸光度。以 BHT 作为阳性对照药。按照以下公式计算 DPPH·清除率:

$$\text{DPPH} \cdot \text{清除率} = [(A_0 - A_{\text{sample}}) / A_0] \times 100\%$$

式中,*A*₀ 为 DPPH 本身在测定波长的吸收,*A*_{sample} 为样品对 DPPH 作用后的吸收度数值(除去样品自身吸收)。

5 种紫珠属药材消除 DPPH·量效关系均呈线性,且随生药浓度的增加消除率也在不断增加,其中能力最强的是裸花紫珠,最弱的是枇杷叶紫珠。由药材与阳性对照药 BHT 的 IC₅₀可知,紫珠属药材消除 DPPH·的能力均远强于 BHT,消除 DPPH·的效果理想,见表 2。总酚含量与 DPPH·消除能力的相关性达到0.963 3,总黄酮含量与 DPPH·消除能力的相关性达到0.973 8。

IC₅₀较强,见表 2。总酚含量与 ABTS⁺·消除能力的相关性达到0.950 8,总黄酮含量与 ABTS⁺·消除能力的相关性达到0.905 5。

2.4.4 $\cdot\text{OH}$ 清除能力^[10] 取 0.1 mL 样品加入 0.5 mL FeSO₄溶液(2.0 mmol·L⁻¹),再加入 0.5 mL 水杨酸钠溶液(2.0 mmol·L⁻¹),最后加入 0.5 mL H₂O₂溶液(1.6 mmol·L⁻¹)启动反应,混匀,37 ℃水浴,30 min,离心(3 500 r,10 min),取上清液 1.5 mL 以试剂空白作参比,测定 510 nm 处吸光度;同法测定样品空白吸光度。以 V_c 作为阳性对照药。按照以下公式计算 $\cdot\text{OH}$ 清除率:

$$\cdot\text{OH} \text{清除率} = [(A_0 - A_{\text{sample}}) / A_0] \times 100\%$$

式中,*A*₀ 为样品空白吸光度,*A*_{sample} 为样品对羟自由基作用后吸光度。

表 3 中 5 种紫珠属药材的消除·OH 的能力不强,其中枇杷叶紫珠和广东紫珠由于浓度限制,未能达到 IC₅₀。阳性对照药 V_c 对·OH 清除能力远高于 5 种紫珠属药材。总酚含量与·OH 清除能力的相关性达到 0.999 9,总黄酮含量与·OH 清除能力的相关性达到 0.936 0。

2.4.5 Cu²⁺ 螯合能力^[6] 取 0.1 mL CuSO₄ 溶液 (2 mmol·L⁻¹) 加入 3 mL 紫脲酸铵溶液 (0.25 mmol·L⁻¹, pH 5.3), 混匀, 加入 0.1 mL 样品, 混匀, 室温放置 10 min, 以试剂空白作参比, 测定 485 nm 和 520 nm 处吸光度, 计算 A₄₈₅ 与 A₅₂₀ 的比值 *a*; 同法得到 *a*_{max} 和 *a*_{min}。以柠檬酸作为阳性对照药。按照以下公式计算 Cu²⁺ 螯合率:

$$\text{Cu}^{2+} \text{ 螯合率} = (a_{\text{max}} - a_{\text{sample}}) / (a_{\text{max}} - a_{\text{min}}) \times 100\%$$

式中, *a*_{max} 为游离 Cu²⁺ 最大时的吸光度比值, *a*_{min} 为游离 Cu²⁺ 最小时的吸光度比值, *a*_{sample} 为样品对 Cu²⁺ 螯合后得到的吸光度比值。

表 4 5 种紫珠属药材的抗氧化活性 (Cu²⁺ 螯合法和 Fe³⁺ 还原法)

样品	Cu ²⁺ 螯合法			Fe ³⁺ 还原法		
	线性回归方程	<i>r</i>	IC ₅₀ /g·L ⁻¹	线性回归方程	<i>r</i>	IC ₅₀ /g·L ⁻¹
裸花紫珠	<i>Y</i> = 0.586 <i>X</i> + 43.77	0.993 1	10.63	<i>Y</i> = 7.692 <i>X</i> + 21.55	0.982 3	3.699
大叶紫珠	<i>Y</i> = 1.670 <i>X</i> + 35.41	0.979 8	8.737	<i>Y</i> = 4.419 <i>X</i> + 14.35	0.993 1	8.067
枇杷叶紫珠	<i>Y</i> = 1.548 <i>X</i> + 28.52	0.985 4	13.88	<i>Y</i> = 2.272 <i>X</i> + 16.52	0.994 1	14.74
广东紫珠	<i>Y</i> = 3.082 <i>X</i> + 29.42	0.979 3	6.677	<i>Y</i> = 6.597 <i>X</i> + 7.607	0.998 1	6.426
紫珠叶	<i>Y</i> = 1.459 <i>X</i> + 30.20	0.984 9	13.57	<i>Y</i> = 4.541 <i>X</i> + 20.05	0.985 4	6.595
BHT	<i>Y</i> = 246.1 <i>X</i> + 13.23	0.981 8	0.149 0	<i>Y</i> = 34.25 <i>X</i> + 2.306	0.984 4	1.393

2.4.6 Fe³⁺ 还原能力^[11] 取 0.1 mL 样品加入 0.4 mL 磷酸缓冲液 (pH 6.64,) , 再加入 0.25 mL K₃Fe (CN)₆ 溶液 (3 mmol·L⁻¹) , 50 ℃ 水浴, 20 min, 加入 0.25 mL TCA 溶液 (0.6 M) , 离心 (3 500 r, 10 min) 。取上清液 0.75 mL, 加入 0.75 mL FeCl₃ 溶液 (10 mmol·L⁻¹) , 混匀, 室温静置 10 min, 以试剂空白作参比, 测定 700 nm 处吸光度; 同法测定 A_{max} 和 A_{min}。以 BHT 为阳性对照药。按照以下公式计算 Fe³⁺ 还原率:

$$\text{Fe}^{3+} \text{ 还原率} = (A_{\text{max}} - A_{\text{sample}}) / (A_{\text{max}} - A_{\text{min}}) \times 100\%$$

式中, A_{max} 为 Fe³⁺ 完全被还原成 Fe²⁺ 的吸光度, A_{min} 为样品空白所得吸光度, A_{sample} 为样品对 Fe³⁺ 还原后得到的吸光度。

在 Fe³⁺ 还原法中, 5 种药材表现出一定的还原能力, 均与药材生药浓度呈正比例关系。能力最强为裸花紫珠, 最弱为枇杷叶紫珠, 药材还原能力的强

表 3 5 种紫珠属药材的抗氧化活性 (·OH 法)

样品	·OH 法		
	线性回归方程	<i>r</i>	IC ₅₀ /g·L ⁻¹
裸花紫珠	<i>Y</i> = 1.455 <i>X</i> - 1.113	0.996 1	35.129
大叶紫珠	<i>Y</i> = 1.208 <i>X</i> - 1.978	0.998 1	43.028
枇杷叶紫珠	<i>Y</i> = 0.762 <i>X</i> - 13.07	0.996 1	ND (> 50)
广东紫珠	<i>Y</i> = 0.693 <i>X</i> - 1.607	0.979 8	ND (> 50)
紫珠叶	<i>Y</i> = 1.172 <i>X</i> - 1.707	0.990 1	44.119
V _c	<i>Y</i> = 57.47 <i>X</i> - 3.615	0.998 1	0.933

注: ND 表示由于生药浓度不足, 无法检测。

在 Cu²⁺ 螯合法中, 5 种药材表现出良好的螯合能力, 均与药材生药浓度呈正比例关系。其中, 能力最强为广东紫珠, 最弱为枇杷叶紫珠, 见表 4。总酚含量与 Cu²⁺ 螯合能力的相关性达到 0.432 4, 总黄酮含量与 Cu²⁺ 螯合能力的相关性达到 0.641 9。5 种药材的 Cu²⁺ 螯合能力与总酚和总黄酮含量相关性较低。

弱顺序与 DPPH· 消除和 ABTS⁺· 消除相同, 见表 4。总酚含量与 Fe³⁺ 还原能力的相关性达到 0.952 9, 总黄酮含量与 Fe³⁺ 还原能力的相关性达到 0.872 4。相关性与 ABTS⁺· 消除相似。

2.4.7 抗脂质过氧化能力^[12] 取 0.2 mL 样品与 FeCl₃ 溶液 (1.2 mmol·L⁻¹) 、V_c 溶液 (1.2 mmol·L⁻¹) 各 0.2 mL 混合, 再加入 0.2 mL 卵磷脂 (0.03 mmol·L⁻¹, pH 7.4, 0.2 mmol·L⁻¹ PBS) , 混匀, 37 ℃ 水浴, 60 min, 加入 0.5 mL TCA 溶液 (0.6 mol·L⁻¹) , 混匀, 离心 (3 500 r, 10 min) , 取上清液 0.5 mL, 加入 1 mL 硫代巴比妥 (TBA) 溶液 (0.07 mol·L⁻¹) , 混匀, 沸水浴, 20 min, 冷却, 以试剂空白作参比, 测 532nm 处吸光度; 同法测定样品空白吸光度。以没食子酸作阳性对照药。按照以下公式计算抗脂质过氧化能力 (AOA) :

$$\text{AOA} = (A_0 - A_{\text{sample}}) / A_0 \times 100\%$$

式中, A_0 为样品空白的吸光度, A_{sample} 为样品抑制脂质过氧化的能力。

由图1可知,本试验以没食子酸为阳性对照药。抗脂质过氧化能力的强弱排序为广东紫珠>枇杷叶紫珠>大叶紫珠>紫珠叶>裸花紫珠,且随着5种药材浓度的增加,脂质过氧化抑制率会趋于一个常量。裸花紫珠的抗脂质过氧化能力明显弱于其他药材。

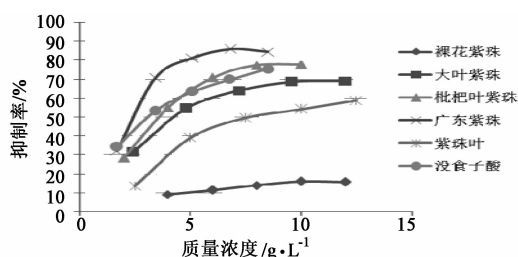


图1 5种紫珠属药材抗脂质过氧化活性

3 讨论

中药紫珠作为一个止血药的历史由来已久,现代研究表明,紫珠属药材还具有显著的抗氧化活性作用^[13-14],临床上多用于消炎、抗菌^[1]。由于酚类和黄酮类成分大都含有多个酚羟基,酚羟基具有高反应性和吞噬自由基的能力,因此,具有抗氧化活性的药材与其所含的酚类和黄酮类成分通常具有较高的相关性。中药紫珠富含多种酚类和黄酮类,如毛蕊花糖苷、金石蚕苷、连翘酯苷B、槲皮素、木犀草素等^[15-17]。上述化合物均曾经报道具有抗氧化活性^[18-20],这也从另一个角度证明了紫珠属药材具有显著的抗氧化活性作用。

宁德生等^[14]曾对7种紫珠属植物的总酚和总黄酮与其消除DPPH能力的相关性做出研究,结果表明,7种紫珠属植物的总黄酮、总酚酸含量均与清除DPPH自由基能力呈正相关性。鉴于DPPH消除法不能全面评价药材的抗氧化活性,本实验在其基础上,测定了5种紫珠属药材裸花紫珠、大叶紫珠、枇杷叶紫珠、广东紫珠、紫珠叶的总酚和总黄酮的含量,并利用分属于不同原理的7种方法对其抗氧化活性进行研究,并探讨其抗氧化活性与所含酚类和黄酮类成分的相关性。由实验结果可知,5种紫珠属药材都有较强的抗氧化活性,不同的抗氧化途径的方法得到的药材抗氧化活性强弱顺序有区别。其原因是5种药材成分与含量各不相同,不同成分在某一方面的抗氧化活性也不相同。综合比较,裸花紫珠和广东紫珠的抗氧化活性最强。DPPH·、ABTS⁺·、·OH、·O₂⁻消除能力、Fe³⁺还原能力与5种

药材的总酚量和总黄酮量均呈现高度正相关($r > 0.7900$);Cu²⁺螯合能力与5种药材的总酚量呈现低度正相关($r > 0.4000$),与总黄酮量呈现显著性相关($r > 0.6000$)。实验结果说明,酚类和黄酮类成分是5种紫珠属药材的主要抗氧化物质。

通过7种体外抗氧化实验,表明5种紫珠属药材均具有较强的抗氧化活性,且与其总酚和总黄酮含量成正相关,具备作为天然抗氧化剂的潜在开发价值。由于Cu²⁺螯合能力与5种药材的总酚量和总黄酮量相关性较低,这可能是因为决定紫珠属药材Cu²⁺螯合能力的主要成分不是酚类和黄酮类成分,因此,影响Cu²⁺螯合能力的紫珠属药材成分有待进一步研究。

【参考文献】

- [1] 仲浩,薛晓霞,姚庆强. 紫珠属植物的化学成分与药理作用[J]. 国外医药:植物药分册,2007,22(1):18.
- [2] Halliwell B, Murcia M A, Chirico S, et al. Free radical and antioxidants in food and *in vivo*: What they do and how they work [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 1995, 35(1-2):7.
- [3] Lee J, Koo N, Min D B. Reactive oxygen species, aging, and antioxidative nutraceuticals [J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2004, 3(1):21.
- [4] 王晓宇,杜国荣,李华. 抗氧化能力的体外测定方法研究进展[J]. 食品与生物技术学报, 2012, 31(3):247.
- [5] Sharma P, Gujral H S, Singh B. Antioxidant activity of barley as affected by extrusion cooking [J]. Food Chemistry, 2012, 131(4):1406.
- [6] Li X, Lin J, Han W, et al. Antioxidant Ability and Mechanism of Rhizoma Atractylodes macrocephala [J]. Molecules, 2012, 17(11):13457.
- [7] Li X, Lin J, Gao Y, et al. Antioxidant activity and mechanism of Rhizoma Cimicifugae [J]. Chemistry Central Journal, 2012, 6(11):140.
- [8] Liu L, Sun Y, Laura T, et al. Determination of polyphenolic content and antioxidant activity of kudingcha made from *Ilex kudingcha* C. J. Tseng [J]. Food Chemistry, 2009, 112(1):35.
- [9] Huang M, Huang S, Wang B, et al. Antioxidant and anti-inflammatory properties of *Cardiospermum halicacabum* and its reference compounds *ex vivo* and *in vivo* [J]. J Ethnopharmacology, 2011, 133(2):743.
- [10] Smirnoff N, Cumbes Q. Hydroxyl radical scavenging activity of compatible solutes [J]. Phytochemistry, 1989, 28(4):1057.

五味子醋制前后指纹图谱的分析比较

朱明贵¹,李丽²,肖永庆^{1,2*},于定荣²,麻印莲²,顾雪竹²

(1. 首都医科大学中医药学院,北京 100069; 2. 中国中医科学院中药研究所,北京 100700)

[摘要] 目的:建立五味子指纹图谱测定方法,分析比较五味子醋制前后物质基础的变化。方法:采用 HPLC,以乙腈-15 mmol·L⁻¹磷酸二氢钾溶液(pH 2.0)为流动相,梯度洗脱,检测波长 210,254 nm,流速 1.0 mL·min⁻¹,柱温 35 ℃,分别测定生、醋五味子指纹图谱。结果:五味子醋制前后指纹图谱有明显的差异,其中以 5-羟甲基糠醛含量变化最显著。结论:建立的方法可以较好体现出五味子醋制前后物质基础的差异,为五味子饮片的质量评价标准及炮制原理提供了科学依据。

[关键词] 五味子; 指纹图谱; 醋制

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2013)20-0060-05

[doi] 10.11653/syfy2013200060

Analysis and Comparison of the Fingerprint of
Schisandrae chinensis Fructus after Vinegar Processing

ZHU Ming-gui¹, LI Li², XIAO Yong-qing^{1,2*}, YU Ding-rong², MA Yin-lian², GU Xue-zhu²

(1. College of Traditional Chinese Medicine, Capital Medical University, Beijing 100069, China;

2. Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China)

[Abstract] Objective: To study the difference of material base after vinegar processing by establishing

[收稿日期] 20130501(006)

[基金项目] 国家中医药管理局中医药行业专项(201007012-1)

[通讯作者] * 肖永庆,首席研究员, Tel:010-84040221, E-mail: x. heqi@163. com

[11] Li X, Wu X, Huang L. Correlation between antioxidant activities and phenolic contents of Radix Angelicae Sinensis (Danggui) [J]. Molecules, 2009, 14 (12):5349.

[12] Ozsoy N, Yilmaz T, Kurt O, et al. In vitro antioxidant activity of Amaranthus lividus L [J]. Food Chemistry, 2009,116(4):867.

[13] 蒋惠娣,季燕萍,张水利. 紫珠属药用植物体外抗氧化作用[J]. 中药材,1999,22(3):139.

[14] 宁德生,李典鹏,黄胜,等. 七种紫珠属植物水提取物中总黄酮、总酚酸及其抗氧化活性的测定[J]. 广西植物,2012,32(6):845.

[15] 谷陟欣,刘宇婧,颜冬兰,等. 裸花紫珠、大叶紫珠和广东紫珠的研究进展[J]. 中国医药导报,2011,8(29):11.

[16] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2010:320.

[17] 林朝展,柴玲,蔡昭喜,等. 枇杷叶紫珠中苯乙醇苷类成分研究[J]. 中药新药与临床药理,2010,21(3):276.

[18] He Z, Lau K, Xu H, et al. Antioxidant activity of phenylethanoid glycosides from Brandisia hancei [J]. J Ethnopharmacol,2000,71(3):483.

[19] Tatli I I, Takamatsu S, Khan I A, et al. Screening for Free Radical Scavenging and Cell Aggregation Inhibitory Activities by Secondary Metabolites from Turkish Verbascum species[J]. Z Naturforsch C J Biosci,2007, 62c (9/10):673.

[20] 何建波,独家启,袁圣杰,等. 木犀草素与槲皮素抗氧化性能差异的电化学研究[J]. 食品科学,2009,30(9):37.

[责任编辑 顾雪竹]