

桑叶活性黄酮 Norartocarpetin 的分离鉴定

徐立¹, 稽长久², 谭宁华², 杨利荣², 余茂德¹

(1.西南大学生物技术学院, 重庆 400716; 2.中国科学院昆明植物研究所, 云南 昆明 650604)

摘要: Norartocarpetin 属黄酮类化合物, 具有消炎、抗病毒、抑制酪氨酸酶等多种生物活性。利用 95% 乙醇浸提、柱层析和薄层层析的方法, 从人工三倍体桑树品种嘉陵 20 号叶片中分离得到 1 种黄酮类化合物, 经波谱鉴定, 确定其为 Norartocarpetin ($M_r(C_{15}H_{10}O_6) = 286$)。从桑树叶片中分离获得该化合物, 有助于对桑树叶片的生物活性物质和黄酮类化合物的研究。

关键词: 桑树; 叶片; 黄酮; Norartocarpetin; 分离; 鉴定

Isolation and Identification of Norartocarpetin in Mulberry

XU Li¹, JI Chang-jiu², TAN Ning-hua², YANG Li-rong², YU Mao-de¹

(1.College of Biotechnology, Southwest University, Chongqing 400716, China;

2.Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650604, China)

Abstract: Norartocarpetin, one of the flavonoids groups, has anti-inflammatory, antibacterial, antiviral and tyrosinase inhibitory activities and other important biological activities. In the present study, norartocarpetin was obtained from leaves of artificial triploid mulberry variant, Jialing 20, by 95% alcohol extraction and silica column chromatographic purification. Based on physicochemical characteristics and NMR spectral data, the structure of norartocarpetin was identified with relative molecular weight of 286 and its molecular formula was $C_{15}H_{10}O_6$. These results will provide the basis for the further research on bioactive compounds and flavones from mulberry.

Key words: *Morus L.*; leaves; flavonoids; norartocarpetin; isolation; identification

中图分类号: S888.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2010)05-0101-03

黄酮泛指两个苯环通过一条三碳链连接而成的一类化合物。黄酮广泛存在于自然界豆科、芸香科、菊科等双子叶植物和部分裸子植物中, 分布尤以植物的花、果、叶等部位为多。黄酮类化合物具有降低毛细血管脆性及异常通透性、降脂、抗炎、抗病毒、抗癌和保肝等多种生物活性, 尤以保护心血管及保肝活性备受重视^[1]。桑树黄酮类化合物中主要有芸香苷(rutin)、槲皮素(quercetin)、桑色素(morin)等^[2-4]。桑树(*Morus L.*)是一种广泛种植的经济农作物, 除了适熟叶用于养蚕外, 每年还产生大量的冬桑叶和老化桑叶, 落地腐烂为肥。有效开发利用这些副产物中的重要活性成分, 可提高蚕桑业的综合经济效益。

本研究以我国西部蚕区生产中广泛种植的三倍体桑树品种嘉陵 20 号的叶片为材料, 通过乙醇冷浸、色谱层析、波谱分析等常用的植物化学成分提取、分离、结构鉴定等手段, 对桑叶乙醇浸提物的乙酸乙酯萃取部

分进行化学成分分析与鉴定。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂及仪器

供试材料为三倍体桑品种嘉陵 20 号叶片, 于 2006 年 7 月 2 日在西南大学桑树种质资源圃采集无病虫害的 4~5 位叶, 自然风干后粉碎待用。

柱层析硅胶(80~100 目、200~300 目)、Kieselgel 60 薄层层析硅胶 青岛海洋化工厂生产; 乙醇、石油醚、乙酸乙酯、氯仿、甲醇 北京金辉通业化工有限公司。

Buchi R-200 旋转蒸发器 瑞士 Buchi 公司; DLSZ 型低温循环水真空泵 巩义市英峪予华仪器厂; 水浴锅 国华电器有限公司; Bruker AMX-500MHZ 核磁共振仪 布鲁克公司; VG Auto Spec3000 型质谱仪 美国应用生物系统公司。

收稿日期: 2009-05-05

基金项目: 西南大学博士基金项目(104210-20710904); 西南大学发展基金项目(104310-20700401)

作者简介: 徐立(1976—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为植物化学。E-mail: mulberry@swu.edu.cn

化学位移为 $\delta_{\text{H}} 6.45$ 和 $\delta_{\text{H}} 7.75$ 的一组质子信号, 其偶合常数 $J=8.8\text{Hz}$ 和 $J=8.7\text{Hz}$, 说明 C 环上的羟基为 2'、4' 位间位取代。羟基取代后, 与之相连的 C 原子信号由于诱导效应向低场位移, 相邻的 C 原子信号则向高场位移; 而芳环上的质子由于处于芳环的去屏蔽区而出现在低场区。

表1 桑叶浸提物的碳谱、氢谱数据

Table 1 ^{13}C and ^1H -NMR spectral data of 95% alcohol soluble extract from mulberry leaves

碳原子号	δ_{C}	δ_{H}
2	163.1s	
3	109.1s	7.10(1H, s)
4	184.4s	
5	160.3s	
6	99.9d	6.19(1H, d, 1.8)
7	165.8s	
8	94.9s	6.41(1H, d, 1.9)
9	163.3s	
10	105.3s	
1'	110.9s	
2'	159.5s	
3'	104.3s	6.42(1H, d, 2.3)
4'	164.3s	
5'	108.4d	6.45(1H, dd, 8.8, 2.1)
6'	131.0d	7.74(1H, d, 8.7)

综合 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、DEPT、FAB $^{+}$ -MS 及参考文献[4]中 5,7,2',4'-四羟基黄酮的数据, 可推断该化合物为 5,7,2',4'-四羟基黄酮(Norartocarpetin, 5,7,2',4'-tetrahydroxyflavone), $M_w = 286$, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$ 。该化合物为桑属植物中桑色素(morin, 3,5,7,2',4'-pentahydroxyflavone)在植物体中生物合成的前体物质, 其化学结构式如图 4 所示。

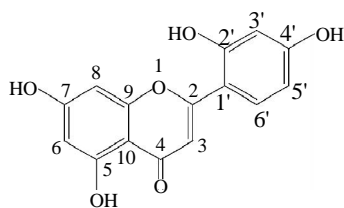


图4 Norartocarpetin 的化学结构

Fig.4 Chemical structure of norartocarpetin

3 讨论

Lin 等分别从与桑树亲缘关系较近的桑科植物菠萝蜜属(*Artocarpus heterophyllus*)的果实、无花果属(*Ficus*)的无花果中以及桑属的鲁桑(*Morus lhou* (S.) Koidz)的茎皮中分离得到化合物 Norartocarpetin^[4-9]。目前还未见从其

他植物中分离获得 Norartocarpetin 的相关报道。不同科、属、种的植物因其自身的遗传属性, 都会产生其特有的一些化学成分, 这些化学成分为植物分类、鉴定以及植物的遗传分化研究提供了重要的理论依据。几乎各个科的多种植物都已进行了许多植物化学成分研究, 迄今为止, Norartocarpetin 只在桑科植物中有发现, 此化合物可能成为桑科植物的一个特征性化合物, 为桑科植物的鉴定、分类、遗传进化研究提供一定的化学依据。

前人研究发现, Norartocarpetin 具有抗疱疹病毒、消炎、抑制酪氨酸酶等重要生物活性^[4-10]。

本研究所用材料嘉陵 20 号为西南大学新近选育而成的人工三倍体桑树, 具有很好的经济性状优势, 是目前我国西部蚕区的主要品种, 栽培面积约 500 余万亩, 每年生产桑叶约 50 万吨, 其中有 5 万多吨的老化桑叶被废弃; 本实验确认嘉陵 20 号的叶片中含有 Norartocarpetin, 对进一步研究黄酮 Norartocarpetin 的体外生物活性、其在桑树体内的生理功能以及西部蚕区蚕桑生产副产物的开发利用具有重要意义。

参考文献:

- 梁光义. 中药化学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1998: 95-96.
- CHOI C W, KIM S C, HWANG S S, et al. Antioxidant activity and free radical scavenging capacity between Korean medicinal plants and flavonoids by assay-guided comparison[J]. *Plant Science*, 2002, 163(6): 1161-1168.
- KANANYKHINA E N, PILIPENKO I V. Characteristics of the pigments from anthocyan-containing food plants, raw material for production of bioflavonoid dyes[J]. *Chemistry of Natural Compounds*, 2000, 36(2): 148-151.
- LIN C N, LU C M, HUANG P L. Flavonoids from *Artocarpus heterophyllus*[J]. *Phytochemistry*, 1995, 39(6): 1447-1451.
- MUNTEAN D, CSEDÖ C. Isolation and identification of isoquercitrin from extracts obtained from leaves of *Morus alba* (L.) and *Morus nigra* (L.). *ISHS Acta Horticulturae*, 597[C]/Proceedings of the International Conference on Medicinal and Aromatic Plants (Part II). Budapest, Hungary, 2003.
- RYU Y B, HA T J, CURTIS-LONG M J, et al. Inhibitory effects on mushroom tyrosinase by flavones from the stem barks of *Morus lhou* (S.) Koidz[J]. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 2008, 23(6): 922-930.
- SHEU Y W, CHIANG L C, CHEN I S, et al. Cytotoxic flavonoids and new chromenes from *Ficus formosana* f. *formosana*[J]. *Planta medica*, 2005, 71(12): 1165-1167.
- FANG S C, HSU C L, YEN G C. Anti-inflammatory effects of phenolic compounds isolated from the fruits of *Artocarpus heterophyllus*[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(12): 4463-4468.
- SUNTORNSUK L, KASEMSOOK S, WONGYAI S. Quantitative analysis of aglycone quercetin in mulberry leaves (*Morus alba* L.) by capillary zone electrophoresis[J]. *Electrophoresis*, 2003, 24(7): 1236-1241.
- ZHENG Z P, CHENG K W, TO J T, et al. Isolation of tyrosinase inhibitors from *Artocarpus heterophyllus* and use of its extract as antibrowning agent[J]. *Molecular Nutrition and Food Research*, 2008, 52(12): 1530-1538.