

葡萄与蛇葡萄多酚的研究进展与结构相关性

李鉴无¹, 赵小军², 李熙灿^{2*}

¹吉林大学, 珠海学院, 药学与食品科学学院, 广东 珠海

²广州中医药大学, 中药学院, 广东 广州

收稿日期: 2022年2月1日; 录用日期: 2022年2月25日; 发布日期: 2022年3月4日

摘要

本文旨在总结葡萄与蛇葡萄两种植物中存在的多酚, 并分析其结构相关性。通过总结2010年至今的文献, 发现存在于葡萄或蛇葡萄植物中的多酚共有39种, 如白藜芦醇、反- ϵ -葡萄素、蛇葡萄素、杨梅素-3-O- β -D-葡萄糖苷、山奈酚-3-O- α -L-鼠李糖苷、(+)-花旗松素、3,5,7-三羟基色原酮、儿茶素、表儿茶素-3-O-没食子酸酯、原花青素、咖啡酸、对-香豆酸、没食子酸甲酯。结构相关性分析表明: 这些多酚可归为芪及低聚芪、色原酮与黄酮、儿茶素与花青素、酚酸及其酯四大类; 而且, 低聚芪可由芪类聚合而成的, 黄酮则可由色原酮转化而得, 花青素则可由儿茶素聚合而得。这些结构相关性进一步提示: 每一大类的多酚之间, 可能存在生物转化关系; 且葡萄与蛇葡萄存在一定的亲缘关系。

关键词

葡萄属, 多酚, 芪, 黄酮, 结构相关性

Research Advance and Structural Correlation of Phenolics from Grape and *Ampelopsis*

Jianwu Li¹, Xiaojun Zhao², Xican Li^{2*}

¹School of Pharmacy and Food Science, Zhuhai College, Jilin University, Zhuhai Guangdong

²School of Pharmaceutical Sciences, Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou Guangdong

Received: Feb. 1st, 2022; accepted: Feb. 25th, 2022; published: Mar. 4th, 2022

Abstract

This study aims to summarize the phenolics in grape and *Ampelopsis grossedentata*, and then to

*通讯作者。

analyze the structural correlation between two plants and between these phenolics. Through a literature search from 2010, it is found that there are 39 phenolics in grape or *Ampelopsis* plants, mainly including resveratrol, *trans*- ϵ -viniferin, ampelopsin A, myricetin-3-*O*- β -D-glucoside, kaempferol-3-*O*- α -L-rhamnoside, (+) taxifolin, 3,5,7-trihydroxychromone, catechin, epicatechin-3-*O*-gallate, proanthocyanidin, caffeic acid, *p*-coumaric acid, and methyl gallate. The structural correlation analysis showed that these phenolics could be classified into four types: stilbene and oligostilbene type, chromogen and flavonoid type, catechin and anthocyanin type, and phenolic acid and its ester type. Further analysis indicated that, the oligostilbenes can be polymerized from stilbenes; and flavonoids can be transformed from chromogen; while catechins can be polymerized into anthocyanins. These structural correlations further suggest that: 1) there may be a bio-conversion relationship between two subtypes in the same phenolic type; 2) And there is a certain genetic relationship between grape plant and *Ampelopsis* plant.

Keywords

Vitis, Phenolics, Stilbene, Flavonoid, Structural Correlation

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

葡萄与蛇葡萄是葡萄科的两大常见植物，它们都属于葡萄科(学名: *Vitaceae Juss*)；但又属于不同的属。葡萄属于葡萄属(学名: *Vitis L.*)，其植物名为 *Vitis vinifera L.*；而蛇葡萄则属于蛇葡萄属(*Ampelopsis Michx.*)，含广东蛇葡萄(*Ampelopsis cantoniensis*) [1] [2]、大叶蛇葡萄(*Ampelopsis megalophylla* [3])、显齿蛇葡萄(*Ampelopsis grossedentata* (Hand.-Mazz.) W. T. Wa) [4] [5]。葡萄是一种很常见的食用水果，具有生津消食、缓解疲劳、补血益气之功效。而蛇葡萄可以用作清热解毒中药，具有祛风活络、止痛、止血、敛疮等功效。

在葡萄科中，葡萄与蛇葡萄也是研究得最多的两种植物。近年来的植物化学研究表明，二者都含有大量的多酚成分。从2010至今，共有3篇综述文章总结了这些多酚的名称[4] [6] [7]。但是，其相应的化学结构式绘制并没有出来；而且，一些重要的化学信息被遗漏。更重要的是，这些文献综述是相对孤立的：其中一篇只限于蛇葡萄[4]；而另两篇只限于葡萄[6] [7]。这些文献，既未分析两种植物之间的共有多酚，也未分析这些多酚在结构上的异同点。因此，两种植物之间的相关性，以及存在于两种植物中的各类多酚之间的相关性，没有得到阐明。

有鉴于此，本文拟重新检索相关的文献，并详细地绘制所有多酚的化学结构式。通过对这些化学结构式的总结、对比、分析，我们期望从中找到这些多酚的异同点。这将为阐明它们之间的生物合成关系，以及葡萄与蛇葡萄两大常见植物的亲缘关系，提供重要信息。

2. 葡萄与蛇葡萄中的多酚

2.1. 芪及低聚芪

芪是一类以1,2-二苯乙烯为骨架的天然多酚物质。低聚芪指少量的芪类分子聚合而成的化合物。葡萄与蛇葡萄中芪及低聚芪主要有：白藜芦醇[1] [6] [7] [8]、反式- ϵ -葡萄素[1] [3] [4] [8]、蛇葡萄素 A、R-

葡萄素[1] [3] [4] [9]、海尼诺 A [5] (结构式如图 1)。对比分析表明,除海尼诺 A 外,前四种都是葡萄与蛇葡萄所共有的。

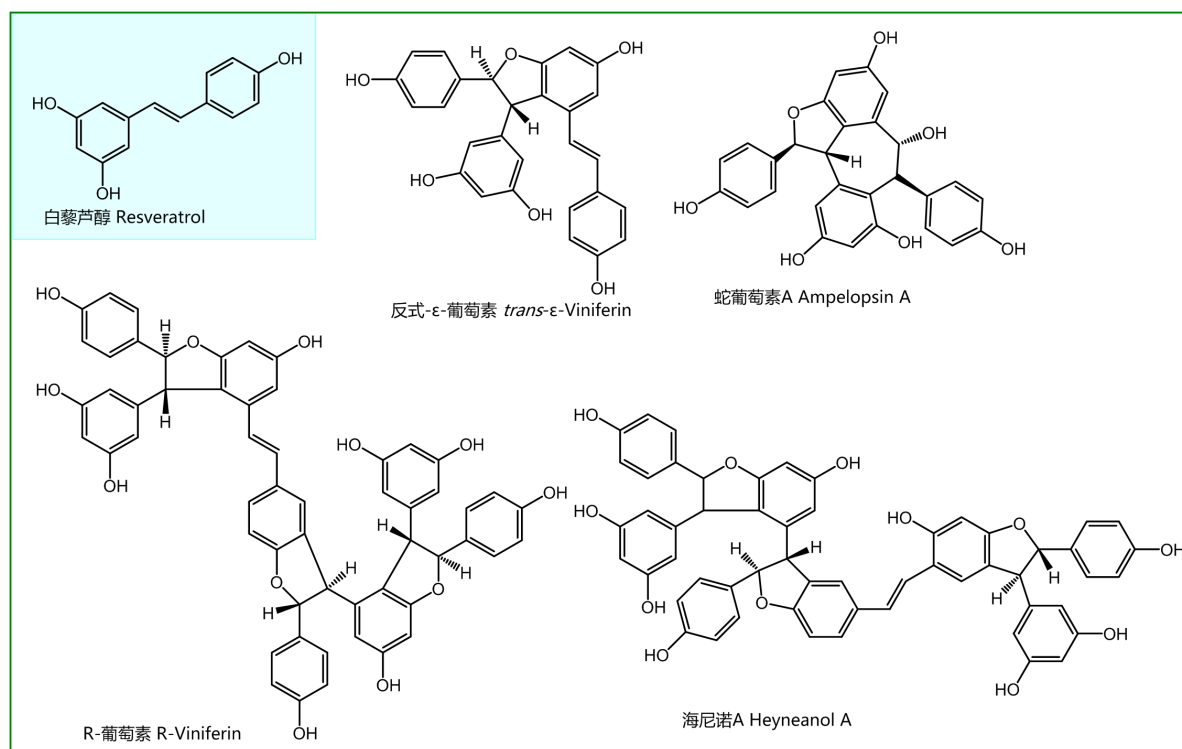


Figure 1. The structures of stilbenes and oligostilbenes from grape and *Ampelopsis grossedentata* (The inset is resveratrol; the monomer of the oligostilbenes; The stereo-figuration of chiral carbon is marked in the structures)

图 1. 葡萄与蛇葡萄中的芪及低聚芪的结构式(内图中的白藜芦醇为低聚芪的单体; 结构式中明确地标注了每个手性碳的立体构型)

2.2. 色原酮与黄酮

色原酮简称为色酮,是指含有苯并- γ -吡喃酮的骨架结构。色原酮往往与黄酮共存。研究表明:葡萄与蛇葡萄中色原酮与黄酮主要有 19 种,它们是:蛇葡萄素(二氢杨梅素) [1] [2] [3] [4] [10] [11]、槲皮素[2] [3] [4] [6] [10] [12]、杨梅素[2] [3] [4] [6] [10] [13]、山柰酚[4] [13]、芦丁[4] [10] [13]、杨梅素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷[4] [14]、紫云英苷[4]、山柰酚-3-*O*- α -L-鼠李糖苷[2]、二氢山柰酚[4]、槲皮素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷[2]、芹菜素[4]、(+)-花旗松素[1] [3]、二氢木犀草素[2]、3,5,7-三羟基色原酮[1]、橙皮素[4]、5,7,3',4',5'-五羟基二氢黄酮[1] [4]、杨梅素-3-*O*- β -D-吡喃木糖苷[4]、杨梅素-3-*O*- β -D-半乳糖苷[4]、杨梅素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷[4]。其结构式如图 2。文献提示,前面 6 个黄酮是葡萄与蛇葡萄两植物所共有的。

有趣的是,这 19 种化合物,实际上都是以色原酮为基础构建而成的。在 3,5,7-三羟基色原酮的基础上,连接一个羟基-OH,就变成了黄酮。最简单是芹菜素;芹菜素增加一个羟基(3-OH),转变为山柰酚;芹菜素增加一个羟基(4'-OH),就变成了槲皮素;槲皮素再增加一个羟基-OH,转变为杨梅素。芹菜素如果苷化,则生成紫云英苷;山柰酚如果苷化、氢化则生成山柰酚-3-*O*- α -L-鼠李糖苷和二氢山柰酚;槲皮素如果苷化、氢化则生成槲皮素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷、芦丁、(+)-花旗松素;杨梅素苷化得到杨梅素-3-*O*- β -D-吡喃木糖苷、杨梅素-3-*O*- β -D-半乳糖苷、杨梅素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷;杨梅素氢化得到二氢杨梅素。这种结构相关性提示,这些多酚可能是在植物中通过生成合成(如苷化、氢化等生化反应),实现结构转化。

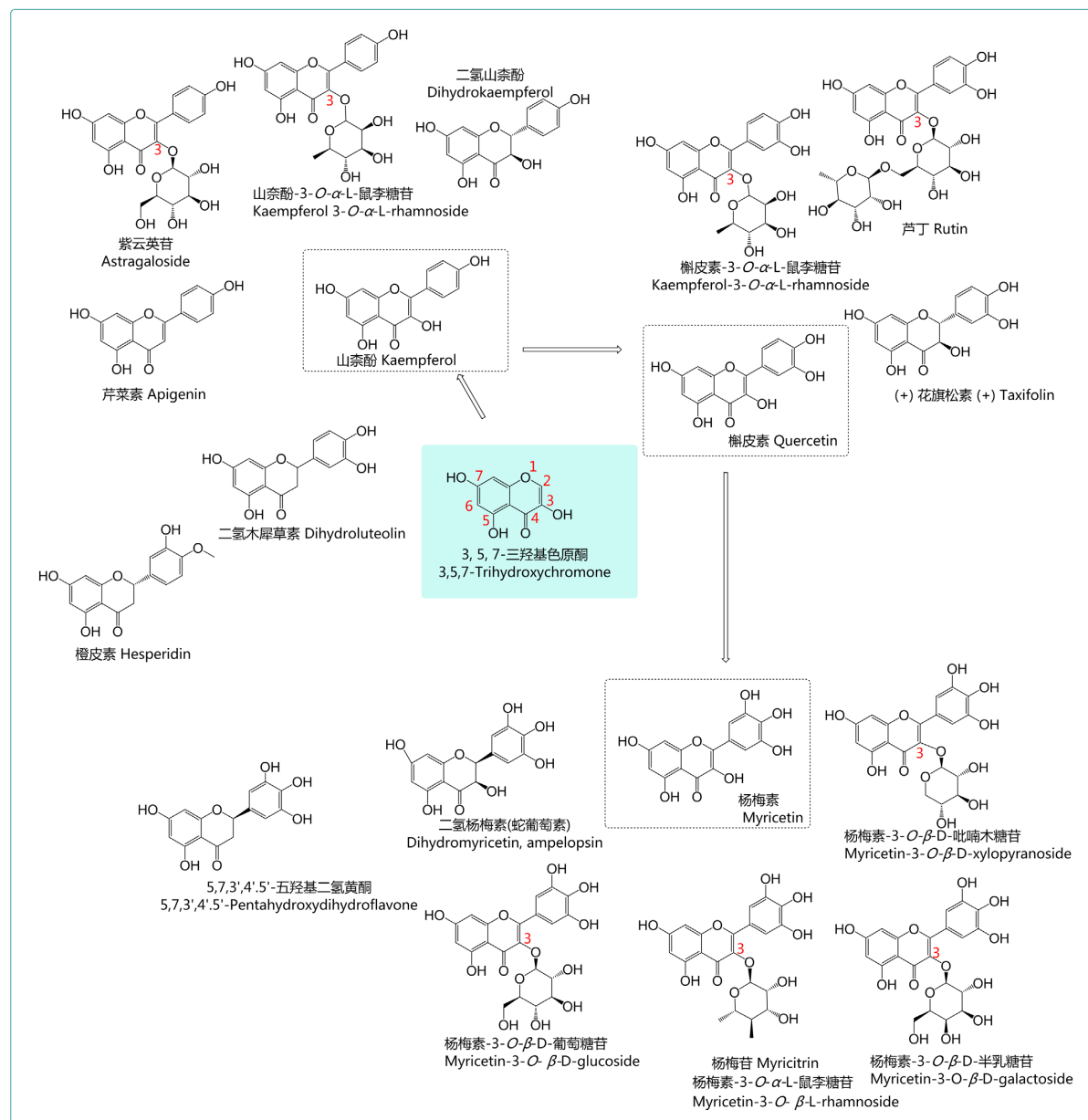


Figure 2. The structures of chromone and flavonoids from grape and *Ampelopsis grossedentata* (The stereo-figuration of chiral carbon is marked in the structures; taxifolin is also called as dihydroquercetin and is marked as “(+) taxifolin” according to the literatures)

图 2. 葡萄与蛇葡萄中的色原酮与黄酮的结构式(结构式中明确地标注了每个手性碳的立体构型; 花旗松素, 也称二氢槲皮素, 文献中多标为“(+)花旗松素”)

2.3. 儿茶素与花青素

儿茶素的结构与黄酮相似, 但不含羰基(C=O)。如果儿茶素聚合就可以形成花青素。花青素, 又称花色素, 是存在于植物中的水溶性天然色素。葡萄与蛇葡萄植物中的儿茶素与花青素主要有: 儿茶素[2] [4] [6] [7]、表儿茶素[2] [4] [6] [7]、表儿茶素-3-O-没食子酸酯[2]、原花青素[6] [7]。其中, 前二者为葡萄与蛇葡萄植物所共有。从它们的结构式(图 3), 不难发现: 表儿茶素是儿茶素的非对映体; 表儿茶素-3-O-没食子酸酯实际上是表儿茶素的酯; 而原花青素则可以看成是表儿茶素的二聚体。总之, 这 4 种化合物,

都可以看是表儿茶素的衍生物。

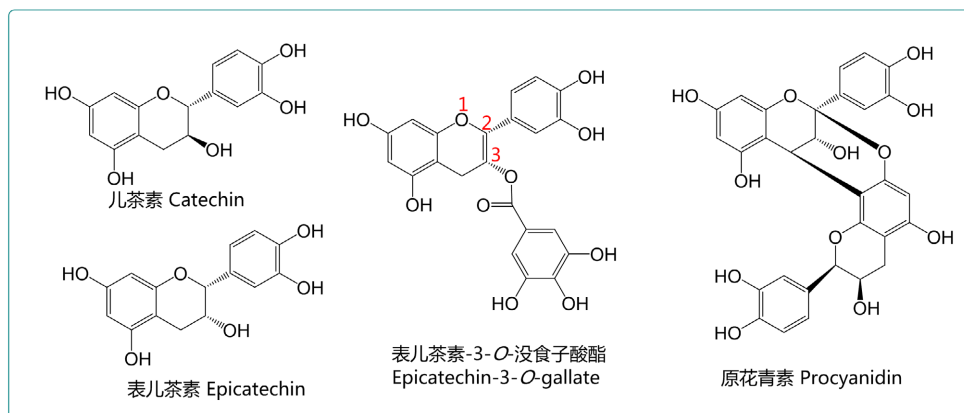


Figure 3. The structures of catechins and anthocyanins from grape and *Ampelopsis grossedentata* (The stereo-figuration of chiral carbon is marked in the structures)

图 3. 葡萄与蛇葡萄中儿茶素与花青素的结构式(结构式中明确地标注了每个手性碳的立体构型)

2.4. 酚酸及其酯

酚酸是一类含有酚羟基的有机酸。它如果与醇发生酯化反应就得到酚酸酯，所以酚酸和酚酸酯往往共存于同一种或同一属的植物当中。葡萄与蛇葡萄中酚酸及其酯主要有没食子酸[2] [4] [6]、咖啡酸[7]、阿魏酸[15] [16]、香草酸[1]、对-香豆酸[15] [16]、没食子酸乙酯、没食子酸甲酯[4]、对羟基苯甲酸[15] (结构式见图 4)。其中，没食子酸为葡萄与蛇葡萄所共有。

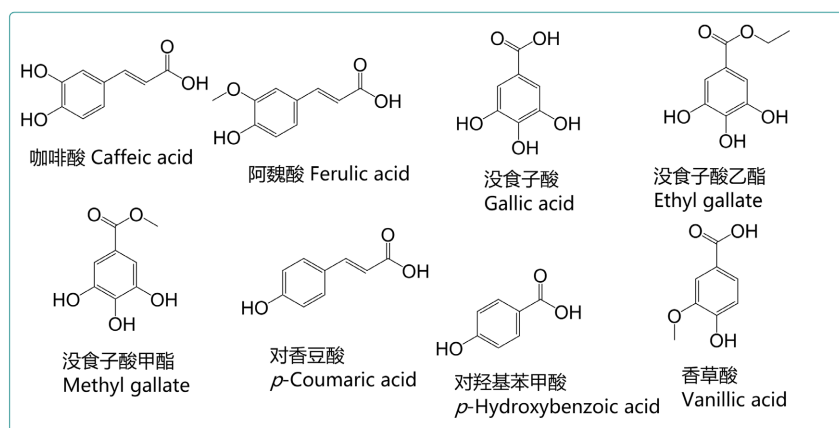


Figure 4. The structures of phenolic acids and their corresponding esters from grape and *Ampelopsis grossedentata*

图 4. 葡萄与蛇葡萄中酚酸及其酯的结构式

3. 讨论与结论

目前已发现的葡萄与蛇葡萄植物中存在至少 39 种多酚成分。它们是：白藜芦醇[1] [6] [7] [8]、反式- ϵ -葡萄素[1] [3] [4] [8]、蛇葡萄素 A、R-葡萄素[1] [3] [4] [9]、海尼诺 A [5]、蛇葡萄素(二氢杨梅素) [1] [2] [3] [4] [10] [11]、槲皮素[2] [3] [4] [6] [10] [12]、杨梅素[2] [3] [4] [6] [10] [13]、山柰酚[4] [13]、芦丁[4] [10] [13]、

杨梅素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷[4] [14]、紫云英苷[4]、山柰酚-3-*O*- α -L-鼠李糖苷[2]、二氢山柰酚[4]、槲皮素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷[2]、芹菜素[4]、(+)-花旗松素[1] [3]、二氢木犀草素[2]、3,5,7-三羟基色原酮[1]、橙皮素[4]、5,7,3',4',5'-五羟基二氢黄酮[1] [4]、杨梅素-3-*O*- β -D-吡喃木糖苷[4]、杨梅素-3-*O*- β -D-半乳糖苷[4]、杨梅素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷、儿茶素[2] [4] [6] [7]、表儿茶素[2] [4] [6] [7]、表儿茶素-3-*O*-没食子酸酯[2]、原花青素[6] [7] 没食子酸[2] [4] [6]、咖啡酸[7]、阿魏酸[15] [16]、香草酸[1]、对-香草酸[15] [16]、没食子酸乙酯、没食子酸甲酯、以及对羟基苯甲酸[4]。

这 39 种多酚大致可归为芪及低聚芪、色原酮与黄酮、儿茶素与花青素、酚酸及其酯四大类。对其化学结构进行对比分析发现，两植物中的低聚芪可又由芪类聚合而成的；两植物中的黄酮则可在色原酮的基础上转化而成的；两植物中的儿茶素酯与花青素可以由儿茶素通过酯化与聚合得到。这种结构相关性，提供了一个重要信息，即：两植物的同类多酚之间，可能存在生物转化关系。另外，12 个多酚(白藜芦醇、反式- ϵ -葡萄素、蛇葡萄素 A、R-葡萄素、槲皮素、杨梅素、蛇葡萄素、山柰酚、芦丁、杨梅素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷、儿茶素、表儿茶素)为葡萄与蛇葡萄所共有，这也提示葡萄与蛇葡萄存在一定的亲缘关系。

致 谢

本文得到广东省中医药管理局科研项目资助(20201087)。

参考文献

- [1] 魏建国, 杨大松, 陈维云, 等. 粤蛇葡萄的化学成分及其抗血管生成活性研究[J]. 中草药, 2014, 45(7): 900-904.
- [2] 吴新星, 黄日明, 徐志防, 等. 广东蛇葡萄的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2014, 26(7): 1771-1774.
- [3] 沈伟, 孙晓杰, 张秀桥, 等. 大叶蛇葡萄化学成分研究[J]. 时珍国医国药, 2010, 21(4): 866-867.
- [4] 刘慧颖, 崔秀明, 刘迪秋, 等. 显齿蛇葡萄的化学成分及药理作用研究进展[J]. 安徽农业科学, 2016, 44(27): 135-138.
- [5] 杨亚蒙, 姜建福, 樊秀彩, 等. 葡萄属野生资源分类研究进展[J]. 植物遗传资源学报, 2020, 21(2): 275-286.
- [6] 闵卓, 欧阳亚南, 张阳, 等. 葡萄与葡萄酒中类黄酮物质的研究进展[J]. 北方园艺, 2018(5): 160-170.
- [7] 李杰, 宋春梅. 葡萄籽化学成分及生物活性研究进展[J]. 吉林医药学院学报, 2012, 33(5): 329-332.
- [8] 谢红旗, 杨星星, 曾建国. 不同前处理方法对鲜葡萄枝蔓中芪类化合物的影响研究[J]. 中草药, 2014, 45(24): 3553-3558.
- [9] Aja, I., Ruiz-Larrea, M.B., Courtois, A., Krisa, S., *et al.* (2020) Screening of Natural Stilbene Oligomers from *Vitis vinifera* for Anticancer Activity on Human Hepatocellular Carcinoma Cells. *Antioxidants*, **9**, Article No. 469. <https://doi.org/10.3390/antiox9060469>
- [10] 常敬芳, 覃洁萍, 刁宇, 等. HPLC 测定显齿蛇葡萄茎中 3 种黄酮类成分的含量[J]. 中国现代应用药学, 2017, 34(8): 1154-1157.
- [11] Saez, V., Pastene, E., Vergara, C., Mardones, C., *et al.* (2018) Oligostilbenoids in *Vitis vinifera* L. Pinot Noir Grape Cane Extract: Isolation, Characterization, *in Vitro* Antioxidant Capacity and Anti-Proliferative Effect on Cancer Cells. *Food Chemistry*, **265**, 101-110. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.05.050>
- [12] 方芳, 王凤忠. 葡萄果实黄酮醇生物合成影响因素研究进展[J]. 核农学报, 2016, 30(9): 1798-1804.
- [13] Piccolella, S., Crescente, G., Volpe, M.G., *et al.* (2019) UHPLC-HR-MS/MS-Guided Recovery of Bioactive Flavonol Compounds from Greco di Tufo Vine Leaves. *Molecules*, **24**, Article No. 3630. <https://doi.org/10.3390/molecules24193630>
- [14] Del-Castillo-Alonso, M.A., Diago, M.P., Monforte, L., *et al.* (2015) Effects of UV Exclusion on the Physiology and Phenolic Composition of Leaves and Berries of *Vitis vinifera* cv. Graciano. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **95**, 409-416. <https://doi.org/10.1002/jsfa.6738>
- [15] Cecchi, L., Innocenti, M., Urciuoli, S., *et al.* (2019) In Depth Study of Phenolic Profile and PTP-1B Inhibitory Power

of Cold-Pressed Grape Seed Oils of Different Varieties. *Food Chemistry*, **271**, 380-387.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.07.140>

- [16] Nassiri-Asl, M. and Hosseinzadeh, H. (2016) Review of the Pharmacological Effects of *Vitis vinifera* (Grape) and Its Bioactive Constituents: An Update. *Phytotherapy Research*, **30**, 1392-1403. <https://doi.org/10.1002/ptr.5644>