

引进俄罗斯第三代沙棘无性系果实 黄酮类化合物研究

胡建忠^{1,2}

¹水利部沙棘开发管理中心, 北京

²国际沙棘协会技术委员会, 北京

收稿日期: 2021年11月15日; 录用日期: 2022年1月5日; 发布日期: 2022年1月13日

摘 要

为了掌握我国引进沙棘果实所含黄酮类化合物情况, 对黑龙江、辽宁、新疆3地定植的21个无性系, 以及用于对比的4个杂交沙棘无性系, 采集果实样品48个, 采用高效液相色谱法(HPLC), 检测得到主要7个黄酮类化合物——5个糖苷、2个苷元, 这些成分含量果肉普遍高于籽; 糖苷类5种化合物干基含量合计达19.854 mg/100g, 比苷元类2种化合物干基含量合计值14.601 mg/100g高36.0%, 不过2种苷元类的单个化合物含量普遍都高于糖苷类5个化合物; 引进沙棘7种黄酮化合物干基含量也只占杂交沙棘的54.7%~92.8%, 杂交沙棘果实黄酮类化合物含量均高于引进沙棘; 引进沙棘21个无性系中, 黄酮类化合物含量较高的有“201316”“201301”“201319”“201317”“201315”共5个无性系。引进、杂交两大类沙棘果实含有的黄酮糖苷、苷元等一些生物活性成分较为丰富, 作为保健和药用的前景看好。

关键词

引进沙棘, 果实, 高效液相色谱法, 糖苷, 苷元

Study on Flavonoids in Fruits of Third Generation Seabuckthorn Clones Introduced from Russia

Jianzhong Hu^{1,2}

¹China National Administration Center for Seabuckthorn Development, Beijing

²Scientific Committee of International Seabuckthorn Association, Beijing

Received: Nov. 15th, 2021; accepted: Jan. 5th, 2022; published: Jan. 13th, 2022

Abstract

For understanding the flavonoids contained in seabuckthorn introduced from Russia, 48 fruit samples were collected from 21 introduced clones and 4 hybrid clones for comparison planted in Heilongjiang, Liaoning and Xinjiang. Seven main flavonoids—5 glycosides and 2 aglycones were detected by high performance liquid chromatography (HPLC). The content of these components in pulp was generally higher than that in seed. The total dry basis content of five kinds of glycosides was 19.854 mg/100g, 36.0% higher than the total dry basis content of 14.601 mg/100g two kinds of aglycone, but the content of anyone of the two kinds of aglycone was generally higher than that of each glycoside. The dry basis content of seven flavonoids from introduced seabuckthorn only accounted for 54.7% ~ 92.8% of hybrid seabuckthorn, and the content of flavonoids in hybrid seabuckthorn fruit was higher than that of introduced seabuckthorn. Among the 21 introduced seabuckthorn clones, 5 clones with high content of flavonoids were “201316” “201301” “201319” “201317” and “201315”. The introduced and hybrid seabuckthorn fruits contain abundant bioactive components such as flavonoids, glycosides and aglycones, which would have a promising prospect as health care and medicine.

Keywords

Introduced Seabuckthorn, Fruits, GC-MS, Glycosides, Aglycone

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

黄酮类化合物泛指两个具有酚羟基的苯环(A-与 B-环)通过中央三碳原子相互连结而成的一系列化合物。黄酮类化合物结构中常连接有酚羟基、甲氧基、甲基、异戊烯基等官能团,此外它还常与糖结合成苷[1]。天然黄酮类化合物多以苷类形式存在,并且由于糖的种类、数量、联接位置及联接方式不同可以组成各种各样黄酮苷类。组成黄酮苷的糖类包括单糖、双糖、三糖和酰化糖。黄酮苷固体为无定形粉末,其余黄酮类化合物多为结晶性固体。

黄酮类化合物是植物在长期自然选择过程中产生的次级代谢产物,广泛存在于植物的各个部位[2] [3] [4]。自 1962 年 Geissman T A 首次对黄酮进行综述[5]以来,人们发现并鉴定了 9000 多种黄酮类化合物,发现其在抗炎症、抗过敏,抑制细菌、抑制病毒,抗心肌缺血、抗胃溃疡,防治肝损伤、防治血管病,抗肿瘤、抗化学毒物等诸多方面有着重要的医用价值[6] [7] [8] [9]。

已有研究表明,国内分布的许多沙棘属(*Hippophae*)植物富含黄酮类化合物[10] [11],沙棘果中黄酮类化合物主要有异鼠李素(Isorhamnetin)、槲皮素(Quercetin)和山奈酚(Kaempferol)等苷元,和鼠李糖、葡萄糖、半乳糖、阿拉伯糖等构成的糖苷,且主要以 3-O-糖苷形式为主[12]。但是,目前对引进俄罗斯第三代沙棘和蒙中杂交沙棘无性系果实黄酮类化合物方面的研究还较少,因此,本文拟通过将俄罗斯引进的第三代沙棘无性系作为主要研究对象、蒙中杂交作为对照,对两类沙棘果实黄酮类化合物开展较为系统的分析研究,以期对区域沙棘资源建设和开发利用等工作有所裨益,助推沙棘种植地区形成独具特色的经济发展新热点和新格局。

2. 材料与方法

2.1. 材料

2016年取样测定沙棘无性系果实的地点选在“三北”地区,包括东北黑土区的黑龙江绥棱、华北土石山区的辽宁建平和西北戈壁滩的新疆额敏3地,自然概况详见表1。

Table 1. Basic information of 3 test localities of seabuckthorn clones

表 1. 沙棘无性系定植 3 地的基本情况

项目	黑龙江绥棱	辽宁朝阳	新疆额敏
东经	127°3'36"	120°21'52"	84°36'45"
北纬	47°8'28"	41°29'08"	47°19'32"
海拔高度(m)	200	186	650
日照时数(h)	2822	2752	2941
年均气温(°C)	2.0	8.3	4.1
极端最高气温(°C)	37.7	43.3	41.1
极端最低气温(°C)	-42.4	-34.4	-42.0
≥10℃积温(°C)	2460	3500	2673
无霜期(d)	127	155	135
年均降水量(mm)	570	450	200
年均蒸发量(mm)	1242	2000	2300
为土壤或母质类型	黑土	冲积土	戈壁石

沙棘雌株无性系包括主研对象——引进沙棘,也就是蒙古沙棘(*Hippophae rhamnoides* ssp. *mongolica*),和用于对比的杂交沙棘,亦即蒙古沙棘与中国沙棘(*Hippophae rhamnoides* ssp. *sinensis*)两个亚种间的杂交沙棘无性系。这两类沙棘根据果实成熟实际情况选择部分无性系取样。

2.1.1. 引进沙棘

引进沙棘指于2013年底从俄罗斯引进的第三代沙棘雌株21个无性系果实材料,依次编号为“201301”“201302”……“201322”,其中“201306”为雄株,不在21个无性系中,其余雌株因分配苗木不同、结实时间不同,而使各点2016年取样时的无性系也不相同。

辽宁朝阳有6个无性系“201301”“201302”“201304”“201305”“201308”“201309”;黑龙江绥棱有“201301”至“201322”的全部21个雌株无性系(不包括“201306”雄株);新疆额敏有17个雌株无性系,比绥棱点少4个无性系“201310”“201313”“201315”“201319”。共计取样44个。

2.1.2. 对照沙棘

对照沙棘选用蒙中杂雌沙棘,系用蒙古沙棘(引进大果沙棘)做母本、中国沙棘做父本杂交而来的“杂雌优1号”“杂雌优10号”“杂雌优12号”“杂雌优54号”4个无性系。

2016年在黑龙江绥棱、新疆取样4份。

2.2. 测试方法

沙棘果实取样后,立即混入冰块,快递至北京,用高效液相色谱法(HPLC) [13] [14],开展了黄酮类化合物的成份测试分析。

3. 结果与分析

3.1. 果肉、籽间黄酮类化合物含量对比

引进沙棘无性系果实样品包括 3 地 21 个无性系的 44 个样品, 测得的黄酮类化合物主要有异鼠李素 3-O-葡萄糖苷-7-O-鼠李糖苷、槲皮素 3-O-芸香糖苷、槲皮素 3-O-葡萄糖苷、异鼠李素 3-O-芸香糖苷、异鼠李素 3-O-葡萄糖苷 5 个糖苷, 和槲皮素、异鼠李素 2 个苷元, 详见表 2, 表中为湿基含量。

Table 2. Wet basis contents of flavonoids in different fruit parts of introduced seabuckthorn

表 2. 引进沙棘果实不同部位黄酮类化合物湿基含量

项目		黄酮类化合物湿基含量(mg/100g)						
		异鼠李素 3-O-葡萄糖苷-7-O-鼠李糖苷	槲皮素 3-O-芸香糖苷	槲皮素 3-O-葡萄糖苷	异鼠李素 3-O-芸香糖苷	异鼠李素 3-O-葡萄糖苷	槲皮素	异鼠李素
果肉	平均值	0.685	1.064	0.859	2.774	1.386	1.105	1.915
	标准差	0.329	1.155	0.470	2.966	0.666	0.614	0.994
籽	平均值	4.450	1.035	0.239	1.267	0.251	0.223	0.176
	标准差	2.095	0.468	0.110	0.559	0.121	0.118	0.077
全果	平均值	0.812	0.409	0.839	0.896	1.348	1.074	1.831
	标准差	0.305	0.564	0.457	1.378	0.646	0.593	0.982
果肉/籽		0.154	1.029	3.595	2.188	5.510	4.944	10.879

表 2 中统计了 7 个黄酮类化合物在果肉、籽和全果的含量分布情况, 包括平均值和标准差。表中没有反映出来的情况是, 果肉中槲皮素 3-O-芸香糖苷只测得 16 个样品的数据, 有 28 个样品未检测到; 异鼠李素 3-O-芸香糖苷也只测得 16 个样品的数据, 有 28 个样品未检测到。虽然前 2 个糖苷均有 28 个样品未检测到, 但涉及无性系并不完全一样。

籽所含黄酮类化合物中, 有 2 个样品没有检测到槲皮素 3-O-葡萄糖苷、异鼠李素 3-O-葡萄糖苷(涉及样品也不完全相同), 有 1 样品没有检测到槲皮素 3-O-葡萄糖苷, 有 14 个样品没有检测到异鼠李素。

21 个引进沙棘无性系鲜果所含黄酮类化合物的种类、数量都不完全一样, 各有特色。

从果肉与籽所含具体黄酮化合物的数量大小来看, 7 个黄酮类化合物中只有异鼠李素 3-O-葡萄糖苷-7-O-鼠李糖苷在籽中含量比果肉中高, 其果肉/籽比值为 0.154; 其余 6 个化合物均以果肉含量高于籽含量, 其果肉/籽比值为 1.029~10.879。

总体来看, 沙棘果实中的黄酮类化合物主要存在于果肉之中(包括果皮)。

3.2. 黄酮类化合物中糖苷、苷元含量对比

引进沙棘黄酮类化合物中的糖苷和苷元含量, 详见表 3。苷元中缺少了常见的山奈酚, 因为在所有样品中几乎检测不到, 所有未列入表中。

糖苷类包括 5 种化合物, 湿基、干基含量合计值分别为 4.304 mg/100g、19.854 mg/100g, 比只有 2 种化合物的苷元类含量合计值的 2.905 mg/100g、14.601 mg/100g 分别高出 48.1%和 36.0%。不过就 2 种苷元类的单个含量来看, 都很高, 异鼠李素高于糖苷类的所有 5 个化合物含量, 只有槲皮素含量平均值小于糖苷类的异鼠李素 3-O-芸香糖苷, 而高于其他 4 种糖苷类化合物。

Table 3. Contents of glycosides and aglycones in flavonoids of introduced seabuckthornfruits**表 3.** 引进沙棘果实黄酮类化合物中糖苷与苷元含量

类别	黄酮类化合物含量(mg/100g)				
	湿基		干基		
	平均值	标准差	平均值	标准差	
糖苷类	异鼠李素 3-O-葡萄糖苷-7-O-鼠李糖苷	0.812	0.305	1.765	2.366
	槲皮素 3-O-芸香糖苷	0.409	0.564	3.965	2.164
	槲皮素 3-O-葡萄糖苷	0.839	0.457	3.738	5.668
	异鼠李素 3-O 芸香糖苷	0.896	1.378	6.392	3.100
	异鼠李素 3-O-葡萄糖苷	1.348	0.646	3.994	1.724
	小计	4.304	-	19.854	-
苷元类	槲皮素	1.074	0.593	5.440	3.211
	异鼠李素	1.831	0.982	9.162	5.481
	小计	2.905	-	14.601	-
糖苷类/苷元类	1.481	-	1.360	-	

3.3. 与杂交沙棘果实黄酮类化合物含量对比

引进沙棘 21 个无性系的 44 个样品, 与对照杂交沙棘 4 个无性系的 4 个样品, 所含 7 种黄酮类化合物的湿基、干基含量统计值, 列于表 4。

Table 4. Contents of flavonoids in both introduced and hybrid seabuckthornfruits**表 4.** 引进与杂交两类沙棘果实黄酮类化合物含量

项目	黄酮类化合物含量(mg/100g)							
	异鼠李素 3-O-葡萄糖苷-7-O-鼠李糖苷	槲皮素 3-O-芸香糖苷	槲皮素 3-O-葡萄糖苷	异鼠李素 3-O 芸香糖苷	异鼠李素 3-O-葡萄糖苷	槲皮素	异鼠李素	
湿基	引进	0.812	0.409	0.839	0.896	1.348	1.074	1.831
	杂交	0.884	0.430	1.793	1.148	1.970	1.517	2.507
	引进/杂交	0.918	0.952	0.468	0.780	0.684	0.708	0.730
干基	引进	1.765	3.965	3.738	6.392	3.994	5.440	9.162
	杂交	2.085	7.244	5.346	8.037	4.303	7.036	10.966
	引进/杂交	0.847	0.547	0.699	0.795	0.928	0.773	0.836

湿基含量的对比表明, 引进沙棘果实中 7 个黄酮类化合物的含量只占杂交沙棘的 46.8%~95.2%。相对来说, 引进沙棘的槲皮素 3-O-芸香糖苷所占比例最高, 达 95.2%, 与杂交沙棘最为接近; 而槲皮素 3-O-葡萄糖苷所占比例最低, 只有 46.8%, 不到杂交沙棘含量的一半。

干基含量的对比表明, 引进沙棘果实中 7 个黄酮类化合物的含量只占杂交沙棘的 54.7%~92.8%。引进沙棘中, 还是槲皮素 3-O-芸香糖苷所占比例相对最高, 达 92.8%, 与杂交沙棘相差不多; 而槲皮素 3-O-葡萄糖苷所占比例仍然最低, 只有 54.7%, 只占杂交沙棘的一半略多。

湿基、干基含量的对比均说明, 杂交沙棘果实黄酮类化合物含量平均值均高于引进沙棘, 引进沙棘黄酮类化合物含量均与杂交沙棘具有一定的差距。

3.4. 各无性系间果实黄酮类化合物含量对比

21 个引进沙棘 44 个样品的黄酮类化合物测定值, 按 21 个无性系平均所得到的 7 个黄酮类化合物平均含量, 详见表 5, 表中为干基含量。

Table 5. Dry basis content of flavonoids in fruits of introduced seabuckthorn clones

表 5. 引进沙棘各无性系果实黄酮类化合物干基含量

无性系 名称	黄酮类化合物干基含量(mg/100g)							样品 数
	槲皮素 3-O-芸香 糖苷	槲皮素 3-O-葡萄 糖苷	异鼠李素 3-O 芸香糖 苷	异鼠李素 3-O-葡萄 糖苷	异鼠李素 3-O- 葡萄糖苷-7-O- 鼠李糖苷	槲皮素	异鼠李 素	
201301	10.113	6.252	17.574	5.999	3.524	6.219	7.111	3
201302	4.257	5.764	14.628	7.713	3.178	2.920	3.542	3
201303	1.008	1.691	3.429	3.522	1.901	3.266	5.673	2
201304	0.231	3.196	0.397	7.769	4.798	4.284	9.820	3
201305	0.396	3.476	1.335	8.629	4.059	4.519	9.102	3
201307	0.211	2.572	0.607	5.791	2.574	5.033	8.736	2
201308	0.583	3.249	1.095	4.690	2.689	6.488	9.983	3
201309	0.482	2.581	0.175	2.183	2.124	4.178	4.317	3
201310	0.148	1.638	0.171	5.205	9.658	4.281	6.478	1
201311	0.198	2.475	0.213	5.052	6.088	5.647	6.681	2
201312	0.100	2.528	0.094	6.476	5.548	4.203	9.210	2
201313	0.274	1.659	0.315	3.516	4.236	5.378	11.091	1
201314	1.352	4.005	4.968	7.118	3.282	2.336	8.989	2
201315	0.379	5.609	0.192	10.856	2.481	8.276	20.926	1
201316	8.806	7.022	20.578	8.308	4.843	5.919	9.596	2
201317	0.173	4.109	0.253	6.843	5.175	11.110	20.083	2
201318	1.354	4.955	1.044	2.807	7.522	2.770	3.384	2
201319	0.105	7.441	0.166	14.926	3.882	7.105	12.183	1
201320	0.447	2.871	0.455	2.176	1.542	11.179	9.854	2
201321	0.919	2.999	0.346	5.807	4.784	5.458	13.002	2
201322	0.610	5.366	0.609	9.255	3.098	5.751	8.251	2
平均	1.531	3.879	3.269	6.411	4.142	5.539	9.429	2.1

表 5 详细列出了 3 地 21 个无性系的 7 个黄酮类化合物平均值, 不过涉及样本不一, 从 1 至 3 都有, 平均为 2.1 个。从 7 个化合物的平均含量来看, 槲皮素 3-O-芸香糖苷平均含量最低, 仅 3.879 mg/100g; 异鼠李素平均含量最高, 达 9.429 mg/100g。各无性系所含 7 个化合物含量有高低区别, 无性系多, 化合物多, 从表中很难看出有关端倪, 必须对现有数据进行有关处理。

由于 7 个黄酮类化合物均为正向性指标, 因此对表 5 中各指标选取无性系平均值中的最大值, 用其去除同一指标各无性系的平均值, 进行归一化处理, 每个指标可得到一系列 1 及 1 以下的标准值, 然后将由此得到的 7 个指标的标准值再平均, 即可得到每一无性系的综合评判值, 详见表 6。

Table 6. Comprehensive evaluation values of flavonoids contents in fruits of introduced seabuckthorn clones
表 6. 引进沙棘各无性系果实黄酮类化合物含量综合评判值

无性系 名称	黄酮类化合物干基含量归一化标准值							综合评 判值
	槲皮素 3-O-芸香 糖苷	槲皮素 3-O-葡萄 糖苷	异鼠李素 3-O 芸香 糖苷	异鼠李素 3-O-葡萄 糖苷	异鼠李素 3-O- 葡萄糖苷-7-O- 鼠李糖苷	槲皮素	异鼠李素	
201316	0.871	0.944	1.000	0.557	0.501	0.529	0.459	0.694
201301	1.000	0.840	0.854	0.402	0.365	0.556	0.340	0.622
201319	0.010	1.000	0.008	1.000	0.402	0.636	0.582	0.520
201317	0.017	0.552	0.012	0.458	0.536	0.994	0.960	0.504
201315	0.037	0.754	0.009	0.727	0.257	0.740	1.000	0.504
201302	0.421	0.775	0.711	0.517	0.329	0.261	0.169	0.455
201322	0.060	0.721	0.030	0.620	0.321	0.514	0.394	0.380
201321	0.091	0.403	0.017	0.389	0.495	0.488	0.621	0.358
201305	0.039	0.467	0.065	0.578	0.420	0.404	0.435	0.344
201314	0.134	0.538	0.241	0.477	0.340	0.209	0.430	0.338
201304	0.023	0.429	0.019	0.521	0.497	0.383	0.469	0.334
201310	0.015	0.220	0.008	0.349	1.000	0.383	0.310	0.326
201320	0.044	0.386	0.022	0.146	0.160	1.000	0.471	0.318
201318	0.134	0.666	0.051	0.188	0.779	0.248	0.162	0.318
201308	0.058	0.437	0.053	0.314	0.278	0.580	0.477	0.314
201312	0.010	0.340	0.005	0.434	0.574	0.376	0.440	0.311
201311	0.020	0.333	0.010	0.338	0.630	0.505	0.319	0.308
201313	0.027	0.223	0.015	0.236	0.439	0.481	0.530	0.279
201307	0.021	0.346	0.029	0.388	0.267	0.450	0.417	0.274
201303	0.100	0.227	0.167	0.236	0.197	0.292	0.271	0.213
201309	0.048	0.347	0.008	0.146	0.220	0.374	0.206	0.193

表 6 中根据综合评判值大小, 已对所有 21 个无性系按从小到大做了排序。根据综合评判值特点, 按综合评判值 >0.5 、 $0.3\sim 0.5$ 、 <0.3 将 21 引进引进沙棘无性系分为以下 3 类:

第 1 类: 黄酮类化合物含量较高的无性系, 包括“201316”“201301”“201319”“201317”“201315”共 5 个无性系;

第 2 类: 黄酮类化合物含量中等的无性系, 包括“201302”“201322”“201321”“201305”“201314”“201304”“201310”“201320”“201318”“201308”“201312”“201311”共 12 个无性系;

第 3 类: 黄酮类化合物含量较低的无性系, 包括“201313”“201307”“201303”“201309”共 4 个无性系。

4. 讨论

4.1. 黄酮类化合物

黄酮类化合物是由V_C的发明人、诺贝尔奖获得者、生物化学家 Albert Szent-Gyori 博士从柠檬中提取的天然V_C中发现的,由于观察到黄酮类化合物具有降低血管渗透性的能力,所以起初将这种黄酮类化合物命名为V_P。国内有些企业据此将沙棘黄酮称为P粉。

根据中央三碳链的氧化程度、B-环连接位置(2-或3-位)以及三碳链是否构成环状等特点,可将主要的天然黄酮类化合物分为黄酮类(flavones)、黄酮醇(flavonol)、二氢黄酮类(flavonones)、二氢黄酮醇类(flavanonol)、花色苷类(anthocyanidins)、黄烷-3,4-二醇类(flavan-3,4-diols)、双苯吡酮类(xanthenes)、查尔酮(chalcones)和双黄酮类(biflavonoids)等十多个类别[15]。

天然黄酮类化合物多以苷类形式存在,并且由于糖的种类、数量、联接位置及联接方式不同可以组成各种各样黄酮苷类。组成黄酮苷的糖类包括单糖、双糖、三糖和酰化糖[16]。黄酮苷固体为无定形粉末,其余黄酮类化合物多为结晶性固体。黄酮类化合物不同的颜色为天然色素家族添加了更多色彩。黄酮苷一般易溶于水、乙醇、甲醇等极性强的溶剂中;但难溶于或不溶于苯、氯仿等有机溶剂中。糖链越长则水溶度越大。黄酮类化合物因分子中多具有酚羟基,故显酸性。酸性强弱因酚羟基数目、位置而异。

事实上,目前宣传的许多沙棘的保健和药用价值,多是据其所含的黄酮类化合物来说的。在《中华人民共和国药典2010年版一部》[17]中,提出沙棘系蒙古族、藏族习用药材,药用部分为沙棘果实,秋冬二季果实成熟或冻硬时采收干燥。药典中含量测定部分,只对总黄酮、异鼠李素含量提出了要求,即含总黄酮以芦丁计,不少于1.5%(按干燥品计);含异鼠李素不得少于0.10%(按干燥品计)。由此足见黄酮类化合物在沙棘药用中的主导地位。不过就引进沙棘果实所含异鼠李素干基含量来看,21个无性系实测平均值仅9.429 mg/100g (3.384~20.926 mg/100g),还达不到国家药典0.10%的要求。不过这并不矛盾,因为引进沙棘多用于提取果汁用,而非药用,其所含的黄酮类化合物对人体保健来说,还是十分有益的。

4.2. 黄酮糖苷和苷元

已有沙棘黄酮的研究[10][11]表明,沙棘黄酮类化合物具有治疗心绞痛、舒张血管的作用,对于减低血脂、血液胆固醇含量等具有一定疗效,目前已有多种治疗药物通过国家卫生医药部门的审批,如心达康片(国药准字Z51020002)[9]。

黄酮类化合物中主要的活性物质是黄酮糖苷,经过复合酶处理后再经柚苷酶水解后,可以有效地将黄酮糖苷转化为生物活性较强的黄酮苷元物质,总黄酮苷元转化率达85.59%,显著提高了苷元型沙棘黄酮的含量[18],有效提高了沙棘黄酮类物质的生物活性、利用率及生物学效价。

从动物体对黄酮的吸收率来看,黄酮在动物体内的代谢途径也不相同,黄酮苷元可以直接被吸收进入动物血液中,黄酮苷元比黄酮糖苷具有更高的生物利用率。许多研究和实验证明,黄酮苷元的抗氧化活性明显优于糖苷型黄酮[19][20]。

从引进和杂交两类沙棘来看,5种糖苷类化合物含量较多,而2种苷元类化合物含量更加丰富,从而为沙棘果实发挥其有关药效提供了依据。

4.3. 山奈酚

多年来我们在对沙棘果实所含黄酮类化合物含量测定中,均注意到如果不进行水解,根本检测不到山奈酚,所以这也正是本文将山奈酚列入苷元中的原因。但即使进行水解,山奈酚含量也远较同步水解的槲皮素和异鼠李素含量为低。表7为我们对中国沙棘果实或果汁进行水解前后所含黄酮苷元的比较。

Table 7. Flavonoid aglycone contents (WB) before and after hydrolysis of whole fruits or fruit juice samples of seabuckthorn**表 7.** 沙棘果实或果汁样品水解前后沙棘黄酮苷元湿基含量

样品类别	反应条件	主要黄酮苷元(mg/mL)		
		异鼠李素($\times 10^{-2}$)	槲皮素($\times 10^{-3}$)	山奈酚($\times 10^{-3}$)
自制鲜果汁	未水解	2.758	2.95	0
	水解 1.5 h	18.26	17.28	3.001
全果汁	未水解	0.621	0.899	0
	水解 1.5 h	2.614	4.378	0.63
经过碟片涡轮机分离的果汁	未水解	1.617	2.411	0
	水解 1.5 h	3.749	4.968	1.181
手捣鲜果汁	未水解	0	0.1134	0
	水解 1.5 h	19.66	19.3	3.498
鲜果	未水解	4.532	4.244	0
	水解 1.5 h	16.85	17.1	10.17

表 7 的数据明确显示出, 对于山奈酚来说, 不管是果实、果汁或果渣, 如果不水解, 根本检测不到。

我们用甲醇在室温下对沙棘果粉提取 26 h, 每克果粉可得到异鼠李素 0.035 mg、槲皮素 0.025 mg 和山奈酚 0.015 mg; 而用盐酸对果粉水解 3 h, 每克果粉就能得到异鼠李素 0.992 mg、槲皮素 0.383 mg 和山奈酚 0.025 mg。两种对比, 甲醇提取的苷元 - 异鼠李素、槲皮素和山奈酚的含量只占盐酸作催化剂水解含量的 6.52%、60.2% 和 3.52%。

可见, 如果采用催化强度大的盐酸作催化剂, 可以加快沙棘果粉中黄酮糖苷向苷元的转化速度, 不仅能提高山奈酚含量, 而且也能同步提高异鼠李素、槲皮素的含量。

5. 结论

沙棘中所含黄酮类化合物可以说是沙棘之魂, 沙棘许多药用功效都是通过黄酮类化合物发挥作用才实现的。经对我国引进和杂交两类沙棘果实资源取样分析, 发现其含有的黄酮糖苷、苷元等一些生物活性成分比较丰富, 在将沙棘果实作为保健和药用方面有着十分广阔的前景。

1) 引进沙棘果实中测得的黄酮类化合物主要有 5 个糖苷、2 个苷元, 除异鼠李素 3-O-葡萄糖苷-7-O-鼠李糖苷在籽中含量比果肉中高, 其果肉/籽比值为 0.154 外, 其余 6 个化合物均以果肉含量高于籽含量, 其果肉/籽比值为 1.029~10.879。

2) 糖苷类 5 种化合物干基含量合计值为 19.854 mg/100g, 比苷元类 2 种化合物干基含量合计值 14.601 mg/100g 高 36.0%。不过 2 种苷元类的单个含量都很高, 除槲皮素含量平均值小于糖苷类的异鼠李素 3-O-芸香糖苷外, 其余 9 个对比中均以苷元类化合物含量高于糖苷类化合物。

3) 引进沙棘果实中 7 种黄酮化合物湿基含量来看, 只占杂交沙棘的 46.8%~95.2%; 干基含量也只占杂交沙棘的 54.7%~92.8%。杂交沙棘果实黄酮类化合物含量平均值均高于引进沙棘。

4) 引进沙棘 21 个无性系中, 果实中黄酮类化合物含量较高的有“201316”“201301”“201319”“201317”“201315”共 5 个无性系, 中等的有 12 个无性系, 较低的有 4 个无性系。

虽然引进沙棘的黄酮类化合物含量不如杂交沙棘高, 但引进沙棘的果大、果柄长和无刺等特征, 是杂交沙棘所不具备的。本文测定分析结果, 将为沙棘育种、区划和加工利用等工作提供科学依据。

基金项目

中央预算行政事业类项目“水土保持业务”(126216223000210001)。

参考文献

- [1] 胡建忠, 邵源临, 李永海. 砒耗岩区沙棘生态控制系统工程及产业化开发[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2015: 265-266.
- [2] 方一杰, 徐岩成, 安毛毛, 王芳, 姜远英. 黄酮类化合物的药理学和药理作用研究进展[J]. 药学服务与研究, 2015, 15(1): 6-9.
- [3] Veitch, N.C. and Grayer, R.J. (2008) Flavonoids and Their Glycosides, Including Anthocyanins. *Natural Product Reports*, 25, 555-611. <https://doi.org/10.1039/b718040n>
- [4] 俞文英, 张欢欢, 吴月国, 赵铮蓉, 余陈欢. 黄酮类化合物的构效关系及其在肺部炎症疾病中的应用[J]. 中草药, 2018, 49(20): 4912-4918.
- [5] Geissman, T.A. (1962) *The Chemistry of Flavonoid Compounds*. Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris, 1-25.
- [6] 祁建宏, 董芳旭. 黄酮类化合物药理作用研究进展[J]. 北京联合大学学报, 2020, 34(3): 89-92.
- [7] 郑丽, 刘振春, 张星, 刘想. 紫薯茎叶中黄酮的提取及其功能性研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(9): 3566-3573.
- [8] 黄河胜, 马传庚, 陈志武. 黄酮类化合物药理作用研究进展[J]. 中国中药杂志, 2000, 25(10): 589-592.
- [9] 吴晓军, 李桂新, 张景瑜, 郑建文, 赵勤. 心达康治疗冠心病心绞痛的 Meta 分析[J]. 中国药物评价, 2017, 34(6): 454-457.
- [10] 曹竑, 陈广仁, 王爱国. 沙棘黄酮类化合物及其生理功能探究[J]. 饮料工业, 2003, 6(6): 5-9.
- [11] 周吉银, 刘莹, 周世文. 沙棘总黄酮抗心血管疾病和代谢综合征作用研究进展[J]. 中药药理与临床, 2012, 28(6): 152-155.
- [12] 王军宪, 王启祥, 李星海, 雷海民, 付国琴. 沙棘叶黄酮苷元类成分研究初报[J]. 沙棘, 1997(3): 33-34.
- [13] 杨金鑫, 常薇, 刘伶文, 王晓军. 高效液相色谱法测定银杏叶提取物中的黄酮醇苷[J]. 纺织高校基础科学学报, 2020, 33(4): 118-122.
- [14] 李博艺, 谌柄旭, 魏志阳, 王希彬, 肖冬光. 高效液相色谱法测定山楂黄酮的研究[J]. 中国酿造, 2018, 37(3): 157-161.
- [15] 张颖, 王晴, 钱玉梅, 李红侠, 曹稳根. 黄酮类化合物的提取及生物活性研究综述[J]. 山东化工, 2020, 49(9): 96-97+99.
- [16] 栗明月, 焦梦荷, 蒋林树, 方洛云. 竹叶黄酮的生理功能及其应用前景[J]. 中国农学通报, 2018, 34(32): 144-149.
- [17] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 2010 年版(一部) [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 171-172.
- [18] 刘萍, 郑亚安, 王怡斯, 孙君社. 沙棘叶黄酮糖苷生物转化黄酮苷元研究[J]. 高校化学工程学报, 2006, 20(6): 996-1000.
- [19] 陈时宏. 黄酮类化合物的抗氧化作用及其构效关系(综述) [J]. 海峡药学, 1998, 10(4): 4-6.
- [20] 张英, 吴晓琴, 陈秀俊. 竹叶黄酮糖苷的水解及其苷元的抗氧化性能研究——I 黄酮糖苷水解工艺的响应面法优化[J]. 中国粮油学报, 2001(3): 34-37.