



大叶藤黄叶片的化学成分及其抗氧化活性研究

权帆, 张健, 颜健, 黎平

引用本文:

权帆,张健,颜健,黎平. 大叶藤黄叶片的化学成分及其抗氧化活性研究[J]. 热带亚热带植物学报, 2023, 31(3): 387–394.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11926/jtsb.4608>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

苦槛蓝叶的黄酮类成分及其荔枝霜疫霉抑制活性研究

Flavonoids from Leaves of *Myoporum bontoioides* and Their Antimicrobial Activities against *Peronophythora litchi*

热带亚热带植物学报. 2022, 30(3): 434–440 <https://doi.org/10.11926/jtsb.4454>

木槿的化学成分研究

Chemical Constituents from the Stems of *Hibiscus syriacus*

热带亚热带植物学报. 2021, 29(3): 331–338 <https://doi.org/10.11926/jtsb.4288>

杨桃叶的化学成分研究

Chemical Constituents from the Leaves of *Averrhoa carambola*

热带亚热带植物学报. 2021, 29(1): 105–111 <https://doi.org/10.11926/jtsb.4246>

降香檀叶的非黄酮类成分研究

Non-flavonoid Constituents from the Leaves of *Dalbergia odorifera*

热带亚热带植物学报. 2019, 27(2): 213–218 <https://doi.org/10.11926/jtsb.3941>

三叶木通藤茎的三萜成分及其抗菌活性研究

Triterpenes from Stems of *Akebia trifoliata* and Their Antibacterial Activities

热带亚热带植物学报. 2022, 30(1): 144–150 <https://doi.org/10.11926/jtsb.4489>

向下翻页, 浏览PDF全文

大叶藤黄叶片的化学成分及其抗氧化活性研究

权帆, 张健, 颜健, 黎平*

(华南农业大学资源环境学院, 农业农村部华南热带农业环境重点实验室, 广州 510642)

摘要: 为了解药用植物大叶藤黄(*Garcinia xanthochymus*)叶片的化学成分, 采用 UPLC-QTOF-MS 从叶片中得到 19 个化合物, 主要为双黄酮类、黄酮类和间苯三酚类化合物。采用色谱分离法从叶片的 80% 甲醇提取物中分离得到 5 个单体化合物, 根据理化性质及波谱数据, 分别鉴定为二氢山奈酚 (1)、dulcisbiflavonoid A (2)、7-去甲基银杏双黄酮(3)、mono-[2-(4-carboxy-phenoxy-carbonyl)-vinyl] ester (4)、山奈酚 (5)。化合物 1 和 2 为首次从大叶藤黄中分离得到, 化合物 3 和 4 为首次从藤黄属植物中分离得到。化合物 1 和 5 清除 DPPH 自由基的 IC₅₀ 值分别为 146.8 和 39.0 μg/mL, 表明其具有抗氧化活性。

关键词: 大叶藤黄; 叶; 化学成分; 黄酮类; 抗氧化活性

doi: 10.11926/jtsb.4608

Chemical Constituents and Antioxidant Activities of *Garcinia xanthochymus* Leaves

QUAN Fan, ZHANG Jian, YAN Jian, LI Ping*

(Laboratory of Tropical Agro-Environment in South China, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, College of Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: To study the chemical constituents of *Garcinia xanthochymus* leaves, nineteen compounds were obtained from its leaves by UPLC-QTOF-MS, including bioflavonoids, flavonoids and phloroglucinols. Five compounds were isolated from 80% methanol extract of leaves by chromatographic methods. On the basis of spectral data, they were identified as dihydrokaempferol (1), dulcisbiflavonoid A (2), bilobetin (3), mono-[2-(4-carboxy-phenoxy-carbonyl)-vinyl] ester (4) and kaempferol (5). Compounds 1 and 2 were isolated from *G. xanthochymus* for the first time, while compounds 3 and 4 were isolated from genus *Garcinia* for the first time. Compounds 1 and 5 showed antioxidant activity with IC₅₀ of 146.8 and 39.0 μg/mL, respectively.

Key words: *Garcinia xanthochymus*; Leaf; Chemical constituent; Flavonoid; Antioxidant activity

大叶藤黄(*Garcinia xanthochymus*)为藤黄科(Clusiaceae)藤黄属植物, 俗称假山竹, 主要分布在云南南部、西南部至西部、广西南部、台湾南部、福建、广东、海南等地区^[1]。在民间大叶藤黄广泛用于治疗腹泻、痢疾、恶心和呕吐^[2], 大叶藤黄也是我国传统的傣药之一^[3], 茎和叶的汁用于驱虫, 清火退热, 解食物中毒, 其成熟果实可直接食用, 味道较酸, 嫩叶作为蔬菜煮食, 而在东南亚地区, 有

许多国家以大叶藤黄入药^[4]。

现代植物化学研究表明, 大叶藤黄的化学成分为苯甲酮、黄酮、双黄酮、三萜和多异戊烯基咕吨酮等化合物^[5]。为了进一步了解大叶藤黄的化学成分, 促进该植物的综合开发利用, 本研究对云南西双版纳产大叶藤黄叶片的化学成分进行分析, 超高压液相-四极杆飞行时间质谱联用仪(UPLC-QTOF-MS)分析和鉴定了 19 个化合物, 通过多种色谱法和波

收稿日期: 2022-01-17 接受日期: 2022-02-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(31800283)资助

This work was supported by the National Nature Science Foundation of China (Grant No. 31800283).

作者简介: 权帆(1997年生), 女, 硕士研究生, 研究方向为植物资源开发及利用研究。E-mail: 15060059695@163.com

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: liping2016@scau.edu.cn

谱法分离和鉴定了 5 个化合物。

1 材料和方法

1.1 仪器和材料

AVANCE-600 型核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司); 紫外光谱仪 Evolution 300 紫外-可见光谱仪(Thermo Fisher Scientific); TLC (薄层层析)硅胶板和柱色谱硅胶(青岛海洋化工有限公司); MCI GEL (日本三菱公司); Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶(美国安玛西公司); 超高液相-四极杆飞行时间质谱联用仪(UPLC-QTOF-MS, Xevo G2, 美国沃特世科技有限公司); Synergy MX 酶标仪(BIOTEK 公司); 色谱纯甲酸和乙腈(美国 Thermo Fisher 公司); 其余试剂均为分析纯分析级试剂(广州化学试剂厂)。

本研究所用大叶藤黄采自云南西双版纳, 经华南农业大学羊海军博士鉴定为藤黄科藤黄属植物大叶藤黄(*Garcinia xanthochymus*), 凭证标本存放于华南农业大学标本馆。

1.2 UPLC-QTOF-MS 分析

供试品溶液的制备 大叶藤黄叶片经粉碎后, 以体积分数 80% 甲醇浸泡提取 3 次, 合并提取液, 减压浓缩后得到浸膏, 取适量叶片提取物溶于色谱甲醇, 配制成 1 mg/mL 样品溶液, 用 0.22 μm 微孔滤膜过滤, 装于 2 mL 液相样品瓶, 备用。

色谱条件 Waters ACQUITY UPLC[®] BEH C18 色谱柱(2.1 mm \times 100 mm, 1.70 μm); 流动相: A 为 0.1% 甲酸-水溶液, B 为 0.1% 甲酸-乙腈溶液, 梯度洗脱程序为: 0~1.0 min, 15%~20% B; 1.0~3.0 min, 20%~60% B; 3.0~5.0 min, 60%~75% B; 5.0~7.5 min, 75%~80% B; 7.5~8.5 min, 80%~95% B; 8.5~10.0 min, 95% B; 10.0~10.1 min, 95%~15% B; 10.1~12 min, 15% B; 流速为 0.3 mL/min; 柱温 40 $^{\circ}\text{C}$; 进样量 2 μL 。

质谱条件 质谱检测采用电喷雾离子源(ESI), 在正离子模式和负离子模式下, 质量扫描范围 m/z 100~1 000 Da, 正态的毛细管电压设定为 3 kV, 负态的毛细管电压设定为 1.5 kV, 源温度保持在 120 $^{\circ}\text{C}$ 。碰撞气体为氩气, 氮气在 400 $^{\circ}\text{C}$ 下用作去溶剂, 扫描时间为 0.5 s, 通过 MSE 模式收集测试数据。

1.3 化合物的分离

将叶片用 80% 体积分数甲醇提取得到的浸膏, 均匀分散在适量纯水中, 依次用等体积石油醚、氯

仿和乙酸乙酯萃取后, 减压浓缩获得各个萃取层的提取物。其中, 乙酸乙酯层浸膏(450 g)进行硅胶柱色谱分离, 以不同比例的二氯甲烷-甲醇(100:0 \rightarrow 0:100)进行梯度洗脱, 得到 11 个组分 Fr.1~Fr.11。取组分 Fr.4 (16 g)过 MCI 柱, 得到组分 Fr.4-1, Fr.4-1 经硅胶柱层析, 二氯甲烷-甲醇体系(40:1 \rightarrow 8:1)梯度洗脱, 得到 29 个子馏分(Fr.4-1-1~Fr.4-1-29)。馏分 Fr.4-1-12 经 Sephadex LH-20 纯化得化合物 1 (9 mg), Fr.4-1-11 经 Sephadex LH-20 纯化得化合物 2 (10 mg), Fr.4-1-21 经 Sephadex LH-20 纯化得化合物 3 (12 mg), 合并 Fr.4-1-13 和 Fr.4-1-14 经 Sephadex LH-20 纯化得化合物 4 (20 mg)和 5 (13 mg)。

1.4 结构鉴定

化合物 1 白色粉末; HR-ESI-MS m/z : 287.057 4 $[\text{M} - \text{H}]^{-}$, 分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6$; ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 11.91 (s, 1H, 5-OH), 7.32 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, H-2', 6'), 6.80 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, H-3', 5'), 5.93 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, H-8), 5.87 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, H-6), 5.05 (d, $J = 11.4$ Hz, 1H, H-2), 4.59 (dd, $J = 11.3, 2.8$ Hz, 1H, H-3); ^{13}C NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 197.93 (C-4), 166.88 (C-5), 163.39 (C-7), 162.66 (C-9), 157.82 (C-4'), 129.54 (C-2', 6'), 127.65 (C-1'), 115.01 (C-3', 5'), 100.55 (C-10), 96.13 (C-6), 95.10 (C-8), 82.97 (C-2), 71.56 (C-3)。以上数据与文献[6]报道一致, 故鉴定为二氢山奈酚。

化合物 2 黄色粉末; HR-ESI-MS m/z : 675.221 9 $[\text{M} + \text{H}]^{+}$, 分子式 $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{O}_{10}$; ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 13.40 (s, 1H, 5''-OH), 12.98 (s, 1H, 5-OH), 10.80 (s, 1H), 10.27 (s, 1H), 7.89 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, H-2'), 7.78 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, H-6'), 7.54 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, H-2'', H-6''), 6.83 (s, 1H, H-3), 6.79 (s, 1H, H-3''), 6.71 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, H-3'', H-5''), 6.46 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H, H-8), 6.18 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, H-6), 5.44 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H, H-8'), 5.25 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H, H-10''), 3.46 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H, H-7'), 3.43 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H, H-9''), 1.76 (d, $J = 4.8$ Hz, 9H, H-10', H-11', H-13''), 1.65 (s, 3H, H-12''); ^{13}C NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 182.23 (C-4''), 181.66 (C-4), 164.08 (C-7), 163.87 (C-2), 163.32 (C-2''), 161.42 (C-5, C-7''), 160.93 (C-4''), 157.97 (C-4', C-5''), 157.31 (C-8a), 152.86 (C-8a''), 131.96 (C-9'), 130.61 (C-11''), 129.55 (C-3'), 129.30 (C-6'), 128.08 (C-2''), C-6''), 127.55 (C-2'), 122.38 (C-10''), 122.31 (C-8'),

121.41 (C-1'''), 115.69 (C-3''', C-5'''), 111.51 (C-6''), 103.89 (C-4a''), 103.67 (C-4a, C-8''), 102.98 (C-3), 102.50 (C-3''), 98.80 (C-6), 93.98 (C-8), 28.79 (C-7'), 25.61 (C-12''), 25.52 (C-11'), 21.48 (C-9''), 17.80 (C-10'), 17.75 (C-13''). 以上数据与文献[7]报道一致, 故鉴定为 dulcisciflavonoid A。

化合物 3 黄色粉末; HR-ESI-MS m/z : 551.098 6 [M - H]⁻, 分子式 C₃₁H₂₀O₁₀; ¹H NMR (600 MHz, DMSO): δ 13.07 (s, 1H, OH), 12.97 (s, 1H, OH), 8.00 (dd, $J = 7.6, 2.0$ Hz, 2H, H-2', 6'), 7.67 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, H-2''', 6'''), 7.15 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H, H-5'), 6.92 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, H-3''', 5'''), 6.87 (s, 1H, H-3''), 6.82 (s, 1H, H-3), 6.45 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, H-8), 6.41 (s, 1H, H-6''), 6.18 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, H-6), 3.75 (s, 3H, OCH₃); ¹³C NMR (150 MHz, DMSO): δ 182.12 (C-4''), 181.71 (C-4), 164.10 (C-2), 163.81 (C-2''), 163.19 (C-7), 162.18 (C-7''), 161.93 (C-5), 161.44 (C-4'''), 160.54 (C-5''), 159.65 (C-4'), 157.36 (C-8a), 154.54 (C-8a''), 131.36 (C-6'), 127.96 (C-2', C-2'''), 127.78 (C-6'''), 122.99 (C-3'), 120.94 (C-1'), 120.05 (C-1'''), 116.26 (C-5', C-3'''), 114.46 (C-5'''), 104.07 (C-8''), 103.65 (C-4a''), 103.6 (C-4a), 103.22 (C-3), 102.99 (C-3''), 98.82 (C-6), 98.77 (C-6''), 93.93 (C-8), 55.48 (OCH₃)。以上数据与文献[8]报道一致, 故鉴定为 7-去甲基银杏双黄酮。

化合物 4 黄色粉末; HR-ESI-MS m/z : 357.135 4 [M + H]⁺, 分子式 C₁₈H₁₂O₈; ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 7.63 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, H-2, H-6), 7.52 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, H-13, H-15), 7.50 (s, 1H, H-8), 6.80 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, H-3, H-5), 6.76 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, H-12, H-16), 6.73 (d, $J = 13.1$ Hz, 1H, H-2), 6.30 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H, H-9), 5.73 (d, $J = 12.8$ Hz, 1H, H-6); ¹³C NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆): δ 168.15 (C-10), 167.93 (C-17), 159.73 (C-7), 158.60 (C-18), 144.26 (C-8), 141.43 (C-1), 132.39 (C-2, C-6), 130.18 (C-13, C-15), 125.93 (C-11), 125.42 (C-6), 117.32 (C-3, C-5), 115.90 (C-9), 115.54 (C-12, C-16), 115.00 (C-14)。以上数据与文献[9]报道一致, 故鉴定为 mono-[2-(4-carboxy-phenoxy-carbonyl)-vinyl] ester。

化合物 5 黄色粉末; HR-ESI-MS m/z : 287.056 7 [M + H]⁺, 分子式 C₁₅H₁₀O₆; ¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 12.48 (s, 1H, 5-OH), 10.79 (s, 1H, 7-OH), 10.11 (s, 1H, 4'-OH), 9.38 (s, 1H, 3-

OH), 8.04 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, H-2', 6'), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, H-3', 5'), 6.44 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, H-8), 6.19 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, H-6); ¹³C NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆): δ 175.93 (C-4), 163.91 (C-7), 160.74 (C-5), 159.22 (C-9), 156.21 (C-4'), 146.84 (C-2), 135.69 (C-3), 129.53 (C-2', C-6'), 121.71 (C-1'), 115.47 (C-5', C-3'), 103.08 (C-10), 98.23 (C-6), 93.51 (C-8)。以上数据与文献[10]报道基本一致, 故鉴定为山奈酚。

1.5 DPPH 自由基清除能力测定

将分离得到的化合物配制质量浓度为 5、10、20、40、60、80、100 $\mu\text{g/mL}$ 的样品, 以维生素 C 为阳性对照, 取样品和维生素 C 溶液各 20 μL , 加入 100 mg/L 的 DPPH 乙醇溶液 180 μL , 避光反应 30 min, 在 517 nm 下检测 OD 值。DPPH 清除率(%) = $[1 - (A_1 - A_2)/A_0] \times 100\%$, 式中, A_0 为空白对照吸光度值, A_1 为样品溶液的吸光度, A_2 为无水乙醇与样品溶液的吸光度值。

2 结果和分析

2.1 大叶藤黄叶片的液相质谱分析

利用 UPLC-QTOF-MS 对大叶藤黄叶片进行化学成分分析, 得到叶片提取物中主要成分的保留时间和准分子离子峰, 此外, 还从 MSE 数据分析模式中 获得所有化合物的碎片离子或二级质谱。通过准确分子量, MSE 二级质谱与公共质谱数据库 (METLIN, MassBank, ReSpect 等) 及藤黄属植物化合物的文献比较, 鉴定化合物的可能结构或类型。初步从大叶藤黄叶片中鉴定了 19 个化合物, 包括双黄酮类、黄酮类和间苯三酚类化合物(表 1), 大叶藤黄叶片提取物的总离子图见图 2。

通过与文献对比以及分析离子断裂途径, 共鉴定出 2 个黄酮和 10 个双黄酮类化合物。峰 2 和 13 由准分子离子峰 m/z 339.027 6 [M - H]⁻ 和 m/z 593.127 4 [M - H]⁻ 推断分子式分别为 C₁₅H₁₅O₉ 和 C₃₀H₂₅O₁₃, 经文献比对, 分别鉴定为 eucryphin 和银槲贰; 峰 4 由准分子离子峰 m/z 719.157 0 [M + H]⁺ 推断分子式为 C₃₆H₃₀O₁₆。在二级质谱图中, 其进一步产生 m/z 557.108 0 [M + H]⁺ 碎片离子, 该碎片离子在 C 环进行 Diels-Alder 重排, 得到 m/z 431.071 0 [M + H]⁺ 碎片离子, 随后该碎片离子失去羰基得到 m/z 403.082 6 [M + H]⁺ 碎片离子, 通过裂解途径(图 3)初步鉴定峰 4 为福木昔。

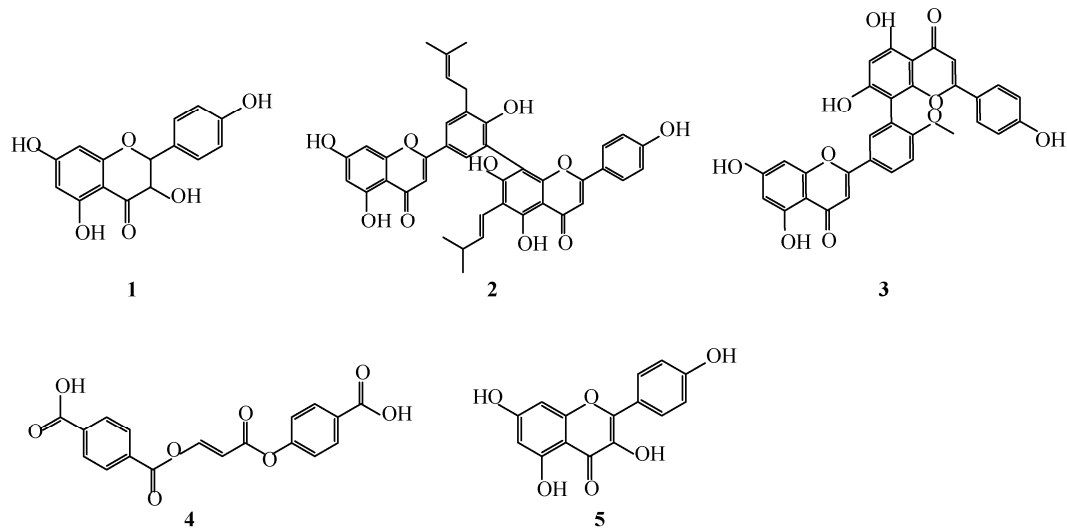


图 1 化合物 1~5 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1-5

表 1 大叶藤黄叶片化合物 UPLC-QTOF-MS 检测结果

Table 1 Chemical constituent information of *Garcinia xanthochymus* leaves analyzed by UPLC-QTOF-MS

峰号 Peak No.	保留时间 Retention time (min)	[M + H] ⁺ /[M - H] ⁻			离子碎片 MSE fragment ions			化合物 Compound	分类 Class			
		m/z	M.F.	ppm	m/z	M.F.	ppm					
1	0.490	191.056 4	C ₇ H ₁₁ O ₆	4.2	-	-	-	3-Furanacetic acid, tetrahydro- α ,3-dihydroxy-5-oxo-, methyl ester, (α S,3R)- ^[11]	-			
2	0.656	-	-	-	-	-	-	Eucryphin ^[12]	黄酮 Flavonoid			
		339.072 6	C ₁₅ H ₁₅ O ₉	2.9	-	-	-					
3	2.200	-	-	-	-	-	-	Xanthochymusside ^[13]	双黄酮 Biflavonoid			
		719.160 9	C ₃₆ H ₃₁ O ₁₆	-0.4	593.129 3	C ₃₀ H ₂₅ O ₁₃	-0.3					
					431.075 7	C ₂₄ H ₁₅ O ₈	-2.3					
4	2.269	719.157 0	C ₃₆ H ₃₁ O ₁₆	-5.8	295.024 6	C ₁₆ H ₇ O ₆	1.0	福木苷 ^[14]	双黄酮 Biflavonoid			
					557.108 0	C ₃₀ H ₂₁ O ₁₁	-0.7					
					431.071 0	C ₂₄ H ₁₅ O ₈	0.9					
					403.082 6	C ₂₃ H ₁₅ O ₇	2.0					
					565.133 2	C ₂₉ H ₂₅ O ₁₂	-2.5					
5	2.435	721.172 6	C ₃₆ H ₃₃ O ₁₆	-6.0	-	-	-	Xanthochymusside ^[13]	双黄酮 Biflavonoid			
					719.160 5	C ₃₆ H ₃₁ O ₁₆	-1.0			593.127 7	C ₃₀ H ₂₅ O ₁₃	-3.0
										431.075 3	C ₂₄ H ₁₅ O ₈	-3.2
										295.024 3	C ₁₆ H ₇ O ₆	0.0
6	2.469	575.117 7	C ₃₀ H ₂₃ O ₁₂	-2.3	431.076 2	C ₂₄ H ₁₅ O ₈	-1.2	Buchananiflavanone ^[15]	双黄酮 Biflavonoid			
					403.081 8	C ₂₃ H ₁₅ O ₇	0.0					
					297.041 2	C ₁₆ H ₉ O ₆	4.4					
					573.103 7	C ₃₀ H ₂₁ O ₁₂	0.7			447.070 6	C ₂₄ H ₁₅ O ₉	0.2
										429.060 3	C ₂₄ H ₁₃ O ₈	-2.3
7	2.653	559.123 0	C ₃₀ H ₂₃ O ₁₁	-1.8	295.024 0	C ₁₆ H ₇ O ₆	-1.0	GB-2a ^[13] /GB 1 ^[16]	双黄酮 Biflavonoid			
					557.108 5	C ₃₀ H ₂₁ O ₁₁	0.2			447.072 8	C ₂₄ H ₁₅ O ₉	2.7
										429.060 6	C ₂₄ H ₁₃ O ₈	-0.9
										431.077 6	C ₂₄ H ₁₅ O ₈	2.1
8	2.733	557.108 9	C ₃₀ H ₂₁ O ₁₁	0.9	403.082 9	C ₂₃ H ₁₅ O ₇	2.7	藤黄双黄酮 ^[17] /Fukugetin ^[18]	双黄酮 Biflavonoid			
					-	-	-			-		
					555.092 4	C ₃₀ H ₁₉ O ₁₁	-0.5			-	-	
9	2.785	559.122 6	C ₃₀ H ₂₃ O ₁₁	-2.5	-	-	-	GB-2a ^[13] /GB 1 ^[16]	双黄酮 Biflavonoid			
					557.107 7	C ₃₀ H ₂₁ O ₁₁	-1.3			429.059 7	C ₂₄ H ₁₃ O ₈	-2.1
										401.065 2	C ₂₃ H ₁₃ O ₇	-2.2
10	2.917	543.127 0	C ₃₀ H ₂₃ O ₁₀	-3.9	295.024 0	C ₁₆ H ₇ O ₆	-0.3	GB 1a ^[14]	双黄酮 Biflavonoid			
					541.112 9	C ₃₀ H ₂₁ O ₁₀	-1.1			413.064 3	C ₂₄ H ₁₃ O ₇	-4.4
										385.069 8	C ₂₃ H ₁₃ O ₆	-3.6
										267.028 8	C ₁₅ H ₇ O ₅	-1.9

续表(Continued)

峰号 Peak No.	保留时间 Retention time (min)	[M + H] ⁺ /[M - H] ⁻			离子碎片 MSE fragment ions			化合物 Compound	分类 Class
		m/z	M.F.	ppm	m/z	M.F.	ppm		
11	2.969	539.097 0	C ₃₀ H ₁₉ O ₁₀	-1.5	415.082 1	C ₂₄ H ₁₅ O ₇	0.7	穗花杉双黄酮 ^[19]	双黄酮 Biflavonoid
		387.087 9	C ₂₃ H ₁₅ O ₆	-	443.039 2	C ₂₄ H ₁₁ O ₉	-2.5		
12	3.382	537.081 4	C ₃₀ H ₁₇ O ₁₀	-1.5	431.075 2	C ₂₄ H ₁₅ O ₈	-3.5	苏铁双黄酮 ^[20]	双黄酮 Biflavonoid
		553.112 3	C ₃₁ H ₂₁ O ₁₀	-2.2	403.044 5	C ₂₂ H ₁₁ O ₈	-2.2		
		551.097 7	C ₃₁ H ₁₉ O ₁₀	-0.2	429.060 2	C ₂₄ H ₁₃ O ₈	-1.9		
13	3.48	595.142 8	C ₃₀ H ₂₇ O ₁₃	-4.0	331.062 1	C ₂₀ H ₁₁ O ₅	4.5	银槲甙 ^[21]	黄酮 Flavonoid
		593.127 4	C ₃₀ H ₂₅ O ₁₃	-3.5	-	-	-		
14	3.864	295.192 6	C ₁₇ H ₂₇ O ₄	5.8	-	-	-	Tanacetol A ^[22]	苯甲酮 Benzophenone
		293.176 5	C ₁₇ H ₂₅ O ₄	4.1	-	-	-		
15	5.080	301.143 4	C ₁₈ H ₂₁ O ₄	-2.0	-	-	-	Bractebiphenyl B ^[23] / Doitungbiphenyl A ^[24]	联苯 Biphenyl
		-	-	-	-	-	-		
16	6.628	503.337 3	C ₃₀ H ₄₇ O ₆	0.0	-	-	-	Garcinielliptone E ^[25]	三萜 Triterpenoid
		501.322 0	C ₃₀ H ₄₅ O ₆	0.8	389.195 5	C ₂₂ H ₂₉ O ₆	-2.3		
		-	-	-	275.128 4	C ₁₆ H ₁₉ O ₄	0.4		
17	7.059	485.322 0	C ₃₀ H ₄₅ O ₅	-9.7	233.081 0	C ₁₃ H ₁₃ O ₄	-1.7	Garcinielliptone F ^[26]	间苯三酚 Phloroglucinol
		483.311 4	C ₃₀ H ₄₃ O ₅	0.8	329.174 7	C ₂₀ H ₂₅ O ₄	-1.8		
		-	-	-	287.128 4	C ₁₇ H ₁₉ O ₄	0.3		
18	7.294	517.353 0	C ₃₁ H ₄₉ O ₆	0.2	539.333 6	C ₃₁ H ₄₈ O ₆ Na	-2.4	Garcihombrone L ^[27]	弗里多烷 Friedolanostane
		-	-	-	375.217 2	C ₂₂ H ₃₁ O ₅	0.3		
		-	-	-	291.161 1	C ₁₇ H ₂₃ O ₄	5.2		
		515.337 6	C ₃₁ H ₄₇ O ₆	0.6	403.211 0	C ₂₃ H ₃₁ O ₆	-2.7		
		-	-	-	289.144 0	C ₁₇ H ₂₁ O ₄	0.0		
19	7.690	499.341 8	C ₃₁ H ₄₇ O ₅	-1.0	247.096 9	C ₁₄ H ₁₅ O ₄	-0.4	Garcinielliptone T ^[25]	间苯三酚 Phloroglucinol
		497.326 6	C ₃₁ H ₄₅ O ₅	-0.2	343.190 6	C ₂₁ H ₂₇ O ₄	-0.9		
		-	-	-	301.143 9	C ₁₈ H ₂₁ O ₄	-0.3		

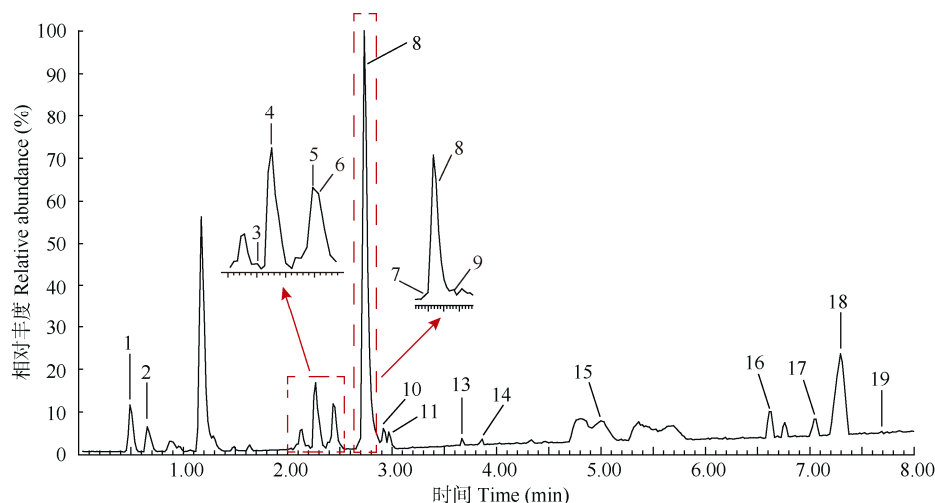


图2 大叶藤黄叶片提取物的负态总离子图。1~19 见表1。

Fig. 2 TIC chromatography (negative mode) of leaf extracts of *Garcinia xanthochymus*. Peaks 1-19 see Table 1.

在初步分离鉴定叶片中化合物的过程中, 通过数据库比较及推断离子片段裂解途径, 共鉴定出 2 个间苯三酚类化合物。峰 17 由准分子离子峰 m/z 483.311 4 [M - H]⁻ 推断分子式为 C₃₀H₄₄O₅, 特征碎片离子为 m/z 329.174 7 [M - H]⁻ 和 m/z 287.128 4 [M - H]⁻, 通过裂解途径(图 4)初步鉴定峰 17 为

garcinielliptone F。

2.2 DPPH 自由基清除能力

从大叶藤黄中分离得到的化合物 1 和 5 均表现出有效的 DPPH 自由基清除效果, 在 5~100 μg/mL 范围内, 其清除能力随着质量浓度的升高而逐渐增强, IC₅₀ 值分别为 146.8 和 39.0 μg/mL (图 5)。

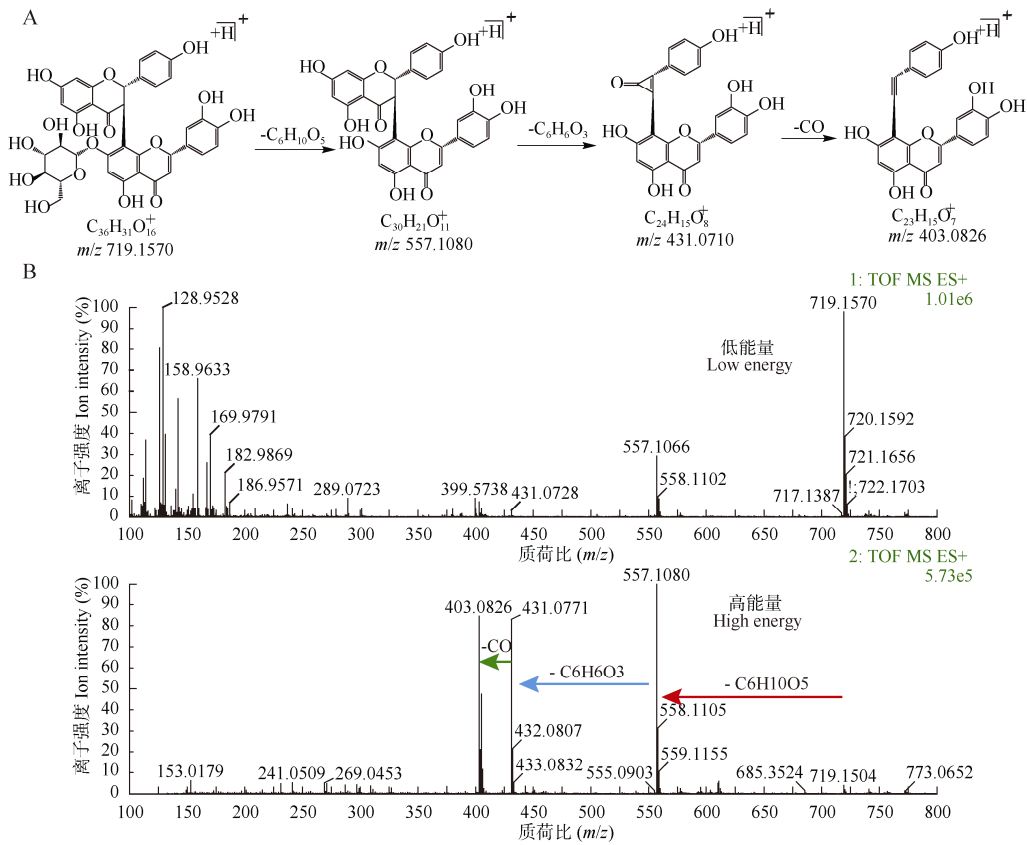


图 3 福木昔(峰 4)的推断过程。A: 福木昔质谱裂解途径; B: MSE 质谱图谱(正态)。

Fig. 3 Inference process of fukugiside (peak 4). A: Proposed fragmentation pathways for fukugiside, B: MSE spectra (positive mode).

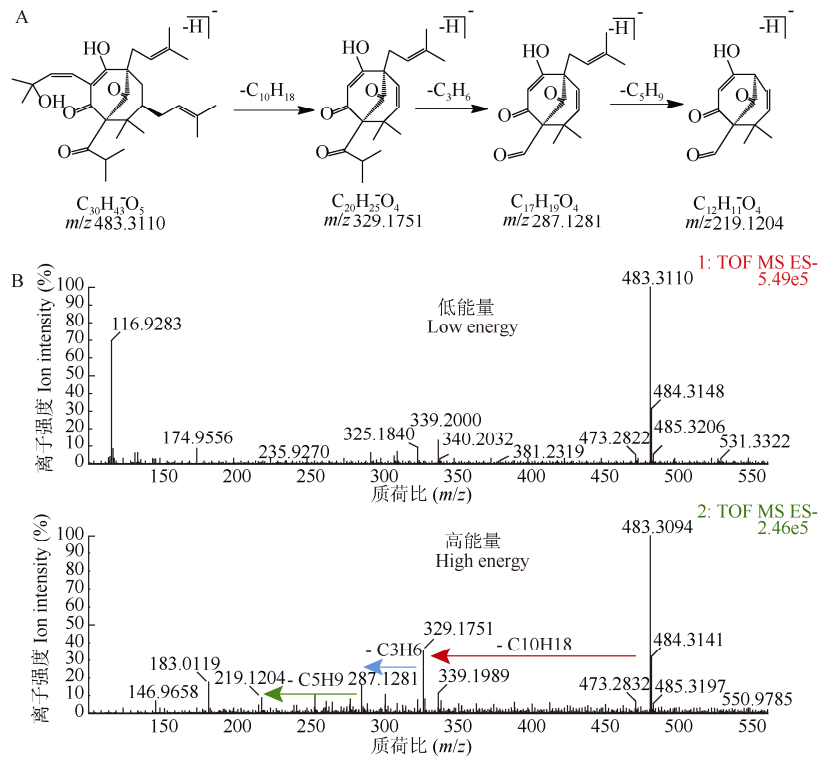


图 4 garcinielliptone F (峰 17)的推断过程。A: garcinielliptone F 质谱裂解途径; B: MSE 质谱图谱(负态)。

Fig. 4 Inference process of garcinielliptone F (peak 17). A: Proposed fragmentation pathways for garcinielliptone F; B: MSE spectra (negative mode).

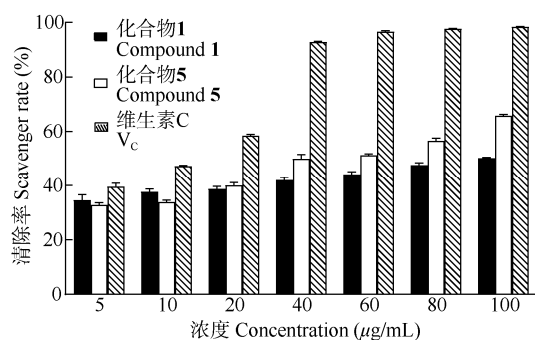


图5 化合物1和5对DPPH自由基的清除作用

Fig. 5 The scavenging effect of compounds 1 and 5 on DPPH

3 结论和讨论

本研究采用 UPLC-QTOF-MS 对大叶藤黄叶片的主要化学成分进行分析, 尝试性地鉴定出 19 个化合物, 主要为双黄酮类、黄酮类和间苯三酚类化合物, 其中, 峰 1、2、5、13~19 为首次从该植物中报道。现代药理研究证明, 黄酮类化合物具有抗肿瘤、抗自由基、抗氧化等作用^[28]。此外, 从大叶藤黄中分离鉴定了 5 个化合物, 分别为二氢山奈酚 (1)、dulcisbiflavonoid A (2)、7-去甲基银杏双黄酮 (3)、mono-[2-(4-carboxy-phenoxy-carbonyl)-vinyl] ester (4)、山奈酚 (5)。其中, 化合物 1 和 2 为首次从大叶藤黄中分离得到, 化合物 3 和 4 为首次从藤黄属植物中分离得到; 化合物 1 和 5 对 DPPH 自由基具有较强的清除活性, IC₅₀ 值分别为 146.8 和 39.0 μg/mL, 其他化合物未显示活性。

据报道, 化合物 1 通过抑制活性 T 细胞的细胞核因子活性来调节 Ca²⁺ 内流, 从而抑制 T 细胞的活性^[29], 同时, 该化合物也对 MCF7 细胞系具有一定的抑制作用, IC₅₀ 值为 12.5 μg/mL^[30]; 化合物 3 对细胞色素 P450 2J2 (CYP2J2) 具有较强的抑制作用, 可以作为 CYP2J2 抑制剂用于药物代谢^[31]; 化合物 5 具有抗氧化、抗菌、抗炎、降脂以及抗癌效应等多种生物学作用^[32]。本研究所得化合物可用于相关活性筛选, 以期为大叶藤黄进行活性化学成分开发和利用提供参考。

参考文献

[1] SONG J L, GAO H, YUAN L, et al. Study on the chemical constituents of *Garcinia xanthochymus* [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2015, 43(32): 222–224. [宋敬丽, 高慧, 袁林, 等. 大叶藤黄化学成分研究 [J]. *安徽农业科学*, 2015, 43(32): 222–224. doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2015.

32.077.]

[2] JI F, LI Z L, NIU S L, et al. Studies on the chemical constituents of the barks of *Garcinia xanthochymus* [J]. *Chin J Med Chem*, 2012, 22(6): 507–510. [季丰, 李占林, 牛生吏, 等. 大叶藤黄茎皮化学成分研究 [J]. *中国药物化学杂志*, 2012, 22(6): 507–510. doi: 10.14142/j.cnki.cn21-1313/r.2012.06.004.]

[3] ZHANG J Y, HAN Y M, CHANG Y P. Advances in studies on chemical constituents of plants in *Garcinia* L. and their pharmacological activities [J]. *Drugs Clins*, 2012, 27(3): 297–303. [张俊艳, 韩英梅, 常允平. 藤黄属植物的化学成分和药理作用研究进展 [J]. *现代药物与临床*, 2012, 27(3): 297–303.]

[4] HAN Q B, QIAO C F, SONG J Z, et al. Cytotoxic prenylated phenolic compounds from the twig bark of *Garcinia xanthochymus* [J]. *Chem Biodivers*, 2007, 4(5): 940–946. doi: 10.1002/cbdv.200790083.

[5] KHAIRINA N, HASSAN N C, TAHER M, et al. Phytochemical constituents and pharmacological properties of *Garcinia xanthochymus*: A review [J]. *Biomed Pharmacother*, 2018, 106: 1378–1389. doi: 10.1016/j.biopha.2018.07.087.

[6] MALMIR M, GOHARI A R, SAEIDNIA S, et al. A new bioactive monoterpene-flavonoid from *Satureja khuzistanica* [J]. *Fitoterapia*, 2015, 105: 107–112. doi: 10.1016/j.fitote.2015.06.012.

[7] SAELEE A, PHONGPAICHIT S, MAHABUSARAKAM W. A new prenylated biflavonoid from the leaves of *Garcinia dulcis* [J]. *Nat Prod Res*, 2015, 29(20): 1884–1888. doi: 10.1080/14786419.2015.1010087.

[8] FENG W S, ZHU B, ZHENG X K, et al. Chemical constituents of *Selaginella stautoniana* [J]. *Chin J Nat Med*, 2011, 9(2): 108–111. doi: 10.3724/SP.J.1009.2011.00108.

[9] WEI W X, PAN Y J, CHEN Y Z, et al. Carboxylic acids from *Phyllanthus urinaria* [J]. *Chem Nat Compd*, 2005, 41(1): 17–21. doi: 10.1007/s10600-005-0064-4.

[10] WANG J R, DUAN J A, ZHOU R H. Chemical constituents from the bark of *Cercidiphyllum japonicum* [J]. *Acta Bot Sin*, 1999, 41(2): 209–212. [王静蓉, 段金殿, 周荣汉. 连香树树皮化学成分的研究 [J]. *植物学报*, 1999, 41(2): 209–212. doi: 10.3321/j.issn:1672-9072.1999.02.020.]

[11] VARUGESE S, THOMAS S, HALEEMA S, et al. Synthesis of enantiopure concave (+)-avenaciolide and (–)-canadensolide skeletons [J]. *Tetrahedron Lett*, 2007, 48(46): 8209–8212. doi: 10.1016/j.tetlet.2007.09.081.

[12] YOSHIMURA M, NINOMIYA K, TAGASHIRA Y, et al. Polyphenolic constituents of the pericarp of mangosteen (*Garcinia mangostana* L.) [J]. *J Agric Food Chem*, 2015, 63(35): 7670–7674. doi: 10.1021/acs.jafc.5b01771.

- [13] LI Y F, CHEN Y, XIAO C Y, et al. Rapid screening and identification of α -amylase inhibitors from *Garcinia xanthochymus* using enzyme-immobilized magnetic nanoparticles coupled with HPLC and MS [J]. *J Chromatogr B*, 2014, 960: 166–173. doi: 10.1016/j.jchromb.2014.04.041.
- [14] PANDEY R, CHANDRA P, KUMAR B, et al. Simultaneous determination of multi-class bioactive constituents for quality assessment of *Garcinia* species using UHPLC-QqQ_{LIT}-MS/MS [J]. *Ind Crops Prod*, 2015, 77: 861–872. doi: 10.1016/j.indcrop.2015.09.041.
- [15] STARK T D, RANNER J, STIGLBAUER B, et al. Construction and application of a database for a five-dimensional identification of natural compounds in *garcinia* species by means of UPLC-ESI-TWIMS-TOF-MS: Introducing gas phase polyphenol conformer drift time distribution intensity ratios [J]. *J Agric Food Chem*, 2019, 67(3): 975–985. doi: 10.1021/acs.jafc.8b06157.
- [16] ARAVIND A P A, PANDEY R, KUMAR B, et al. Phytochemical screening of *Garcinia travancorica* by HPLC-ESI-QTOF mass spectrometry and cytotoxicity studies of the major biflavonoid fukugiside [J]. *Nat Prod Commu*, 2016, 11(12): 1839–1842.
- [17] ARAVIND A P A, PANDEY R, KUMAR B, et al. Phytochemical screening of *Garcinia travancorica* by HPLC-ESI-QTOF mass spectrometry and cytotoxicity studies of the major biflavonoid fukugiside [J]. *Nat Prod Commun*, 2016, 11(12): 1839–1842. doi: 10.1177/1934578X1601101216.
- [18] CHEN Y, GAN F, JIN S, et al. Adamantyl derivatives and rearranged benzophenones from *Garcinia xanthochymus* fruits [J]. *RSC Adv*, 2017, 7(28): 17289–17296. doi: 10.1039/C7RA01543G.
- [19] LI P, YUE G G L, KWOK H F, et al. Using ultra-performance liquid chromatography quadrupole time of flight mass spectrometry-based chemometrics for the identification of anti-angiogenic biflavonoids from edible *Garcinia* species [J]. *J Agric Food Chem*, 2017, 65(38): 8348–8355. doi: 10.1021/acs.jafc.7b02867.
- [20] PARVEEN N S, SINGH M P, KHAN U, et al. Flavonoid constituents of *Garcinia xanthochymus* leaves [J]. *Fitoterapia*, 1994, 65(1): 89–90.
- [21] QUAN G H, OH S R, KIM J H, et al. Xanthone constituents of the fruits of *Garcinia mangostana* with anticomplement activity [J]. *Phytother Res*, 2010, 24(10): 1575–1577. doi: 10.1002/ptr.3177.
- [22] SHIEKH K A, BENJAKUL S, SAE-LEAW T. Effect of chamuang (*Garcinia cowa* Roxb.) leaf extract on inhibition of melanosis and quality changes of pacific white shrimp during refrigerated storage [J]. *Food Chem*, 2019, 270: 554–561. doi: 10.1016/j.foodchem.2018.07.139.
- [23] XU X M, SHI J L, LI L, et al. Biphenyls from the twigs of *Garcinia multiflora* and their antibiobacco mosaic virus activities [J]. *Rec Nat Prod*, 2016, 10(5): 566–571.
- [24] LI Y K, WANG Z Y, WU X X, et al. Biphenyl derivatives from the twigs of *Garcinia bracteata* and their biological activities [J]. *Phytochem Lett*, 2015, 11: 24–27.
- [25] GROSSMAN R B, YANG X W. Structural revision of garcinielliptin oxide and garcinielliptone E [J]. *J Nat Prod*, 2020, 83(6): 2041–2044. doi: 10.1021/acs.jnatprod.0c00306.
- [26] YUN Y, SHIOURA M, HITOTSUYANAGI Y, et al. Garcinielliptone G from *Garcinia subelliptica* induces apoptosis in acute leukemia cells [J]. *Molecules*, 2021, 26(9): 2422. doi: 10.3390/molecules26092422.
- [27] KLAIKLAY S, SUKPONDMA Y, RUKACHAISIRIKUL V, et al. Friedolanostanes and xanthenes from the twigs of *Garcinia hombreniana* [J]. *Phytochemistry*, 2013, 85: 161–166. doi: 10.1016/j.phytochem.2012.08.020.
- [28] FENG D P, DUAN B Z, XIA C L, et al. Study on the chemical constituents of *Carthamus tinctorius* [J]. *Chin Trad Pat Med*, 2021, 43(8): 2253–2255. [冯丹萍, 段宝忠, 夏从龙, 等. 红花化学成分的研究 [J]. *中成药*, 2021, 43(8): 2253–2255. doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2021.08.051.]
- [29] LEE H S, JEONG G S. Aromadendrin inhibits T cell activation via regulation of calcium influx and NFAT activity [J]. *Molecules*, 2020, 25(19): 4590. doi: 10.3390/molecules25194590.
- [30] ELGHONDAKLY M, MOAWAD A, HETTA M. Cytotoxicity and chromatographic analysis of *Dioon spinulosum*, family Zamiaceae [J]. *J Appl Pharm Sci*, 2020, 10(12): 75–82. doi: 10.7324/JAPS.2020.101210.
- [31] WU Z X, JANG S N, PARK S Y, et al. Inhibitory potential of bilobetin against CYP2J2 activities in human liver microsomes [J]. *Mass Spectrom Lett*, 2020, 11(4): 113–117. doi: 10.5478/MSL.2020.11.4.113.
- [32] LEI X Q, CHEN A, LIU Y, et al. Research advances on pharmacological effect of kaempferol [J]. *Stu Tra Elem Heal*, 2017, 34(2): 61–62. [雷晓青, 陈鳌, 刘毅, 等. 山萘酚药理作用的研究进展 [J]. *微量元素与健康研究*, 2017, 34(2): 61–62.]