

天然产物黄酮类化合物的高效液相色谱分析*

姜廷福, 师彦平**

(中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃省天然药物重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 引用了自1997年以来的45篇文献, 综述了黄酮类化合物的高效液相色谱(HPLC)分析方法。着重介绍了黄酮、黄酮醇和双氢黄酮等的定性和定量分析, 同时简要介绍了指纹图谱及药代动力学研究。为黄酮类化合物今后在分离分析、质量控制和药理药效研究等方面的深入研究提供理论依据。

关键词: 黄酮类; 高效液相色谱

中图分类号: O657.7

文献标识码: B

文章编号: 1006-3757(2002)04-0199-09

黄酮类化合物是天然产物中非常重要的一类化合物, 现代研究证明黄酮类化合物是重要的抗氧化剂和自由基消除剂, 是非常有价值的一类天然雌性激素(大豆异黄酮)化合物。它们一般是具有二个苯环(A-环与B-环)通过中央三碳链(C-链)相互连接而成的 $C_6-C_3-C_6$ 基本碳骨架的一系列化合物。依据三碳链的氧化程度和是否成环, 以及B-环的连接位置(2-或3-位)可将该类化合物分为14种基本的碳骨架类型(图1)。黄酮类化合物广泛分布于植物中, 甚至在人们日常生活用到的粮食、蔬菜和水果中也含有相当数量。天然黄酮类化合物多为上述14种基本母核的衍生物, 且多以苷的形式存在。迄今已从天然产物中发现了大量的黄酮类化合物, 其中大

多数具有显著的生理药理活性: 诸如对心血管系统的作用、肝脏抗毒作用、抗炎、抗菌及抗病毒作用; 雌性激素作用、泻下、解痉作用; 抗氧化和消除自由基以及降低血糖作用等, 在医药上已有广泛的应用。此外黄酮类化合物也是重要的功能食品添加剂, 天然抗氧化剂、天然色素、天然甜味剂等^[1]。随着对黄酮类物质的深入研究和不断地开发利用, 其分析方法近年来也得到了迅速的发展。利用先进的分离分析技术和仪器, 建立快速、准确适用的分析方法定性定量分析天然植物的黄酮类化合物就成了非常有意义的研究工作。由于黄酮类化合物的特点: 不易挥发、对热不稳定性、有紫外吸收和荧光, 分子离子峰稳定, 游离苷元一般难溶或不溶于水, 易溶于甲醇、

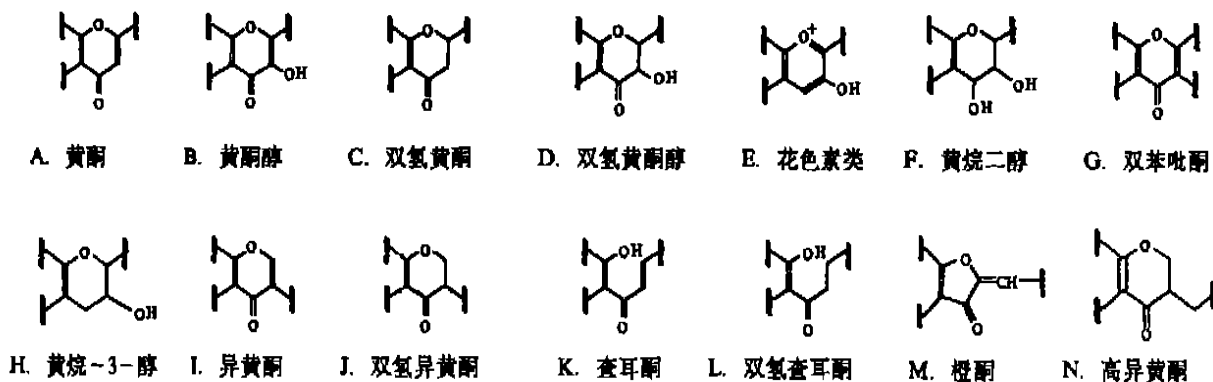


图1 黄酮类化合物三碳链部分结构(C-链)

Fig. 1 The structure sets of three-carbon-chain (C) in flavonoids

* 中国科学院“百人计划”基金项目和中国科学院“知识创新工程”项目资助。

作者简介: 姜廷福, 男, 1975-, 在读博士研究生, 主要从事分离分析科学及其在药物研究方面的应用。

** 通讯联系人。 收稿日期: 2002-08-26; 收到修改稿日期: 2002-10-28。

乙醇、乙酸乙酯、乙醚等有机溶剂及稀碱液中,黄酮苷一般易溶于水、甲醇、乙醇等强极性溶剂,难溶或不溶于苯、氯仿等有机溶剂,加之现代分离分析仪器的发展,高效液相色谱(HPLC)就成了重要的首选仪器被广泛应用于黄酮类化合物的研究。

1 黄酮类化合物

黄酮类化合物的结构特点在于三碳链(C-链)形成吡喃酮结构(图 1 中 A),其紫外光谱有带(300~400 nm)和带(220~280 nm)两个主要的吸收峰。Merken 等^[1]用 HPLC 方法检测了食品(包括龙井茶)中的芹菜素和藤黄菌素。Justesen 等^[2]用

HPLC/MS 对十五种新鲜药材中的黄酮进行了分离分析,发现欧芹的芹菜素含量最大,达到 510~630 mg/100 g。Chen 等^[3]研究了漆树黄酮在鼠体内的代谢,用 HPLC 分离了漆树黄酮及其代谢物,并用 MS 和¹H NMR 确定了代谢物的结构。张玉潜等^[4]用 RP-HPLC 对依普黄酮及其代谢物进行了药代动力学研究,最低检测量分别为 0.04 ng 和 0.05 ng。Nuutila^[5]在 800 °C 下用含 1.2 mol/L HCl 的 50% 甲醇水溶液对黄酮苷进行水解后,分离分析了洋葱和菠菜的芹菜素和藤黄菌素。其余黄酮的 HPLC 分离分析见表 1。

表 1 黄酮类化合物的 HPLC 分离分析

Table 1 The results of isolation and analysis of flavones by HPLC

样 品	测定组分	测定条件(为紫外检测波长)	备 注	文 献
苦竹叶	芹菜素 (Apigenin)	Zorbax-C ₈ , CH ₃ OH-H ₂ O(40:60), 0.2 mL/min, 32, 280 nm	HPLC/MS 联用	18
食 品		Zorbax Eclipse XDB-C ₁₈ , CH ₃ OH-H ₂ O-CH ₃ CN (gradient elution) + 0.05% TFA, 1.0 mL/min 30, 210 nm, 260 nm, 278 nm, 370 nm, 500 nm	分离和定量, DAD	1
十五种新鲜药材		Phenomenexprodigy RPC ₁₈ , A: CH ₃ OH-H ₂ O-HCOOH(30:70:1), B: CH ₃ OH, 1.0 mL/min, 289 nm, 350 nm, 368 nm	MS-APCI	2
洋葱、菠菜		Symmetry C ₁₈ , 20%~60% CH ₃ OH in H ₂ O with 300 μL/L TFA, 0.8 mL/min, 25, 280 nm, 340 nm	黄酮甙的不同水解 方法	5
垂枝桦		HP Hypersil ODS, A: 2.4% THF + 0.25% orthophosphoric acid, B: CH ₃ OH, 220 nm, 280 nm, 320 nm, 360 nm		27
地 钱		100 RP-18, 30, A: 1.5% H ₃ PO ₄ , B: AcOH-CH ₃ CN-H ₃ PO ₄ -H ₂ O (20:24:1.5:54.5), 0.8 mL/min		29
春黄菊花		Zorbax SB-CN, 25, acetonitrile: triethylammonium Phosphate(15%~95%), 1.0 mL/min		34
水果和蔬菜		Phenomenex RP C ₁₈ , A: CH ₃ OH-H ₂ O(30:70), B: CH ₃ OH, B in A 25%~66%, 1.0 mL/min	PAD/MS	13
植物和食品等	藤黄菌素 (Luteolin)	*		1, 2, 5, 13, 27, 29

(续表1)

样品	测定组分	测定条件(为紫外检测波长)	备注	文献
苦竹叶	木犀草素 (Benzopyran)	Zorbax-C ₈ , CH ₃ OH-H ₂ O(40:60), 0.2 mL/min, 32, 280 nm		18
血浆	依普黄酮 (Ipriflavone)	Novar-Par C ₁₈ , CH ₃ CN-H ₃ PO ₄ Buffer(pH 3.5) (1:1), 1.0 mL/min	药代动力学	4
银杏	西阿多黄素 (Sciadopitysin) 白果黄素 (Bilobetin) 银杏黄素 (ginkgetin)	Zorbax ODS, A:CH ₃ OH, B:THF-H ₂ O-HCOOH(34:65:1), 1.0 mL/min, 25, 300 nm		23
尿液	五甲氧基黄酮 (Tangeretin)	Zorbax-C ₈ , 1% HCOOH-CH ₃ CN (20%~100%), 1.0 mL/min, 260 nm	小鼠体内代谢	3
金雀花	5,7-二甲氧基黄酮 (5,7-Dimethoxyflavone) 5,7-二甲氧基-6-甲基黄酮 (5,7-Dimethoxy-6-methylflavone) 5-羟基-7-甲氧基-6-甲基黄酮 (5-Hydroxy-7-methoxy-6-methylflavone)	Lichrospher 100 RP-18, A:H ₂ O-CH ₃ CN-H ₃ PO ₄ (50:50:0.2), B:H ₂ O-CH ₃ CN-H ₃ PO ₄ (30:70:0.2), 1.0 mL/min, 20, 254 nm	环境变化对黄酮含量的影响	12
合生果属植物	3,5-二甲氧基-2',2'- 二甲基吡喃(5',6',8',7)-黄酮 (3,5-Dimethoxy-2',2'- dimethylpyran(5',6',8',7)flavone)	ODS, H ₂ O-CH ₃ CN(100:0:100) 0.8 mL/min, 25, 320 nm	分离定量	16

注:DAD 二极管阵列检测;PAD-光电二极管阵列检测;TFA-三氟乙酸;THF-四氢呋喃;APCI-大气压化学电离源;ODS-十八烷基键合硅胶

* 测定条件与表中相应文献对应

2 黄酮醇类化合物

黄酮醇类化合物是黄酮中最大的一类,与黄酮类化合物比较,其结构特点是在C-环的3-位连有羟基(图1B),其紫外光谱中带(300~400 nm)红移。常见黄酮醇的HPLC分离分析见表2。邹耀洪^[6]在80℃水浴中用95%乙醇提取杨梅叶,定量测定了其中的杨梅素和四种黄酮醇苷。吴惠勤等^[7]用HPLC测定了广东南海市银杏叶的槲皮素、山萘酚和异鼠李素,并讨论了采摘时间和树龄对黄酮醇含量的影响。陈辉强等^[8]测定了苦丁茶中芦丁的含量,并对索氏回流、热浸、超声震荡和醇溶液浸提方法进行了比较,结果表明甲醇提取和超声震荡提取效果最佳。Kaundun等^[9]用HPLC分离分析了松树中丁香素等六种黄酮醇,并以此为依据研究了该类植物的演化。Brolis等^[10]用HPLC进行分离后用DAD和MS测定了贯叶金丝桃中的栎素、异栎素和槲皮素。

3 双氢黄酮类化合物

双氢黄酮类化合物是黄酮C-环中2,3-位双键被饱和的一类化合物(图1C),与黄酮类化合物相比,因共轭链被隔断以致紫外吸收有了较大变化,其带基本以肩峰出现。另外,双氢黄酮类化合物是14种基本碳骨架黄酮中唯一与硼氢化钠具有特征性颜色反应的一类化合物,因此,黄酮中的该类化合物易于通过颜色反应进行初步鉴定。Ishii等^[11]对尿液进行固相萃取后用HPLC对其中的柚皮甙和柚皮素进行了分离分析。最小检测限为25 ng/mL,24 h内RSD小于10%。Hanns^[12]通过对金雀花中四种双氢黄酮的分离分析研究了金雀花二氯甲烷提取物的指纹图谱,讨论了环境等因素对黄酮化合物的影响。Justesen^[13]同时分离测定了蔬菜和水果中的橙皮素、圣草酚和柚皮素。El-Shafae^[14]分别测定了南非香叶木和药用针剂中的双氢黄酮。双氢黄酮的HPLC分离分析见表3。

表 2 黄酮醇类化合物的 HPLC 分离分析

Table 2 The results of isolation and analysis of flavomols by HPLC

样 品	测定组分	测定条件(为紫外检测波长)	备 注	文 献
植物和食品等		*		1,2,5,13,23,27
苦竹叶	槲皮素 (Quercetin)	Zorbax-C ₈ ,CH ₃ OH-H ₂ O(40:60), 0.2 mL/min,32, 280 nm	HPLC/MS	18
银杏叶		YWG-C ₁₈ ,CH ₃ OH-H ₂ O-H ₃ PO ₄ (52:48:0.4),1.0 mL/min,30, 360 nm		19
南雄银杏叶		Kromasil C ₁₈ ,CH ₃ OH-H ₃ PO ₄ 水溶液 (4 g/L)(5:1),1.0 mL/min,30, 254 nm	采摘时间和 树龄的影响	7
银杏叶		YWG-C ₁₈ CH ₃ OH-H ₂ O(40:60), 0.8 mL/min,25, 360 nm	SFE 萃取	20
银杏叶提取物		YWG-C ₁₈ ,CH ₃ OH-H ₂ O(68:32), 1.0 mL/min,25~28, 360 nm	酸水解	21
银杏叶		RPC ₈ (SPHERI-5,RP-8),CH ₃ CN-H ₂ O- i-Propanol(47:100:5),1.0 mL/min, 360 nm	总黄酮含量	22
青钱柳		Alltima C ₁₈ ,A:H ₂ O-AcOH(98:2), B:CH ₃ CN,0.6 mL/min		24
苦丁茶		Lichrosorb RP-18,CH ₃ OH-H ₂ O-H ₃ PO ₄ (55:44.5:0.5),1.0 mL/min,25, 360 nm	定量 不同采期 不同树种	31
荷 叶		Novapak C ₁₈ ,CH ₃ OH-H ₂ O(50:50), 0.7 mL/min,25, 370 nm	定量	33
蔓越桔		Eclipse XDR-C ₁₈ ,A:H ₂ O-AcOH (97:3),B:CH ₃ OH, 280 nm, 360 nm		35
白车轴草		Eurospher100-C ₁₈ ,H ₃ PO ₄ (pH=2)-CH ₃ OH, 290 nm	植物黄酮代谢	25
黄 瓜		Lichrospher RP-18 CH ₃ OH-CH ₃ CN H ₂ O-H ₃ PO ₄ (2:20:75:1)	同属异种植物 中黄酮的变化	26
苹果和梨		Aqua 5 C ₁₈ ,A:AcOH-H ₂ O(2:98), B:CH ₃ CN-H ₂ O-AcOH(50:49.75:0.25), 1.0 mL/min,25, 320 nm	DAD/MS	30
松 树		Micro-Bondapak C ₁₈ ,H ₂ O-CH ₃ OH- AcOH(60:40:5),1.5 mL/min, 365 nm	植物演化	9
贯叶金丝桃		201 TP 54 RP-18,A:H ₂ O-85% H ₃ PO ₄ (99.7:0.3),1.0 mL/min,30, 270 nm	DAD/MS	10
小鼠组织		Genesis C ₁₈ ,CH ₃ OH-AcOH(92.5:7.5), 0.8 mL/min,40, 420 nm		43
食物、水果及植物等	山萘酚 (Kaempferol)	*		1,2,5,7,9,13,19,20, 21,22,23,24,26,27,31

(续表 2)

样 品	测定组分	测定条件(为紫外检测波长)	备 注	文 献
食物、水果及植物等	异鼠李素 (Isorhamperol)	*		2,7,9,13,19, 20,21,23,29,43
食物、水果及植物等	杨梅素 (Myricetin)	*		1,5,6,9, 13,25,27
黄 瓜	异巴基斯坦菌素 (Isoramnetine)	Lichrospher RP-18 CH ₃ OH CH ₃ CN H ₂ O H ₃ PO ₄ (2 20 75 1)		26
松 树	丁香素 (Syringetin)	Micro-Bondapak C ₁₈ ,H ₂ OCH ₃ OH+AcOH (60 40 5),1.5 mL/min, 365 nm		9
贯叶金丝桃	栎 素 (Quercitrin) 异栎素 (Isoquercitrin)	201 TP 54 RP-18, A:H ₂ O-85 % H ₃ PO ₄ (99.7 0.3), 1.0 mL/min,30 , 270 nm		10
尿 液	漆树黄酮 (Fisetin)	Zorbax-C ₈ ,1 % HCOOH-CH ₃ CN (20 % ~ 100 %),1.0 mL/min, 260 nm		3
苦丁茶	芦 丁 (Rutin)	Hypersil C ₁₈ ,CH ₃ OH-H ₂ O-AcOH(40 60 1), 1.0 mL/min,25 , 330 nm		12
毛竹叶		Zorbax-C ₈ ,CH ₃ OH-H ₂ O-AcOH(40 60 2), 1.0 mL/min,32 , 280 nm		30

注:DAD 二极管阵列检测;PAD-光电二极管阵列检测;TFA-三氟乙酸;THF-四氢呋喃;APCI-大气压化学电离源;ODS-十八烷基键合硅胶

* 测定条件与表中相应文献对应

表 3 双氢黄酮类化合物的 HPLC 分离分析

Table 3 The results of isolation and analysis of flavanones by HPLC

样 品	测定组分	测定条件(为紫外检测波长)	备 注	文 献
食 品	柚皮素 (Naringenin)	Zorbax Eclipse XDB-C ₁₈ , CH ₃ OH-H ₂ O-CH ₃ CN (gradient elution) + 0.05 % TFA,1.0 mL/min 30 , 210 nm, 260 nm, 278 nm, 370 nm	分离定量	1
尿 液		Nertsil ODS-2 ,A:CH ₃ CN-0.1 M ammonium acetate-AcOH(25 75 0.05 ,pH 8.0), B:CH ₃ CN-0.1 M ammonium acetate-AcOH (18 81 1 ,pH 4.7),1.0 mL/min, 282 nm, 324 nm	定 量	11
水果和蔬菜		Phenomenex RP C ₁₈ ,A:CH ₃ OH-H ₂ O(30:70), B:CH ₃ OH,B in A 25 % ~ 66 %,1.0 mL/min	PAD/MS	13
食品、水果和蔬菜	橙皮素 (Hesperetin)	*		1,13
水果和蔬菜	圣草酚 (Eriodictyol)	Phenomenex RP C ₁₈ ,A:CH ₃ OH-H ₂ O(30 70), B:CH ₃ OH,B in A 25 % ~ 66 %,1.0 mL/min		13

(续表 3)

样 品	测定组分	测定条件(为紫外检测波长)	备 注	文 献
啤酒和啤酒花	异黄酮酚 (Isoxanthohmrol)	Phenomenex RP C ₁₈ , 1 % HCOOH-CH ₃ CN (40 % ~ 100 %), 0.8 mL/min	定 量	17
南非香叶木	6-甲氧基-柚皮素 (6-Dimethoxy-Naringenin)	LiChrosorb RP-18, CH ₃ OH-H ₂ O (60:40), 1.5 mL/min, 345 nm		14
金雀花	5,7-二甲氧基黄酮 (5,7-Dimethoxy flavanone)	Lichrospher 100 RP-18, A: H ₂ O-CH ₃ CN-H ₃ PO ₄ (50:50:0.2), B: H ₂ O-CH ₃ CN-H ₃ PO ₄ (30:70:0.2), 1.0 mL/min, 20, 254 nm	环境变化对黄 酮含量的影响	12
合生果属植物	3',4'-亚甲二氧基-(2'',3'',7,8)- 呋喃黄酮 (3',4'-Methylenedioxy-(2'',3'',7,8)- furanoflanone)	ODS, H ₂ O-CH ₃ CN(100:0~0:100), 0.8 mL/min, 25, 320 nm	分离定量	16

注: DAD 二极管阵列检测; PAD 光电二极管阵列检测; TFA- 三氟乙酸; THF- 四氢呋喃; APCI- 大气压化学电离源; ODS- 十八烷基键合硅胶

* 测定条件与表中相应文献对应

4 其 它

其它种类黄酮的 HPLC 分离分析如表 4 所示。
Vinja^[15]等通过对儿茶素和表儿茶素的分离研究了

十种植物提取物的指纹图谱。Nogueria 等^[16]测定了合生果属植物中呋喃黄酮的含量。Stevens^[17]用 LC/MS 联用技术分离分析了啤酒中的查耳酮类化合物黄腐酚。

表 4 其它类型黄酮类化合物的 HPLC 分析

Table 4 The results of isolation and analysis of other flavones by HPLC

黄酮种类	样 品	测定组分	测定条件(为紫外检测波长)	备 注	文 献
黄酮-3-醇	食品	儿茶素 (Catechin)	Zorbax Eclipse XDB-C ₁₈ , CH ₃ OH- H ₂ O-CH ₃ CN (gradient elution) + 0.05 % TFA, 1.0 mL/min, 30, 210 nm, 260 nm, 278 nm, 370 nm, 500 nm	分离定量	1
	葡萄籽、葡萄茎、 松树皮		Lichrosorb RP C ₁₈ , AcOH(0 % ~ 5 %) with continuous in flow of CH ₃ OH(10 %), 1.2 ~ 2.0 mL/min, 25, 280 nm	黄烷酮的 指纹图谱	15
	绿茶和红茶		Partisphere 5 C ₁₈ , A: CH ₃ CN-TFA(100:0.035), B: CH ₃ CN-TFA(100:0.025), A/B (90:10~60:40), 1.0 mL/min, 32, 205 nm	比较 HPLC 和 CE	28
	酒 样		Novapak C ₁₈ , A: CH ₃ OH-AcOH-H ₂ O (10:2:88), B: CH ₃ OH-AcOH-H ₂ O (90:2:8), 1.0 mL/min, 280 nm	FD	37
	食品、葡萄等	表儿茶素 (Epicatechin)	*		1, 3, 7, 15

(续表 4)

黄酮种类	样 品	测定组分	测定条件(为紫外检测波长)	备 注	文 献
	尿液和血浆	茶黄素 (Theaflavin)	Symmetry RP C ₁₈ , Spherisorb ODS2, Inersil ODS2; A: H ₂ O-CH ₃ CN-AcOH(96:2:2), B: CH ₃ CN-AcOH(98:2)	体内代谢 ESI-MS	42
黄 烷	合生果属植物	3,4-甲氧基- (2'',3'',7,8)- 呋喃黄烷 (3,4-Dimethoxy- (2'',3'',7,8)- furanoflavan)	ODS, H ₂ O-CH ₃ CN(100:0~0:100) 0.8 mL/min, 25 °C, 320 nm	分离定量	16
查耳酮	啤酒和啤酒花	黄腐酚 (Xanthohumol)	Phenomenex RP C ₁₈ , 1% HCOOH CH ₃ CN(40%~100%), 0.8 mL/min	定 量	17
花色素		花青素 (Cyanidin) 翠雀素 Delphinidin 锦葵色素 (Malvidin) 花葵素 (Pelargonidin)	Zorbax Eclipse XDB-C ₁₈ , CH ₃ OH-H ₂ O-CH ₃ CN (gradient elution) + 0.05% TFA, 1.0 mL/min 30 °C, 210 nm, 260 nm, 278 nm, 370 nm, 500 nm		1

注:FD-荧光检测;DAD-二极管阵列检测;PAD-光电二极管阵列检测;TFA-三氟乙酸;THF-四氢呋喃;APCF-大气压化学电离源
ODS-十八烷基键合硅胶; * 测定条件与表中相应文献对应

总之,黄酮类化合物是具有重要药理活性和生理活性的一类物质,是中草药的有效成分,也是食品中的主要天然抗氧化剂和色素添加剂.本文在查阅1997年以来部分文献的基础上,综述了黄酮类化合物的HPLC配合紫外检测器、光电二极管阵列检测器和质谱检测器的多种分析方法.重点介绍了黄酮类中大量存在,具有代表性的黄酮、黄酮醇和双氢黄酮等类的定性和定量分析方法,也简要介绍了HPLC针对黄酮类的指纹图谱及药代动力学研究.该综述有望为含有黄酮类化合物的植物和体液在分离分析、质量控制和药理药效研究等方面的深入研究提供依据.

参考文献:

- [1] Merken H M, Beecher G B. Liquid chromatographic method for the separation and quantification of prominent flavonoides[J]. J. Chromatogr. A, 2000, 897:177-184.
- [2] Justesen U J, Knuthsen P. Composition of flavonoids in fresh herbs and calculation of flavonoid intake by use of herbs in traditional Danish dishes[J]. Food Chemistry, 2001, 73:245-250.
- [3] Chen H, Zuo Y G, Deng Y W. Separation and determination of flavonoids and other phenolic compounds in cranberry juice by high-performance liquid chromatography[J]. J. Chromatogr. A, 2001, 913:387-395.
- [4] 张玉潜, 陈充抒, 孙效东. RP-HPLC法同时测定依普黄酮及其代谢物M⁻ 血浆浓度及药代动力学研究[J]. 药物分析杂志, 1997, 17(3):150-151.
- [5] Nuutila A M, Kammiovirta K, Oksman-Caldentey K M. Comparison of methods for the hydrolysis of flavonoids and phenolic acids from onion and spinach for HPLC analysis[J]. Food Chemistry, 2002, 76:519-525.
- [6] 邹耀洪, 李桂荣. 反相高效液相色谱分析杨梅叶中抗氧化成分黄酮类化合物[J]. 分析化学, 1998, 26(5):531-534.
- [7] 吴惠勤, 程志青, 张桂英, 等. 南雄银杏叶黄酮含量的HPLC测定[J]. 分析测试学报, 2001, 20(6):53-54.
- [8] 陈辉强, 崔宏伟. 苦丁茶中黄酮类化合物(芦丁)的HPLC测定[J]. 广西轻工业, 2000, 3:40-42.
- [9] Kaundun S S, Lebreton P, Fady B. Genetic variation in the needle flavonoid composition of Pinus brutia var. brutia populations[J]. Biochemical Systematics and Ecology, 1998, 26:485-494.
- [10] Brolis M, Gabetta B, Fuzzati N, et al. Identification by high-performance liquid chromatography-diode array detection-mass spectrometry

- and quantification by high-performance liquid chromatography-UV absorbance detection of active constituents of hypericum perforatum[J]. *J. Chromatogr. A*, 1998, 825:9-16.
- [11] Ishii K, Furuta T, Kasuya Y. Determination of naringin and in human urine by high-performance liquid chromatography utilizing solid-phase extraction[J]. *J. Chromatogr. B*, 1997, 704:299-305.
- [12] Häberlein H, Tschiersch K P. On the occurrence of methylated and methoxylated flavonoids in leptospermum scoparium[J]. *Biochemical Systematics and Ecology*, 1998, 26:97-103.
- [13] Justesen U, Knuthsen P, Leth T. Quantitative analysis of flavonols, flavones, and flavanones in fruits, vegetables and beverages by high-performance liquid chromatography with photo-diode array and mass spectrometric detection [J]. *J. Chromatogr. A*, 1998, 799:101-110.
- [14] El-Shafae A M, El-Domiaty M M. Improved LC methods for the determination of diosmin and/or hesperidin in plant extracts and pharmaceutical formulations [J]. *J. pharma. Bio. Anal.*, 2001, 26:539-545.
- [15] Vinja K. High-performance liquid chromatographic determination of flavan fingerprints in plant extracts [J]. *J. Chromatogr. A*, 1997, 775:359-367.
- [16] Nogueira M A, Queiroz S C N, Magalhães A F, et al. Flavonoids from lonchocarpus latifolius roots [J]. *Phytochemistry*, 2000, 55:787-792.
- [17] Stevens J F, Taylor A W, Deinzer M L. Quantitative analysis of xanthohumol and related prenylflavonoids in hops and beer by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J. Chromatogr. A*, 1999, 832:97-107.
- [18] 肖贻崧, 张廷志, 侯镜德. 苦竹叶中黄酮类化合物的液相色谱-质谱联用分析[J]. 宁波高等专科学校学报, 2001, 13(增):123-125.
- [19] 王爱民. 高效液相色谱分析银杏叶提取物中总黄酮[J]. 贵州师范大学学报, 1997, 15(3):47-49.
- [20] 左雄军, 李 静. 银杏叶 SF-CO_2 萃取物与残叶银杏黄酮的 HPLC 分析[J]. 广州化学, 1999, 3:42-44.
- [21] 匡晓帆, 吴 江. HPLC 法测定 EGB 中黄酮含量的应用研究 [J]. 四川大学学报, 1998, 35(1):147-150.
- [22] 郑一美. HPLC 测定银杏叶中黄酮甙的含量[J]. 浙江师大学报, 1998, 21(3):68-69.
- [23] 池静端, 何秀峰, 刘爱茹, 等. HPLC 法测定银杏叶中 6 种黄酮成分的含量[J]. 药学学报, 1997, 32(8):625-628.
- [24] 易 醒, 谢明勇, 王远兴, 等. 反相液相色谱法测定青钱柳中黄酮化合物含量[J]. 南昌大学学报, 2001, 25(2):161-164.
- [25] Schittko U, Burghardt F, Fiedler K, et al. Sequestration and distribution of flavonoids in the common blue butterfly polyommatus icarus reared on trifolium repens[J]. *Phytochemistry*, 1999, 51:609-614.
- [26] Krauze-Baranowska M, Cisowski W. Flavonoids from some species of the genus Cucumis[J]. *Biochemical Systematics and Ecology*, 2001, 29:321-324.
- [27] keinänen M, Julkunen-Tiitto M. High-performance liquid chromatographic determination of flavonoids in Betula pendula and Betula pubescens leaves[J]. *J. Chromatogr. A*, 1998, 793:370-377.
- [28] Lee B-L, Ong C-N. Comparative analysis of tea catechins and theaflavins by high-performance liquid chromatographic and capillary electrophoresis[J]. *J. Chromatogr. A*, 2000, 881:439-447.
- [29] Markham K P, Ryan K G, Bloor S J, et al. An increase in the luteolin: apigenin ratio in marchantia polymorpha on uv-b enhancement [J]. *Phytochemistry*, 1998, 48(5):791-794.
- [30] Schieber A, Keller P, Carle R. Determination of phenolic acids and flavonoids of apple and pear by high-performance liquid chromatography[J]. *J. Chromatogr. A*, 2001, 910:265-273.
- [31] 郁建平, 万晴娇, 张迪清, 等. 贵州苦丁茶黄酮研究[J]. 贵州科学, 1998, 16(4):286-290.
- [32] 张廷之, 侯镜德, 徐秀珠. 反相液相色谱法测定毛竹叶中总黄酮[J]. 理化检验-化学分册, 2001, 27(3):117-118.
- [33] 洪庆慈, 汪海峰. 荷叶中黄酮类物质含量的测定[J]. 贵州工程学院学报, 2001, 22(2):50-54.
- [34] Scalia S, Guffreda L, Pallado P. Analytical and preparative supercritical fluid extraction of Chamomile flowers and its comparison with conventional methods[J]. *J. pharma. Bio. Anal.*, 1999, 21:549-558.
- [35] Nielsen S E, Breinholt V, Cornett C, et al. Biotransformation of the citrus flavone tangeretin in rats. Identification of metabolites with intact flavane nucleus[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2000, 38:739-746.
- [36] Gu X L, Chu Q Y, O, Dwyer M, et al. Analysis of resveratrol in wine by capillary electrophoresis[J]. *J. Chromatogr. A*, 2000, 881:471-481.
- [37] Rodríguez-Delgado M A, Malovan Š, Pérez J P, et al. Separation of phenolic compounds by high-performance liquid chromatography with absorbance and fluorimetric detection[J]. *J. Chromatogr. A*, 2001, 912:249-257.
- [38] 许旭东, 张曙明, 张找梅, 等. 反相液相色谱法测定木属植物中黄酮类和香豆精含量[J]. 药学学报, 1999, 34(1):46-48.
- [39] 刘 斌, 陆蕴如. 高效液相色谱法测定蒲黄不同炮制品中两种黄酮甙的含量[J]. 中国中药杂志, 1998, 23(7):402-404.
- [40] 陶永胜, 李 华, 王 华. 葡萄酒中主要的黄酮类化合物及其分析方法[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2001, 4:14-17.
- [41] Spring O, Heil N, Eliasson U. Cheosystematic studies on the genus scalesia (asteraceae) [J]. *Biochemical Systematics and Ecology*, 1999, 27:277-288.
- [42] Mulder T P J, Platerink C J, Schuyt W, et al. Analysis of theaflavins in biological fluids using liquid chromatography-electrospray mass spectrometry[J]. *J. Chromatogr. B*, 2001, 760:271-279.
- [43] Morrice P C, Wood S G, Duthie G G. High-performance liquid chromatographic determination of quercetin and isorhamnetin in rat tissues using β -glucuronidase and acid hydrolysis[J]. *J. Chromatogr. B*, 2000, 738:413-417.

Analysis of Flavonoids in Natural Products with HPLC

JIANG Ting-fu, SHI Yan-ping

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences, Key Laboratory for Natural Medicine of Gansu Province, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Flavonoids are widely distributed in the plant kingdom and over 4 000 different flavonoids have been identified. Most of these compounds are strong anti-oxidants that can be found in vegetables, fruits, wine, tea, and so on, so flavonoids play a most important role in human health. In order to separate and determine the flavonoids in many plants more convenient, the review with 43 references was presented to introduce the analytical methods of quantity and quality of natural product flavonoids, including flavone, flavonol and flavanone and other type with HPLC. Meantime fingerprints and pharmacokinetic were also brief introduced.

Key words: flavonoids; HPLC

Classifying number: O657.7

启事

招聘博士后和访问学者

招聘单位: 中国科学院兰州化学物理研究所、羰基合成与选择氧化国家重点实验室
环境催化组

研究方向: 自烃类和含氧化合物催化制氢
有机和无机污染物的低温催化消除
自组装有机无机复合膜的光电化学

待遇: 参照国家相关规定执行

提供材料: 个人简历、同行专家推荐信(2份)

联系方式: 中国科学院兰州化学物理研究所 吕功煊研究员

甘肃 兰州 730000

电话: 0931-8277837, 13008772532

传真: 0931-8277088

e-mail: gxlu@ns.lzb.ac.cn lu-gx@yeah.net