

# 茯砖茶中黄酮类化合物的分离与鉴定

陆英<sup>1,2</sup>, 钟晓红<sup>2</sup>, 操君喜<sup>1</sup>, 林海燕<sup>3</sup>, 陈栋<sup>1</sup>, 刘仲华<sup>2,3</sup>

(1. 广东省农业科学院饮用植物研究所, 广东广州 510000) (2. 湖南农业大学园艺园林学院, 湖南长沙 410128)  
(3. 国家植物功能成分利用工程技术研究中心, 湖南长沙 410128)

**摘要:** 本文采用高速逆流色谱与制备液相联用技术分离茯砖茶中黄酮类化合物。高速逆流色谱以正丁醇/乙酸乙酯/乙腈/0.5%乙酸水=12:2:3:15(V/V)为溶剂体系, 将茯砖茶提取物分成7个流分, 各流分经制备液相分离, 获得19个化合物, 利用波谱方法鉴定了15个化合物, 均为黄酮类化合物: 分别为芹菜素-6,8-二-C- $\beta$ -D-葡萄糖(1), 芹菜素-6-C- $\alpha$ -L-阿拉伯糖-8-C- $\beta$ -D-葡萄糖(2), 芹菜素-7-O- $\beta$ -D-半乳糖-8-C- $\beta$ -D-葡萄糖苷(3), 槲皮素-3-O-葡萄糖-(1-3)-鼠李糖-(1-6)-葡萄糖(4), 山奈酚-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖-(1-3)- $\alpha$ -L-鼠李糖-(1-6)- $\beta$ -D-葡萄糖苷(5), 芹菜素-7-O- $\alpha$ -L-鼠李糖-8-C- $\beta$ -D-半乳糖(6), 芦丁(7), 山奈酚-3-O- $\alpha$ -L-鼠李糖-(1-6)- $\beta$ -D-葡萄糖苷(8), Camelliquercetiside A(10), 杨梅素 3-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷(12), 异牡荆苷(13), 牡荆苷(15), 槲皮素 3-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷(16), Camelliquercetiside C(17), 山奈酚-3-O- $\beta$ -D-半乳糖苷(18), 其中化合物3和6为新黄酮碳苷化合物, 化合物1为茶叶中首次发现。

**关键词:** 茯砖茶; 高速逆流色谱; 制备液相; 黄酮; 分离

文章编号: 1673-9078(2017)3-285-294

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.3.043

## Isolation and Identification of the Flavones from Fuzhuan Tea

LU Ying<sup>1,2</sup>, ZHONG Xiao-hong<sup>2</sup>, CAO Jun-xi<sup>1</sup>, LIN Hai-yan<sup>3</sup>, CHEN Dong<sup>1</sup>, LIU Zhong-hua<sup>2,3</sup>

(1. Drinkable Plant Research Institute (Tea Research Center), Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510000) (2. College of Horticulture and Landscape, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China) (3. National Research Center of Engineering Technology for Utilization of Functional Ingredients from Botanicals, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

**Abstract:** A method for the preparative separation of flavone compounds from Fuzhuan tea using high-speed counter-current chromatography coupled with high-performance liquid chromatography (HSCCC-HPLC) is established in this study. The *n*-butanol-ethyl acetate-cetonitrile-0.5% acetic acid (12:2:3:15, V/V/V) was used as the solvent system for HSCCC, and seven fractions were first separated by HSCCC. Subsequently, each fraction was isolated by the preparative HPLC and 19 compounds were obtained. Fifteen compounds were identified by the spectral methods and all of them were flavonoids: apigenin-bis-6,8-C- $\beta$ -D-glucopyranoside (1), apigenin-6-C- $\alpha$ -L-arabinopyranosyl-8-C- $\beta$ -D-glucopyranoside (2), apigenin-7-O- $\beta$ -D-galactopyranosyl-8-C- $\beta$ -D-glucopyranoside (3), quercetin-3-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1-3)-L-rhamnopyranosyl-(1-6)- $\beta$ -D-glucopyranoside (4), kaempferol-3-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1-3)- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1-6)- $\beta$ -D-glucopyranoside (5), apigenin-7-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-8-C- $\beta$ -D-galactopyranoside (6), rutin (7), kaempferol-3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1-6)- $\beta$ -D-glucopyranoside (8), camelliquercetiside A (9), myricetin-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (10), isovitexin (11), vitexin (12), quercetin-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (13), camelliquercetiside C (14), kaempferol-3-O- $\beta$ -D-galactopyranoside (15). Among them, compound 3 and compound 6 were new C-glycosyl flavones and compound 1 was isolated from tea for the first time.

**Key words:** Fuzhuan tea; high-speed countercurrent chromatography (HSCCC); preparative high-performance liquid chromatography (HPLC); flavones; isolation

黑茶是指经过一定年份仓储陈化后才大量饮用的

收稿日期: 2016-02-04

基金项目: 国家茶叶产业技术体系建设专项 CARS-23; 湖南省教育厅项目 (15A088, 15C0670)

作者简介: 陆英 (1970-), 女, 博士, 副教授, 主要从事天然产物开发与利用

通讯作者, 陈栋 (1961-), 男, 博士, 教授, 主要从事茶叶加工与利用研究;

刘仲华 (1965-), 男, 博士, 教授, 主要从事茶叶加工与利用研究

特殊茶类, 包括湖南生产的陈年茯砖茶、黑砖茶、千两茶、湖北生产的陈年青砖茶、四川的陈年康砖茶、金尖茶、云南的陈年普洱茶广西的六堡茶和广东的陈年老茶等产品, 它是我国特有的茶类之一。近年来, 陈年黑茶类受到越来越多人的喜爱, 成为中国茶叶消费和产业发展的新亮点。黑茶属于后发酵茶, 在其加工和陈化过程中存在多种微生物菌群的相互作用, 它们共同参与了茶叶物质的复杂转化, 因此在滋味品质、

内含成分及作用功能上均与其他茶类存在较大差异,形成其独特的品质风格。由于加工原料、生产工艺和微生物菌群等方面的差异,黑茶又分为不同的花色产品,其化学成分及功能也因此各有差异。目前,许多研究者利用传统分离纯化方法,主要从普洱茶中分离鉴定了多个儿茶素、多酚及新型儿茶素衍生物<sup>[1-5]</sup>、黄酮<sup>[1,2,5,6]</sup>、生物碱<sup>[7,8]</sup>和洛伐他汀<sup>[9]</sup>等化学成分,对茯砖茶的化学成分研究相对较少,除茶叶中常见的儿茶素及多酚类外,凌铁军等<sup>[10]</sup>从茯砖茶中分离出3个新三萜化合物,彭晓赞等<sup>[11]</sup>从茯砖茶中主要微生物冠突散囊菌进行发酵培养,从发酵液中分离得到9个化合物,苯甲醛类化合物是其主要代谢产物。罗珍美<sup>[12]</sup>从茯砖茶中分离鉴定3个新化合物。

过去,学者们虽然对茯砖茶的化学成分研究取得一定进展,但由于在仓储陈化过程中,不同陈化年份茯砖茶受微生物作用、湿热作用、自动氧化作用等因素的影响程度不一样,因此汤色、滋味和效用等方面也存在明显差异。至今为止,关于不同仓储陈化年份茯砖茶化学成分及其作用机理的比较研究还极为少见。同时,过去文献中分离化学成分的方法多采用传统方法,如硅胶和凝胶色谱等,操作复杂、重现性差,难以实现对化合物功能的研究。本研究采用高速逆流色谱与制备液相联用技术,力图从不同仓储陈化年份的茯砖茶中制备分离得到多个黄酮类化合物,并鉴定其分子结构,以期为不同陈化年份茯砖茶的化学鉴定及功能研究奠定基础。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 仪器

TBE-300A型高速逆流色谱(HSCCC)仪(聚四氟乙烯柱,内径1.6 mm,柱容积280 mL,转速0~1000 r/min)(中国上海同田生化技术有限公司),配有:TBD-2000外检测仪,LX-300恒温器,TBP-50A恒流泵(北京长流科技仪器公司);分析型LC20 AT-VP Plus高效液相色谱仪(日本岛津公司),SPD-M20A VP紫外检测器,wondasil<sup>TM</sup>C18反相色谱柱(250 mm×4.6 mm,5 μm);制备型LC8A高效液相色谱仪(日本岛津公司),SPD-20A紫外检测器,UnitaryC18反相色谱柱(250 mm×10 mm,5 μm);MODULYOD-23冷冻干燥仪(美国热电公司);Agilent 1260 UPLC-G6530 QTOF液质联用仪(美国安捷伦公司);Bruke 400M核磁共振仪(德国布鲁克公司)

### 1.2 试剂与amp;原料

茯砖茶:茯砖茶(湘益牌特制茯砖茶,2006年生产,陈化时间8年,湖南益阳茶叶公司)。

色谱纯乙腈(国药集团化学试剂公司)和甲醇(天津市大茂化学剂厂);分析纯乙酸乙酯、正丁醇、甲醇(天津市恒兴化学试剂制造有限公司),磷酸(上海山浦有限公司);食用级酒精。

## 1.3 提取与amp;分离

### 1.3.1 茯砖茶提取物的制备

取茯砖茶300 g,用8倍质量的95%乙醇超声提取3次,每次1 h,合并提取液,用旋转蒸发仪回收乙醇,加500 mL水悬浮,再用等体积石油醚萃取至石油醚无色,水层浓缩,冷冻干燥后作为高速逆流色谱(HSCCC)进样原料。

### 1.3.2 分析型 HPLC 方法

柱温30℃,输出波长280 nm,流速1 mL/min,流动相:水(0.2%磷酸)(A)-乙腈(B),梯度洗脱方式:0~60 min(5% B→30% B)。

### 1.3.3 高速逆流色谱的初步分离

取正丁醇、乙酸乙酯、乙腈、0.5%乙酸水溶液按12:2:3:15(V/V)配制,充分混合后静置分层过夜;上相与下相分离,超声脱气30 min后将上相溶剂以20 mL/min的流速泵入主机管路,待上相溶剂充满管路后,仪器以850 r/min转速正向旋转,柱温箱25℃,再将下相以2 mL/min的流速泵入主机管路,平衡后取1.3.1制备的提取物300 mg用20 mL下相溶解,进样后运行图谱采集,检测波长280 nm。根据峰形手动收集流出液。不同流分减压浓缩后用10~20 mL甲醇溶解后经制备液相分离。

### 1.3.4 制备 HPLC 分离化合物

HSCCC不同流分甲醇溶液进样,以甲醇和0.5%冰乙酸水为流动相,梯度洗脱,根据峰形收集流出物,从流分1中得化合物1、2、3、4和5;从流分2中得化合物6、7、8、10和11;从流分4中得化合物12、13和14;从流分5中得化合物15和16;从流分6中得化合物17、18和19。

## 1.4 结构鉴定

化合物质谱采用正、负离子模式,在Agilent 1260 UPLC-G 6530 QTOF质谱联用仪测定;化合物核磁共振谱用Bruke400M核磁共振仪完成,以TMS为内标在DMSO-*d*<sub>6</sub>中测定,化合物根据需要增加二维HMBC、HSQC谱。

## 2 结果与分析

## 2.1 茯砖茶提取物的制备

茯砖茶水提取物的 HPLC 图见图 1, 茯砖茶中含有多个化合物, 除没食子酸、咖啡因等色谱峰较高, 其他色谱峰均很小。由于茯砖茶水提取物中含有较多的多糖、蛋白质及茶褐素等水溶性成分, 不利于后续化合物的分离, 因此采用 95%乙醇作为提取溶剂, 减少这些水溶性成分溶出, 经 HPLC 分析表明, 乙醇提取液中的色谱峰与水提取液基本一致。醇提取液中含有大量的叶绿素等亲脂性成分, 采用石油醚萃取除去, 以利后续分离。

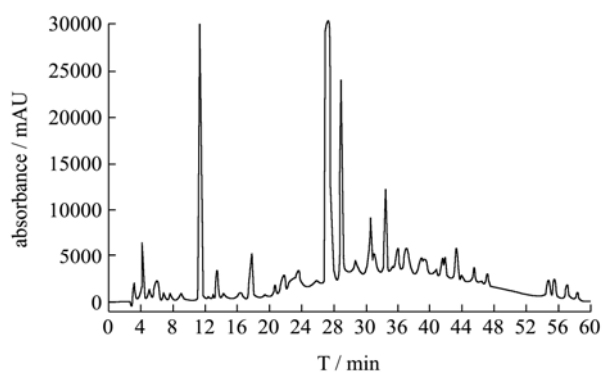


图 1 茯砖茶水提取物 HPLC 图

Fig.1 HPLC chromatogram of the aqueous extracts of Fuzhuan tea

注: 没食子酸: 11.2 min; 表没食子儿茶素 (EGC): 22.9 min; 儿茶素 (C): 23.5 min; 咖啡碱 (CAF): 27.2 min; 表没食子儿茶素没食子酸酯 (EGCG): 29.0 min; 表儿茶素没食子酸酯 (ECG): 34.5 min。

## 2.2 HSCCC 分离效果

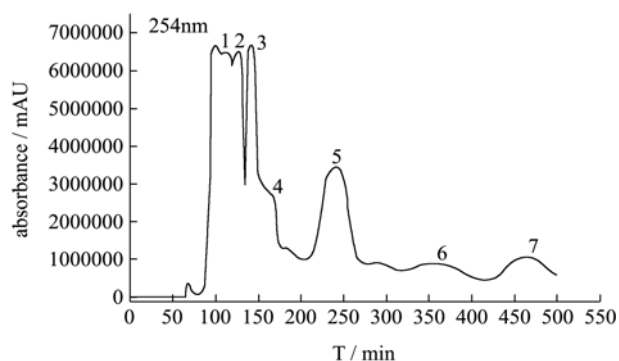


图 2 茯砖茶醇提取物 HSCCC 分离图

Fig.2 HSCCC separation effect of the alcohol extracts of Fuzhuan tea

溶剂体系的选择对 HSCCC 的分离具有至关重要的影响, 实验发现, 当用正丁醇:乙酸乙酯:乙腈:0.5%乙酸水溶液=12:2:3:15 (V/V) 时可将茯砖茶醇提取物水溶性部分分为 7 个流分, HPLC 分析表明不同流分

中含有多个化合物, 需要进一步分离, 但每个流分中化合物的含量得到相对富集, 同时一些在 HPLC 中出峰相近的化合物通过 HSCCC 得到完全分离, 有利于后续的制备分离。

## 2.3 制备 HPLC 分离的化合物

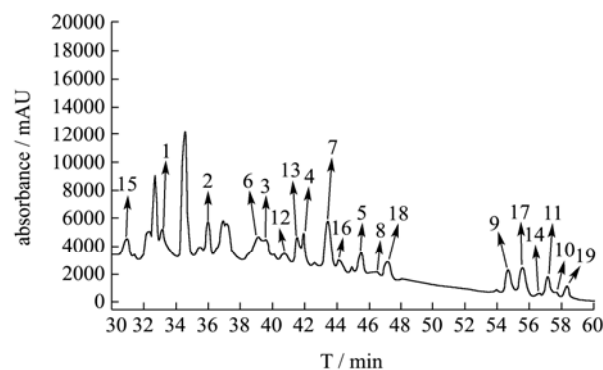


图 3 茯砖茶中分离化合物的 HPLC 图

Fig.3 HPLC chromatogram of the isolated compounds from Fuzhuan tea

不同的流分经制备 HPLC 分离后获得了 19 个化合物, 它们在 HPLC 中的位置见图 3。面积归一法测定化合物的纯度分别为: 92.1% (化合物 1)、99.0% (化合物 2)、99.0% (化合物 3)、95.0% (化合物 4)、95.2% (化合物 5)、99.0% (化合物 6)、95.6% (化合物 7)、94.5% (化合物 8)、94.6% (化合物 10)、99.0% (化合物 12)、96.8% (化合物 13)、97.8% (化合物 15)、98.1% (化合物 16)、98.1% (化合物 17) 和 98.5% (化合物 18)。

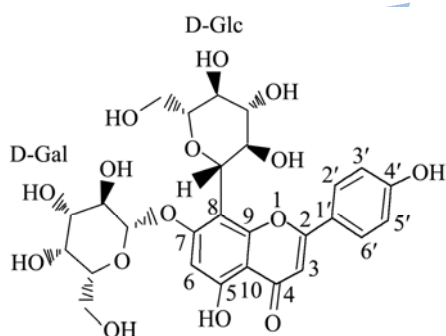
## 2.4 结构鉴定

化合物 1: 浅黄色粉末, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 显示为黄酮类化合物。Q-TOF MS 分析化合物的  $[M+H]^+$  为  $m/z$  595.2, 提示分子式为  $C_{27}H_{30}O_{15}$ , LC-MS、 $^1H$  NMR、 $^{13}C$  NMR, NMR 数据与文献[13,14]基本一致, 确定该化合物为: 芹菜素-6,8-二-C- $\beta$ -D-葡萄糖苷。 $^1H$ -NMR 及  $^{13}C$ -NMR 数据归属见表 1。

化合物 2: 浅黄色粉末, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 显示为黄酮类化合物。Q-TOF MS 分析化合物的  $[M+H]^+$  为  $m/z$  564.2, 提示分子式为  $C_{26}H_{28}O_{14}$ , LC-MS、 $^1H$  NMR、 $^{13}C$  NMR, NMR 数据与文献[6]基本一致, 确定该化合物为: 芹菜素-6-C- $\alpha$ -L-阿拉伯糖-8-C- $\beta$ -D-葡萄糖苷,  $^1H$ -NMR 及  $^{13}C$ -NMR 数据归属见表 1。

化合物 3: 棕黄色粉末, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 显示为黄酮类化合物。Q-TOF MS 分析化合物的  $[M+H]^+$  为  $m/z$  595.1654, 提示分子式为  $C_{27}H_{30}O_{15}$ 。紫

外光谱在 267 和 367 nm 处有较大吸收, 为黄酮化合物特征吸收<sup>[15]</sup>, 1D NMR、2DNMR 以及 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY 谱测试揭示: 信号  $\delta_{\text{H}} 6.97(2\text{H}, d, J=8.4\text{ Hz})$  和  $8.02(2\text{H}, d, J=8.4\text{ Hz})$  说明黄酮 B 环上的 4'-单羟基取代; H-6 信号在  $\delta_{\text{H}} 6.30(1\text{H})$  和 C-6 信号在  $\delta_{\text{C}} 98.8$ , 说明 A 环为 5,7,8-三羟基取代, HMBC 进一步提示 H-6 与 C-5, C-7, C-8 和 C-10 具有相关性; H-3 和 C-3 在碳环上信号分别为  $\delta_{\text{H}} 6.64(1\text{H})$  和  $\delta_{\text{C}} 102.3$ , HMBC 显示二者具有相关性。观察到两个异头质子  $\delta_{\text{H}} 5.12(1\text{H}, d, J=7.8\text{ Hz})$  和  $5.04(1\text{H}, d, J=7.8\text{ Hz})$  和两个异头碳  $\delta_{\text{C}} 100.7$  和  $72.3$ , 显示存在两个糖基; 一个异头碳  $\delta_{\text{C}} 72.3$  揭示存在 C-糖苷链接<sup>[15]</sup>。化合物进行盐酸水解实验, 并用(S)-(-)-1-苯乙胺衍生后用 HPLC 测定, 表明为 D-半乳糖<sup>[16,17]</sup>。<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H SQC, NOE, HSQC 以及 HMBC 相关分析显示 C-糖苷上连有 D-葡萄糖。HMBC 相关分析显示,  $\delta_{\text{H}} 5.04$  (H-1, Glc) 与  $\delta_{\text{C}} 161.6, 103.7$  和  $156.3$  (分别为 C-7, C-8 和 C-9 苷元) 相关, 揭示为 7-O- $\beta$ -D-半乳糖苷,  $\delta_{\text{H}} 5.12$  (H-1, Gal) 与  $\delta_{\text{C}} 103.7$  和  $156.3$  (C-8 苷元) 相关, 揭示为 8-C- $\beta$ -D-葡萄糖苷。因此, 化合物确定为: 芹菜素-7-O- $\beta$ -D-半乳糖-8-C- $\beta$ -D-葡萄糖苷。1H-NMR 及 1C-NMR 数据归属见表 1, 结构式见图 4。该化合物经 Sciencefinder 检索确定为新化合物。



Chemical Formula:  $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$   
Exact Mass: 594.1585

图 4 化合物 3 结构

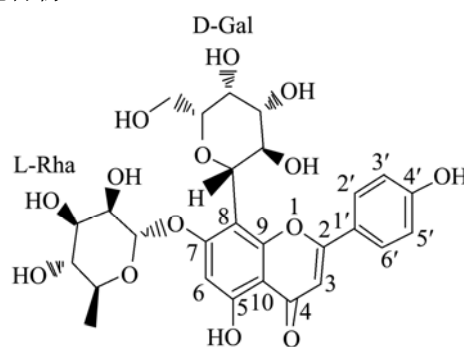
Fig.4 Chemical structure of compound 3

化合物 4: 黄色粉末, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 显示为黄酮类化合物。Q-TOF MS 分析化合物的  $[\text{M}+\text{H}]^+$  为  $m/z 773.2$ , 提示分子式为  $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{O}_{21}$ , LC-MS、<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR, NMR 数据与文献[13]基本一致, 确定该化合物为: 槲皮素-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖-(1-3)-L-鼠李糖-(1-6)- $\beta$ -D-葡萄糖。1H-NMR 及 <sup>1</sup>C-NMR 数据归属见表 3。

化合物 5: 浅棕黄色粉末, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 显示为黄酮类化合物。Q-TOF MS 分析化合物的  $[\text{M}+\text{H}]^+$  为  $m/z 757.2$ , 提示分子式为  $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{O}_{20}$ ,

LC-MS、1H NMR 和 13C NMR, NMR 数据与文献[13]完全一致, 确定该化合物为: 山奈酚-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖-(1-3)- $\alpha$ -L-鼠李糖-(1-6)- $\beta$ -D-葡萄糖, <sup>1</sup>H-NMR 及 <sup>1</sup>C-NMR 数据归属见表 3。

化合物 6: 浅棕黄色粉末, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 显示为黄酮类化合物。Q-TOF MS 分析化合物的  $[\text{M}+\text{H}]^+$  为  $m/z 579.1708$ , 提示分子式为  $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{14}$ 。紫外光谱在 267 和 367 nm 处有较大吸收, 为黄酮化合物特征吸收<sup>[15]</sup>, 1D NMR、2D NMR 以及 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY 谱测试揭示: 信号  $\delta_{\text{H}} 6.89(2\text{H}, d, J=8.4\text{ Hz})$  和  $8.06(2\text{H}, d, J=8.4\text{ Hz})$  说明黄酮 B 环上的 4'-单羟基取代; H-6 信号在  $\delta_{\text{H}} 6.26(1\text{H})$  和 C-6 信号在  $\delta_{\text{C}} 98.8$ , 说明 A 环为 5, 7, 8-三羟基取代; HMBC 进一步提示 H-6 与 C-5, C-7, C-8 和 C-10 具有相关性; H-3 和 C-3 在碳环上的信号分别为  $\delta_{\text{H}} 6.79(1\text{H})$  和  $\delta_{\text{C}} 102.3$ , HMBC 显示二者具有相关性。观察到两个异头质子  $\delta_{\text{H}} 4.78(1\text{H}, d, J=10.2\text{ Hz})$  和  $3.94(1\text{H}, d, J=7.8\text{ Hz})$  和两个异头碳  $\delta_{\text{C}} 105.6$  和  $72.1$ , 显示存在两个糖基; 一个异头碳  $\delta_{\text{C}} 72.1$  揭示了存在 C-糖苷链接<sup>[14]</sup>。<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H SQC, NOE, HSQC 以及 HMBC 相关分析表明存在 L-鼠李糖和 D-半乳糖。HMBC 相关分析显示,  $\delta_{\text{H}} 4.78$  (H-1, Gal) 与  $\delta_{\text{C}} 161.6, 103.7$  和  $156.3$  (分别为 C-7, C-8 和 C-9 苷元) 相关, 揭示为 7-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷,  $\delta_{\text{H}} 3.94$  (H-1, Glc) 与  $\delta_{\text{C}} 103.7$  (C-8 苷元) 相关, 揭示为 8-C- $\beta$ -D-半乳糖苷, 因此, 确定该化合物为: 芹菜素-7-O- $\alpha$ -L-鼠李糖-8-C- $\beta$ -D-半乳糖, <sup>1</sup>H-NMR 及 <sup>1</sup>C-NMR 数据归属见表 1, 结构式见图 5。该化合物经 Sciencefinder 检索确定为新化合物。



Chemical Formula:  $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{14}$   
Exact Mass: 578.1636

图 5 化合物 6 结构

Fig.5 Chemical structure of compound 6

化合物 7: 黄色粉末, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 显示为黄酮类化合物。Q-TOF MS 分析化合物的  $[\text{M}+\text{H}]^+$  为  $m/z 611.1$ , 提示分子式为  $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{16}$ , LC-MS、<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR 数据与文献[6]完全一致, 确定该化合物为: 槲皮素-3-O-[ $\alpha$ -L-鼠李糖(1-6)- $\beta$ -D-葡萄糖

苷](芦丁),  $^1\text{H-NMR}$  及  $^{13}\text{C-NMR}$  数据归属见表 1。

化合物 8: 浅棕黄色粉末, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 显示为黄酮类化合物。Q-TOF MS 分析化合物的  $[\text{M}+\text{H}]^+$  为  $m/z$  595.2, 提示分子式为  $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$ , LC-MS、 $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$  数据与文献[18]基本一致, 确定该化合物为: 山奈酚-3-O- $[\alpha\text{-L-鼠李糖-(1-6)-}\beta\text{-D-葡萄糖苷}$ ,  $^1\text{H-NMR}$  及  $^{13}\text{C-NMR}$  数据归属见表 1。

化合物 10: 棕黄色粉末, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 显示为黄酮类化合物。Q-TOF MS 分析化合物的  $[\text{M}+\text{H}]^+$  为  $m/z$  1051.3, 提示分子式为  $\text{C}_{47}\text{H}_{54}\text{O}_{27}$ , LC-MS、 $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$  数据与文献[19]完全一致, 确定该化合物为: 槲皮素 3-O- $[\alpha\text{-L-阿拉伯糖基-(1}\rightarrow\text{3)}]$  [2-O- $-(\text{E})\text{-对-香豆}][\beta\text{-D-葡萄糖(1}\rightarrow\text{3)}\text{-}\alpha\text{-L-鼠李糖(1}\rightarrow\text{6)}\text{-}\beta\text{-D-葡萄糖}$ , 即 Camelliquercetinside A,  $^1\text{H-NMR}$  及  $^{13}\text{C-NMR}$  数据归属见表 3。

化合物 12: 浅黄绿色粉末, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 显示为黄酮类化合物。Q-TOF MS 分析化合物的  $[\text{M}+\text{H}]^+$  为  $m/z$  481.2, 提示分子式为  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{13}$ , LC-MS、 $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$  数据与文献[6]完全一致, 确定该化合物为: 杨梅素 3-O- $\beta\text{-D-葡萄糖苷}$ ,  $^1\text{H-NMR}$  及  $^{13}\text{C-NMR}$  数据归属见表 2。

化合物 13: 棕黄色粉末, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 显示为黄酮类化合物。Q-TOF MS 分析化合物的  $[\text{M}+\text{H}]^+$  为  $m/z$  433.1, 提示分子式为  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ , LC-MS、 $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$  数据与文献[20,21]基本一致, 确定该化合物为: 芹菜素-6-C- $\beta\text{-D-葡萄糖苷}$ (异牡荆苷),  $^1\text{H-NMR}$  及  $^{13}\text{C-NMR}$  数据归属见表 2。

化合物 15: 黄绿色粉末, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 显示为黄酮类化合物。Q-TOF MS 分析化合物的  $[\text{M}+\text{H}]^+$  为  $m/z$  433.1, 提示分子式为  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ , LC-MS、 $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$  数据与文献[20,21]完全一致, 确定该化合物为: 芹菜素-8-C- $\beta\text{-D-葡萄糖苷}$ (牡荆苷),  $^1\text{H-NMR}$  及  $^{13}\text{C-NMR}$  数据归属见表 2。

化合物 16: 浅棕黄色粉末, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 显示为黄酮类化合物。Q-TOF MS 分析化合物的  $[\text{M}+\text{H}]^+$  为  $m/z$  465.1, 提示分子式为  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$ , LC-MS、 $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$  数据与文献[6,18]基本一致, 确定该化合物为: 槲皮素 3-O- $\beta\text{-D-葡萄糖苷}$ ,  $^1\text{H-NMR}$  及  $^{13}\text{C-NMR}$  数据归属见表 2。

化合物 17: 棕黄色粉末, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 显示为黄酮类化合物。Q-TOF MS 分析化合物的  $[\text{M}+\text{H}]^+$  为  $m/z$  889.3, 提示分子式为  $\text{C}_{41}\text{H}_{44}\text{O}_{22}$ , LC-MS、 $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$  数据与文献[19]基本一致, 确定该化合物为: 槲皮素 3-O- $[\alpha\text{-L-吡喃阿拉伯糖基-(1}\rightarrow\text{3)}]$  [2-O- $-(\text{E})\text{-对-香豆}][\alpha\text{-L-吡喃鼠李糖-(1}\rightarrow\text{6)}\text{-}\beta\text{-D-葡萄糖苷}$ , 即 Camelliquercetinside C,  $^1\text{H-NMR}$  及  $^{13}\text{C-NMR}$  数据归属见表 3。

化合物 18: 棕黄色粉末, 三氯化铁-铁氰化钾反应显蓝色, 显示分子内含有酚羟基, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 显示为黄酮类化合物。Q-TOF MS 分析化合物的  $[\text{M}+\text{H}]^+$  为  $m/z$  449.1, 提示分子式为  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$ , LC-MS、 $^1\text{H NMR}$  和  $^{13}\text{C NMR}$  数据与文献[18]完全一致, 确定该化合物为: 山奈酚-3-O- $\beta\text{-D-半乳糖苷}$ ,  $^1\text{H-NMR}$  及  $^{13}\text{C-NMR}$  数据归属见表 2。

表 1 化合物 1~3, 6~8 碳谱及氢谱

Table 1  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopic data of compound 1~3, 6~8 (600 and 151 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )

位置	化合物 1		化合物 2		化合物 3		化合物 6		化合物 7		化合物 8	
No.	$\delta\text{H}(\text{J in Hz})$	$\delta\text{C}$	$\delta\text{H}(\text{J in Hz})$	$\delta\text{C}$	$\delta\text{H}(\text{J in Hz})$	$\delta\text{C}$	$\delta\text{H}(\text{J in Hz})$	$\delta\text{C}$	$\delta\text{H}(\text{J in Hz})$	$\delta\text{C}$	$\delta\text{H}(\text{J in Hz})$	$\delta\text{C}$
	Apigenin		Apigenin		Apigenin		Apigenin		Quercetin		Kaempferol	
2	-	164.3	-	164.1	-	164.4	-	164.2	-	156.9	-	158.0
3	6.78,S	103.2	6.78 ,S	102.6	6.64,s	102.3	6.79 ,s	102.3	-	133.8	-	134.1
4	-	182.4	-	182.4	-	182.5	-	182.4	-	177.8	-	178.0
5	-	158.7	-	158.8	-	156.7	-	156.7	-	161.7	-	161.6
6	-	107.8	-	107.8	6.30,s	98.8	6.26,s	98.8	6.20,d(1.8)	99.2	6.23,d(1.8)	98.6
7	-	161.4	-	161.3	-	161.6	-	161.5	-	164.6	-	164.9
8	-	105.4	-	105.4	-	103.7	-	103.7	6.38, d(1.8)	94.1	6.43,d(1.8)	93.5
9	-	155.6	-	155.5	-	156.3	-	156.3	-	157.1	-	157.2
10	-	104.5	-	104.5	-	104.4	-	104.4	-	104.4	-	104.2
1'	-	121.6	-	121.7	-	122.1	-	122.2	-	121.6	-	121.4
2'	8.21,d(9.0)	129.4	8.21,d(9.0)	129.2	8.02,d(8.4)	129.4	8.06,d(8.4)	129.3	7.54,d(8.4)	116.7	8.09,d(9.0)	131.1
3'	6.95,d(9.0)	116.5	6.95, d(9.0)	116.3	6.97,d(8.4)	116.3	6.89,d(8.4)	116.3	-	145.2	6.91,d(9.0)	114.7
4'	-	161.1	-	161.1	-	161.1	-	161.1	-	148.9	-	160.1
5'	6.95,d(9.0)	116.5	6.95,d(9.0)	116.3	6.97,d(8.4)	116.3	6.89,d(8.4)	116.3	6.84,d(8.4)	115.7	6.91,d(9.0)	114.7
6'	8.21,d(9.0)	129.4	8.21,d(9.0)	129.2	8.02,d(8.4)	129.4	8.06,d(8.4)	129.3	7.54,d(8.4)	122.1	8.09,d(9.0)	131.1
	$\beta\text{-D-Glc}$		$\beta\text{-D-Glc}$		$\beta\text{-D-Glc}$		$\beta\text{-D-Gal}$		$\beta\text{-D-Gal}$		$\beta\text{-D-Gal}$	
1	4.79,d(7.8)	73.8	4.84,d(7.8)	74.2	5.04,d(7.8)	72.3	4.78,d(10.2)	72.1	5.34,d(7.2)	101.6	5.15,d(7.2)	103.2
2	3.89,s	70.5	3.89,s	70.4	3.85 ,s	70.8	3.03,s	70.6	3.40,s	74.5	3.45 ,s	74.4
3	3.27,s	79.4	3.27 ,s	79.8	3.63,s	80.2	4.06,s	75.5	3.31,s	76.4	3.34,s	75.8
4	3.26,s	70.4	3.26,s	70.3	3.41,s	70.5	2.94,s	69.9	3.49,s	71	3.53,	70.89
5	3.23,s	82.4	3.23,s	82.2	3.46,	81.5	3.52,s	78.9	3.37,s	76.9	3.42,s	76.7
6	3.69,s	60.5	3.74,s	62.1	3.96,s	60.6	3.18 ,s	60.8	3.81,s	67.4	3.80,s	67.2
	$\beta\text{-D-Glc}$		$\beta\text{-D-Ara}$		$\beta\text{-D-Gal}$		$\alpha\text{-L-Rha}$		$\alpha\text{-L-Rha}$		$\alpha\text{-L-Rha}$	
1	4.77,d(7.8)	73.9	4.77,d(7.8)	74.1	5.12, d(7.8)	100.7	3.94, d(7.8)	105.6	4.39,s	101.2	4.54,	101.1
2	3.87,s	70.5	3.87,s	68.5	3.65,s	71	2.78,t(7.8)	74.8	3.21s,	70.5	3.26,s	70.4
3	3.27,s	79.4	3.21,s	73.2	3.13,s	72.1	2.91,s	76.7	3.23(s	72.3	3.29,s	72.5
4	3.28 ,s	70.4	3.21s,	68.5	2.46,s	68.6	2.92,s	72.1	3.57,s	70.8	3.63,s	70.7

位置	化合物 1		化合物 2		化合物 3		化合物 6		化合物 7		化合物 8	
No.	$\delta H$ (J in Hz)	$\delta C$	$\delta H$ (J in Hz)	$\delta C$	$\delta H$ (J in Hz)	$\delta C$	$\delta H$ (J in Hz)	$\delta C$	$\delta H$ (J in Hz)	$\delta C$	$\delta H$ (J in Hz)	$\delta C$
5	3.20,s	82.3	3.73,s	69.2	4.28,s	76.7	2.12,m	68.7	3.39,s	68.7	3.45,s	68.3
6	3.69,d,(11.2)	60.7	-	-	3.96,s	61.6	0.48,d(6.0)	18.2	1.00,d(6.6)	18.2	1.14,d(6.6)	16.5

表 2 化合物 12, 13, 15, 16, 18 碳谱及氢谱

Table 2  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR spectroscopic data of compound 12, 13, 15, 16, 18 (600 and 151 MHz, DMSO- $d_6$ )

位置	化合物 12		化合物 13		化合物 15		化合物 16		化合物 18	
No.	$\delta H$ (J in Hz)	$\delta C$	$\delta H$ (J in Hz)	$\delta C$	$\delta H$ (J in Hz)	$\delta C$	$\delta H$ (J in Hz)	$\delta C$	$\delta H$ (J in Hz)	$\delta C$
	Myricetin		Apigenin		Apigenin		Quercetin		Kaempferol	
2	-	156.6	-	164.3	-	164.3	-	156.6	-	157.0
3	-	133.9	6.70,s	103.2	6.77,s	103.2	-	133.8	-	133.3
4	-	177.8	-	182.5	-	182.3	-	177.9	-	178.8
5	-	161.7	-	161.1	-	156.1	-	161.7	-	161.2
6	6.20,s	99.2	-	109.4	6.25,s	98.7	6.20,s	99.2	6.20,s	99.7
7	-	164.9	-	103.9	-	163.5	-	165.0	-	164.9
8	6.37,s	93.9	6.49,s	94.2	-	103.7	6.41,s	94.0	6.41,s	94.4
9	-	156.7	-	156.7	-	160.9	-	156.8	-	157.0
10	-	104.3	-	103.5	-	104.3	-	104.3	-	102.4
1'	-	120.5	-	121.6	-	122.1	-	121.6	-	121.4
2'	7.20,s	109.0	7.92,d(9.0)	128.9	7.92d(9.0)	128.9	7.60,s	116.7	8.06,d(8.0)	131.4
3'	-	145.8	6.95,d(9.0)	116.5	6.95,d(9.0)	116.5	-	145.3	6.85,d(8.0)	115.5
4'	-	137.2	-	161.7	-	161.6	-	149.0	-	160.4
5'	-	145.8	6.95,d(9.0)	116.5	6.95,d(9.0)	116.5	6.84,d(6.0)	115.7	6.85,d(8.0)	115.5
6'	7.20,s	109.0	7.92,d(9.0)	128.9	7.92,d(9.0)	128.9	7.67,d(6.0)	122.1	8.06,d(8.0)	131.4
	<i><math>\beta</math>-D-Gal</i>		<i><math>\beta</math>-D-Glc</i>		<i><math>\beta</math>-D-Glc</i>		<i><math>\beta</math>-D-Gal</i>		<i><math>\beta</math>-D-Gal</i>	
1	5.46,d(7.0)	101.4	4.58,d(7.8)	73.6	4.58,d(7.8)	73.5	5.46,d(7.0)	101.3	5.37,t(8.0)	102.4
2	3.24,s	74.4	3.87,s	70.5	3.87,s	70.6	3.24,s	74.6	3.59,s	71.7
3	3.23,s	77.0	3.26,s	79.4	3.26,s	79.1	3.23,s	77.1	3.38,s	73.6
4	3.10,s	70.4	3.28,s	70.7	3.28,s	70.5	3.10,s	70.4	3.66,s	68.3
5	3.09,s	78.1	3.20,s	82.3	3.20,s	82.0	3.09,s	78.0	3.33,s	76.2
6	3.46,s	60.5	3.52,s	60.7	3.52,s	60.6	3.46,s	60.6	3.58,s	60.6

表3 化合物4, 5, 10, 17 碳谱及氢谱

Table 3  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopic data of compound 4, 5, 10, 17 (600 and 151 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )

位置	化合物 4		化合物 5		位置	化合物 10		化合物 17	
	$\delta\text{H}(\text{J in Hz})$	$\delta\text{C}$	$\delta\text{H}(\text{J in Hz})$	$\delta\text{C}$		$\delta\text{H}(\text{J in Hz})$	$\delta\text{C}$	$\delta\text{H}(\text{J in Hz})$	$\delta\text{C}$
	Quercetin		Kaempferol			Quercetin		Quercetin	
2	-	157.0	-	157.1	2	-	157.5	-	157.1
3	-	133.9	-	133.8	3	-	133.6	-	133
4	-	177.9	-	177.6	4	-	177.6	-	177.2
5	-	161.7	-	161.6	5	-	161.8	-	161.6
6	6.20,s	99.2	6.15,s	99.6	6	6.18,s	98.5	6.11,s	99.5
7	-	164.8	-	166	7	-	164.4	-	164.4
8	6.37,s	94.1	6.35,s	94.5	8	6.36,s	93.4	6.30,s	94.3
9	-	156.9	-	157	9	-	157	-	156.9
10	-	104.4	-	104	10	-	104.5	-	103.9
1'	-	121.6	-	121.4	1'	-	122.1	-	122.2
2'	7.65,s	116.7	7.98,d(8.0)	131.4	2'	7.61,s	116.1	7.50,s	116.5
3'	-	145.2	6.87,d(8.0)	115.5	3'	-	145.8	-	145.3
4'	-	148.9	-	160.4	4'	-	148.3	-	149.8
5'	6.84,d(7.8)	115.7	6.87,d(8.0)	115.5	5'	6.89,d(8.4)	114.8	6.83,d(6.0)	115.7
6'	7.54, d(7.8)	122.0	7.98,d(8.0)	131.4	6'	7.57,d(8.4)	121.8	7.54, d(6.0)	122.3
	<i><math>\beta</math>-D-Glc</i>		<i><math>\beta</math>-D-Glc</i>			<i>p-coumaricacid</i>		<i>p-coumaricacid</i>	
1	5.30,d(7.8)	101.9	5.24,d(7.8)	102.2	9	-	167.3	-	166.1
2	3.24,s	74.5	3.24,s	74.7	8	6.39, d(31.2)	113.8	6.37(d(31.2))	114.7
3	3.29,s	76.3	3.29,s	76.1	7	7.73,d(31.2)	144.5	7.57,d(31.2)	145.4
4	3.03,s	70.6	3.03,s	70.5	1	-	126	-	125.6
5	3.21,s	76.9	3.21,s	76.9	2	7.48,d(8.0)	129.8	7.54,d(8.4)	130.7
6	3.70,s	68.1	3.70,s	68.1	3	6.82, d(8.0)	115.4	6.80, d(8.4)	116.3
	<i><math>\alpha</math>-L-Rha</i>		<i><math>\alpha</math>-L-Rha</i>		4	-	159.9	-	160.3
1	4.44 (1H, s)	101.4	4.42 (1H, s)	101.4		<i><math>\beta</math>-D-Glc</i>		<i><math>\beta</math>-D-Glc</i>	
2	3.08(1H)	70.1	3.09(1H)	70.1	1	5.56,d(7.8)	99.6	5.64,d(7.8)	99.1
3	3.36(1H)	82.1	3.37(1H)	82.2	2	5.23,t(8.4)	73.2	5.07,t(8.4)	73.2
4	3.27(1H)	71.2	3.25(1H)	71.2	3	3.87,s	82.9	3.87,s	80.9



位置	化合物 4		化合物 5		位置	化合物 10		化合物 17	
	$\delta$ H(J in Hz)	$\delta$ C	$\delta$ H(J in Hz)	$\delta$ C		$\delta$ H(J in Hz)	$\delta$ C	$\delta$ H(J in Hz)	$\delta$ C
5	3.36(1H)	68.2	3.76(1H)	68.2	4	3.49,s	68.8	3.49,s	69.1
6	0.97, d(6.0)	18.1	0.96, d(6.0)	18.1	5	3.56,s	75.5	3.56,s	75.8
	<i><math>\beta</math>-D-Glc</i>		<i><math>\beta</math>-D-Glc</i>		6	3.88,s	67.1	3.77,s	65.1
1	4.28,d(7.8)	104.7	4.28,d( 7.8)	104.8		<i><math>\alpha</math>-L-Rha</i>		<i><math>\alpha</math>-L-Rha</i>	
2	3.00,s	74.5	3.05,s	74.5	1	4.63,s	100.9	4.40,s	101.4
3	3.17,s	76.5	3.19,s	76.5	2	3.42,s	69.9	3.48,s	70.6
4	3.70,s	69.8	3.73,s	69.8	3	3.60,s	81.7	3.42,s	70.8
5	3.08,s	76.9	3.11,s	76.9	4	3.60,s	71.2	3.49,s	72.3
6	3.57,s	61.2	3.59,s	61.2	5	3.50,s	68.1	3.52,s	68.8
					6	1.30, d(6.0)	16.7	1.00,d(6.0)	18.2
						<i><math>\beta</math>-D-Glc</i>		<i><math>\alpha</math>-L-Ara</i>	
					1	4.48,d(7.2)	104.2	4.35,d(6.6)	103.1
					2	3.27,s	74.1	3.46,s	71
					3	3.50,s	76.1	3.53,s	72.6
					4	3.94,s	69.5	3.81,s	67.3
					5	3.37,s	76.1	3.73,s	67.2
						<i><math>\beta</math>-D-Glc</i>		<i><math>\alpha</math>-L-Ara</i>	
					6	8.82,s	60.4		
						<i><math>\alpha</math>-L-Ara</i>			
					1	4.35, d(6.6)	103.9		
					2	3.46,s	71.1		
					3	3.53,s	72.5		
					4	3.81,s	68.1		
					5	3.96,s	65.8		

### 3 结论

3.1 由茯砖茶提取物的 HPLC 可知, 茯砖茶中除没食子酸、咖啡因和儿茶素类化合物外还含有其他多个低含量化学成分, 论文采用高速逆流色谱与制备液相色谱联用技术对色谱图中 30~60 min 时间段的化合物进行制备分离, 获得 19 个化合物, 分离方法具有操作简单, 重现性好的特点, 对低含量成分的分离具有一定的借鉴意义。

3.2 质谱及波谱技术鉴定了 15 个化合物的结构, 其中 2 个为新碳苷黄酮, 1 个为茶叶中首次报导, 以及 2 个酰基化黄酮糖苷也是中国加工茶类中首次报导, 这些化合物的发现进一步表明实验分离方法的有效性。同时, 这些化合物的种类、含量可能与茶叶种类、加工工艺、陈化时间等因素密切相关, 可能是其品质特征成分。

### 参考文献

- [1] 林智,吕海鹏,崔文锐,等.普洱茶的抗氧化酚类化学成分的研究[J].茶叶科学,2006,26(2):112-116  
LIN Zhi, LV Hai-peng, CUI Wen-rui, et al. Study on antioxidative polyphenol compounds in Pu's tea [J]. Journal of Tea Science, 2006, 26(2): 112-116
- [2] Zhang H M, Wang C F, Shen S M, et al. Antioxidant phenolic compounds from Pu-erh tea [J]. Molecules, 2012, 17: 4037-4045
- [3] Donghe Fu, Elizabeth P Ryan, Jianan Huang, et al. Fermented *Camellia sinensis*, Fu Zhuan Tea, regulates hyperlipidemia and transcription factors involved in lipid catabolism. [J]. Food Research International, 2011, 44: 2999-3005
- [4] R A Wulandari, M Amano, T Yanagita, et al. New phenolic compounds from *Camellia sinensis* L. leaves fermented with *Aspergillus* sp. [J]. Journal of Natural Medicines, 2011, 65(3-4): 594-597
- [5] Ayaka Kanegae, Arisa Sakamoto, Hideyuki Nakayama, et al. New phenolic compounds from *Camellia sinensis* L. fermented leaves [J]. Journal of Natural Medicines, 2013, 3(67): 652-656
- [6] 张梁,屠鹏飞.普洱茶中黄酮类化学成分研究[J].中国中药杂志,2013,38(10):1552-1555  
ZHANG Liang, TU Peng-fei. Chemical constituents of flavones from Pu-erh tea [J]. China Journal Chinese Materia Medica, 2013, 38(10): 1552-1555
- [7] 折改梅,陈可可,张颖君,等.8-氧化咖啡因和嘧啶类生物碱在普洱熟茶中的存在[J].云南植物研究,2007,29(6):713-716  
SHE Gai-mei, CHEN Ke-ke, ZHANG Ying-jun, et al. The occurrence of 8-oxocaffeine and yrimidin alkaloids in Pu-er ripe tea [J]. Acta Botanica Yunnanica, 2007, 29(6): 713-716
- [8] Liang Zhang, Zhi-Zhong Ma, Yan-Yun Che, et al. Protective effect of a new amide compound from Pu-erh tea on human micro-vascular endothelial cell against cytotoxicity induced by hydrogen peroxide [J]. Fitoterapia, 2011, 2(82): 267-271
- [9] Lucy Sun Hwang, Lan-Chi Lin, Nien-Tsu Chen, et al. Hypolipidemic effect and antiatherogenic potential of Pu-Erh tea [J]. Oriental Foods and Herbs, 2003: 87-103
- [10] LING Tie-jn, WAN Xiao-chun, LING Wei-wei, et al. New triterpenoids and other constituents from a special microbial-fermented tea-Fuzhuan brick-tea [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58: 4945-4950
- [11] 彭晓赟,梁法亮,李冬利,等.茯砖茶中冠突散囊菌的次级代谢产物及其生物活性研究[J].中草药,2013,44(14):1881-1885  
PENG Xiao-yun, LIANG Fa-liang, LI Dong-li, et al. Secondary metabolites of *Eurotium cristatum* from Fu brick tea and their biological activities [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2013, 44(14): 1881-1885
- [12] 罗珍美.茯砖茶的化学成分及其生物活性研究[M].合肥:安徽农业大学,2013  
LUO Mei-zhen. Chemical constituents of fuzhuan brick tea and their biological activities [M]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2013
- [13] Wada S, Hashimoto I, Sugiyama K, et al. Glycosidic flavonoids as rat-liver injury preventing compounds from green tea [J]. Biosci. Biotechnol. Biochem., 2000, 64(10): 2262-2265
- [14] HU Yong-mei, YE Wen-cai, LI Qian, et al. C-glycosylflavones from *Stellaria media* [J]. Chinese Journal of Natural Medicines, 2006, 4(6): 420-424
- [15] Tom J Mabry, K R Markham, M B Thomas. The Systematic Identification of flavonoids [J]. Springer, 1970, 27(1)
- [16] R Oshima, J Kumanotani. Determination of configuration of monosaccharides by hplc on diastereoisomeric 1-deoxy-1-(n-acetyl-ALPHA.-methylbenzylamino) alditol acetates [J]. Chemistry Letters, 1981, 7: 943-946
- [17] Quan Zheng, Kazuo Koike, Li-Kun Han, et al. New biologically active triterpenoid saponins from *Scabiosa tschiliensis* [J]. Journal of Natural Products, 2004, 4(67): 604-613
- [18] Zi-yin Yang, You-ying Tu, Susanne Baldermann, et al. Isolation and identification of compounds from the ethanolic

- extract of flowers of the tea (*Camellia sinensis*) plant and their contribution to the antioxidant capacity [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2009, 8(42): 1439-1443
- [19] M d Maniruzzaman Manir, Jeong Kee Kim, Byeong-Gon Lee, et al. Tea catechins and flavonoids from the leaves of *Camellia sinensis* inhibit yeast alcohol dehydrogenase [J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2012, 20(7): 2376-2381
- [20] Lorenzo Bramati, Markus Minoggio, Claudio Gardana, et al. Quantitative characterization of flavonoid compounds in rooibos tea (*Aspalathus linearis*) by LC-UV/DAD [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 20(50): 5513-5519
- [21] Nicole Krafczyk, Marcus A, Glomb. Characterization of phenolic compounds in rooibos tea [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 9(56): 3368-3376

现代食品科技