

• 综述 •

红花的化学成分及质量标准研究进展

王若菁, 杨 滨*

(中国中医科学院中药研究所, 北京 100700)

[摘要] 目的: 综述近几年来红花的化学成分及质量标准研究进展。方法: 查阅国内外相关文献并进行归纳, 总结。结果: 红花主要含有色素、黄酮类化合物及酚酸等化学成分。其中有效部位为红花黄色素, 其提取方法主要为水提法。在质量标准研究方面, 多以单一成分为参照, 采用指纹图谱技术对红花的质量进行研究。结论: 红花质量研究方面还需进一步的探讨。

[关键词] 红花; 化学成分; 质量标准; 研究进展

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2007)05-0065-05

Survey of Study on the Chemical Constituents and Quality Control of Flos Carthami

WANG Ruojing, YANG Bin*

(Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China)

[Abstract] **Objective:** To review the progress on study of chemical constituents and quality control methods of Flos Carthami. **Method:** The literature published in China and abroad in recent years was consulted and summarized. **Result:** The constituents of Flos Carthami are pigments, flavonoids, phenolic acid etc. And Safflor yellow were the effective constituents in Flos Carthami, which were extracted predominantly by water. The chromatographic technique was used to the control quality of Flos Carthami. **Conclusion:** More studies are needed on the quality control of Flos Carthami.

[Key words] Flos Carthami; chemical constituent; quality control; research progresses

红花为菊科植物红花 *Carthamus tinctorius* L. 的干燥花, 别名草红花。具有活血通经、散瘀止痛的功效。红花籽中含 80% 左右的亚油酸, 常用来治疗动脉粥样硬化、防治原发性脂肪酸缺乏症等^[1]。本文对红花的化学成分及质量标准研究进展作一概述。

1 化学成分^[2]

红花中主要含色素、黄酮类化合物、酚酸、脂肪酸、挥发油、多炔及其他成分。色素主要指红花黄色素和红色素。黄酮类化合物主要是以山奈酚为母体和以槲皮素为母体的糖苷组成(见表 1)。另外还有

红花醌苷、新红花苷等黄酮类化合物。其他类已鉴定出的化合物有: 2, 3, 4, 9-四羟基-1-甲基-1H-吡啶并[3, 4-b]吲哚-3-羧酸(2, 3, 4, 9-tetrahydro-1-methyl-1H-pyrido[3, 4-b]indole-3-carboxylic acid)、胸腺嘧啶-2-脱氧呋喃糖苷(thymine-2-desoxyribofuranoside)、ethyl- α -D-lyxofuranoside、丁香苷(syringin)、阿魏酸、对羟基桂皮酸、胡萝卜苷、 β -谷甾醇、棕榈酸和硬脂酸的混合物、异戊酸、香豆酸、对羟基苯甲酰香豆酸酐、芹菜素、十六烷酸甘油酯、反-3-十三烯-5, 7, 9, 11-四炔-1, 2-二醇和反-反-3, 11-十三烯-5, 7, 9-三炔-1, 2-二醇等^[5-8]。

2 色素的提取

2.1 红花黄色素的提取

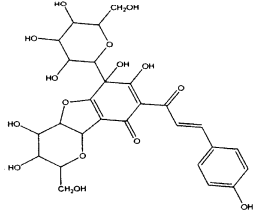
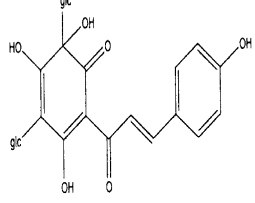
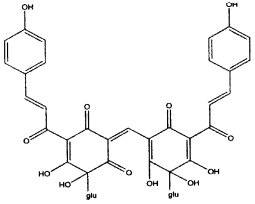
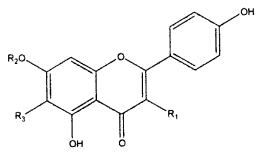
药理表明红花黄色素是红花中的主要有效成分, 现今报道的提取方法主要有水提、有机溶媒提取和纤维素酶法等提取方法。

[收稿日期] 2006-09-29

[基金项目] 科研院所社会公益研究专项(2004DIB2J062); 国际科技合作项目(2006DFB31720)

[通讯作者] * 杨滨, Tel: (010) 64014411-2848

表 1 已分离鉴定的化合物

编号	中文名	通用名/系统名	结构	文献出处
1	红花黄色素 A	Safflor yellow A		[2][5]
2	羟基红花黄色素 A	Hydroxysafflor yellow A		[2][7]
3	红花红色素	Carthamin		[2][7]
4	山奈酚	Kaempferol		R ₁ = OH, R ₂ = H, R ₃ = H [3][9]
5	6-羟基山奈酚	6-hydroxykaempferol	R ₁ = OH, R ₂ = H, R ₃ = OH [3]	
6	山奈酚-3-O-葡萄糖苷	Kaempferol-3-O-glucoside	R ₁ = O-glc, R ₂ = H, R ₃ = H [3]	
7	山奈酚-3-O-芸香糖苷	Kaempferol-3-O-rutinoside	R ₁ = O-rhar-glc, R ₂ = H, R ₃ = H [3][4][5]	
8	6-羟基山奈酚-3-O-葡萄糖苷	6-hydroxykaempferol-3-O-Glucoside	R ₁ = O-glc, R ₂ = H, R ₃ = OH [4]	
9	6-羟基山奈酚-7-O-葡萄糖甙	6-hydroxykaempferol-7-O-Glucoside	R ₁ = OH, R ₂ = glc, R ₃ = OH [4]	
10	芹菜素	Apigenin	R ₁ = H, R ₂ = H, R ₃ = H [7][8]	
11	槲皮素	Quercetin	R ₁ = H, R ₂ = OH, R ₃ = H [3][9]	
12	芦丁	Rutin	R ₁ = rhar-glc, R ₂ = OH, R ₃ = H [3]	
13	槲皮素-7-O-葡萄糖苷	Quercetin-7-O-glucoside	R ₁ = H, R ₂ = glc, R ₃ = H [3]	
14	槲皮素-3-O-葡萄糖苷	Quercetin-3-O-glucoside	R ₁ = glc, R ₂ = OH, R ₃ = H [3][4]	
15	槲皮素-3-O-半乳糖苷	Quercetin-3-O-galactoside	R ₁ = gal, R ₂ = OH, R ₃ = H [5]	
16	杨梅素	Myricetin	R ₁ = H, R ₂ = OH, R ₃ = OH [9]	

2.1.1 水提法 红花黄色素为水溶性色素,其色泽随溶液 pH 的变化而变化,其对光、热和大多金属离子稳定,但易受维生素 C 的影响。综合提取工艺研究的结果,较优的提取工艺为:提取溶媒为水或 pH = 3 的酸水;料液比 1:13~1:100;温度 70 °C 以下;提取 1~4 次,每次 10 min~4 h 不等;提取方法有回流、浸泡、超声和水搅拌等^[10~15]。

红花黄色素常以大孔树脂来纯化分离。陈燕忠等^[16]以大孔吸附树脂 H₁₀₃ 纯化红花水提液,上柱样品量与树脂量用量之比为 1:10(W:V),洗脱速度 1.0 mL/(min·cm²)。金鸣等^[17]将红花水提液上 D-4020 型非极性大孔树脂柱,水洗脱糖类杂质,以 30% 和 10% 乙醇洗脱分别得红花黄色素(SY)和羟基红花黄色素(HSYA),纯度分别为 92.4% 和 83.0%。

2.1.2 有机溶媒提取法 杨忠福等^[18]采用分光光度法研究不同溶剂及提取方法对红花黄色素含量的影响,结果发现水和 70% 甲醇对红花黄色素的提取效果很好,80% 丙酮提取率较小。吴冬青等^[19]对红花黄色素提取条件进行了系统研究,最佳提取条件为:提取溶剂为酸乙醇溶液(pH = 2.0),物料比为 1 g:10 mL,提取温度为 60 °C,浸提 2 h。何平^[20]以溶剂萃取的方法,从干燥红花中分离提取水溶性黄色素,确定了最佳萃取溶剂为 40% 乙酸溶液及最佳萃取时间为 4 h,并发现光照或日晒对红花黄色素有一定的影响,金属离子 Fe 对色素稳定性影响较大,Zn 有明显的增色作用。郁晓艺等^[21]采用均匀设计对红花黄色素提取工艺进行优化,以羟基红花黄色素 A 为对照品,确定红花黄色素的最佳提取工艺为:150 倍量 50% 乙醇,室温下提取 4 次,30 min/次;并采用高效液相色谱法测定了不同工艺提取物中羟基红花黄色素 A 的含量及提取率。

2.1.3 其他提取法 薛伟明等^[22]采用纤维素酶法提取红花中的红花黄色素,与传统水浸提取工艺相比,提取率提高了 9.40~13.35%。

2.2 红花红色素的提取

吴德意^[23]对红色素的提取进行了深入研究:水洗除去黄色素,以碱性溶液将红色素浸提出来。其中,水质、温度及 pH 值的影响至关重要。

3 质量标准的研究

3.1 定性研究

周晓英等^[24]用 HPLC 法建立红花的指纹图谱分

析方法,以山奈酚为对照品,检测 10 批红花的指纹图谱,确定了 9 个共有峰。孙沂等^[25]以利福平为参照物,建立了 10 批红花道地药材的高效毛细管电泳指纹图谱,并与 9 个产地的红花药材以及红花的对照药材加以比较,标定共有峰 12 个,确定了腺苷、芦丁、槲皮素。赵明波等^[26]以羟基红花黄色素 A 作为参照峰,分别对 31 批不同产地的药材进行指纹图谱分析,确定共有峰 36 个,试验结果表明,在新疆主产地收集的 17 批红花药材指纹图相似度较高。张戈等^[27]采用 HPLC 法对分布于我国 11 个省份的红花药材(共 36 份样品)进行色谱分离,对不同种质红花药材进行聚类分析,结果表明,11 个省份的不同种质红花药材可以聚为两类,生长于西北地区的红花品种之间相似度较高,生长于中部、南部地区的红花品种之间相似度较高。宋金春等^[28]测定了 23 批不同产地的红花药材的 HPLC 指纹图谱,以羟基红花黄色素 A 为对照品,最终确立 21 个共有峰,其中 10 批新疆样品相似度较高,而 13 批其他产地样品质量差别较大。邓开英等^[29]采用 HPLC 法对红花的指纹图谱进行了研究,以 6-羟基山奈酚-3-O-葡萄糖苷为对照品,测定了 16 批样品,最终确定了红花 35 个共有峰。

3.2 定量研究

3.2.1 黄酮类 红花中黄酮类成分的测定采用的方法主要有库仑滴定法、分光光度法、HPLC 法和 HPCE 法。在测量总黄酮含量的研究中,余红等^[30]应用库仑滴定法测定了 4 个不同产地红花样品,总黄酮含量为 12.6~14.8%;张戈等^[35]通过紫外分光光度法测定了在山西、新疆两个生态地区栽培的不同红花品种中总黄酮的含量分别为 4.02~6.95% 和 1.63~6.54%。许多研究者采用 HPLC 法对红花中黄酮类化合物的含量进行了测定,结果表明,黄酮类化合物的含量随产地不同而有变化;芦丁的含量为 0.019~2.27%,槲皮素含量为 0.28~0.74%,山奈酚的含量为 0.14~0.58%^[31,35],山奈酚-3-O-芸香糖苷含量为 0.093~0.858%^[40],6-羟基山奈酚-3-O-葡萄糖苷的含量在 0.029~0.13% 之间^[32,33]。孙沂等^[34]用 HPCE 法测定了红花中腺苷、芦丁和槲皮素的含量,10 个来自不同产地红花样品中,腺苷含量在 0.142~0.439 mg/g 之间;芦丁含量最低 0.813 mg/g,最高 2.160 mg/g;槲皮素含量在 1.336~2.905 mg/g 范围内。

3.2.2 色素类 郭美丽等^[36]用 UV HPLC 法测定了 4 个不同产地红花药材中黄色素及腺苷的含量, 黄色素含量为 24.90~40.34%, 腺苷含量 38.7~392.7 $\mu\text{g/g}$; 并采用体外实验比较不同产地红花血小板聚集抑制率、凝血酶原时间和部分凝血活酶时间, 建立了化学成分含量与药理作用之间的量化关系, 认为新疆吉木萨尔红花腺苷含量最高, 对血小板聚集的抑制作用最好; 云南巍山红花黄色素含量最高, 对凝血酶原和部分凝血活酶时间的延长作用最好。赵明波等^[37]采用 HPLC 法测定红花中羟基红花黄色素 A 的含量, 26 个不同来源的红花样品中羟基红花黄色素 A 的含量在 0.60~2.65% 之间。刘月庆等^[38]以香草酸为内标物, 用 HPLC 法考察了 4 个不同产地红花中红花黄色素 A 的含量, 分别为 1.25, 1.08, 1.14, 1.04%。王慧琴等^[39, 40]用红花红色素作为对照品, 采用 RP-HPLC 法, 测定不同产地红花和商业红花产品中红花红色素的含量在 0.26~0.48% 之间。他们还分离纯化了红花中 Safflower yellow A, Safflomin A, Safflower yellow B, Safflomin C 4 种红花黄色素, 并以此为对照品, 用 RP-HPLC 法测定了 3 个不同产地红花中 4 种红花黄色素的含量, 分别为 34.3~48.2 mg/g, 26.3~44.0 mg/g, 6.3~10.6 mg/g, 1.6~3.0 mg/g ($n=6$)。刘超等^[41]对红花药材进行了质量评价, 应用 HPLC 法及其他方法测定红花黄素、红素、腺苷等, 比较不同产地 10 个红花样品化学成分的含量, 红花黄素为 8.09~14.70 mg/kg, 腺苷含量为 0.085~0.345 mg/kg。郭美丽等^[42]研究了采收期和加工方法对红花质量的影响, 以红花的黄色素和腺苷的含量为指标, 结果表明采收期对红花化学成分含量影响显著 ($P < 0.01$), 以在开花后第 3 d 采收最佳; 而不同加工方法, 如阴干、晒干及 60 $^{\circ}\text{C}$ 以下烘干对红花化学成分含量影响不显著 ($P > 0.05$)。

3.2.3 其他 郭美丽等^[43]用 UV HPLC 测定了红花中多糖的含量, 在 4 个不同产地中多糖的含量为 5.62~10.22%, 结合之前实验得出结论: 不同产地红花化学成分含量存在差异 ($P < 0.01$)。

4 小结

综上所述, 红花作为我国中医活血化瘀的常用药, 在化学成分及质量标准方面已经做了大量研究。在质量标准研究方面, 多以单一成分为参照, 采用指纹图谱技术对红花的质量控制进行探讨。鉴于红花成分复杂, 若结合多成分含量测定与指纹图谱技术,

应能更有效地对红花药材的质量进行控制。

[参考文献]

- [1] 王兆木. 世界红花种质资源评价与利用[M]. 北京: 中国科技出版社, 1993. 2-9.
- [2] 肖培根. 新编中药志[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 689-695.
- [3] 杭丽君, 唐寅轩. 中药红花的化学成分研究[J]. 现代心药学, 1995, 12(2): 19-20.
- [4] 李艳梅, 车庆民. 红花化学成分的研究[J]. 药学学报, 1998, 33(8): 626-628.
- [5] 尹宏斌, 何直升, 叶阳. 红花化学成分的研究[J]. 中草药, 2001, 32(9): 776-778.
- [6] 张戈, 郭美丽, 张汉民, 等. 红花化学成分研究(I)[J]. 第二军医大学学报, 2002, 23(1): 109-110.
- [7] 张戈, 郭美丽, 李颖, 等. 红花化学成分研究(II)[J]. 第二军医大学学报, 2005, 26(2): 220-221.
- [8] 刘玉明, 杨峻山, 刘庆华. 红花化学成分研究[J]. 中药材, 2005, 28(4): 288-289.
- [9] 金鸣, 王玉芹, 李家实, 等. 红花中黄酮醇类成分的分 离和鉴定[J]. 中草药, 2003, 34(4): 306-307.
- [10] 陆国权, 波丽娜 N. K. 红花食用黄色素最佳提取条件 及其理化性质的研究[J]. 上海农学院学报, 2000, 18 (2): 85-90.
- [11] 于义潮, 李多伟, 孙诗清, 等. 从红花中提取红花黄色 素最佳工艺条件的研究[J]. 中国新医药, 2004, 3(2): 27-28.
- [12] 周平兰, 夏新华. 红花黄色素提取工艺的研究[J]. 湖 南中医学院学报, 2004, 24(1): 11-12.
- [13] 刘菲菲. 红花黄色素提取研究[J]. 中华中西医杂志, 2004, 2(10): 113-114.
- [14] 佟海英, 那生桑. 红花黄色素 A 提取工艺的研究[J]. 中 国中药杂志, 2005, 30(20): 1627-1628.
- [15] 杨晓君, 吴桂荣, 王岩. 红化有效成分提取工艺的研究 [J]. 新疆医科大学学报, 2005, 28(1): 45-47.
- [16] 陈燕忠, 张纪兴, 吕竹芬. 红花中红花黄色素 A 的分离工 艺研究[J]. 中药材, 2004, 27(9): 645-647.
- [17] 金鸣, 高子淳, 李金荣, 等. 大孔树脂柱色谱法制备红 花黄色素和羟基红花黄色素 A[J]. 中草药, 2004, 35 (1): 25-28.
- [18] 杨志福, 文爱东, 蒋永培, 等. 不同提取方法对红花黄 色素含量的影响[J]. 西北药学杂志, 2000, 15(6): 255- 256.
- [19] 吴冬青, 林敏, 许莹堂, 等. 红花黄色素提取工艺研究 [J]. 中国野生植物资源, 2004, 23(1): 50-52.
- [20] 何平. 红花色素的分离提取及部分性质研究[J]. 实验

- 室科学, 2005, (4): 62-64.
- [21] 郁晓艺, 刘红, 李炳奇, 等. 均匀设计优化红花黄色素提取工艺[J]. 时珍国医国药, 2005, 16(5): 391-392.
- [22] 薛伟明, 张效林, 亢茂德, 等. 红花黄色素的酶法提取应用研究[J]. 化学工程, 1999, 27(1): 42-44, 50.
- [23] 吴德意. 红花红色素的提取工艺及产品质量控制[J]. 化工进展, 2003, 22(1): 26-28.
- [24] 周晓英, 张立新, 张良, 等. 红花的 HPLC 指纹图谱分析方法研究[J]. 中成药, 2002, 24(5): 325-327.
- [25] 孙沂, 隋因, 郭涛, 等. 不同产地红花药材的高效毛细管电泳指纹图谱研究[J]. 中国药理学杂志, 2003, 38(3): 176-179.
- [26] 赵明波, 邓秀兰, 王亚玲, 等. 红花 RP-HPLC 指纹图谱的建立及其质量研究[J]. 药学学报, 2004, 39(3): 212-216.
- [27] 张戈, 郭美丽, 张汉民, 等. 不同种质红花药材的高效液相色谱法指纹图谱研究[J]. 第二军医大学学报, 2006, 27(3): 280-283.
- [28] 宋金春, 胡传芹, 曾俊芬, 等. 红花的 HPLC 指纹图谱研究[J]. 中国药理学杂志, 2005, 40(18): 1378-1381.
- [29] 邓开英, 杨成钢, 刘红亚, 等. 红花 HPLC 特定(指纹)图谱研究[J]. 药物分析杂志, 2006, 26(4): 497-501.
- [30] 余红, 徐礼葵. 红花中总黄酮含量的库仑滴定法测定[J]. 分析化学, 1997, 25(3): 371.
- [31] 余红, 徐礼葵. RP-HPLC 法测定红花中黄酮醇的含量[J]. 药学学报, 1997, 32(2): 120-122.
- [32] 刘红亚, 黄志芳, 罗泽渊. HPLC 法测定红花中 6-羟基山奈酚-3-O-葡萄糖苷的含量[J]. 中草药, 2001, 32(8): 707-708.
- [33] 陈新发, 张林海. RP-HPLC 法测定红花中 6-羟基山奈酚-3-O-葡萄糖苷含量[J]. 中华现代临床医学杂志, 2003, 1(8): 739-740.
- [34] 孙沂, 郭涛, 隋因, 等. 高效毛细管电泳法同时测定红花中腺苷、芦丁和槲皮素的含量[J]. 药学学报, 2003, 38(4): 283-285.
- [35] 张戈, 郭美丽, 李颖, 等. 不同品种红花黄酮类成分的 HPLC 含量测定及其遗传稳定性研究[J]. 中草药, 2004, 35(12): 1411-1414.
- [36] 郭美丽, 付立波, 张芝玉, 等. UV-HPLC 测定红花中黄色素、多糖和腺苷的含量[J]. 中国药理学杂志, 1999, 34(8): 550-552.
- [37] 赵明波, 邓秀兰, 王亚玲, 等. 高效液相色谱法测定红花中的羟基红花黄色素 A[J]. 色谱, 2003, 21(6): 593-595.
- [38] 刘月庆, 王睿, 毕开顺. HPLC 法测定红花中红花黄色素 A 的含量[J]. 药物分析杂志, 2004, 24(4): 356-358.
- [39] 王慧琴, 谢明勇, 傅博强, 等. RP-HPLC 法测定红花中红花红色素的含量[J]. 分析测试学报, 2004, 23(6): 98-100.
- [40] 王慧琴, 谢明勇, 傅博强, 等. 红花中红化黄色素含量的反相高效液相色谱测定[J]. 分析科学学报, 2005, 21(4): 408-410.
- [41] 刘超, 陈蕴, 马玉华, 等. 不同来源红花的质量研究[J]. 河南中医学院学报, 2006, 21(1): 33-34.
- [42] 郭美丽, 张芝玉, 张汉民, 等. 采收期和加工方法对红花质量的影响[J]. 1999, 20(8): 535-537.
- [43] 郭美丽, 张芝玉, 张汉民, 等. 不同产地红花药材的质量评价[J]. 中国中药杂志, 2000, 25(8): 469-471.