在临床广泛应用的脑复康(吡拉西坦)。

4 钙离子拮抗剂

在正常情况下,细胞膜具有将细胞内钙离子泵出细胞外的功能,维持内环境的稳定。当患 AD 时,这一功能受损,使细胞内钙离子超载,造成神经细胞的损伤和凋亡。钙离子拮抗剂可以抑制钙离子的超载,减轻血管的张力,预防血管痉挛,保持组织的活力。有不少研究报道钙离子拮抗剂可以改善学习和记忆功能,延缓认知功能的下降过程,改善 AD 模型动物的行为障碍。

蝙蝠葛苏林碱(daurisoline, Dau)是从中药蝙蝠葛 *Menispermum dauricum* 根中提取的双苄基异喹啉类化合物。药理实验表明,Dau 对小鼠整体缺氧、急性脑缺血和大鼠局灶型脑缺血均有较好的保护作用。其作用机制和其钙拮抗作用和抗 NO 作用有关^[11]。在 O,O 位引入 2 个乙酰基后,得到乙酰基蝙蝠葛苏林碱(O,O-acetyldaurisoline, Adau),其水溶性增加,同时 Adau 也保留了 Dau 的特征,能抑制突触体 Ca²⁺ 的内流。王霆^[12]等用细胞培养方法和大鼠脑缺血损伤模型,研究了 Adau 对缺血性脑损伤的保护作用。结果表明,Adau 对低钾、高钾 Bay K 8644 及去甲肾上腺素所引起 PC₁₂ 细胞内游离钙浓度增加有抑制作用,其 IC₅₀ 分别为 (4.63±0.72), (0.15±0.02), (93.7±17.6) 和 (10.0±1.4)

μmol/L。Adau 在整体大鼠双动脉结扎(2.5, 5.0, 10.0 mg/kg, iv)和四动脉结扎(5, 10 mg/kg, iv)模型上,均能降低缺血脑组织脂质过氧化物含量,增加 SOD 活性。

因 AD 的病程是渐进和非可逆的,且病因不明确,因此到目前为止,尚无针对其病因的特效药,绝大部分药物尚处于基础研究及临床试验阶段。已上市的药物也只是对症治疗,还不能对其病程产生影响。中药经过长期的应用实践,证实对 AD 的治疗有一定的优势,采用中西医结合的方法也许会对 AD 的治疗产生重大突破。

参 考 文 献

- 唐希灿. 中国药理学报, 1996, 17: 481
- 薛寿儒, 张正春, 吴爱勤, 等. 中国新药与临床杂志, 1999, 18(4): 198
- 沈丽霞, 张丹参, 张力, 等. 药学报, 1999, 34(6): 405
- 程勇, 宋友华, 傅得兴. 中国临床药理学杂志, 1999, 15(4): 295
- Bars P L, Katz M M, Berman N, et al. JAMA, 1997, 278: 1327
- Pappolla M A, Sos M, Omar R A, et al. JNeurosci, 1997, 17: 1683
- 陈志武, 马传庚, 赵维忠. 药学报, 1998, 33(1): 14
- 李莉, 刘耕陶. 药学报, 1998, 33(2): 81
- 梁发权, 吕宝璋. 中华医学杂志, 1992, 72: 33
- 段文贞, 张均田. 药学报, 1997, 32(4): 259
- 刘景根, 李瑞, 刘国卿, 等. 药学报, 1998, 33(3): 165
- 王霆, 慕海鹰, 刘国卿. 药学报, 1998, 33(4): 241

(1999-11-29 收稿)

木贼科植物研究概况 I. 化学成分研究

长春医学高等专科学校药系(130031)

白求恩医科大学药学院

李淑惠* 靳丹虹

李德坤 李平亚 李静

摘要 综述了木贼科植物的化学成分,重点报道近 10 年来国内外学者在本科植物中发现的新化合物。

关键词 木贼科 黄酮 酚酸 硅化物 化学成分

木贼科(*Equisetaceae*)植物仅一属,即木贼属 *Equisetum* L. 约 30 种,除大洋洲外,世界各地均有分布。我国产 9 种,其中长白山地区有 6 种,即问荆 *Equisetum arvense* 木贼 *E. hiemale* 草问荆 *E. pratense* 犬问荆 *E. palustre* 节节草 *E. ramosissimum* 及林问荆 *E. sylvaticum*^[1]。木贼科为蕨类植物,是古老的一大类群,具有较强的环境适应

能力。我国古代本草中曾记载:“问荆苦平无毒,主治结气瘤痛,上气气急”;“木贼有疏风散热、解肌退翳之功”。近年来,国内外学者对该科多种植物的化学成分和药理活性进行了研究。化学方面研究较多的有问荆、木贼、犬问荆和墨西哥植物 *Equisetum myriochaetum* 等。药理研究显示本科植物具有抗心肌缺血、降血压、降血脂、降血糖、镇痛、保肝及抗肿

* Address: Li Shuhui, Changchun Junior College of Medicine, Changchun

李淑惠,女,42岁,长春医学高等专科学校药系副主任、副教授,现在白求恩医科大学攻读硕士研究生,主要从事天然药物化学教学及天然药物的研究,发表科研及教学论文 20 余篇。

瘤等多方面生物活性^[2]。1985年周荣汉等^[3]曾综述了木贼科植物化学成分研究概况。笔者重点报道了近 10年来,国内外关于木贼科植物化学成分研究的新进展。

1 黄酮类化合物

木贼科植物普遍含有黄酮类化合物,现已分离出 30余种,其化合物类型主要为黄酮醇及二氢黄酮醇。黄酮醇类是本科植物所含成分数量最多、分布最广的一类化合物,包括山柰酚类、槲皮素类、棉黄素类(gossypetins)、芹菜素类(apigenins)及原荜花素类(protogekwanins)等 20余种。

1992年, Camacho等^[4]从墨西哥植物 *E. myriochaetum* 中分离出乔松素(pinoembrin为 5,7-二羟基-双氢黄酮)及白杨素(chrysin)

1993年, Veit等^[5]从犬问荆中提出了山柰酚-3-氧-芦丁苷-7-氧-槐糖苷和山柰酚-3-氧-(6-氧-丙二酰基葡萄糖苷)-7-氧-葡萄糖苷。

1997年, Suzuki等^[6]从问荆中分离出异栎素(isoquercitrin),即 5,7,3',4'四羟基黄酮-3-O-β-D-葡萄糖苷。

木贼科植物中的黄酮类化合物分布情况见表 1

表 1 木贼科植物黄酮类化合物的分布

化合物	问荆	木贼	草问荆	林问荆	犬问荆	水问荆	参考文献
黄芪苷 (astragaloside)	+			+			1
杨属苷 (populinoside)	+			+			1
山柰酚 (kaempferol)	+	+	+	+	+		4, 5
槲皮素 (quercetin)			+	+			1
异槲皮素 (isoquercitrin)	+			+			1, 6
棉黄素 (gossypetins)	+	+		+		+	5, 7, 8
草棉苷 (herbacetrins)	+	+		+		+	5, 7, 8
芹菜素 (apigenin)	+	+				+	8, 9
木犀草素 (luteolin)	+	+					10
问荆苷 (equisetin)	+						10
荜花素 (protogekwanin)	+						10
6-氯芹菜素	+						10
二氢柚皮素 (二氢芹菜素, naringenin)	+						11
二氢山柰酚 (dihydrokaempferol)	+						11
二氢槲皮素 (dihydroquercetin)	+						11

2 酚酸类化合物

木贼科植物中的酚酸类化合物主要有:对羟基苯甲酸、香草酸、原儿茶酸、没食子酸、对羟基苯丙烯酸、阿魏酸、咖啡酸及木贼酸等。其中咖啡酸含量高,对羟基苯甲酸、香草酸和没食子酸盐的含量相对较少^[11]。水溶性酸类有:乌头酸、阿拉伯酸、柠檬酸、富马酸、葡萄糖酸、甘油酸、丙二酸、磷酸、奎宁酸和苏氨酸等^[12]。

1989年, Dathe等^[13]报道,问荆的孢子茎中含有植物生长调节剂茉莉酮酸(jasmonic acid)及其代谢产物 6-反-7-异葫芦酸(6-epi-7-isocucurbitic acid),林问荆孢子体中含有 4,5-二羟基茉莉酮酸,且问荆的孢子茎及营养茎、林问荆和水问荆 *E. fluviale* 的孢子茎中均含有植物激素落叶酸(abscisic acid)。

1991年, Carnat等^[14]从木贼中分离得到异槲皮苷酸和酚酸等。

1992年, Veit等^[15]报道,木贼属中均含有二咖啡酰-内消旋-酒石酸及缩酚酸类化合物,如咖啡酰莽草酸(caffeoylshikimic acid)。Camacho等^[4]从墨西哥植物 *E. myriochaetum* 中分离出脂肪酸混合

物,其中含有月桂酸、十五烷酸、十七烷酸、硬脂酸、豆蔻酸、棕榈酸、榆树酸(behenic acid)、木蜡酸(lignoceric acid)及β-谷甾醇等。

1998年, Rezanka^[16]从木贼属 10种植物的芽孢中分离出两种二羧酸衍生物,即 14-甲基-二十九烷二酸和 14,15-二-甲基-三十烷二酸。

3 生物碱

本科植物含有少量生物碱,被认为是其毒性的来源^[17]。犬问荆中含有 0.95% 的犬问荆碱(palustrine),其绝对构型是 (13R, 17S, 1'S)-(1-羟丙基)-1,5,10-三氮杂二环[11.4.0]十七碳-15-烯-11-酮。另含微量菸碱(nicotine)及含量仅 0.002% 的犬问荆定碱(equisetoaine, palustridine)。

近代研究表明本科植物均含有少量犬问荆碱和微量菸碱^[11],其中问荆含菸碱 0.0004%~0.002%^[17]。

4 其它苷类化合物

问荆含有 1%~5% 的问荆皂苷(equisetonin),为无定形粉末,淡黄色,遇酸可分解为问荆皂苷元(equisetogenin, C₂₇H₄₈O₆)及果糖和阿拉伯糖^[17]。

1995年, Veit等^[18]从问荆根茎中提出了2种新的苯乙炔基吡喃酮苷,分别为3,4-二羟基-6-4'-羟基-D-苯乙炔基-2-吡喃酮-3-O β -D-吡喃葡萄糖苷和3,4-二羟基-6-(3'-羟基-4-甲氧基-E-苯乙炔基)-2-吡喃酮-3-O-U-D-吡喃葡萄糖苷。

5 酯类化合物

1997年,隋长惠等^[19]从木贼石油醚提取液中检测出27种化合物,鉴定了其中的24种,多数为脂肪酸酯类,含量最高的为十六烷酸乙酯(72.1%)。Hiraga等^[20]从问荆中分离出一个芽苞发育抑制物质 loliolide(黑燕麦内酯)。Sugimoto等^[21]从中分离出山柰酚。

6 其它有机成分

木贼科植物含有0.17%~0.41%的挥发性成分,呈桔黄色。Semenov等^[22]从问荆中分离得到2,2,4,7-四-甲基-4-羟基-6-羟乙基-蒾满酮挥发性成分。

本科植物还含有多种维生素,其中Vit G、Vit B含量较高,问荆中的Vit C含量为0.0635%。此外尚含多种氨基酸^[1],干燥问荆嫩芽氨基酸的含量可达18.6%,其中谷氨酸含量最高,为13%,其次是亮氨酸和天门冬氨酸^[23]。

7 无机化合物

木贼科植物无机化合物含量较高,约为4.9%~5.1%^[24],包括Si、Cu、Zn、P、Ca、K、N、Mn等,尤其含有大量的SiO₂。问荆中含SiO₂7.4%^[14],含硅酸5.19%~7.77%^[25]。木贼含可溶性硅0.6%^[26]。

据报道^[27],人每天需要硅20~30mg,如果缺乏会引起动脉粥样硬化、癌症、结核病、糖尿病、甲状腺肿、皮炎、泌尿道结石等,这些都与体内硅的代谢障碍有关。问荆水溶性硅已成功应用于高血压、冠心病等的治疗,取得了较好的效果。

Podkorytov等^[28]测定了13种不同科属药用植物中Cu、Mn、Zn、Co、Mo、Ni和Pb的含量,发现问荆中锌和铜的含量最高。Morin^[23]报道,问荆干品可得灰分4%,其中Ca占灰分总重量的1/10,是菠菜中钙含量的4倍;微量元素Zn、Cu、Mn在问荆新鲜嫩芽中含量最高,其中Zn与Cu的含量比是5:1。Carnat等^[14]报道问荆中含钾盐1.8%、钙盐1.3%。

一般认为问荆含K、Ca、Mn、N、S和P的量比木贼高。

8 小结

木贼科植物含有多种化学成分,其中研究较深入的是黄酮类化合物。现有研究资料显示,本科植物

中的该类成分具有较强的降压活性,是否具有其它心血管作用待进一步研究。

本科植物含有多种人体必需无机元素,尤其含有较高的Zn、Cu、Mn及Si等,这对防治心、脑血管系统疾病很有益处。

近年来,有关木贼科植物的研究报道多来自于国外,研究较多的本科植物有问荆、木贼、犬问荆和墨西哥植物 *Equisetum myriochaetum* 等,同科其它植物研究较少。鉴于已报道的木贼科植物含有较多的化学成分和较强的药理活性,有必要对同科其它植物进行化学研究,寻找类似或新的化学成分,以供药理活性研究。

参考文献

- 1 严仲铠,李万林主编.中国长白山药用植物彩色图志.北京:人民卫生出版社,1997:86
- 2 孙国桢,赵更生,张万年,等.陕西新医药,1976,(5):53
- 3 周荣汉,于荣敏.中药通报,1985,(3):3
- 4 Camacho M R, Chavez D, Mata R. *et al.* Fitoterapia, 1992, 63(5):471
- 5 Veit M, Czygan F C, Witte L. *et al.* Z Naturforsch B Chem Sci, 1993, 48(10):1395
- 6 Suzuki K, Homma T. J Adv Sci, 1997, 9(1&2):104
- 7 Geiger H, Reichert S, Markham, K R. Z Naturforsch Anorg Chem Org Chem, 1982, 37B(4):504
- 8 Salih N A M. Phytochemistry, 1972, (11):1095
- 9 Syrchina A I, Khim Prii Soedin, 1974, (5):666
- 10 Syrchina A I, Zapesochaya G G, Tyukavkina N A. Khim Prii Soedin, 1980, (3):413
- 11 Syrchina A I, Voronkov M G, Tyukavkina N A. Khim Prii Soedin, 1975, 11(3):424,416
- 12 Bakke, Inger L F, Kringstad R, *et al.* Acta Pharm Suec, 1978, 15(2):141
- 13 Dathe W, Miersch O, Schmidt J. Biochem Physiol Pflanz, 1989, 185(1-2):83
- 14 Carnat A, Petitjean F C, Muller D. *et al.* Plant Med Phytother, 1991, 25(1):32
- 15 Veit M, Geiger H, Strack D, *et al.* Bull Liaison Groupe Polyphenols, 1992, 16(Pt.1):186
- 16 Rezanka T. Phytochemistry, 1998, 47(8):1539
- 17 Phillipson J D. J Pharm Pharmacol, 1960, 12:506
- 18 Veit M, Geiger H, Kast B, *et al.* Phytochemistry, 1995, 39(4):915
- 19 隋长惠,于殿臣,张蔚君,等.沈阳药科大学学报,1997,14(4):294
- 20 Hiraga Y, Taino K, Kurokawa M, *et al.* Nat Prod Lett, 1997, 10(3):181
- 21 Sugimoto H, Honma T, Yachi T. J Adv Sci, 1993, 5(4):114
- 22 Semenov A A, Syrchina, A L, Gorenysheva, O N, *et al.* Symp Pap-IUPAC Int Symp Chem Nat Prod. 11th. 1978, 2:375
- 23 Mori M, Suzuki K, Fuzishiro K, *et al.* Sagami Joshi Daigaku Kyo Shizenkei, 1996, 60B:85
- 24 Ignateva L A, Shapovalov V P. Izv Sib Akad Nauk SSSR. Ser. Biol Med Nauk, 1968, (2):48
- 25 江苏新医学院编,中药大词典.上册.上海:上海人民出版社,1977:945
- 26 赵春桂,司世麟,高薇,等.中国中药杂志,1990,15(9):43
- 27 吴焕.中草药通讯,1979,10(9):46
- 28 Podkorytov F M, Nikitina S S. Mikroelem Biosfere Ikh Primen. Selsk Khoz. Dokl 4th 1972 (Pub. 1973):141