

· 综述 ·

胡桃科植物化学及生物活性研究概况

易 醒¹, 谢明勇¹, 肖小年^{2*}

(1. 南昌大学生命科学与食品工程学院, 江西 南昌 330047; 2. 江西中德联合研究院, 江西 南昌 330047)

摘要: 胡桃科含有黄酮类、萜类、萘醌及其苷、多酚、有机酸等多种成分, 具有抑制醛糖还原酶、抗肿瘤、镇痛消炎、抑菌及生物毒性等多种生物活性, 值得进一步研究和开发。

关键词: 胡桃科; 化学成分; 生物活性

中图分类号: R282.71 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670-(2001)06-0559-03

Survey of chemical constituents and bioactivity of Juglandaceae plants

YI Xing¹, XIE Ming-yong¹, XIAO Xiao-nian²

(1. School of Life Sciences and Food Engineering, Nanchang University, Nanchang Jiangxi 330047, China; 2. Jiangxi OAI Joint Research Institute, Nanchang Jiangxi 330047, China)

Key words Juglandaceae; chemical constituents; bioactivity

胡桃科 (Juglandaceae) 为胡桃目仅有的一科, 该科共 8 属约 60 种, 大多数分布在北半球热带到温带。我国产 7 属 27 种 1 变种, 主要分布在长江以南, 少数种类分布到北部。胡桃科植物为乔木或小乔木, 多数种的材质优良, 用途广泛。多数植物树皮纤维质量好, 富含鞣质, 可做纤维原料和提制栲胶。胡桃属、喙核桃属和山核桃属植物的种仁含油量高, 可生食也可榨油食用。其中胡桃(核桃)在国际市场上与扁桃、腰果、榛子一起, 并列世界四大干果, 其健脑效果和丰富的营养价值为世人所推崇。近年来的研究表明: 该科植物具有抑制醛糖还原酶、抗肿瘤、镇痛消炎、抑菌及生物毒性等作用。笔者对其主要化学成分及生物活性进行了综述, 以利于对该科资源更好地进行研究、开发和利用。

1 化学成分

1.1 黄酮类: 已经分离得到黄酮类成分 20 个, 主要为黄酮醇、二氢黄酮醇及其苷 (见表 1)。其中 neoastilbin 和 huangqioside E 为首次发现具有甜味的二氢黄酮苷^[1,2]。其结构见图 1。

1.2 萜类: 近年报道胡桃科萜类成分主要有三萜酸及三萜皂苷类 (见表 2), 其中有 8 个为新化合物。甜树苷 A (cyclocarioside A)^[5]、青钱柳苷 I (cyclocarioside I)^[6] 为具有甜味的天然三萜皂苷化合物。青钱柳苷 I 结构中的吡喃鸡纳糖基和青钱柳酸 A 结构中的 3, 23 β 环氧齐墩果酸型结构为植物界所罕见 (图 2)。此外, 本科植物尚发现有其它萜类成分。Nahrstedt 等对胡桃叶水蒸馏物进行化学成分研究时, 检测到 26 个萜类成分: 其中单萜 21 个、倍半萜 2 个、二萜 1 个、萜类衍生物 2 个^[7]。枫杨中还分离得到枫杨内酯^[8]。

表 1 胡桃科植物中的黄酮类化合物

化合物名称	植物来源	参考文献
3, 5, 7, 4' 四羟基二氢黄酮醇	c	3
3, 5, 7, 4' 四羟基黄酮醇	c	3
樱花亭 (sakuranetin)	a	4
金丝桃苷 (hyperin)	a	4
鳶薺苷 (avicularin)	a	4
胡桃苷 (juglanin)	a	4
山柰酚 (kaempferol)	a	4
槲皮素 (quercetin)	a, d	4
异槲皮素 (isoquercetin)	d	4
eucryphin	b	1
afzelin	c	4
槲皮素-3-O- α -鼠李糖	b	1
astilbin	b	1
neoastilbin	b	1
isoastilbin	b	1
neoisoastilbin	b	1
huangqioside E	b	2
engelitin	c	4
neoengelitin	c	4
isoengelitin	c	4
neoisoengelitin	c	4

a 胡桃 *Juglans regia* L., b *Engelhardtia chrysolepis*, c *E. formosana* Hay., d 胡桃楸 *Juglans mandshurica* Maxim

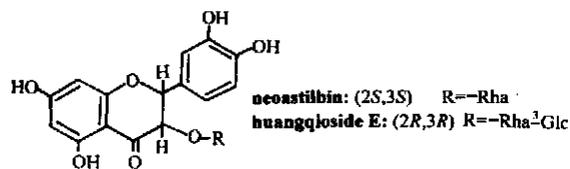


图 1 胡桃科植物中具有甜味的二氢黄酮苷

* 收稿日期: 2000-11-03
基金项目: 江西省自然科学基金资助项目 (No. 9920029)
作者简介: 易 醒 (1967-), 男, 在读博士生, Tel (0791) 8305418

E-mail yi-xing@ hotmail.com

表 2 胡桃科植物中的萜类成分

化合物名称	植物来源	参考文献
甜树苷 A(cyclocarioside A)	a	5
青钱柳苷III (cyclocariosideIII)	a	9
青钱柳苷II (cyclocariosideII)	a	9
青钱柳苷I (cyclocariosideI)	a	6
arjunolic acid	a	10
β , β -二羟基齐墩果酸-12烯-23, 28二羧酸	b	11
青钱柳酸 A	a	12
青钱柳酸 B	a	10
2 α -羟基熊果酸	b	8
熊果酸 (ursolic acid)	b	8
3 α -白桦脂酸 (3- α -betulinic acid)	c	3
3 α -白桦脂酸乙酸酯 (3- α -betulinic acid acetate)	c	3
枫杨内酯	b	8

a 青钱柳 *Cyclocarya paliurus*, b 枫杨 *Pterocarya stenoptera* C. DC., c 少叶黄杞 *Engelhardtia fenzelii* Merr.

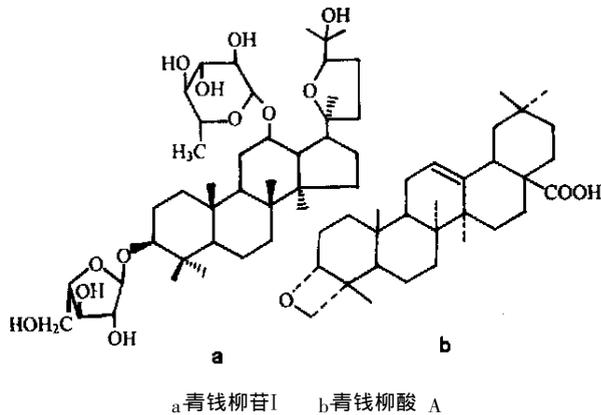


图 2 胡桃科植物中萜类成分的结构

1.3 萜醌及其苷类: 该类成分主要从本科胡桃属植物中分离得到, 以胡桃醌和氢化胡桃醌及其苷为主 (见表 3)。在该科植物的研究中还发现了胡桃醌的二聚体和三聚体。如: 3, 3'-bijiuglone, 3, 6' 双胡桃醌和 1, 7, 16-三羟基-5, 6, 11, 12, 17, 18-三萘thalenehexone

1.4 多酚类: 胡桃科许多属植物富含鞣质, 从化香树 *Platycarya strobilacea* Sieb et Zucc. 和枫杨 *Pterocarya stenoptera* C. DC. 中分得多个鞣质单体; 其中 platycaryanin A~D, platycarin, strobilanin, pterocarinin A, B 为首次分到的新化合物 [18, 19]。

1.5 其它成分: 已分离得到的有机酸有水杨酸、琥珀酸、没食子酸、咖啡酸、对羟基桂皮酸 [4]、硬脂酸、棕榈酸、山俞酸 [12]; 醇类有 2-戊醇 [11]、二十九烷醇、二十八烷醇、肌醇 [4, 12]; 氨基酸有胍氨酸、5-羟色氨酸 [6]、亚精胺酰胺 (N^1 , N^5 -di-(*E*)-coumaroylspemidine) [20]; 多糖类有戊聚糖、戊糖、 β -L-吡喃阿拉伯糖; 甾醇类有 β -谷甾醇 [11, 19]、胡萝卜苷; 生物碱有咖啡因 [23] 及维生素 C, A, B [4]。

2 生物活性

2.1 抑酶作用: 日本学者 Haraguchi 报道, 从产于我国广东、广西、福建的甜茶 *Engelhardtia chrysolepis* 中分离到的二氢黄酮醇苷 astilin 和 neoastilbin 对晶体醛糖还原酶有抑制作用。当 astilin 浓度为 67μ mol/L 时, 对晶体醛糖还原

酶的抑制率为 65%。通过动力学分析, astilin 的抑制作用属非竞争性抑制 [24]。

表 3 胡桃科植物中萜醌及其苷类成分

化合物名称	植物来源	参考文献
胡桃醌 (juglone)	a	13
3-甲氧基-7-甲基胡桃醌	a	13
1, 4-naphthoquinone	a	14
5, 8-dihydroxy-1, 4-naphthoquinone	a	14
5-hydroxy-2-methoxy-1, 4-naphthoquinone	a	15
3, 3'-bijiuglone	a, b	14, 16
3, 6' 双胡桃醌	a	16
1, 7, 16-trihydroxy-5, 6, 11, 12, 17, 18-trinaphthalenehexone	b	14
4, 5, 8-trihydroxy- α -tetralone 5-O-D-[6'-O-(3'', 5''-dimethoxy-4''-hydroxybenzoyl)]glucopyranoside	a	15
1, 4, 8-trihydroxynaphthalen-1-O-D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6) β -D-xylopyranoside	a	17
1, 4, 8-trihydroxynaphthalen-1-O β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6) α -L-arabinopyranoside	a	17
1-hydroxy-4-methoxynaphthalene-1-O β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6) α -L-thamopyranoside	a	17
diarylheptanone glucoside	a	15
4, 8-dihydroxy-1-naphthalenyl β -D-glucopyranoside	a, b	14
1, 4, 8-trihydroxynaphthalene 1-O β -D-[6'-O-(4'', 5'', 6'-trihydroxybenzoyl)]glucopyranoside	a	15
1, 4, 8-trihydroxynaphthalene 1-O β -D-[6'-O-(4'', 6''-dimethoxy-5''-hydroxybenzoyl)]glucopyranoside	a	15
1, 5, 8-trihydroxy- α -tetralone-5-O β -D-glucopyranoside	a	15
1, 4, 8-trihydroxynaphthalene 1-O β -D-glucopyranoside	a	15
1, 4, 8-trihydroxy-3-naphthalenecarboxylic acid 1-O β -D-glucopyranoside methyl ester	a	15

a 胡桃楸 *Juglans mandshurica* Maxim, b 水胡桃 *Pterocarya rhoifolia* Sieb. et Zucc.

2.2 抗肿瘤作用: 本科胡桃属植物的抗肿瘤作用国内外均有报道。王少东等研究证明, 胡桃楸青果皮的水提取浸膏对体外小鼠肉瘤 S₁₈₀ 有直接杀死作用, 对小鼠实体型肝癌 (S₈₀) 有显著抑制作用 [21]。张野平等报道胡桃醌对 HePA 小鼠生命延长率为 95%, 抑制 S₈₀ 实体型达 50%; 应用同位素方法发现, 以胡桃醌 0.1 和 0.025 mg/mL 作用 5 h, 对 HePA 小鼠细胞 DNA 合成抑制为高峰, 分别是 71.5% 和 60%; 电子显微镜观察, 胡桃醌主要影响 HePA 细胞线粒体。在研究黑核桃 *Juglans nigra* 抗肿瘤活性时还发现, 胡桃醌和黑核桃壳的强酸部分 (主要为多酚类) 对小鼠自发性乳腺癌有明显的抑制作用; 同时该植物的另一成分逆没食子酸 (ellagic acid) 对小鼠自发性和移植性乳腺癌均有明显的抑制作用 [22]。Kim 等报道从胡桃楸中分到的 1, 4, 8-trihydroxy-3-naphthalenecarboxylic acid 1-O β -D-glucopyranoside methyl ester 和 5-hydroxy-2-methoxy-1, 4-naphthoquinone

对人结肠癌 (HT-29) 和人肺癌 (A549) 细胞有细胞毒作用^[15]。

2.3 镇痛作用: 国内学者对胡桃楸未成熟果实青核桃的研究表明, 青核桃具有与吗啡相似的明显镇痛作用, 其作用持续时间长, 强度与剂量相关, 是通过多条途径发挥镇痛作用的^[25]。青核桃中所含的无机钾盐为其镇痛的活性成分。此外, 本属植物胡桃 *J. regia* L. 亦发现有镇痛及抗炎作用^[26]。

2.4 抑菌作用: 胡桃茎皮的醚提取物对革兰氏阳性菌(金黄色葡萄球菌、变异链球菌)和革兰氏阴性菌(大肠杆菌、铜绿假单胞菌)及致病性酵母(白色假丝酵母)有抑制作用^[27, 28]。此外, 胡桃叶的水提物(不含胡桃醌)对炭疽杆菌、白喉杆菌有强大的杀菌作用; 对霍乱弧菌、枯草杆菌、肺炎球菌、链球菌、金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、伤寒杆菌、痢疾杆菌有微弱的杀菌作用, 对结核杆菌无效。水提物和胡桃醌在体外能中和破伤风及白喉毒素, 但在体内则无中和毒素作用。

2.5 生物毒性: 伊朗学者对枫杨属植物 *Pterocarya fraxinifolia* 的研究发现, 胡桃醌对金鱼 *Carassius auratus* 有毒害作用^[29]。自然条件下枫杨会影响钉螺的生理生化功能, 从而抑制和杀灭钉螺, 有利于血防工作; 有实验报道在动物体内枫杨叶亦能抑制钩端螺旋体生长^[4]。

2.6 其它作用: Mizutani 等报道甜茶 *Engelhardtia chrysolepis* 的提取物及其二氢黄酮类化合物具有抗氧化、清除自由基、促进抗肿瘤、加强钒酸盐促脂酶释放的作用^[30]。

3 结语

胡桃科植物的种数不算多, 但其多种生物活性值得关注, 如: 抑制醛糖还原酶、抗肿瘤、镇痛作用。近年在该科植物中发现了甜味物质, 这为天然甜味剂的开发提供了线索。另外, 该科植物中的青钱柳为青钱柳属单种植物, 为我国特有种, 其叶甘甜滋润, 民间以嫩叶制茶已有多年的历史; 其叶有多种对人体有益的作用, 如降血糖和降血压, 但对其物质基础尚未明确, 值得进一步研究。

参考文献:

[1] Kasai R, Hirono S, Chou W H, *et al.* Sweet dihydroflavonol rhamnoside from leaves of *Engelhardtia chrysolepis*, a Chinese folk medicine, Hung-qi [J]. Chem Pharm Bull, 1988, 36(10): 4167-4170.

[2] Kasai R, Hirono S, Chou W H, *et al.* An additional sweet dihydroflavonol glycoside from leaves of *Engelhardtia chrysolepis*, a Chinese folk medicine, Huang-qi [J]. Chem Pharm Bull, 1991, 39(7): 1871-1872.

[3] 李家升, 姜志宏, 母泽波, 等. 少叶黄杞茎皮的脂溶性成分 [J]. 植物资源与环境, 1993, 2(1): 7-9.

[4] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1978.

[5] 杨大坚, 钟焯昌, 谢昭明. 甜茶树甜味成分研究 [J]. 药学学报, 1992, 27(11): 841-844.

[6] 舒任庚, 徐昌瑞, 黎莲娘. 青钱柳甜味成分研究 [J]. 药学学报, 1995, 30(10): 757-761.

[7] Nahrstedt A, Vetter U, Hammerschmidt F J. Composition of the steam distillation product from the leaves of *Juglans regia* [J]. Planta Med, 1981, 42(4): 313-332.

[8] Zhou G X, Zhang Y J, Peng D M, *et al.* Pterolactone, a new

no sesquiterpene lactone from *Pterocarya stenoptera* [J]. Chinese Pharm Sci, 1999, 8(1): 11-14.

[9] Shu R G, Xu C R, Li L N, *et al.* Cyclocarioside II and III: two secodamarane triterpenoid saponins from *Cyclocarya paliurus* [J]. Planta Med, 1995, 61(6): 551-553.

[10] 钟瑞建, 高幼衡, 徐昌瑞, 等. 青钱柳中五环三萜成分的研究 [J]. 中草药, 1996, 27(7): 387-389.

[11] 杨光忠, 王松平, 张世璠, 等. 从植物中寻找农药活性物质 枫杨化学成分的研究 [J]. 湖北化工, 1996, (增刊): 41-42.

[12] 钟瑞建, 舒任庚, 倪小兰, 等. 青钱柳酸 A 的结构研究 [J]. 药学学报, 1996, 31(5): 398-400.

[13] 吴迺居, 陈鸿英, 王振国. 胡桃楸叶化学成分研究 [J]. 中草药, 1994, 25(1): 10-11.

[14] Hirakawa K, Ogiue E, Motoyoshiya J, *et al.* Naphthoquinones from Juglandaceae [J]. Phytochemistry, 1986, 25(6): 1494-1495.

[15] Kim S H, Lee K S, Son J K, *et al.* Cytotoxic compounds from the roots of *Juglans mandshurica* [J]. J Nat Prod, 1998, 61(5): 643-645.

[16] 许绍惠, 唐婉屏, 韩忠环. 胡桃楸毒性成分研究 [J]. 沈阳农业大学学报, 1986, 17(2): 34-39.

[17] Lee W S, Lee K S, Son J K. New naphthalenyl glucosides from the roots of *Juglans mandshurica* [J]. Planta Med, 2000, 66(2): 184-186.

[18] Tanaka T, Kinohara S, Nonaka G, *et al.* Tannins and related compounds. CXXIV. Five new ellagitannins, platycaryanin A, B, C, and D, and platycaryanin, and a new complex tannin, strobilinin, from the fruits and bark of *Platycarya strobilacea* Sieb et Zucc., and biomimetic synthesis of C-glycosidic ellagitannins from glucopyranose-based ellagitannins [J]. Chem Pharm Bull, 1993, 41(10): 1708-1716.

[19] Nonaka G, Ishimaru K, Azuma R, *et al.* Tannins and related compounds. LXXV. Structures of novel C-glycosidic ellagitannins, grandinin and pterocainins A and B [J]. Chem Pharm Bull, 1989, 37(8): 2071-2077.

[20] Meurer B, Wray V, Wiermann R, *et al.* Hydroxycinnamic acid-spemidine amides from pollen of *alnus glutinosa*, *Betula verrucosa* and *Pterocarya fraxinifolia* [J]. Phytochemistry, 1988, 27(3): 839-8443.

[21] 王少东, 脱朝伟. 胡桃楸青果皮抗肿瘤作用的药理研究 [J]. 辽宁中医杂志, 1990, (11): 37-39.

[22] 张野平, 杨志博, 苏静洲, 等. 胡桃醌抗肿瘤作用的研究 [J]. 沈阳药学院学报, 1987, 4(3): 166-169.

[23] 舒任庚, 徐昌瑞, 黎莲娘. 青钱柳化学成分的研究 (I) [J]. 中药材, 1995, 18(7): 351-352.

[24] Haraguchi H, Ohmi I, Masuda H, *et al.* Inhibition of aldose reductase by dihydroflavonols in *Engelhardtia chrysolepis* and effects on other enzymes [J]. Experientia, 1996, 52(6): 564-567.

[25] 杜旭, 李文文, 倪雁, 等. 中药青核桃镇痛作用研究与展望 [J]. 中国中药杂志, 2000, 25(1): 7-10.

[26] 宛蕾, 陈秀芬, 杜江. 胡桃青皮抗炎及镇痛作用的研究 [J]. 中药药理与临床, 1999, 15(2): 29-30.

[27] Alkhawajah A M. Studies on the antimicrobial activity of *Juglans regia* [J]. Am J Chin Med, 1997, 25(2): 175-180.

[28] Ashri M, Gazi M. More unusual pigmentations of gingiva [J]. Oral Surg Oral Med Oral Pathol, 1990, 70: 445-449.

[29] Aynehchi Y, Dehpour A R, Mahmoodian M. Juglone the echtiotoxic principle of *Pterocarya fraxinifolia* [J]. Phytochemistry, 1973, 12: 3001-3002.

[30] Motoyashiki T, Miyake M, Morita T, *et al.* Enhancement of the vanadate-stimulated release of lipoprotein lipase activity by astiblin from the leaves of *Engelhardtia chrysolepis* [J]. Biol Pharm Bull, 1998, 21(5): 517-519.