

• 综述 •

肉苁蓉属植物的化学成分研究进展

雷 丽, 宋志宏, 屠鹏飞*

(北京大学药学院 天然药物学系 中医药现代研究中心, 北京 100083)

摘 要: 肉苁蓉为补益中药研究的热点之一, 近 20 年来受到国内外的普遍关注。结合相关文献, 对肉苁蓉属的化学成分作了全面系统的介绍, 其中对苯乙醇苷类、环烯醚萜及其苷类、木脂素及其苷类作了详细综述, 为肉苁蓉的应用奠定坚实的物质基础。

关键词: 肉苁蓉属; 化学成分; 苯乙醇苷

中图分类号: R284

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2003)04-0473-04

Advances in research of chemical constituents in plants of *Cistanche* Hoffing. et Link

LEI Li, SONG Zhi-hong, TU Peng-fei

(School of Pharmaceutical Sciences, Modern Research Center of TCM, Peking University, Beijing 100083, China)

Key words: *Cistanche* Hoffing. et Link; chemical constituents; phenylethanoid glycosides

肉苁蓉属(*Cistanche* Hoffing. et Link)为列当科多年生寄生草本植物, 约 22 种, 分布于北半球温暖的沙漠、荒漠等干燥地带。中国高等植物科属检索表记载我国有本属植物 6 种, 后据国内学者进一步调查, 确定为 4 种 1 变种^[1], 分别为荒漠肉苁蓉 *Cistanche deserticola* Y. C. Ma、盐生肉苁蓉 *C. salsa* (C. A. Mey.) G. Beck、白花盐苁蓉 *C. salsa* var. *albiflora* P. F. Tu et Z. C. Lou、沙苁蓉 *C. sinensis* G. Beck 和管花肉苁蓉 *C. tubulosa* (Schenk) R. Wight, 主产于我国西北各省区, 除沙苁蓉外, 其他品种均在当地或全国作为益肾强筋药物使用。对肉苁蓉的化学成分研究始于 20 世纪 80 年代初, 日本学者作了大量工作。20 世纪 80 年代后期, 国内学者开始关注我国产肉苁蓉的化学成分。本文在大量文献的基础上, 对肉苁蓉属植物的化学成分进行全面系统的综述。

1 研究概况

肉苁蓉属植物主要含有苯乙醇苷类、环烯醚萜及其苷类、木脂素及其苷类等成分。从 1983 年开始, 日本学者 Kobayashi 等系统报道了对盐生肉苁蓉化学成分的研究, 但后经守屋明、屠鹏飞等在进行不同国家、产地肉苁蓉植物的形态、化学成分比较时发现, Kobayashi 等报道的盐生肉苁蓉原植物应为荒漠肉苁蓉, 所以本文将其成分归于荒漠肉苁蓉。此外还发现国产与巴基斯坦产管花肉苁蓉在形态、化学成分和寄主植物上都有较大区别, 因此, 有必要将二者的化学成分分别叙述^[2]。

综合各方面的研究成果, 已从荒漠肉苁蓉(Cd)中分离得到 69 个化合物, 巴基斯坦产管花肉苁蓉(Ct-P)中得到 21 个

化合物, 国产管花肉苁蓉(Ct-C)中得到 21 个化合物, 盐生肉苁蓉(Cs)中得到 7 个化合物, 按化合物类型分类, 具体情况见表 1。

表 1 已从肉苁蓉属植物中获得的化学成分

Table 1 Chemical constituents from plants of *Cistanche* Hoffing. et Link

分类	苯乙醇苷类	环烯醚萜及其苷类	木脂素及其苷类	其他
Cd	17	10	3	39
Cp	5	4	—	2
Cs	—	—	—	7
Ct-C	9	4	1	7
Ct-P	11	2	5	3

2 化合物类型

2.1 苯乙醇苷类(phenylethanoid glycosides, PhGs): PhGs 的糖链部分仅由葡萄糖和鼠李糖组成; 与苷元直接相连的中心糖为葡萄糖; 除单糖苷外, 中心葡萄糖的 3 位均连有鼠李糖; 在三糖苷中第 2 个葡萄糖连在中心葡萄糖的 6 位; 在中心葡萄糖的 4 或 6 位常常连有咖啡酰基、阿魏酰基或香豆酰基等苯丙烯酰基类基团。PhGs 为肉苁蓉属植物的主要成分, 目前共分离得到 22 个, 包括 1 个单糖苷, 14 个双糖苷和 7 个三糖苷(表 2)。

由于 PhGs 的紫外吸收很强, 尤其适用于高效液相色谱法(HPLC)分析, 已有多位学者对本属各植物中的 PhGs 成分进行了比较。守屋明等^[2]采用 HPLC 详细研究了肉苁蓉属植物的 PhGs, 发现所研究的 7 个植物样品皆含有大量的 PhGs, 其中土耳其产盐生肉苁蓉的 PhGs 总量最高, 国产盐

* 收稿日期: 2002-08-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30070887)

作者简介: 雷 丽(1971—), 女, 天津市人, 1993 年 7 月毕业于天津医科大学药学院, 获学士学位, 2001 年 6 月毕业于沈阳药科大学药物化学专业, 获博士学位, 现为北京大学药学院药学专业博士后, 主要从事天然产物化学及药物代谢的研究。

Tel: (010) 62091702 E-mail: leil1bj@yahoo.com.cn

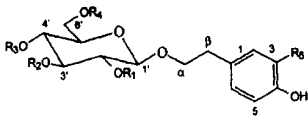
* 通讯作者

生肉苁蓉、卡塔尔产鳔苁蓉、巴基斯坦产和巴林产管花肉苁蓉的 PhGs 总量较多,而国产荒漠肉苁蓉和管花肉苁蓉的 PhGs 总量较少;他们还每个植物中所含的 7 个 PhGs 化合物进行了定量分析,结果发现 7 个 PhGs 的含量各不相同。此外,他们还对国产荒漠肉苁蓉、巴基斯坦产管花肉苁蓉和卡塔尔产鳔苁蓉的愈伤组织进行了化学成分分析,在国产荒漠肉苁蓉的愈伤组织中 7 个化合物都存在,含量一般均比原植物提高许多;在巴基斯坦产管花肉苁蓉和卡塔尔产鳔苁蓉

的愈伤组织中除原有成分外,还含有肉苁蓉苷 A,这些化学成分的含量也均比原植物有所提高。屠鹏飞等^[4]运用 HPLC 对国产 4 种及 1 变种肉苁蓉类生药所含的 PhGs 进行了定性和定量分析,结果表明 5 种生药皆含有多多种 PhGs,其中荒漠肉苁蓉、栽培的荒漠肉苁蓉、盐生肉苁蓉、盐生油肉苁蓉、白花盐苁蓉和管花肉苁蓉所含 PhGs 成分相似,而沙苁蓉与其他种差别较大。此外对 5 个 PhGs 成分进行了含量测定,5 种生药的含量各不相同。

表 2 肉苁蓉属植物中的苯乙醇苷类化合物

Table 2 Phenylethanoid glycosides from plants of *Cistanche* Hoffing. et Link



化合物名称	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	来源	文献
2'-acetylacteoside	Ac	Rha	Cf	H	OH	Cd, Cp, C+P, C+C	3, 5~ 7
acteoside	H	Rha	Cf	H	OH	Cd, Cp, C+P, C+C	5~ 8
cistanoside A	H	Rha	Cf	Glc	OMe	Cd, C+C	6, 8
cistanoside B	H	Rha	Fr	Glc	OMe	Cd	8
cistanoside C	H	Rha	Cf	H	OMe	Cd	3
cistanoside D	H	Rha	Fr	H	OMe	Cd	3
cistanoside E	H	Rha	H	H	OMe	Cd	9
cistanoside G	H	Rha	H	H	H	Cd	10
cistanoside H	Ac	Rha	H	H	OH	Cd	11
decaffeoylacteoside	H	Rha	H	H	OH	Cd	7, 19
echinacoside	H	Rha	Cf	Glc	OH	Cd, Cp, C+C, C+P	5~ 8, 16
isoacteoside	H	Rha	H	Cf	OH	Cd, C+P, C+C	5, 7, 12
isosyringalide 3'-α-L-rhamnopyranoside	H	Rha	Cm	H	OH	C+P	13
osmanthuside B	H	Rha	Cm	H	H	Cd	3
salidroside	H	H	H	H	H	Cd	7, 10, 14
syringalide A 3'-α-L-rhamnopyranoside	H	Rha	Cf	H	H	Cd, C+P	7, 12, 13
tubuloside A	Ac	Rha	Cf	Glc	OH	Cd, Cp, C+P	5, 12
tubuloside B	Ac	Rha	H	Cf	OH	Cd, C+P	5, 12
tubuloside C	Ac	TA-Rha	Cf	Glc	OH	C+P	5
tubuloside D	Ac	TA-Rha	Cm	Glc	OH	C+P	5
tubuloside E	Ac	Rha	Cm	H	OH	Cp, C+P	13
crenatoside(I)							7

Ac- 乙酰基 Cf- 反式咖啡酰基 Cm- 反式香豆酰基 Fr- 反式阿魏酰基 Glc- β-D-吡喃葡萄糖基
Rha- α-L-吡喃鼠李糖基 TA-Rha- 2', 3', 4'-三乙酰基-α-L-吡喃鼠李糖基
Ac- acetyl Cf- trans-caffeoyl Cm- trans-coumaroyl Fr- trans-fenuloyl Glc- β-D- glucopyranose
Rha- α-L-rhamnopyranose TA-Rha- 2', 3', 4'-triacetyl-α-L-rhamnopyranose

2.2 环烯醚萜及其苷类(iridoids and iridoid glycosides) : 目前从肉苁蓉属植物中分离得到环烯醚萜 2 个,环烯醚萜苷 10 个(表 3)。肉苁蓉属植物的环烯醚萜苷具有以下特征: 1 位连有葡萄糖; 5, 9 位为 β-H; 4 位有些存在羧基; 6, 7, 8 或 10 位常常含有羟基,或失去羟基形成双键或环氧醚键。

2.3 木脂素及其苷类(lignans and lignan glycosides) : 从肉苁蓉属植物中已分离得到 1 个木脂素和 5 个木脂素苷,其中 2 个为新木脂素苷(表 4)。

2.4 其他类成分: 包括酚苷、单萜苷、生物碱、糖类、糖醇、甾醇等成分(表 5)。化合物 I ~ XI 的结构见图 1。

国内学者运用 GC-MS 技术和超临界流体萃取技术(SFE)对肉苁蓉的脂溶性^[21]及挥发油成分^[27]作了大量研

究,大致分为 3 类: C₁₆~ C₂₈ 的直链烷烃,酯类化合物和低相对分子质量的含氧、含氮化合物,此外还发现有棕榈酸和亚油酸等成分。热娜等^[29]研究了新疆产荒漠肉苁蓉、盐生肉苁蓉、迷肉苁蓉和管花肉苁蓉的氨基酸成分,分别检出 15, 17, 14 和 11 种氨基酸,其中盐生肉苁蓉的氨基酸含量最高,管花肉苁蓉含量最低。此外,还有关于荒漠肉苁蓉中糖类成分和微量元素的分析报道^[29, 30]。

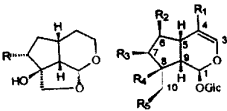
3 结语

对化学成分的深入研究,为进一步开发和利用肉苁蓉属植物奠定了坚实的物质基础。迄今为止,在化学成分方面国内外学者对肉苁蓉属中各植物的研究以荒漠肉苁蓉最为深入,管花肉苁蓉较系统,盐生肉苁蓉仅做了初步研究,而沙苁

蓉和白花盐苁蓉的化学成分研究未见报道。本文对所有关于肉苁蓉属植物化学成分的研究进展做了全面综述,为肉苁蓉的深入研究及进一步应用、质量评价、新资源的开发和利用提供参考。

表 3 肉苁蓉属植物中的环烯醚萜及其苷类化合物

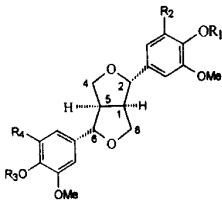
Table 3 Iridoids and iridoid glycosides from plants of *Cistanche* Hoffing. et Link



化合物名称	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	来源	文献
环烯醚萜								
cistachlorin	Cl						Cd	15
cistanin	OH						Cd	13, 15
环烯醚萜苷								
bartsioside		H	H	=		OH	Cd	16
6-deoxycatalpol		H	H	- O -		OH	Cd, Cp, Ct-P	6, 16, 17
8-epideoxyloganic acid		COOH	H	H	H	H	Cd	16
8-epiloganic acid		COOH	H	OH	H	H	Cd, Ct-C, Ct-P	13, 18, 9, 19
geniposidic acid		COOH	H	=		OH	Cd, Ct-C	16, 18
ghroside		H	H	H	OH	H	Cd, Cp	6, 16
leonuride (ajugol)		H	OH	H	OH	H	Cd, Cp	6, 16
mussaenosidic acid		COOH	H	H	OH	H	Cd, Ct-C	16, 18
phelypaeside (II)							Cp	20
adoxosidic acid		COOH	H	H	H	OH	Ct-C	18

表 4 肉苁蓉属植物中的木脂素及其苷类化合物

Table 4 Lignans and liganan glycosides from plants of *Cistanche* Hoffing. et Link



化合物名称	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	来源	文献
dehydrodiconiferyl alcohol-4-O-β-D-glucoside (III)					Ct-P	13
dehydrodiconiferyl alcohol-7-O-β-D-glucoside (IV)					Ct-P	13
liriodendrin	Glc	OMe	Glc	OMe	Cd, Ct-P	9, 13, 17
(+)-pinoresinol	H	H	H	H	Cd	10
(+)-pinoresinol-O-β-D-glucopyranoside	H	H	Glc	H	Ct-P	13
(+)-syringaresinol-O-β-D-glucopyranoside	H	OMe	Glc	OMe	Cd, Ct-P, Ct-C	9, 13, 18

表 5 肉苁蓉属植物中其他化合物

Table 5 Other compounds from plants of *Cistanche* Hoffing. et Link

化合物名称	来源	文献	化合物名称	来源	文献
syringin (V)	Cd, Cp, Ct-P	10, 13, 14	20-hydroxyecdysone (IX)	Ct-P	13
8-hydroxygeraniol 1-β-D-glucopyranoside (VI)	Cd, Ct-P	13, 19	β-sitosterol	Cd, Cp, Cs, Ct-C	15, 25, 26
betaine	Cd, Cs	21	β-sitosterol glucoside 3-O-heptadecate (X)	Cd	17
N, N-dimethyl glycine methyl ester	Cd	21	γ-valerolactone	Cd	17
cistanoside F (VII)	Cd	9, 12, 21	2-nonacosanone	Cd	25
cistanoside I (VIII)	Cd	11	bis-2-ethylhexyl phthalate	Cd	25
D-glucose	Cd, Cs, Ct-C	17, 22	succinic acid	Cd, Cs, Ct-C	15, 22, 25
D-fructose	Ct-C	22	triacontanic acid	Cd	25
sucrose	Cd	17	1-triacontanol	Cd	25
polysaccharides	Cd	23, 24	8-hydroxygeraniol	Ct-C	18
galactitol	Cd	17	catalpol	Cd	14
D-mannitol	Cd, Cs, Ct-C	15, 12	2,5-dioxo-4-imidazolidinyl-carbamamic acid	Cd	14
daucosterol	Cd, Cs, Ct-C	16, 15, 17, 25	(2E, 6R)-8-hydroxy-2, 6-dimethyl-2-octenoic acid	Cs	26

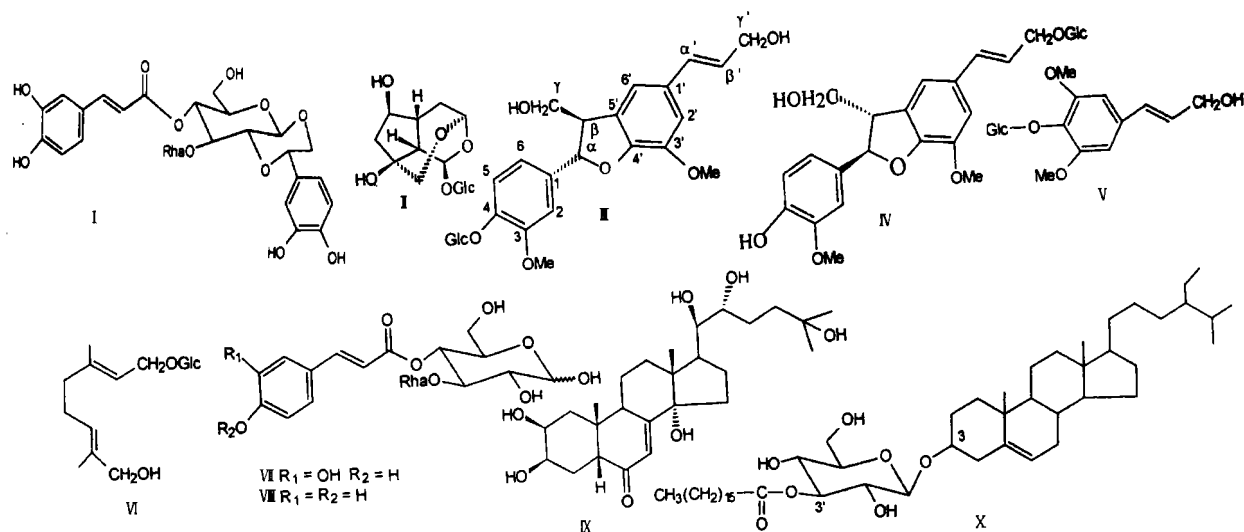


图1 化合物I ~ XI的结构

Fig. 1 Structures of compounds I - XI

References:

- [1] Tu P F, He Y P, Lou Z C. Survey and protection of medicinal resources of desertliving *Cistanche* (*Cistanche deserticola*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1994, 24(4): 205-208.
- [2] Moriya A, Tu P F, Karasawa D, et al. Pharmacognostical studies of *Cistanche herba* (II) [J]. *Nat Med*, 1995, 49(4): 394-400.
- [3] Kobayashi H, Karasawa H, Miyase T, et al. Studies on the constituents of *Cistanche herba* (IV) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1984, 32(10): 3880-3885.
- [4] Tu P F, Wang B, Deyama T, et al. Analysis of phenylethanoid glycosides of *Herba Cistanche* by RP-HPLC [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1997, 32(4): 294-300.
- [5] Kobayashi H, Oguchi H, Takizawa N, et al. New phenylethanoid glycosides from *Cistanche tubulosa* (SCHRENK) Hook f. (I) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(8): 3309-3314.
- [6] Du N S, Wang H, Yi Y H, et al. Separation and identification of phenylethanoid glycosides from *Cistanche tubulosa* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1993, 5(4): 5-8.
- [7] Song Z H, Tu P F, Zhao Y Y, et al. Phenylethanoid glycosides from *Cistanche tubulosa* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2000, 31(11): 808-810.
- [8] Kobayashi H, Karasawa H, Miyase T, et al. Studies on the constituents of *Cistanche herba* (III) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1984, 32(8): 3009-3014.
- [9] Kobayashi H, Karasawa H, Miyase T, et al. Studies on the constituents of *Cistanche herba* (V) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33(4): 1452-1457.
- [10] Karasawa H, Kobayashi H, Takizawa N, et al. Studies on constituents of *Cistanche herba* (VIII) [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1986, 106(8): 721-724.
- [11] Karasawa H, Kobayashi H, Takizawa N, et al. Studies on constituents of *Cistanche herba* (VII) [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1986, 106(7): 562-566.
- [12] Xiong Q, Kadota S, Tani T, et al. Antioxidative effects of phenylethanoids from *Cistanche deserticola* [J]. *Biol Pharm Bull*, 1996, 19(12): 1580-1585.
- [13] Yoshizawa F, Deyama T, Takizawa N, et al. The constituents of *Cistanche tubulosa* (SCHRENK) Hook f. (II) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1990, 38(7): 1927-1930.
- [14] Xu Z H, Yang J S, Lu R M, et al. Studies on the chemical constituents of *Cistanche deserticola* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1999, 30(4): 244-246.
- [15] Kobayashi H, Karasawa H, Miyase T, et al. Studies on the constituents of *Cistanche herba* (II) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1984, 32(5): 1729-1734.
- [16] Kobayashi H, Karasawa H, Miyase T, et al. Studies on the constituents of *Cistanche herba* (VI) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33(9): 3645-3650.
- [17] Tu P F, He Y P, Lou Z C. Studies on the chemical constituents of the cultivated desertliving *Cistanche* (*Cistanche deserticola*) [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1997, 9(2): 7-10.
- [18] Song Z H, Mo S H, Chen Y, et al. Studies on chemical constituents of *Cistanche tubulosa* (Schenk) R. Wight [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1999, 25(12): 728-730.
- [19] Kobayashi H, Komatsu J. Studies on the constituents of *Cistanche herba* (I) [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1983, 103(5): 508-511.
- [20] Deyama T, Yahikozawa K, A-Easa H S, et al. Constituents of plants growing in Qatar: Part XXX [J]. *Int J Chem*, 1995, 6(4): 107-112.
- [21] Jiao Y, Sun Y J. Studies on chemical constituents of Xinjiang *Herba Cistanche* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1990, 21(12): 564.
- [22] Xue D J. Studies on the chemical constituents in *Cistanche tubulosa* (Schenk) R. Wight [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1997, 22(3): 170-171.
- [23] Naran R, Ebringerova A, Hromadkova Z, et al. Carbohydrate polymers from underground parts of *Cistanche deserticola* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 40(3): 709-715.
- [24] Zeng Q L, Mao J H, Lü Z L, et al. Purification of polysaccharide of *Cistanche deserticola* Y. C. Ma and its immunomodulatory effects on T cell function [J]. *J Zhejiang Med Univ* (浙江医科大学学报), 1998, 27(3): 108-111.
- [25] Okura T. Studies on *Herba Cistanche* [J]. *Foreign Med - Tridit Chin Med* (国外医学·中医中药分册), 1991, 13(6): 348.
- [26] Yamaguchi K, Shinohara C, Kojima S, et al. (2E, 6R)-8-hydroxy-2, 6-dimethyl-2-octenoic acid, a novel anti-osteoporotic monoterpene, isolated from *Cistanche salsa* [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 1999, 30(4): 731-735.
- [27] Ma X Z, Yu X B, Zheng Z H, et al. Application of analytical supercritical fluid extraction to determine the chemical constituents in *Herba Cistanche* [J]. *Chem J Chin Univ* (高等学校化学学报), 1991, 12(11): 1443-1446.
- [28] Re N, Du N S, Wang J. Analysis of amino acid from four kinds of *Herba Cistanche* in Xinjiang [J]. *J Xinjiang Med Coll* (新疆医学院学报), 1991, 14(2): 124-125.
- [29] Xue D J, Zhang M. Analysis of saccharides from three kinds of *Herba Cistanche* [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 1994, 17(2): 36-37.
- [30] Chen X D, Xue D J, He L Y, et al. Analysis of trace element in *Cistanche deserticola* [J]. *J Jiangxi Coll Tradit Chin Med* (江西中医学院学报), 1994, 6(4): 31.