

## 胡颓子科植物化学成分研究概况

黄浩, 赵鑫, 姜标

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海 200032)

**摘要:** 胡颓子科植物共有 3 属 80 余种, 主要分布于亚洲东南地区和亚洲其他地区。该科植物含有挥发油、脂肪酸、生物碱、萜类等多种化学成分, 许多植物还是珍贵的药食两用植物。为推动我国胡颓子科植物资源的更深层次利用和开发, 对我国拥有资源的胡颓子科沙棘属 (*Hippophae* L.) 和胡颓子属 (*Elaeagnus* L.) 植物的化学成分研究概况做一综述, 为本科植物资源的研究和开发提供参考。

**关键词:** 胡颓子科; 生物碱; 黄酮

**中图分类号:** R282.71

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-2670(2006)02-0307-03

### Survey in study on chemical constituents from plants of Elaeagnaceae

HUANG Hao, ZHAO Xin, JIANG Biao

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China)

**Key words:** Elaeagnaceae; alkaloid; flavonoid

世界范围内胡颓子科共有 3 属 80 余种, 主要分布于亚洲东南部地区和亚洲其他地区, 欧洲和北美洲也有分布<sup>[1]</sup>。在我国分布有沙棘属 (*Hippophae* L.) 和胡颓子属 (*Elaeagnus* L.), 约 60 种, 遍布全国各地。我国的沙棘属植物尽管只有 4 种, 但因其含有沙棘油、富含维生素 C、糖类及有机酸等有益人类健康成分, 在过去 20 余年中已得到极为深入的开发和利用, 并取得了巨大的经济效益和社会效益<sup>[1,2]</sup>。胡颓子属则是我国胡颓子科中种类最多、分布最广的属, 其 55 种植物遍布全国各地, 尤以长江流域及以南地区更为普遍。该属植物中许多为珍贵的药食两用植物, 常用的包括胡颓子 *E. pungens* Thunb.、角花胡颓子 *E. gonyanthes* Benth.、披针叶胡颓子 *E. lanceolata* Warb.、宜昌胡颓子 *E. henryi* Warb.、星毛羊奶子 *E. stellipila* Rehd.、牛奶子 *E. umbellata* Thunb.、木半夏 *E. multiflora* Thunb.、沙枣 *E. angustifolia* L.、长叶胡颓子 *E. bockii* Diels 等<sup>[1,3,4]</sup>。与同科沙棘属植物相比, 具有资源丰富、种多、量大等优势, 许多品种在药用价值、食用价值及观赏价值等方面均是值得关注和深入研究的一类植物资源。目前针对胡颓子属植物资源, 国内研究主要围绕其分类学、生药学和果树资源应用方面, 国外则侧重于与其共生的根瘤菌和分子生物学的研究<sup>[5,6]</sup>。近年来对胡颓子科植物的次生代谢产物研究在国外有一定进展<sup>[7]</sup>, 而国内却少人问津, 尤其是对胡颓子属植物资源, 除了少量关于挥发油成分的分析研究之外, 至今未见其他化学成分的研究报道。为推动我国胡颓子科植物资源的更深入利用和开发, 本文对我国拥有的胡颓子科沙棘属和胡颓子属植物的化学成分研究概况进行综述, 为今后综合利用胡颓子科植物资源提

供参考。

#### 1 生物碱

主要存在于胡颓子科最大的属胡颓子属植物中, 生物碱的类型主要为  $\beta$ -卡琳类和羟吲哚类生物碱。早期的定性检测和初步分析显示在 4 种胡颓子属植物沙枣、庄园胡颓子 *E. hortensis* M. B. Marsch.、*E. orientalis* (L.) Kuntze 和 *E. spinosa* L. 的根皮和地上部分均含有生物碱类成分。迄今已从沙枣根皮中分离出 8 个生物碱类成分, 包括: 胡颓子碱 (elaegnine)、四氢哈尔醇 (tetrahydroharmol)、*N*-甲基四氢哈尔醇 (*N*-methyltetrahydroharmol、哈尔曼 (harman)、二氢哈尔曼 (dihydroharman)、2-甲基-1, 2, 3, 4-四氢- $\beta$ -卡琳 (2-methyl-1, 2, 3, 4-tetrahydro- $\beta$ -carboline)、哈尔明 (harmine) 和哈尔醇 (harmol)<sup>[8,9]</sup>。Regula 等对沙棘 *H. rhamnoides* L. 根皮醇提物及水溶性成分的研究发现, 其中含有抗癌活性成分 5-羟色胺, 且质量分数高达 0.3%~0.4%<sup>[10]</sup>, 此外在沙棘果汁和牛奶子叶和茎皮部分也发现了 5-羟色胺<sup>[11]</sup>。1968 年 Slywak 等从变化胡颓子 *E. commutata* Bermh. 根皮中还分离得到有旋光性的半萜螺环羟吲哚类生物碱 (+)-elacomine<sup>[12]</sup>, 该化合物的结构及绝对构型则是在 1996 年才通过化学合成得以证明<sup>[13]</sup>。奇怪的是对变化胡颓子根皮进行重复分离研究时发现生物碱 Elacomine 和 isoelacomine, 都是以消旋体形式存在于植物体中。Slywka 等还从变化胡颓子的根皮中得到另一个新卡琳类生物碱 1-异丁基-1, 2, 3, 4-四氢- $\beta$ -卡琳, 未发现该化合物的盐酸盐有旋光活性, 其结构与生物碱 elacomine 和 isoelacomine 似有生源关联<sup>[14]</sup>。同位素标记实验证明了化合物 1-甲基-1, 2, 3, 4-四氢- $\beta$ -卡琳-1-

收稿日期: 2005-04-15

作者简介: 黄浩 (1964—), 女, 江苏徐州人, 副研究员, 从事天然产物分离、结构鉴定以及合成研究。

Tel: (021)54925183 E-mail: huangh2003@mail.sioc.ac.cn

酸是存在于沙棘中的生物碱胡颓子碱(eleagnine)的生物合成前体<sup>[15]</sup>。在沙棘属植物中也发现有 $\beta$ -卡琳类生物碱的存在,在对沙棘根皮、叶和果实的研究中,发现 harman 和 harmaline 在 3 种被研究的植物部位中均有分布<sup>[16]</sup>。

## 2 挥发油

挥发油是存在于沙棘属和胡颓子属植物中的一类重要化学成分。Hirvi 等研究了芬兰产沙棘 *Hippophae rhamnoides* L. subsp. *rhamnoides* 的挥发油成分,其花中挥发油的质量分数为 36 mg/kg,采用 GC-MS 法鉴定了 60 个化学成分,主要为低级脂肪酸酯,而一般天然挥发油中常见的萜烯和芳香化合物的量则很低<sup>[17]</sup>。中国沙棘 *H. rhamnoides* L. subsp. *sinensis* Rousi 挥发油的化学成分则明显不同于芬兰产沙棘,其特点是含有大量的脂肪醛和少量缩醛。余竟光等从中国沙棘果实挥发油中鉴定出包括烷烃、烯烃、醛类、缩醛类、酮、酯类、萜类以及新天然产物 1,1-二氧基十四烷在内的 80 余种成分,其中的主要成分是正十四烷醛和正十六烷醛<sup>[18]</sup>。胡颓子属植物沙枣的花不仅可供药用,也是天然香料,可提取高级香精油。李兆琳等从其花中提得挥发油,含油量高达 0.1%。运用 GC-MS 研究了其挥发油的化学成分,色谱分离出 85 个组分,质谱确定了其中 47 个组分的化学结构,占总色谱流出峰面积的 96.51%。通过与标准质谱、红外光谱、核磁共振谱等确定了主要成分为反式-肉桂酸乙酯。

## 3 脂肪酸

另一类广泛存在于胡颓子科植物中且研究较为深入的化学成分是脂肪酸及其酯类,主要存在于果实和种子中。以著名的沙棘油为例,不同来源的沙棘油中尽管脂肪酸的量有所差异,但主要成分都是亚油酸和亚麻酸,使其具有重要的药用价值<sup>[19]</sup>。对沙棘不同部位中脂肪酸量的测定显示其种子和果实中的主要脂肪酸也是亚油酸和亚麻酸<sup>[20,21]</sup>。

## 4 黄酮

前苏联学者在 1955 年已经发现沙棘果汁中含有黄酮类化合物。迄今为止从沙棘叶和果实中分离并鉴定的黄酮类化合物主要包括:槲皮素、异鼠李素、山柰酚及其苷类<sup>[19]</sup>。胡颓子属植物的叶和花中也富含黄酮类化合物。Cao 等从长叶胡颓子中分离得到包括山柰酚-3-O- $\beta$ -D-(4''-O-4-香豆酰基)葡萄糖苷在内的 6 个黄酮类化合物<sup>[22]</sup>。此后他们又从披针叶胡颓子的叶中发现了 2 个香豆酰基代葡萄糖的黄酮醇的苷类化合物<sup>[23]</sup>。胡颓子属植物所含的黄酮化合物的特点是在其糖基部分有香豆酰基、阿魏酰基或芥子酰基的存在,而苷元则以槲皮素、异鼠李素、山柰酚为主<sup>[22~25]</sup>。

## 5 萜类和甾体

三萜类化合物广泛存在于沙棘属和胡颓子属植物的根、叶以及种子中。从结构类型上,主要为齐墩果酸、乌苏酸以及双羟基和三羟基取代的五环三萜酸<sup>[26]</sup>;此外,从胡颓子属植物中还分离出三萜成分 arjunolic acid、山楂酸以及梓木醇。最近从胡颓子叶中还分离得到三萜类化合物羽扇豆醇。

$\beta$ -谷甾醇及其葡萄糖苷、豆甾-4-烯-3-酮、 $3\beta$ -羟基豆甾-5-烯-7-酮、豆甾-5-烯- $3\beta$ ,7 $\alpha$ -二酮、5 $\alpha$ -豆甾烷-3-酮和 5 $\alpha$ -豆甾

烷- $3\beta$ ,6 $\alpha$ -二醇是到目前为止从胡颓子科植物中分离得到的甾体类成分<sup>[27]</sup>。

## 6 其他

在对 7 种胡颓子科植物的研究中发现了芳香族酚酸类成分,如:没食子酸、咖啡酸、香豆酸、芥子酸、阿魏酸、鞣花酸和绿原酸等普遍存在于该科植物中。而且大多数酚酸同时以游离态和结合态形式存在<sup>[28]</sup>。Rawat 等从牛奶子地上部位纯化得到一个新萜甾苷类化合物 1,6-二羟基-2-甲基-8-O- $\beta$ -D-葡萄糖基(1-6)- $\alpha$ -L-木糖苷萜<sup>[29]</sup>。Ito 等则从牛奶子中分得一系列 C-糖苷鞣花鞣质化合物胡颓子亭 A~G (elaegnatin A~G)<sup>[30]</sup>。我国拥有的沙棘属和胡颓子属植物中,不少种类的果实富有维生素、糖类、有机酸、氨基酸等。沙棘有“圣果”之称,其果实中维生素 C 的量非常高。据报道,国内四川、山西沙棘果实中维生素 C 分别为 12.468 mg/g, 8.683 mg/g,最高可达 12.52 mg/g。沙棘果实不仅维生素 C 含量高,而且不含有维生素 C 氧化酶,因此维生素 C 非常稳定。沙棘果实中还含有极丰富的维生素 E、A 和 P<sup>[7]</sup>。对胡颓子科若干植物种子中氨基酸成分的分析和研究揭示出沙棘属和胡颓子属植物种子中的主要氨基酸种类和量有相似之处:谷氨酸为 25%~26.2%,精氨酸为 15.0%~16.3%,天冬氨酸为 10.2%~10.7%,赖氨酸较少为 3.8%~4.1%。在所有被研究的胡颓子科植物中还发现一种未被鉴定的非蛋白质氨基酸,极可能是胡颓子科植物的特征性化学成分<sup>[31]</sup>。

## 7 结语

胡颓子科植物无论在药用、保健、经济价值乃至观赏价值方面都有很大的潜力。我国在该科沙棘属和胡颓子属植物的化学成分研究方面十分薄弱,尤其是对胡颓子属植物,至今缺乏系统而深入的化学研究。为此,大力开展我国胡颓子科植物资源的化学成分研究,无论对今后多方面的综合利用我国该科植物资源,还是对推动我国胡颓子科植物资源的更深层次利用和开发,都具有重要意义。

## References:

- [1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae Agendae Academiae Sinicae Edita. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus, 52(2). Beijing: Scienc Press, 1983.
- [2] Ying J Z, Sun X W, Li Z Y, et al. Extraction of *Hippophae rhamnoides* L. oil with supercritical carbon dioxide [J]. *Chem Eng* (化学工程), 2002, 30(4): 13-15.
- [3] *Ch P* (中国药典) [S]. Vol 1. 1977.
- [4] Editorial Board of Traditional Chinese Medicine. *Dictionary of China Herbal* (中药辞海) [M]. Beijing: China Medicopharmaceutical Science and Technology Publishing House, 2000.
- [5] Peng G Q, Ji M C. Advances in the application of Jiang' xi *Elaeagnus* plant resources [J]. *Acta Agric Univ Jiangxi* (江西农业大学学报), 2004, 26(1): 64-67.
- [6] Chen X. The resource of medical *Elaeagnus* Genus in Sichuan and Chongqing [J]. *J Chengdu Univ Tradit Chin Med* (成都中医药大学学报), 2001, 24(2): 40-42.
- [7] Bekker N P, Glushenkova A I. Components of certain species of the Elaeagnaceae family [J]. *Chem Nat Comp*, 2001, 37(2): 97-116.
- [8] Zhang W N, Liu Z Y, Wang Z M. Advances in the study of active constituents of Shazao [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1986, 17(7): 41-44.
- [9] Salm R F, Zinsmeister H D, Eicher T. Nitrogen-containing compounds from the moss fontinalis squamosa [J]. *Phyto-*

- chemistry, 1998, 49(3): 887-892.
- [10] Krolkowska M. 5-HT in the aqueous extract of sea buckthorn [J]. *Rocz Chem*, 1971, 45: 115.
- [11] Regula J. Serotonin in *Elaeagnus umbellata* leaves [J]. *Acta Bot Croat*, 1972, 31: 105.
- [12] James M N G, Williams G J B. The molecular and crystal structure of an oxindole alkaloid [6-hydroxy-2'-(2-methylpropyl)-3, 3'-spirotetrahydropyrro-pryolidino-oxindole] [J]. *Can J Chem*, 1972, 50: 2407.
- [13] Pellegrini C, Weber M, Borschberg. Total synthesis of (+)-elacomine and (-)-isoelacomine, two hitherto unnamed oxindole alkaloids from *Elaeagnus commutata* [J]. *Helv Chim Acta*, 1996, 79(1): 151-168.
- [14] Slywaka G W A, Locock R A. Structure of a new beta-carboline alkaloid from *Elaeagnus commutata* [J]. *Tetrahedron Lett*, 1969, 53: 4635-4638.
- [15] Richard B H, Jonathan M. The biosynthesis of the  $\beta$ -carboline alkaloids, harman and eleagnine [J]. *J Chem Soc Perkin Trans 1*, 1982: 1523-1525.
- [16] Pasich B, Juszk-Jasinska M, Pasich, et al. Alkaloids in *Hippophae rhamnoides* L. [J]. *Herba Pol*, 1984, 30: 183.
- [17] Hirvi T, Honkanen E Z. Constituents of essential oil from *Hippophae rhamnoides* L. [J]. *Lebensm Unters Forsch*, 1984, 179: 387.
- [18] Yu J G, Cong P Z, Tan P, et al. Study on the chemical constituents of essential oil from Shaji [J]. *Acta Pharm Sin*, 1988, 23: 456.
- [19] Ge X Y, Shi G F. Advances in the study of chemical constituents of shaji [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1986, 17(8): 42-44.
- [20] Bekker N P, Glushenkova A I. Lipids of the seeds of *Elaeagnus* plants [J]. *Khim Prir Soedin*, 1990(1): 17-21.
- [21] Bekker N P, Glushenkova A I. Lipids of the bark of *Elaeagnus* plants [J]. *Khim Prir Soedin*, 1997(5): 700-702.
- [22] Cao S G, Tanaka T, Mizuno M, et al. Flavonol glycosides from *Elaeagnus bockii* (Elaeagnaceae) [J]. *Nat Prod Lett*, 2001, 15(1): 1-8.
- [23] Cao S G, Tanaka T, Mizuno M, et al. Flavonol glycosides from *Elaeagnus lanceolata* (Elaeagnaceae) [J]. *Nat Prod Lett*, 2001, 15(4): 211-216.
- [24] Dembinska-Migas W. Polyphenolic compounds in the leaves of plants of the family Elaeagnaceae V. Flavonoid compounds in *Elaeagnus montana* [J]. *Acta Pol Pharm*, 1991, 48(1-2): 55-59.
- [25] Dembinska-Migas W, Bajer M. Polyphenolic compounds in leaves of Elaeagnaceae species IV. Flavonoids compounds in *Elaeagnus multiflora* Thunb. [J]. *Herba Pol*, 1989, 35(2-3): 93-98.
- [26] Huang K F, Lin F M. Constituents of the roots of *Elaeagnus glabra* [J]. *Chin Pharm J*, 1995, 47(5): 493-500.
- [27] Huang K F, Chen S J. Constituents of the roots of *Elaeagnus obovata* [J]. *Chin Pharm J*, 1995, 47(3): 235-242.
- [28] Dembinska-Migas W. Phenolic acids in plants of the Elaeagnaceae [J]. *Herba Pol*, 1988, 34(3): 115-121.
- [29] Rawat U, Sati S C, Sati O P, et al. Anthraquinone glycoside from *Elaeagnus umbellata* Thunb. [J]. *J Indian Chem Soc*, 2002, 79(4): 383-384.
- [30] Ito H, Miki K, Yoshida T. Elaeagnatins A-G, C-glucosidic ellagitannins from *Elaeagnus umbellata* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1999, 47: 536-542.
- [31] Sozonova L I, Semikhov V F, Eliseev I P. Amino acid composition of seeds or representatives of the Elaeagnaceae family [J]. *Byull Gl Bot Sada*, 1985, 135: 44-47.

## 红三叶异黄酮的研究进展

陈学福, 史高峰\*

(兰州理工大学石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

红三叶 *Trifolium pratense* L. 又名红车轴、红花苜蓿、红荷兰翘翘等, 是豆科三叶草属 (*Trifolium* L.) 多年生草本植物。寿命 4~6 年, 直根系, 主根入土深, 一般 90~150 cm, 侧根主要分布于表层 5~40 cm 的土层中; 分枝能力强, 一般达 10~15 个, 多者 30 个; 茎自根颈处生出, 圆形, 中空, 直立或斜生; 托叶大, 先端尖锐, 膜质, 有紫色脉纹; 三出复叶, 小叶卵形或椭圆形, 叶面有灰白色或褐色“V”形斑, 茎叶有茸毛; 头形总状花序, 生于茎枝顶端或叶腋处, 每个花序有小花 50~100 朵, 花冠粉红色; 荚果小, 每荚有种子 1 粒, 种子肾形或椭圆形, 棕黄色或紫色, 千粒重 1.2~1.8 g。红三叶是一种优良的饲料用草, 原产于小亚细亚与东南欧, 广泛分布于温带及亚热带地区。我国新疆、云南、贵州等地有野生品种, 经全国牧草品种审定委员会定名的有 3 种: 巴东红三叶、岷山红三叶和巫溪红三叶。红三叶主要含有黄酮类、异黄酮类、黄酮醇类、香豆素和酚酸类化合物, 还含有水杨酸、叶酸、5-甲酰四氢叶酸、甾醇、甘油酯、 $C_{23} \sim C_{31}$  的烷烃、蛋白质、氨基酸、糖类、维生素、磷脂和糖脂等成分<sup>[1]</sup>。另外在其挥发油

中还含有水杨酸甲酯、苄基乙醇及其乙酯、2-苯乙醇及其乙酯、邻氨基苯甲酯、丁香香酚以及糠醛等 40 多种成分。目前研究发现, 红三叶中含有大量的异黄酮类物质, 这些成分具有抗癌, 调节人体激素平衡, 改善骨质疏松、妇女更年期综合征等作用, 还具有抗氧化和清除自由基的功能<sup>[2~4]</sup>, 是一种极有开发前景的天然药物及保健食品和功能性食品增补剂。本文主要就其活性成分异黄酮及其药理作用做一综述。

### 1 红三叶异黄酮化合物

异黄酮的基本结构是 3-苯基色原酮, 它们的结构因甲基化、羟基化和糖基化的程度不同而不同。异黄酮主要以 O-糖苷、丙二酰基或甲基丙二酰基配糖体的形式存在。异黄酮类化合物是红三叶中最为主要的化学成分。近年来国内外对异黄酮类化合物的研究非常活跃。红三叶中已经发现的异黄酮约有 40 余种 (图 1、表 1)。

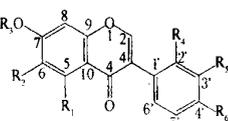


图 1 异黄酮结构式  
Fig. 1 Structures of isoflavones

收稿日期: 2005-06-17

作者简介: 陈学福 (1980—), 男, 甘肃兰州人, 硕士研究生, 研究方向为天然产物分离提取。

\* 通讯作者 史高峰 E-mail: shigaofeng\_lzh@sina.com; shigaofeng@lut.com