

勾儿茶属植物化学成分及其生物活性研究进展

陈立, 董俊兴

(军事医学科学院放射与辐射医学研究所, 北京 100850)

摘要: 勾儿茶属(*Berchemia Neck*)植物为民间传统药用植物, 其所含成分包括黄酮类、苷类、木脂素类、醌类、蒽类以及各自或相互形成的多种二聚体。生物活性表明其所含化学成分具有保肝、抑菌、止咳平喘、抗组胺、抑酶等多种作用。概述了国内外对勾儿茶属植物化学成分和生物活性的研究概况。

关键词: 勾儿茶属; 化学成分; 生物活性

中图分类号: R284

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2006)04-0627-04

Advances in studies on chemical constituents from plants of *Berchemia Neck* and their bioactivities

CHEN Li, DONG Jun-xing

(Institute of Radiation Medicine, Academy of Military Medical Science, Beijing 100850, China)

Key words: *Berchemia Neck*; chemical constituents; bioactivity

鼠李科勾儿茶属(*Berchemia Neck*)植物全世界约有31种, 主要分布于亚洲东部至东南部的温带和热带地区。我国有18种, 6变种, 主要集中于西南、华南、中南及华东地区^[1]。本属的一些种类的根、茎或叶可供药用, 有祛风湿、活血止痛、止咳祛痰之功效, 主治风湿性关节炎、肺结核、慢性气管炎、黄疸、痢疾、跌打损伤、瘤肿疮毒等症^[2]。迄今为止从该属植物中获得的天然产物的类型有黄酮类、苷类、木脂素类、醌类、蒽类等。从该属植物中已分离得到的多个二聚体化合物, 显示了较好的生物活性, 表明了二聚体是该属中最有特色的成分, 有深入的研究价值。为了开发利用本属资源, 本文对该属中有研究报道的几个种植物的化学成分和生物活性做一综述。这些植物名称为: 台湾勾儿茶 *B. formosana* Schneid. (a)、*B. racemosa* Sieb. et Zucc. (b)、巴基斯坦勾儿茶 *B. pakistanica* Browicz (c)、多叶勾儿茶 *B. polyphylla* Wall. ex Laws. (d)、*B. zeyheri* Sond (e)、*B. discolor* Hemsley。

1 化学成分

1.1 二聚体: 1992年 Sakurai 等首先从 *B. racemosa* 中分离得到由两分子的香草酸葡萄糖苷聚合的具有22元环双内酯结构的新化合物, 命名为勾儿茶内酯(berchemolide, 1)^[3]。随后 Bekker 等对该属的 *B. zeyheri* 进行了深入的研究, 利用手性柱制备分离、X射线衍射、圆二色光谱、分子模拟等技术不仅分离得到多个黄酮类化合物的二聚体, 而且还确定了其立体构型。其中苯并呋喃类与苯丙素类形成的二聚体有 racemic 5-[2-(4-coumaroyl)]maesopsin (I)、racemic 7-[2-(4-coumaroyl)]maesopsin (II)^[4], 二氢异黄酮类与苯并呋喃类(2→7)形成的二聚体有 (2S, 3R)-dihydrogenistein-(2α→

7)-(2R)-maesopsin (IV)、(2S, 3R)-dihydrogenistein-(2α→7)-(2S)-maesopsin (V)^[5], 二氢异黄酮类与苯并呋喃类(2→5)形成的二聚体有 (2S, 3R)-dihydrogenistsin-(2β→5)-(2R)-maesopsin (VI)、(2S, 3R)-dihydrogenistsin-(2β→5)-(2S)-maesopsin (VII)^[6], 二氢黄酮类与苯并呋喃类(3→5)形成的二聚体有 (2R, 3S)-naringenin-(3α→5)-(2R)-maesopsin (VIII)、(2R, 3S)-naringenin-(3α→5)-(2S)-maesopsin (IX)^[6], 二氢黄酮类与苯并呋喃类(3→7)形成的二聚体有 (2R, 3S)-naringenin-(3α→7)-(2R)-maesopsin (X)、(2R, 3S)-naringenin-(3α→7)-(2S)-maesopsin (XI)^[7], 二氢黄酮与查耳酮形成的二聚体有 (2S, 3R)-naringenin-(3β→3')-α-chalcone (XII)^[7]。两分子苯并呋喃类形成的二聚体 2-deoxymaesopsin (2→7)-maesopsin 有4个构型^[8], 分别为 (2S)-2-deoxymaesopsin-(2→7)-(2R)-maesopsin (XIII)、(2R)-2-deoxymaesopsin-(2→7)-(2S)-maesopsin (XIV)、(2S)-2-deoxymaesopsin-(2→7)-(2S)-maesopsin (XV)、(2R)-2-deoxymaesopsin-(2→7)-(2R)-maesopsin (XVI)。2004年 Mukhtar 等从巴基斯坦勾儿茶中分离得到了葡萄糖氧基苯甲酸酯的二聚体, 为2个新化合物, 命名为巴基斯坦勾儿茶内酯 A、B (pakistolides A、B, XIII、XIV)^[9], 随后又从该植物中分离得到2个新的木脂素苷类的二聚体, 命名为勾儿茶素 A、B (berchemins A、B, XV、XVI)^[10]。化合物 I~XX 的结构式见图1。

1.2 黄酮类化合物: 是勾儿茶属中的主要成分。从该属中已获得的主要结构类型有黄酮、黄酮醇、二氢黄酮、二氢黄酮醇, 还有个别为黄烷、异黄酮、查耳酮、二氢查耳酮、橙酮^[11~14]。已分离得到27个化合物, 其中8个为黄酮苷(表1)。

收稿日期: 2005-08-12

作者简介: 陈立(1972--), 男, 军事医学科学院, 博士在读, 从事天然药物化学研究。

Tel: (010)66931314 E-mail: chenli7274@yahoo.com.cn

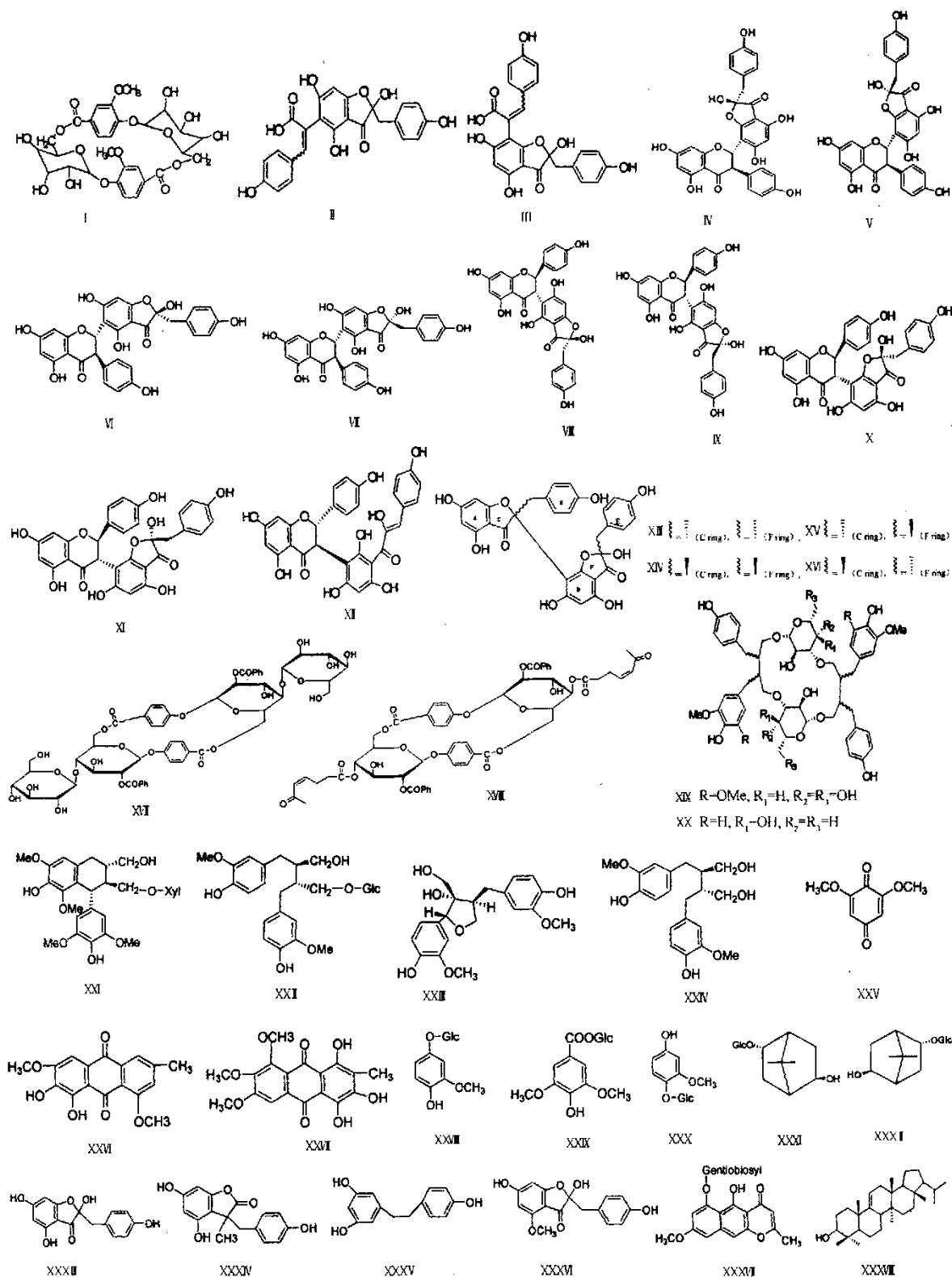


图 1 勾儿茶属植物化合物的部分结构

Fig. 1 Some structures of compounds isolated from plants of *Berchemia Neck*

表 1 勾儿茶属植物中的黄酮类化合物
Table 1 Flavonoids isolated from plants
of *Berchemia* Neck

序号	名称	植物来源	文 献
1	槲皮素	a, b, d	11, 12, 13
2	路丁	a, b, d	11, 12, 13
3	二氢槲皮素	a	11
4	二氢山奈酚	a	11
5	柑橘素	a, b, e	11, 12, 14
6	2-hydroxynaringenin	a	11
7	2-hydroxynaringenin-7-O- β -glucoside	a	11
8	(-)-epicatechin	b	3
9	(+)-catechin	a, b	3, 11
10	没食子儿茶酸	a	11
11	圣草酚	b	12
12	香橙素	b, e	4, 12
13	花旗松素	b	12
14	山奈酚	b, e	4, 12
15	紫云英苷	b	12
16	尼古素	b	12
17	槲皮苷	b	12
18	杨梅苷	b	12
19	mearnsitrin-3-O- α -rhamnoside	b	12
20	水仙苷	b	12
21	吉贝素 (vavain)	c	10
22	7, 5'-dimethoxy-3, 5, 2'-tri-hydroxyflavone	c	9
23	4', 5-dihydroxy-3, 6, 7-trimethoxyflavone	c	9
24	α , 2', 4', 6', 4-pentahydroxy-chalcone	e	4, 19
25	2', 4', 6', 4-tetrahydroxy-chalcone	e	4
26	2', 4', 6', 4-tetrahydroxy-dihydrochalcone	e	4
27	4, 6, 4'-trihydroxyaurone	e	4

1.3 木脂素类:1987 年 Inoshiri 等^[14]从 *B. racemosa* 中分离得到 2 个木脂素的苷类化合物,分别是裸柄吊钟花苷 nudiposide (XXI) 和开环异落叶松树脂醇葡萄糖苷 (XXII)。1989 年 Sakurai 等^[15]从 *B. racemosa* 中分离得到一个新的四氢呋喃型木脂素,命名为 (-)-勾儿茶醇 [(-)-berchemol, XXIII],同时还分离得到开环异落叶松树脂醇 (XXIV)。化合物 XXI ~ XXIV 的结构式见图 1。

1.4 醌类:1986 年 Inoshiri 等^[16]从 *B. racemosa* 的活性部位中分离得到 2,6-二甲氧基对苯醌 (XXV),有较强的抑制小鼠肥大细胞释放组胺的作用。2004 年 Mukhtar 等^[9]从 *B. pakistanica* 中分离得到 2 个蒽醌化合物,分别为 5,6-二羟基-4,7-二甲氧基-2-甲基蒽醌 (XXVI) 和 1,3,4-三羟基-6,7,8-三甲氧基-2-甲基蒽醌 (XXVII)。

1.5 苷类:1987 年 Inoshiri 等^[14]从 *B. racemosa* 的活性部位中分离得到 2 个新的芳香苷直蒺苦苷 (tachioside, XXVIII) 和丁香酸- β -葡萄糖苷 (XXIX),同时还得到与 tachioside 互为同分异构体的苷类化合物异直蒺苦苷 (isotachioside, XXX)。1988 年又从该植物中分离得到 2 个单萜苷 (1)-angelicoidenol-2-O- β -glucopyranoside (XXXI) 和 (-)-angelicoidenol-2-O- β -glucopyranoside (XXXII)^[17]。化合物 XXVIII ~ XXXII 的结构式见图 1。

1.6 其他化合物:从 *B. zeyheri* 分离得到具有 2-羟基-2-苄基苯并呋喃结构的 maesopsin (XXXIII),质量分数高达 7%,是形成该植物中黄酮类二聚体的重要结构单元^[4]。另外还分离得到 (±)-4, 6-dihydroxy-3-(4-hydroxybenzyl)-3-methylbenzo [b] furan-2 (3H)-one (XXXIV) 和 3', 4, 5'-trihydroxydihydrostilbene (XXXV)^[4]。Inoue 等^[18]从 *B. racemosa* 中得到了 carpusin (XXXVI) 和 rubrofusarin 6- β -gentiobioside (XXXVII)。从该属植物中还分离得到:三萜类有异乔木萜醇 (XXXVIII),香豆素类有瑞香内酯- β -葡萄糖苷和东莨菪亭,有机酸类有香草酸、原儿茶酸、对羟基苯甲酸,以及 β -谷甾醇、 β -胡萝卜素、蔗糖。化合物 XXXIII ~ XXXVIII 的结构式见图 1。

2 生物活性

2.1 保护肝脏:Kumazawa 等^[20]对 67 种植物提取物保护异硫氰酸 α -萘酯 (ANNT) 诱导小鼠肝损伤的实验中发现, *B. racemosa* 等 19 种植物提取物能够有效地抑制肝内酶和胆红素释放入血清,从而使得血中胆红素浓度降低,对能反映肝实质损伤的几种肝内酶的释放入血有抑制作用。Sato 等^[21]也报道了 *B. racemosa* 的甲醇和水提取物能够对 CCl₄ 和 ANNT 诱导的小鼠肝脏损伤有保护作用。丙酮提取物对 CCl₄ 引起的小鼠肝脏损伤有保护作用,其有效成分是 carpusin,一些组分对 ANNT 引起的胆汁阻塞和肝损伤有保护作用。

2.2 抑菌作用:Gundidza 等^[22]利用杯碟法、试管法研究发现 *B. discolor* 的水、石油醚、氯仿、二氯甲烷提取物对葡萄球菌、大肠杆菌、白色念珠球菌均有抑制活性,其中水提取物的活性最为显著。

2.3 对呼吸系统的作用:中国湖南医药工业研究所在防治慢性支气管炎的中草药研究中筛选到 *B. polyphylla* 有较好的止咳、祛痰作用,也有一定的平喘作用,对其进行了药理药化的研究,发现从中分离得到的槲皮素、路丁、 β -谷甾醇均有止咳作用,但都无法祛痰作用,同时路丁还有一定的平喘作用^[13]。

2.4 抗组胺作用:Inoshiri 等^[18]研究表明 *B. racemosa* 的甲醇提取物有抑制小鼠肥大细胞释放组胺的作用,从其活性部位中分离得到的 2,6-二甲氧基对苯醌对化合物 48/80 和刀豆素 A 诱发的小鼠肥大细胞释放组胺有强的抑制作用。

2.5 对酶的作用:Mukhtar 等^[9,10]对巴基斯坦勾儿茶的化学成分研究中发现,分离得到的 pakistolides A、B 对 α -葡萄糖苷酶、脂肪氧合酶有显著的抑制作用,此后分离得到的 berchemins A、B 也有抑制 α -葡萄糖苷酶、脂肪氧合酶作用,并呈一定的量效关系。

3 结语

勾儿茶属植物含有大量的苯并呋喃类、黄酮类、苷类等化学成分。从该属植物中分离得到的多个二聚体化合物,显示了较好的生物活性,是该属最有特色的成分,有深入的研究价值。对该属植物的研究,国外主要是南非、日本学者研究的较为深入,而国内相关报道较少。为了开发利用本属资源,有必要对勾儿茶属植物,尤其是在我国广泛分布的传统药用种类进行深入的化学成分及生物活性研究,寻找有效成分并阐明其构效关系,为人类的健康服务。

References:

- [1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae, Agendae Academiae Sinicae Edita. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 48(1). Beijing: Science Press, 1978.
- [2] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Peoples Publishing House, 1977.
- [3] Sakurai N, Kobayashi M, Shighihara A, et al. Berchemolide, a novel dimeric vanillic acid glucoside from *Berchemia racemosa* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40(4): 851-853.
- [4] Bekker R, Smtt R S, Brandt E V, et al. Benzofuranoid with carbon frameworks reminiscent of products of benzylic acid rearrangement [J]. *Phytochemistry*, 1996, 43(3): 673-679.
- [5] Bekker R, Brandt E V, Ferreira D. Biflavonoids part 4: Structure and stereochemistry of novel flavanone and the first isoflavanone-benzofuranone biflavonoids [J]. *Tetrahedron*, 1999, 55(33): 10005-10012.
- [6] Bekker R, Brandt E V, Ferreira D. Structure and stereochemistry of the first isoflavanone-benzofuranone biflavonoids [J]. *Tetrahedron Lett*, 1998, 39(35): 6407-6410.
- [7] Bekker R, Brandt E V, Ferreira D. Absolute configuration of flavanone-benzofuranone type biflavonoids and 2-benzyl-2-hydroxybenzofuranones [J]. *J Chem Soc Perkin Trans 1*, 1996: 2535-2540.
- [8] Bekker R, Swart K J, Brandt E V. Biflavonoids part 5: Structure and stereochemistry of the first benzofuranoids [J]. *Tetrahedron*, 2000, 56(30): 5297-5302.
- [9] Mukhtar N, Malik A, Riaz N, et al. Pakistolides A and pakistolides B, novel enzyme inhibitory and antioxidant dimeric 4-(glucosyloxy) benzoates from *Berchemia pakistanica* [J]. *Helvet Chim Acta*, 2004, 87(2): 416-424.
- [10] Mukhtar N, Malik A, Iqbal K, et al. Berchemia A and berchemia B: novel enzyme-inhibiting dimeric lignan glucosides from *Berchemia pakistanica* [J]. *Helvet Chim Acta*, 2004, 87(8): 2050-2056.
- [11] Lee S S, Tsai F Y, Chen I S. Chemical constituents from *Berchemia formosana* [J]. *J Chin Chem Soc*, 1995, 110(5): 354-357.
- [12] Kikuchi M, Sato K, Shiraishi Y, et al. Constituents of *Berchemia racemosa* Sieb. et Zucc. [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1990, 110(5): 354-357.
- [13] Institute of Hunan Medicine Industry. Studies on effective constituents of *Berchemia polyphylla* to treat chronic bronchitis [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1973, 358(6): 22-25.
- [14] Inoshiri S, Sasaki M, Kohda H, et al. Aromatic glycosides from *Berchemia racemosa* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(10): 2811-2814.
- [15] Sakurai N, Nagashima S, Kawai K, et al. A new lignan, (-)-berchemol, from *Berchemia racemosa* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1989, 37(12): 3311-3315.
- [16] Inoshiri S, Sasaki M, Hirai Y, et al. Inhibition of mast cell histamine release by 2,6-dimethoxy-*p*-benzoquinone isolated from *Berchemia racemosa* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1986, 34(3): 1333-1336.
- [17] Inoshiri S, Sasaki M, Kohda H, et al. Monoterpene glucosides from *Berchemia racemosa* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 27(9): 2869-2871.
- [18] Inoshiri S, Saiki M, Kohda H, et al. Two phenol compounds from *Berchemia racemosa* [J]. *Planta Med*, 1990, 56: 120-121.
- [19] Volsteed F, Rall G, Roux D. *Cis-trans* isomerism of a new α hydroxychalcone from *Berchemia zeyheri* Sond (Red ivory) [J]. *Tetrahedron Lett*, 1973, 12: 1001-1004.
- [20] Kumazawa N, Ohta S, Tu S H, et al. Protective effects of various methanol extracts of crude drugs on experimental hepatic injury induced by alpha-naphthylthiothiocyanate in rats [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1991, 111(3): 199-204.
- [21] Sato N, Ohta S, Sakurai N, et al. Protective effects of the stem of *Berchemia racemosa* Sieb. et Zucc. on experimental liver injuries [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1995, 115(4): 295-306.
- [22] Gundilza M, Silbana M. Antimicrobial activities of *Ziziphus abyssinica* and *Berchemia discolor* [J]. *Cent Afr Med*, 1991, 37(3): 80-83.

微波辅助提取技术在多糖研究中的应用

张自萍

(西部特色生物资源保护与利用省部共建教育部重点实验室 宁夏大学, 宁夏 银川 750021)

由于多糖多种多样的生物活性及其在临床上的广泛应用,使多糖生物资源的开发利用和研究日益活跃,特别是近年来,随着中药现代化进程的加速,药用多糖的提取技术已成为多糖研究的一个新热点。

现有多糖提取工艺,多为传统的热水浸提法或有机溶剂(如乙醚、乙醇、石油醚等)脱脂后热水浸提法。微波辅助提取技术,简称微波提取技术,是近年来发展起来的一种新方法,具有受热均匀、快速、高效、安全、节能等优点,已被应用于多种植物成分的提取^[1]。近年来在药用多糖提取方面也引起了研究者的关注。本文简要介绍微波提取技术的原理及特点,着重综述该技术在多糖提取中的应用研究进展。

1 微波提取技术的原理

微波是频率介于 300 MHz~300 GHz 的电磁波。微波加

热是利用微波场中介质的偶极子转向极化和界面极化的时间与微波频率吻合的特点,促使介质转动能级跃迁,加剧热运动,将电能转化为热能。从细胞破碎的微观角度看,微波加热导致细胞内的极性物质,尤其是水分子吸收微波能,产生大量的热量,使胞内温度迅速上升,液态水汽化产生的压力将细胞膜和细胞壁冲破,形成微小的孔洞;进一步加热,导致细胞内部和细胞壁水分减少,细胞收缩,表面出现裂纹。孔洞或裂纹的存在使胞外溶剂容易进入细胞内,溶解并释放出胞内产物。

2 微波提取的特点

微波提取技术作为一种新型的提取技术,有其独特的特点。首先体现在微波的选择性,极性较大的分子可以获得较多的微波能,利用这一性质可以选择性地提取极性分子,使

收稿日期:2005-08-08

基金项目:教育部科学技术项目(204148);宁夏自然科学基金项目(B009-2004);宁夏自治区国际合作项目

作者简介:张自萍(1970—),女,博士,宁夏大学生命科学学院教授,主要从事西部特色天然产物提取分离及生物活性研究。

E-mail:zpzhang@nxu.edu.cn Fax:(0951)2062803 Tel:(0951)2062813