

## · 天然药物化学 ·

## 淫羊藿化学成分研究进展

韩广轩, 王麦莉, 张军东, 肖建华, 尹建设, 魏冬霞, 孙义华(解放军第 534 医院, 洛阳 471003)

**摘要** 目的:综述近几年来淫羊藿化学成分研究的新进展。方法:检索国内资料并进行汇总、综述。结果:淫羊藿属植物的化学成分,主要为黄酮、木酯素、生物碱和多糖,此外有挥发油、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚麻酸等。结论:本属各植物均含有黄酮类有效成分。

**关键词** 淫羊藿;化学成分;进展

中图分类号:R284

文献标识码:A

文章编号:1006-0111(2002)06-0359-03

淫羊藿(*Epimedium brevicornum* Maxim.)为小檗科淫羊藿属植物,亦名仙灵脾,是我国传统补益类中药,具有补肾阳、强筋骨、祛风湿。用于阳痿遗精、筋骨痿软、风湿痹痛、麻木拘挛等症<sup>[1]</sup>,淫羊藿全球有 30 个种,我国有 19 个种,5 个变种。中国是淫羊藿属最主要分布区,约占世界总数的 70%<sup>[2]</sup>。本属植物均可药用,以箭叶淫羊藿、柔毛淫羊藿、巫山淫羊藿、朝鲜淫羊藿和粗毛淫羊藿使用最多。现就近年来国内对淫羊藿化学成分的研究综述如下:

### 1 化学成分

近年来,对淫羊藿化学成分进行了更深入的研究,董晓萍等<sup>[3]</sup>从粗毛淫羊藿中分离得到宝藿苷 II (baohuoside II),淫羊藿苷 A (epimedoside A) 和淫羊藿苷 (icariin) 三个黄酮苷,其中宝藿苷 II 为首次从该植物中分离获得。

从心叶淫羊藿<sup>[4,5]</sup>中分离得淫羊藿苷 (icariin),淫羊藿次苷 (icariside I),宝藿苷 I (baohuoside I),巫山淫羊藿 (wushanicariin),宝藿苷 VI (baohuoside VI),山萘酚-3,7-O-2-L-鼠李糖苷 (kaempferol-3,7-O-a-L-dirhamnoside) 和 hex-andraside E。除淫羊藿苷,淫羊藿次苷外,均为首次在该植物中分离获得。

贾宪生等<sup>[6-8]</sup>从粗毛淫羊藿根中分得大花淫羊藿苷 A (ikarisoside A),大花淫羊藿苷 B (ikarisoside B),淫羊藿苷 A (epimedoside A),二叶淫羊藿苷 B (diphyllside B),朝藿定 C (epimedin C),大花淫羊藿苷 C (ikarisoside C),除大花淫羊藿苷 A,淫羊藿苷外,均为首次从该植物中分离获得;从黔岭淫羊藿中分离获得 thalictoside,2"-鼠李糖基淫羊藿次苷 II (2"-O-rhamnosyl-icariside II),箭藿苷 A (sagittatoside A) 和大花淫羊藿苷 B (ikarisoside B),均为首次在该植物中分离获得。

李文魁等<sup>[9-13]</sup>从朝鲜淫羊藿地上部分分离得朝藿素 B (epimedokoreanin B),朝藿素 C (epimedokoreanin C),朝藿苷 A (chaohuoside A),朝藿素 D (epimedokoreanin D),2-羟基-3,4,6,7-四甲氧基-9,10-二氢菲 (2-hydroxy-3,4,6,7-teramethoxy-9,10-dihydrophenanthrene),大黄素 (emodin),甘草素 (liquiritigenin),苜蓿素 (tricin),淫羊藿素 (icaritin),淫羊藿苷,淫羊藿次苷 C,胡萝卜苷 (daucosterol),金丝桃苷,槲皮素,淫羊藿次苷-I,宝藿苷-I,其中除淫羊藿苷,淫羊藿次苷 C,宝藿苷-I 外,均为首次从该植物中分得。

孙朋悦等<sup>[14-19]</sup>从朝鲜淫羊藿地上部分分离得出 20 多种化合物,分别是朝藿苷甲 (korepimedoside A),朝藿苷乙 (korepimedoside B),朝藿苷丙 (korepimedoside C),淫羊藿苷 A<sub>7</sub> (icariside A<sub>7</sub>),2-(对羟基苯氧)-5,7-二羟基-6-异戊烯基色酮 [2-(p-hydroxyphenoxy)-5,7-dihydroxy-6-prenylchromone],麦芽酚 (maltol),沙立苷 (salidroside),槲皮素 (quercetin),淫羊藿苷 A,粗毛淫羊藿苷 (acuminatin),脱水淫羊藿素 (anhydroicaritin),8-异戊烯山萘酚 (8-prenylkaempferol),银杏双黄酮 (ginkgetin),异银杏双黄酮 (isoginkgetin),去甲银杏双黄酮 (bilobetin),淫羊藿次苷 (epimedoside),淫羊藿定 A (epimedin A),金丝桃苷 (hyperin),淫羊藿苷 I (icariside I),淫羊藿苷 II (icariside II),淫羊藿苷 A<sub>1</sub> (icariside A<sub>1</sub>),淫羊藿定 B (epimedin B) 2"-鼠李糖基淫羊藿苷 II。

郭宝林等<sup>[20,21]</sup>从淫羊藿中分得 6 个黄酮化合物为宝藿苷 I,淫羊藿苷,鼠李糖基淫羊藿苷 II,宝藿苷 II,箭藿苷 B (sagittatoside B),大花淫羊藿苷 F (ikarisoside F),均为首次从该植物中分得;从川鄂淫羊藿中分得 6 个化合物为淫羊藿苷 A,大花淫羊

藜芦 C, 淫羊藿定 B, 淫羊藿定 C (epimedin C), 淫羊藿苷, 金丝桃苷, 均为首次从该植物中获得。

吴勤丽等<sup>[22]</sup>从箭叶淫羊藿分得  $\beta$ -谷甾醇,  $\beta$ -谷甾醇葡萄糖苷及 5-羟基-6-7-二甲氧基-3',4'-亚甲二氧基黄酮(箭叶素)。

李文魁从万山淫羊藿<sup>[23,24]</sup>中分得脱水淫羊藿素(anhydroicaritin)去甲脱水淫羊藿(desmethyl-anhydroicaritin), 朝藜定 B (epimedin B), 朝藜定 C (epimedin C), 双藜苷 B (diphyllaside B), 双藜苷 A (diphyllaside A), 箭藜苷 A, 箭藜苷 B, 大花淫羊藿苷 B, 脱水淫羊藿素-3-O-2-L-鼠李糖(1 $\rightarrow$ 2)-2-L-鼠李糖苷, 去甲脱水淫羊藿素-3-O-2-L-鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)-2-L-鼠李糖苷。

韩冰等<sup>[25]</sup>对贵州产黔岭淫羊藿的根进行了化学成分的研究, 从该植物的石油醚和醋酸乙酯萃取物中分离得到 5 个化合物, 分别鉴定为: 三十三烷烃(I),  $\beta$ -谷甾醇(II), 6,22-二羟基何帕烷(III), 宝藜苷 II(IV), 2''-O-鼠李糖基淫羊藿次苷 II(V), 化合物 I, II, III 和 IV 系首次从该植物中分离得到。

## 2 分离方法

对淫羊藿化学成分的研究, 各研究者总的分离提取思路是一致的。一般采用吸附法、沉淀法、溶媒萃取法、离子交换法和色谱法等技术进行分离提取。即取干燥的淫羊藿地上部分, 粉碎后, 用乙醇回流提取 3 次, 浓缩得浸膏, 浸膏溶于热水呈混悬液, 依次用石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇进行萃取, 分离获得不同极性的浸膏, 然后, 不同部分浸膏分别选用不同的分离手段进行分离、纯化获得各单体化合物。只是各具体分离过程所采用的方法, 溶媒浓度, 洗脱液的梯度, 柱填充的吸附材料不同, 所分离得单体化合物不同。随着天然药物研究的发展, 对分离纯化的要求不断提高, 新的液滴逆流萃取、超临界流体萃取、高效液相色谱、亲和色谱、膜分离等技术的不断应用, 对淫羊藿化学成分的分离纯化有很大的促进, 我们相信将来会从淫羊藿中分离得更多的单体化合物。

## 3 讨论

淫羊藿属植物的化学成分, 主要为黄酮、木脂素、生物碱和多糖, 此外有挥发油、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚麻酸等。绿原酸具有较强的抗菌作用, 含量为 0.25%。本属各种均含有黄酮类有效成分, 其总黄酮含量在 2% - 4.6% 之间, 除药典收载的 5 种外, 粗毛淫羊藿分布广、产量大, 其总黄酮含为 3.19 - 4.14%。随着新的分离技术在天然药物分离方面

的不断应用, 将会从淫羊藿中分离获得含量更低、活性更高的化合物单体, 为新药的开发和研制提供更多的先导化合物。

淫羊藿具有补肾阳, 强筋骨, 祛风湿的作用, 药理实验显示具有补肾壮阳、扩张血管、抗氧化、抗菌抗病毒作用, 提高机体免疫功能和预防骨质疏松的作用, 临床多用复方治疗糖尿病, 男性不育症, 防治骨质疏松症, 治疗肾阳虚症等, 但具体药理作用是哪一些单体或哪一个单体化合物在起主导作用, 有待进一步研究。随着对淫羊藿化学成分和药理作用的深入研究, 淫羊藿在临床方面将会有更广阔的研究、开发、应用前景。

## 参考文献:

- [1] 中国药典[S], 2000 年版一部. 2000:267.
- [2] 孙国华. 淫羊藿的综合研究与开发利用[J]. 中国中医药信息杂志, 1997, 4(4):13.
- [3] 董晓萍, 肖崇厚, 张 蓉, 等. 粗毛淫羊藿化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 1994, 19(0):614.
- [4] 廖时萱, 朱洪平, 陈海生, 等. 心叶淫羊藿化学成分的研究[J]. 第二军医大学学报, 1994, 15(3):268.
- [5] 阎文玫, 符 颖, 马 艳, 等. 心叶淫羊藿黄酮类化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 1998, 23(12):735.
- [6] 贾先生, 吴家其, 茅 青. 粗毛淫羊藿根的化学成分研究 I [J]. 中国中药杂志 1998, 23(3):162.
- [7] 贾先生, 吴家其, 茅 青. 粗毛淫羊藿根的化学成分研究 II [J]. 中国中药杂志 1998, 23(12):737.
- [8] 贾先生, 吴家其, 茅 青. 黔岭淫羊藿化学成分的研究 I [J]. 中国药学杂志 1999, 34(7):442.
- [9] 李文魁, 张如意, 肖培根. 朝藜素 B 和朝藜素 C 的结构[J]. 药学报, 1994, 29(11):835.
- [10] 李文魁, 潘景岐, 吕木坚, 等. 朝藜素 A 的结构[J]. 药学报, 1996, 31(6):441.
- [11] 李文魁, 潘景岐, 吕木坚, 等. 朝藜素 D 的分离和结构[J]. 药学报, 1996, 31(1):29.
- [12] 李文魁, 肖培根, 潘景岐, 等. 朝鲜淫羊藿的化学成分(III) [J]. 中国药学杂志; 1995, 30(8):455.
- [13] 李文魁, 张如意, 肖培根. 朝鲜淫羊藿化学成分的研究[J]. 中草药, 1995, 26(9):453.
- [14] 孙朋悦, 陈英杰, 文 晔, 等. 朝藜素甲和朝藜素乙的结构鉴定[J]. 药学报, 1996, 31(8):602.
- [15] 孙朋悦, 文 晔, 徐 颖, 等. 朝鲜淫羊藿的化学成分[J]. 药学报, 1998, 33(12):919.
- [16] 孙朋悦, 徐 颖, 文 晔, 等. 朝鲜淫羊藿的化学成分 I [J]. 中国药物化学杂志, 1998, 8(2):122.
- [17] 孙朋悦, 徐 颖, 文 晔, 等. 朝鲜淫羊藿的化学成分 II [J]. 中国药物化学杂志, 1998, 8(4):281.
- [18] 孙朋悦, 陈英杰, 王志学. 朝鲜淫羊藿化学成分研究[J]. 沈阳药科大学学报, 1995, 12(3):123.
- [19] 孙朋悦, 赵吉福, 文 晔, 等. 东北淫羊藿活性成分的研究[J]. 沈阳药科大学学报, 1995, 12(4):266.

- [20] 郭宝林,余竟光,肖培根. 淫羊藿化学成分的研究[J]. 中国中药杂志,1996,21(5):290.
- [21] 郭宝林,余竟光,肖培根. 川鄂淫羊藿化学成分的研究[J]. 中国中药杂志,1996,21(6):353.
- [22] 吴勤丽,赵炎青,李珠莲. 箭叶淫羊藿化学成分研究[J]. 中草药,1995,26(9):451.
- [23] 李文魁,肖培根,潘景岐,等. 万山淫羊藿的化学成分[J]. 中国药理学杂志,1996,31(6):332.
- [24] 李文魁,郭宝林,肖培根. 万山淫羊藿的化学成分[J]. 中国中药杂志,1996,21(10):614.
- [25] 韩冰,沈彤,鞠建华,等. 黔岭淫羊藿的化学成分研究 I [J]. 中国药理学杂志,2002,37(5):333.

收稿日期:2002-03-13

## 抗真菌天然活性成分研究进展

张军东<sup>1</sup>, 常英<sup>2</sup>, 曹永兵<sup>1</sup>, 姜远英<sup>1</sup> (1. 第二军医大学药学院, 上海 200433; 2. 解放军第 534 医院, 洛阳 471003)

**摘要** 目的:综述近年来抗真菌天然活性成分研究的进展。方法:查阅国内外的相关文献,并进行分类归纳和总结。结果:近年来研究的抗真菌天然活性成分主要有黄烷类、酮类、皂苷类、肽类、萜类和醛类化合物。结论:关于抗真菌天然活性成分的研究较多,也取得了一定的进展,但仍缺乏系统性,尤其没有进一步的开发应用。

**关键词** 抗真菌;天然活性成分

**中图分类号**:R978.5

**文献标识码**:A

**文章编号**:1006-0111(2002)06-0361-04

在最近的 20 年中,随着癌症放疗、化疗和器官移植患者人数的增加,免疫抑制剂和广谱抗生素的大量使用,以及艾滋病患者的剧增,深部真菌感染率上升了 40 倍<sup>[1]</sup>,真菌病的发生率大幅度上升,使抗真菌药物研究工作面临更紧迫的局面。

在过去的近 100 年中,抗真菌药物研究取得了骄人成绩,但是,在经历了近一个世纪的努力后,抗真菌药物研究仍存在许多问题亟待解决,抗菌谱窄,不良反应严重,尤其临床检出了大量的耐药真菌菌株,因此各国科学家开始致力于寻找广谱、高效、低毒的抗真菌新药,特别是从天然产物中寻找具有抗真菌活性的天然有效成分,并进一步开发应用成为非常重要的研究方向,现就近年来这方面的研究工作综述如下。

### 1 黄烷类

从肉豆蔻属植物 *Myristica cinnamomea* 果实中提取了 4 个互为同分异构体的黄烷类化合物 myristinins B(2)、myristinins C(2a) 和 myristinins E(4)、myristinins F(4a),还从其二氯甲烷部分提取了 2 个新化合物 myristinins A(1) 和 myristinins D(3),研究了他们的抗真菌活性,结果 myristinins A(1)、myristinins B(2) 和 myristinins C(2a) 的混合物、myristinins E(4) 和 myristinins F(4a) 的混合物都对白色念珠菌显示了抗菌活性,IC<sub>50</sub> 范围为

5.9~8.8mg·ml<sup>-1</sup>,其抗真菌机制可能是抑制了细胞膜上的环氧化酶<sup>[2]</sup>。

### 2 酮类

#### 2.1 山酮类

Zhang 等<sup>[3]</sup>从 *Tovomita krukovii* 的乙醇部分得到了 14 个化合物,其中化合物 1~4 为新的山酮类化合物。经光谱鉴定这 14 个化合物为 3,5-二羟基-4-甲氧基山酮(1)、1,3,5,7-四羟基-8-异戊二烯基山酮(2)、1,3,5-三羟基-8-异戊二烯基山酮(3)、1,5,7-三羟基-8-异戊二烯基山酮(4)、1,3,7-三羟基-2-异戊二烯基山酮(5)、1,5-二羟基山酮(6)、1,6-二羟基-5-甲氧基山酮(7)、1,3,5-三羟基山酮(8)、1,3,6-三羟基-5-甲氧基山酮(9)、1,6-二羟基-3,5-二甲氧基山酮(10)、1,3,7-三羟基山酮(11)、3-香叶基-2,4,6-三羟基二苯酮(12)、白桦脂酸(13)和 3,4-二羟基苯甲酸(14),分别研究了这些化合物的抗真菌活性,结果化合物(2)、(3)、(12)、(13)对白色念珠菌显示了抗菌活性,IC<sub>50</sub> 值分别为 15、25、40、6.5mg·ml<sup>-1</sup>,其余化合物未显示抗真菌活性,化合物(12)还对念珠菌 *Candida neoformans* 显示了抗菌活性。

#### 2.2 黄酮类

Lopez 等<sup>[4]</sup>从胡椒属植物 *Piper lanceaefolium* 的