

·综述·

本文引用:张斌贝,李小军,高大林,肖珊,鲁曼霞,卢茂芳,刘向前.五加属植物化学成分多样性研究进展[J].湖南中医药大学学报,2019,39(4):556-560.

五加属植物化学成分多样性研究进展

张斌贝¹,李小军^{1,2},高大林¹,肖珊¹,鲁曼霞¹,卢茂芳¹,刘向前^{1*}

(1.湖南中医药大学药学院,湖南长沙410208;2.圆光大学药学院,韩国益山54538)

[摘要] 五加属植物隶属五加科,其广泛的地理分布、不同的生长环境以及在植物进化中所扮演的重要角色使其产生了大量结构新颖的二次代谢产物,并呈现出一定的化学多样性。目前为止,国内外学者已经从五加属植物发现并报道的化学成分主要有挥发油、萜类、木脂素类、黄酮类、酚酸类等多种结构类型。本文对近十年来五加属植物化学成分的国内外研究概况进行综述,以期在五加属植物深入研究与开发提供有益参考。

[关键词] 五加属;化学成分;多样性;萜类

[中图分类号]R282.71

[文献标志码]A

[文章编号]doi:10.3969/j.issn.1674-070X.2019.04.026

Advances in Chemodiversity from *Acanthopanax* Miq.

ZHANG Binbei¹, LI Xiaojun^{1,2}, GAO Dalin¹, XIAO Shan¹, LU Manxia¹, LU Maofang¹, LIU Xiangqian^{1*}

(1. School of Pharmacy, Hunan University of Chinese Medicine, Changsha, Hunan 410208, China;

2. College of Pharmacy, Wonkwang University, Iksan 54538, Korea)

[Abstract] *Acanthopanax* Miq belongs to a subspecies of the angiosperm and its extensive geographical distribution, different growth environments and its importance in plant evolution create a large number of secondary metabolites of novel structures and exhibit a certain chemical diversity. So far, scholars from home and abroad have discovered and reported chemical constituents from *Acanthopanax* Miq including volatile oils, terpenoids, lignans, flavonoids, phenolic acids and other structural types. This paper focused on the domestic and international research on the chemical composition diversity of *Acanthopanax* Miq in the past decade, and also provides a useful reference for the in-depth research and development of the genus.

[Keywords] *Acanthopanax* Miq; chemical component; diversity; terpenoids

五加属植物隶属被子植物门双子叶植物纲五加科,全球包含70余种^[1]。细柱五加 *Acanthopanax gracilistylus* W. W. Smith 的干燥根皮、刺五加 *Acanthopanax seuticosus* (Rupr. et Maxim.) Harms 为2015版《中华人民共和国药典》记载品种。五加属植物常用来治疗风湿痹痛、腰膝软弱等病症,药典述其具祛风除湿、补益肝肾、强筋壮骨、利水消肿之功效^[2],可用于风湿痹病、筋骨痿软、小儿行迟、体虚乏力、水肿、脚气。现代药理研究表明五加属植物具有药理作用包括抗炎、抗应激、抗心律失常、抗血小板聚集、对免疫系统和物质代谢有影响等多种药理活性^[3]。本

文就五加属植物化学成分多样性研究概况进行综述,为五加属植物进一步研究提供依据。

1 研究进程简述

五加属植物的化学成分研究最早始于1965年,由外国学者 Elyakova LA 等^[4]首次从刺五加中分离得到4种糖苷,命名为 acanthosides A,B,C,D。从1965年到20世纪90年代研究人员持续对五加属植物化学成分进行研究,但相关研究的SCI文章发表数量却不多。直到2002年中国科学院长春应用化学研究所 Chen ML 等^[5]通过电喷雾串联质谱技术从刺五加叶

[收稿日期]2018-10-25

[基金项目]湖南省自然科学基金重点资助项目(11JJ2042);长沙市科技计划项目(kq1701119);湖南中医药大学生物工程重点学科资助(校行科学[2018]3号);湖南中医药大学药物分析学“十二五”校级重点学科建设项目。

[作者简介]张斌贝,女,在读硕士研究生,研究方向:中药及天然药物活性成分研究。

[通讯作者]*刘向前,男,教授,博士研究生导师,E-mail:lxq0001cn@163.com。

中首次鉴定出3种已知类黄酮、槲皮素和芦丁引起了大家的关注,随后几年五加属植物相关文章数量明显增加。近年来国内外学者发表了一些关于五加属化学成分及药理活性的研究综述,其中概括较全面的有倪娜(2006)^[3]、黄玮超(2012)^[6]等。

2 化学成分研究进展

目前为止,研究人员从五加属植物中共分离鉴定的化合物,其中主要包括挥发性成分、萜类、苯丙素类、黄酮类、酚酸类及其它类,分述如下。

2.1 挥发性成分

挥发性成分的研究报道不多,已报道的挥发油成分最常见的有17个成分(详见表1)。修程蕾等^[7]总结出三叶五加中挥发性成分为**1-5**;简毓峰等^[8]归纳出短柄五加中挥发性成分为**6-8**;赵岩香等^[9]归纳出无梗五加中挥发性成分为**9-10**;倪娜等^[3]归纳出细柱五加中挥发性成分为**11-15**;李鹤等^[10]归纳出短梗五加中挥发性成分为**16-17**。

表1 五加属中挥发性成分及其主要来源

| 编号 | 名称 | 主要来源 | 编号 | 名称 | 主要来源 |
|----|---------------|---------------------|----|---------------|----------------------|
| 1 | 反-丁香烯 | 三叶五加 ^[7] | 10 | 金合欢醇 | 无梗五加 ^[9] |
| 2 | α -蒎烯 | 三叶五加 ^[7] | 11 | 崖柏烯 | 细柱五加 ^[3] |
| 3 | α -葑萜 | 三叶五加 ^[7] | 12 | 桉萜 | 细柱五加 ^[3] |
| 4 | 环己烯 | 三叶五加 ^[7] | 13 | β -芹子烯 | 细柱五加 ^[3] |
| 5 | α -古巴烯 | 三叶五加 ^[7] | 14 | β -红没药烯 | 细柱五加 ^[3] |
| 6 | 香草醛 | 短柄五加 ^[8] | 15 | δ -杜松烯 | 细柱五加 ^[3] |
| 7 | β -香叶烯 | 短柄五加 ^[8] | 16 | 石竹烯 | 短梗五加 ^[10] |
| 8 | α -非兰烯 | 短柄五加 ^[8] | 17 | γ -榄香烯 | 短梗五加 ^[10] |
| 9 | 香橙烯 | 无梗五加 ^[9] | | | |

2.2 二萜类

已知的二萜类成分较为常见的有6种(详见表2),Kiem PV等^[11]归纳出三叶五加中分离得到贝壳杉烷型二萜类成分化合物**18-20**;简毓峰等^[8]从短柄五加根茎中分离得到的二萜类成分较少,主要有化合物**21-22**;细柱五加的根及根皮中分离得到化合物**23**^[12]。

2.3 三萜类

萜类化合物为五加属植物特征化学成分,也是被研究最多的一类成分,目前该属报道的萜类化合物主要包括多种三萜及其皂苷,主要归纳为下面4类(详见表3),表3中特殊三萜类化合物**41-44,48-49**、

51-52结构详见图1。

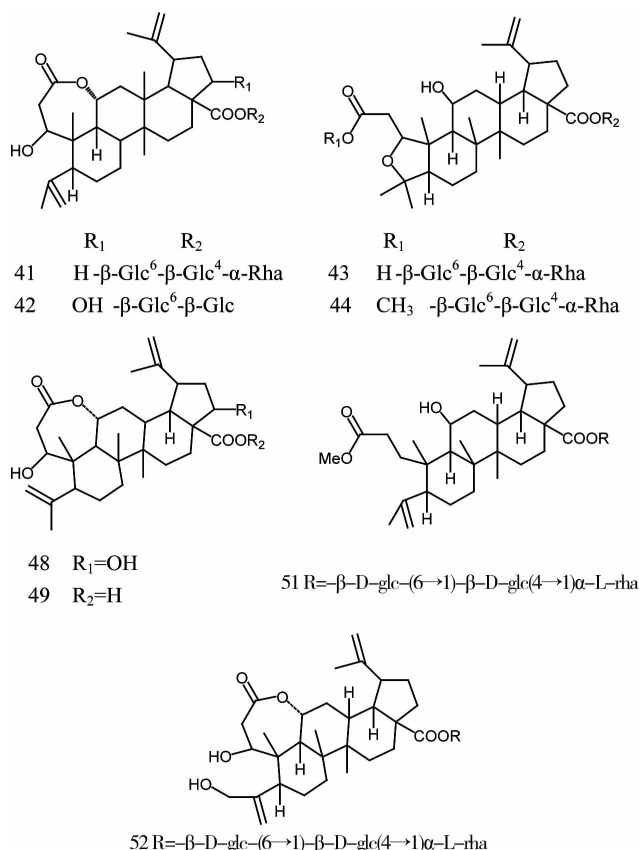


图1 五加属中特殊三萜类化合物结构式

2.3.1 羽扇豆烷型 修程蕾^[7]等归纳得知从三叶五加中分离得到化合物**24**;张静岩等^[13]从细柱五加中分离得到成分**25**;倪娜等^[3]归纳出从刺五加中三萜成分主要有化合物**26-27**;李小军等^[14]从吴茱萸五加叶中分离得到化合物**28**;短柄五加中分离得到三萜成分主要有化合物**29**^[8];Dat LD等^[15]从朝鲜刺五加中分离得到化合物**30-36**;邹亲朋等^[16]从细柱五加中分离得到化合物**37-40**。

2.3.2 3,4-seco-羽扇豆烷型 其主要有从岛五加、两歧五加、无刺五加叶中分离得到的化合物**41-44**^[17-20];无梗五加叶中的主要活性成分为三萜类化合物,即3,4-开环-羽扇豆烷型-三萜,主要包括化合物**45**^[21]、**46**^[22]、**47**^[23]、**48**^[24]、**49**^[25]、**50**^[26]等;Park SY等^[19]从刺五加叶中分离出化合物**51-52**。

2.3.3 齐墩果烷型 短柄五加中分离得到三萜类化合物**53-54**^[8];短梗五加中分离得到化合物**55**^[10];吴茱萸五加中分离得到化合物**56**^[14];刺五加叶中分离

表2 五加属中二萜类化合物及其主要来源

| 编号 | 名称 | 主要来源 | 编号 | 名称 | 主要来源 |
|----|---|----------------------|----|--|----------------------|
| 18 | 16 α ,17-dihydroxy-ent-kauran-19-oic acid-16-O- β -D-glucopyranoside | 三叶五加 ^[11] | 21 | (-)-海松-9(11),15-二烯-19-酸 | 短柄五加 ^[8] |
| 19 | 16 α H,17-isovalerate-ent-kauran-19-oic acid | 三叶五加 ^[11] | 22 | 3 α -(E)-芥子酰氧基泽兰醇 18-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 | 短柄五加 ^[8] |
| 20 | ent-pimara-8(14),15-dien-19-oic acid | 三叶五加 ^[11] | 23 | 贝壳烯酸 | 细柱五加 ^[12] |

表3 五加属中三萜类化合物及其主要来源

| 编号 | 名称 | 主要来源 | 编号 | 名称 | 主要来源 |
|----|--|-----------------------|----|---|-----------------------|
| 24 | acanthrifolic acid A | 三叶五加 ^[7] | 60 | Ciwujianoside C1 | 刺五加 ^[27] |
| 25 | acanthrifoside A | 细柱五加 ^[13] | 61 | Ciwujianoside C2 | 刺五加 ^[27] |
| 26 | acankoreoside B | 刺五加 ^[3] | 62 | Ciwujianoside C3 | 刺五加 ^[27] |
| 27 | acankoreoside C | 刺五加 ^[3] | 63 | Ciwujianoside D1 | 刺五加 ^[27] |
| 28 | 白桦脂酸 | 吴茱萸五加 ^[14] | 64 | Ciwujianoside D2 | 刺五加 ^[27] |
| 29 | 3 α ,11 α -二羟基羽扇豆-20(29)-烯-28-酸 28-O- α -L-鼠李糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-葡萄糖基-(1 \rightarrow 6)- β -D-葡萄糖基酯 | 短柄五加 ^[8] | 65 | 齐墩果酸-3-O-葡萄糖醛酸甲酯苷 | 无梗五加 ^[28] |
| 30 | acankoreoside L | 朝鲜刺五加 ^[15] | 66 | 齐墩果酸-3-O- β -D-葡萄糖醛酸苷 | 无梗五加 ^[28] |
| 31 | acankoreoside E | 朝鲜刺五加 ^[15] | 67 | 齐墩果酸-3-O-葡萄糖醛酸正丁酯苷 | 无梗五加 ^[28] |
| 32 | 3a-hydroxylup-20(29)-ene-23,28-dioic acid 28-O-[b-D-glucopyranosyl-(1-6)-b-D-glucopyranosyl] ester | 朝鲜刺五加 ^[15] | 68 | 3-O-[(α -L-吡喃阿拉伯糖)-(1 \rightarrow 2)]-[D-葡萄糖醛酸-6-O-甲酯]-齐墩果烷-12-烯-28-酸 | 无梗五加 ^[28] |
| 33 | acankoreoside A | 朝鲜刺五加 ^[15] | 69 | 齐墩果酸-3-O- α -L-阿拉伯糖苷 | 无梗五加 ^[28] |
| 34 | acankoreoside F | 朝鲜刺五加 ^[15] | 70 | 齐墩果酸-3-O- β -D-葡萄糖苷 | 无梗五加 ^[29] |
| 35 | wujiapioside A | 朝鲜刺五加 ^[15] | 71 | Hederasaponin-B | 刺五加 ^[30] |
| 36 | acankoreoside H | 朝鲜刺五加 ^[15] | 72 | 刺五加苷 C | 短柄五加 ^[31] |
| 37 | 3,11-dihydroxy-23-oxo-lup-20(29)-en-28-oic acid | 细柱五加 ^[16] | 73 | 竹节参苷IVa 甲酯 | 细柱五加 ^[32] |
| 38 | 3,11,23-trihydroxy-lup-20(29)-en-28-oic acid | 细柱五加 ^[16] | 74 | 竹节参苷IVa 丁酯 | 细柱五加 ^[32] |
| 39 | 五加苷元 | 细柱五加 ^[16] | 75 | 刺囊酸 3-O- α -L-吡喃阿拉伯糖苷 | 糙叶五加 ^[33] |
| 40 | acankoreoside D | 细柱五加 ^[16] | 76 | 齐墩果酸 3-O- α -L-吡喃鼠李糖-(1 \rightarrow 2)- α -L-吡喃阿拉伯糖苷 | 糙叶五加 ^[33] |
| 41 | chiisanoside | 岛五加 ^[17] | 77 | 齐墩果酸 3-O- β -D-吡喃木糖-(1 \rightarrow 2)- α -L-吡喃阿拉伯糖苷 | 糙叶五加 ^[33] |
| 42 | 22a-hydroxychiisanoside | 两歧五加 ^[18] | 78 | 刺囊酸 3-O- α -L-吡喃鼠李糖-(1 \rightarrow 2)- α -L-吡喃阿拉伯糖苷 | 糙叶五加 ^[33] |
| 43 | isochiisanoside | 无刺刺五加 ^[19] | 79 | 刺囊酸 3-O- β -D-吡喃葡萄糖-(1 \rightarrow 3)- α -L-吡喃阿拉伯糖苷 | 糙叶五加 ^[33] |
| 44 | isochiisanoside methylester | 两歧五加 ^[20] | 80 | 齐墩果酸 28-O- β -D-吡喃葡萄糖-(1 \rightarrow 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷 | 糙叶五加 ^[33] |
| 45 | (1R)-1,11 α -二羟基-3,4-开环-羽扇豆-4(23),20(29)-二烯-3,28-二酸-3,11-内酯-28-O- α -L-吡喃鼠李糖-(1 \rightarrow 4)- β -D-吡喃葡萄糖-(1 \rightarrow 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷 | 无梗五加 ^[21] | 81 | 齐墩果酸 28-O- α -L-吡喃鼠李糖-(1 \rightarrow 4)-0- β -D-吡喃葡萄糖-(1 \rightarrow 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷 | 糙叶五加 ^[33] |
| 46 | 3,4-开环-4(23),20(29)-羽扇豆烷二烯-3,28-二酸-28-O- α -L-吡喃鼠李糖-(1 \rightarrow 4)- β -D-吡喃葡萄糖-(1 \rightarrow 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷 | 无梗五加 ^[22] | 82 | 齐墩果酸 3-O-[β -D-吡喃葡萄糖-(1 \rightarrow 3)]- β -D-吡喃半乳糖-(1 \rightarrow 2)- α -L-吡喃阿拉伯糖苷 | 糙叶五加 ^[33] |
| 47 | (1R,11 α ,22 α)-1,4-epoxy-11,22-hydroxy-3,4-se-colupane-20(30)-ene-3,28-dioic acid | 无梗五加 ^[23] | 83 | 齐墩果酸 3-O- α -L-吡喃阿拉伯糖-28-O- α -L-吡喃鼠李糖-(1 \rightarrow 4)-0- β -D-吡喃葡萄糖-(1 \rightarrow 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷 | 糙叶五加 ^[33] |
| 48 | 22-hydroxychiisanogenin | 无梗五加 ^[24] | 84 | 齐墩果酸 3-O- β -D-吡喃葡萄糖醛酸苷 | 糙叶五加 ^[33] |
| 49 | chiisanogenin | 无梗五加 ^[25] | 85 | 齐墩果酸 3-O- β -D-吡喃葡萄糖-(1 \rightarrow 3)- α -L-吡喃阿拉伯糖-28-O- β -D-吡喃葡萄糖-(1 \rightarrow 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷 | 糙叶五加 ^[33] |
| 50 | Sessiloside | 无梗五加 ^[26] | 86 | 齐墩果酸 3-O- β -D-吡喃葡萄糖-(1 \rightarrow 3)- α -L-吡喃阿拉伯糖-28-O- α -L-吡喃鼠李糖-(1 \rightarrow 4)-0- β -D-吡喃葡萄糖-(1 \rightarrow 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷 | 糙叶五加 ^[33] |
| 51 | nermoside | 刺五加 ^[19] | 87 | acanthrifolic acid C | 三叶五加 ^[7] |
| 52 | 24-Hydroxychiisanoside | 刺五加 ^[19] | 88 | acanthrifolic acid D | 三叶五加 ^[31] |
| 53 | 3 β ,23,29-三羟基齐墩果-12-烯-28-酸 28-O- α -L-鼠李糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-葡萄糖基-(1 \rightarrow 6)- β -D-葡萄糖基酯 | 短柄五加 ^[8] | 89 | 熊果酸 | 刺五加 ^[34] |
| 54 | 3 β -O- β -D-葡萄糖基-(1 \rightarrow 2)- α -L-阿拉伯糖基齐墩果酸 28-O- α -L-鼠李糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-葡萄糖基-(1 \rightarrow 6)- β -D-葡萄糖基酯 | 短柄五加 ^[8] | 90 | 无梗五加苷 | 无梗五加 ^[25] |
| 55 | 3-O- β -D-吡喃葡萄糖醛酸-齐墩果酸苷 | 短梗五加 ^[10] | 91 | 乌苏酸 | 吴茱萸五加 ^[14] |
| 56 | 齐墩果酸 | 吴茱萸五加 ^[14] | 92 | acanthohenyrisoside I | 糙叶五加 ^[33] |
| 57 | Ciwujianoside A1 | 刺五加 ^[27] | 93 | 乌苏酸 3-O- α -L-阿拉伯吡喃糖苷 | 糙叶五加 ^[33] |
| 58 | Ciwujianoside A2 | 刺五加 ^[27] | 94 | 乌苏酸 3-O- β -D-吡喃葡萄糖-(1 \rightarrow 3)- α -L-吡喃阿拉伯糖苷 | 糙叶五加 ^[33] |
| 59 | Ciwujianoside B | 刺五加 ^[27] | 95 | 乌苏酸 3-O- α -L-吡喃阿拉伯糖-28-O- α -L-吡喃鼠李糖-(1 \rightarrow 4)-0- β -D-吡喃葡萄糖-(1 \rightarrow 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷 | 糙叶五加 ^[33] |

表4 五加属中苯丙素类化合物及其主要来源

| 编号 | 名称 | 主要来源 | 编号 | 名称 | 主要来源 |
|-----|---|----------------------|-----|------------------------------------|----------------------|
| 96 | 丁香树脂酚 | 短柄五加 ^[8] | 114 | 新疆圆柏素 | 无梗五加 ^[38] |
| 97 | 对-香豆酸 | 短柄五加 ^[8] | 115 | 表芝麻脂素 | 无梗五加 ^[38] |
| 98 | 咖啡酸 | 短柄五加 ^[8] | 116 | 对羟基桂皮酸 | 无梗五加 ^[38] |
| 99 | 紫丁香苷 | 短柄五加 ^[8] | 117 | 松脂素 | 无梗五加 ^[38] |
| 100 | 1-β-D-glucopyranosyl-2,6-dimethoxy-4-pro-penylph-enol | 三叶五加 ^[35] | 118 | 刺五加酮 | 刺五加 ^[39] |
| 101 | 1-[β-D-glucopyranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranosyl]-2,6-dimethoxy-4-propenylp henol | 三叶五加 ^[35] | 119 | 新刺五加酚 | 刺五加 ^[39] |
| 102 | Acantrifoside E | 三叶五加 ^[35] | 120 | Balanophonin | 刺五加 ^[40] |
| 103 | Acantrifoside F | 三叶五加 ^[35] | 121 | Curcasinlignan A | 刺五加 ^[40] |
| 104 | 绿原酸 | 刺五加 ^[36] | 122 | Curcasinlignan B | 刺五加 ^[40] |
| 105 | 表芝麻素 | 短梗五加 ^[37] | 123 | Curcasinlignan C | 刺五加 ^[40] |
| 106 | 新短梗五加酚 | 短梗五加 ^[37] | 124 | (±)-Rel-(2a,3b)-7-O-methylcedrusin | 刺五加 ^[40] |
| 107 | 台湾脂素 C | 短梗五加 ^[10] | 125 | (+)-Lariciresinol | 刺五加 ^[40] |
| 108 | 台湾脂素 E | 短梗五加 ^[10] | 126 | Simplexoside | 无梗五加 ^[44] |
| 109 | 芝麻脂素 | 短梗五加 ^[10] | 127 | 异嗪皮啉 | 刺五加 ^[42] |
| 110 | 细辛脂素 | 短梗五加 ^[10] | 128 | 6,7-二甲氧基香豆素 | 刺五加 ^[42] |
| 111 | 洒维宁 | 短梗五加 ^[10] | 129 | 东莨菪内酯 | 刺五加 ^[42] |
| 112 | 赛菊宁黄脂 | 短梗五加 ^[10] | 130 | 7-羟基香豆素 | 刺五加 ^[42] |
| 113 | 咖啡酸甲酯 | 短梗五加 ^[10] | 131 | 7-羟基-8-甲氧基香豆素 | 刺五加 ^[42] |

得三萜类化合物 **57–64**^[27];无梗五加中分离得到化合物 **65–69**^[28]、**70**^[29];刺五加叶中总皂苷中的主要活性成分包括化合物 **71**^[30];短柄五加中含有化合物 **72**^[31];王久粉等^[32]在细柱五加的果实中分离得到化合物**73–74**,均为首次从该属植物中分离得到;从糙叶五加叶中分离得到化合物 **75–86**号^[33]。

2.3.4 乌苏烷型 三叶五加中分离得到化合物 **87**号^[7];短柄五加中分离得到化合物 **88**号^[31];刺五加中分离得到化合物 **89**号^[34];无梗五加叶中分离得到化合物 **90**号^[23];吴茱萸五加中分离得到化合物 **91**号^[14];从糙叶五加叶中分离得到化合物 **92–95**号^[33]。

2.4 苯丙素类化合物

苯丙素类化合物(详见表4)。从短柄五加中分离出的苯丙素类成分主要有化合物 **96–99**^[8];三叶五加中发现了化合物 **100–103**^[35];近年来,在刺五加叶中还发现了化合物 **104**^[36]。

从短梗五加提取物中分离得到木脂素类化合物 **89–90**^[37];短梗五加根部所含木脂素类成分主要包括化合物 **105–113**^[10,37];木脂素类成分多分布于根中,无梗五加中主要有化合物 **114–117**^[38];刺五加茎叶中分离出木脂素化合物主要有化合物 **118–119**^[39];从刺五加中分离得到化合物 **120–125**^[40];杨春娟等^[41]从无梗五加果中得到化合物 **126**;从刺五加叶提取物中分离得到香豆素类化合物 **127–131**^[42]。

2.5 黄酮类化合物

黄酮类化合物(详见表5)。刺五加叶中黄酮类化合物主要有化合物 **132–135**^[36]、**136–138**^[43],短柄五加根茎中分离得到的黄酮类成分主要有化合物

139–144^[8],刺五加根茎中主要有化合物 **145–146**^[44],短梗五加茎中分离得到化合物 **147–148**^[45],糙叶五加中以芦丁为代表的黄酮类成分量极高^[46],刺五加中分离得到化合物 **149–150**、**152**^[3,42],短柄五加中分离得到化合物 **151**^[19]。

表5 五加属中黄酮类化合物及其主要来源

| 编号 | 名称 | 主要来源 | 编号 | 名称 | 主要来源 |
|-----|-------|---------------------|-----|----------|----------------------|
| 132 | 山奈酚 | 刺五加 ^[36] | 143 | 牡荆苷 | 短柄五加 ^[8] |
| 133 | 芦丁 | 刺五加 ^[36] | 144 | 荭草苷 | 短柄五加 ^[8] |
| 134 | 槲皮素 | 刺五加 ^[36] | 145 | 葛根素 | 刺五加 ^[44] |
| 135 | 金丝桃苷 | 刺五加 ^[36] | 146 | 金合欢素 | 刺五加 ^[44] |
| 136 | 槲皮黄素 | 刺五加 ^[43] | 147 | 商陆素 | 短梗五加 ^[45] |
| 137 | 芸香苷 | 刺五加 ^[43] | 148 | 山柰苷 | 短梗五加 ^[45] |
| 138 | 榭黄苷 | 刺五加 ^[43] | 149 | 槲皮苷 | 刺五加 ^[3] |
| 139 | 汉黄芩素 | 短柄五加 ^[8] | 150 | 芦丁苷 | 刺五加 ^[3] |
| 140 | 藜香黄酮醇 | 短柄五加 ^[8] | 151 | 大豆苷 | 短柄五加 ^[26] |
| 141 | 表儿茶素 | 短柄五加 ^[8] | 152 | 3-甲氧基大豆苷 | 刺五加 ^[42] |
| 142 | 黄芩苷 | 短柄五加 ^[8] | | | |

2.6 酚酸类

酚酸类化合物(详见表6)。短柄五加根茎中酚酸类主要有化合物 **153–157**^[8];Sithisarn等^[47]利用高效液相法测定三叶五加叶中含有丰富的黄酮和咖啡奎宁酸等酚类物质,短梗五加茎中有机酸含量丰富,其中酚酸类成分包括化合物 **158–159**^[10];从吴茱萸五加叶甲醇提取物中分离得到化合物 **160–161**均为首次从吴茱萸五加中分离得到^[14];无梗五加果中含有的酚酸类物质包括化合物 **162–166**^[48–49];李林^[25]

首次从无梗五加中分离出原儿茶酸;无梗五加茎叶中还含有酚酸类物质化合物 **167-168**^[50-51]。

表 6 五加属中酚酸类化合物及其主要来源

| 编号 | 名称 | 主要来源 | 编号 | 名称 | 主要来源 |
|-----|--------|----------------------|-----|--------|-----------------------|
| 153 | 丹皮酚 | 短柄五加 ^[8] | 161 | 麦芽酚 | 吴茱萸五加 ^[13] |
| 154 | 没食子酸甲酯 | 短柄五加 ^[8] | 162 | 对羟基苯乙醇 | 无梗五加 ^[48] |
| 155 | 水杨酸 | 短柄五加 ^[8] | 163 | 对羟基苯丙酸 | 无梗五加 ^[48] |
| 156 | 丁香酸 | 短柄五加 ^[8] | 164 | 原儿茶醛 | 无梗五加 ^[48] |
| 157 | 扁枝衣二酸 | 短柄五加 ^[8] | 165 | 对羟基苯甲酸 | 无梗五加 ^[48] |
| 158 | 原儿茶酸 | 短梗五加 ^[9] | 166 | 邻苯二酚 | 无梗五加 ^[48] |
| 159 | 咖啡酸 | 短梗五加 ^[9] | 167 | 香草酸 | 无梗五加 ^[50] |
| 160 | 反式肉桂酸 | 吴茱萸五加 ^[4] | 168 | 没食子酸 | 无梗五加 ^[51] |

2.7 其它类

其它类化合物(详见表 7)。卫平等^[52]对短柄五加茎中的氨基酸和金属元素进行了分析,确认短柄五加茎中含有 16 种氨基酸化合物 **169-184**,其中有 7 种为人体必须的,同时检测到其中含有 16 种金属元素,除极微量 Pb 和 Cd 外,其余为人体必需元素。无梗五加种子中含有脂肪酸类化合物常见化合物有 **185-188** 号^[53]。有文献报道^[54],无梗多糖在根部含量为 0.182%,而果实中含量为 2.23%。从细柱五加中分离得到化合物 **189-190** 号^[55],正二十五烷酸为从该植物中首次得到,刺五加的茎叶中含有多种维生素 **191-194** 号^[56]。李芝^[33]首次从糙叶五加中分离得到蒽醌类化合物 **195** 号,该物质是五加属植物中发认为数极少的蒽醌类物质。

表 7 五加属中其它化合物及其主要来源

| 编号 | 名称 | 主要来源 | 编号 | 名称 | 主要来源 |
|-----|-------|----------------------|-----|---------------------------|----------------------|
| 169 | 天门冬氨酸 | 短柄五加 ^[52] | 184 | 精氨酸 | 短柄五加 ^[52] |
| 170 | 苏氨酸 | 短柄五加 ^[52] | 185 | 肉豆蔻酸 | 无梗五加 ^[53] |
| 171 | 丝氨酸 | 短柄五加 ^[52] | 186 | 硬脂酸 | 无梗五加 ^[53] |
| 172 | 谷氨酸 | 短柄五加 ^[52] | 187 | 油酸 | 无梗五加 ^[53] |
| 173 | 脯氨酸 | 短柄五加 ^[52] | 188 | 亚油酸 | 无梗五加 ^[53] |
| 174 | 甘氨酸 | 短柄五加 ^[52] | 189 | 甲酸 | 细柱五加 ^[55] |
| 175 | 丙氨酸 | 短柄五加 ^[52] | 190 | 正二十五烷酸 | 细柱五加 ^[55] |
| 176 | 缬氨酸 | 短柄五加 ^[52] | 191 | 维生素 B | 刺五加 ^[56] |
| 177 | 蛋氨酸 | 短柄五加 ^[52] | 192 | 维生素 C | 刺五加 ^[56] |
| 178 | 亮氨酸 | 短柄五加 ^[52] | 193 | 维生素 D | 刺五加 ^[56] |
| 179 | 异亮氨酸 | 短柄五加 ^[52] | 194 | 维生素 E | 刺五加 ^[56] |
| 180 | 酪氨酸 | 短柄五加 ^[52] | 195 | 蒽醌-1,6,8-三羟基-3-甲基-2-羧酸甘油酯 | 糙叶五加 ^[53] |
| 181 | 苯丙氨酸 | 短柄五加 ^[52] | | | |
| 182 | 赖氨酸 | 短柄五加 ^[52] | | | |
| 183 | 组氨酸 | 短柄五加 ^[52] | | | |

3 结语

国内外学者从五加属植物中分离鉴定了大量的结构新颖、具有生物活性的二次代谢产物,取得了丰硕的成果,为其深度利用开发提供了坚实的科学基

础和依据,也充分显示了五加属植物化合物及其衍生物的应用前景,我国五加属植物资源丰富,约有 54 种 49 变种,广布于南北各省,长江流域最盛,其中五加属的萜类化合物为五加属植物特征化学成分,也是被研究最多的一类成分,目前该属报道的萜类化合物主要包括三萜及其皂苷。然而现阶段对五加属植物化学成分的研究与开发并不均匀,细柱五加、糙叶五加、刺五加、吴茱萸五加等研究较多,部分五加属植物研究内容较少如三叶五加、藤五加等,为了更好开发及利用五加属药用植物资源,除了通过常规的分离手段如反相硅胶柱层析、正相硅胶柱层析、大孔树脂色谱法、凝胶柱层析等方法以外,还应结合现代技术如制备液相、高效液相、真空液相色谱法等方法对化学成分进行分离、研究,发现更多有价值的化合物,丰富五加属植物化学相关内容,并对其化学生物学、化学分类学及药理毒理方面进行研究,进而开发出更多自主知识产权的药物并将其应用于临床治疗当中。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会.中国植物志[M].北京:科学出版社,1978,54:86.
- [2] 国家药典委员会.中国药典 2015 年版(一部)[S].北京:中国医药科技出版社,2015:66,206-207.
- [3] 倪娜,刘向前.五加科五加属植物的研究进展[J].中草药,2006,37(12):1895-1900.
- [4] ELYAKOVA L A. Glycosides from roots of *Acanthopanax sessiliflorum*[J]. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science, 1965,14(3):537-539.
- [5] CHEN M L, SONG FR, GUO M Q, et al. Identification of the Flavonoid Constituents from Leaves of *Acanthopanax Senticosus* Harms[J]. Chemical Research In Chinese Universities, 2002,23(5): 805-808.
- [6] 黄玮超.五加属植物中三萜类化合物的研究进展[A].中国商品学会中药商品专业委员会.第三届中国中药商品学术年会暨首届中药葛根国际产业发展研讨会论文集[C].北京:中国商品学会中药商品专业委员会,2012:337-347.
- [7] 修程蕾,胡心怡,屠宇帆,等.五加属植物白藜活性成分及其应用研究进展[J].亚热带植物科学,2016,45(1):90-94.
- [8] 简毓峰,胡浩斌.短柄五加的化学成分与药理活性研究进展[J].中药材,2011,34(8):1302-1306.
- [9] 赵岩,郭雪,蔡恩博,等.无梗五加化学成分和药理作用研究进展[J].上海中医药杂志,2016,50(7):98-101.
- [10] 李鹤.短梗五加各部位活性成分及其食药价值研究进展[J].食品工业科技,2016,37(6):372-376.
- [11] KIEM P V, CAI X F, MINH C V, et al. Kaurane-Type Diterpene Glycoside from the Stem Bark of *Acanthopanax trifoliatum*[J]. Planta Medica, 2004,70(3):282-284.
- [12] 邹亲朋,刘向前,郑礼胜,等.细柱五加叶中五加苷元的积累动态研究[J].中草药,2012,43(8):1550-1552.
- [13] 张静岩,濮社班,钱士辉,等.细柱五加果实化学成分研究[J].中药材,2011,34(2):226-229.
- [14] 李小军,黄玮超,李芝,等.吴茱萸五加叶化学成分研究[J].中草药,2014,45(19):2748-2751.
- [15] DAT L D, THAO N P, LUYEN B T, et al. A new saponin

- from *Acanthopanax koreanum* with anti-inflammatory activity[J]. Archives of Pharmacol Research, 2017, 40(3): 311-317.
- [16] 邹亲朋. 细柱五加叶甲醇提取物中的羽扇豆烷型三萜成分[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 2011, 47(6): 120-126
- [17] PARK S Y. Studies on RAPD analysis and triterpenoidal constituents of *Acanthopanax* species[A]. Doctor Degree Thesis of Kumamoto University[D]. Kumamoto: Kumamoto University, 2002.
- [18] MATSUMOTO K, KFLSAI R, KANAMARU F, et al. 3,4-seco-Lupane type triterpenen glycoside esters from leaves of *Acanthopanax divaricatus* SEEM[J]. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 1987, 35(1): 413-415.
- [19] PARK S Y, CHANG S Y, YOOK C S, et al. New 3,4-seco-lupane-type triterpene glycosides from *Acanthopanax senticosus* forma *inermis* [J]. Journal of Natural Products, 2000, 63 (12): 1630-1633.
- [20] OH O J, CHANG S Y, YOOK C S, et al. Two 3,4-seco-lupane triterpenes from leaves of *Acanthopanax divaricatus* var. *albeofrutus* [J]. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 2000, 48(6): 879-881.
- [21] 王广树, 陈燕萍, 徐景达, 等. 无梗五加叶化学成分的研究[J]. 中国药学杂志, 1997, 3(2): 11-13.
- [22] YOSHIZUMI K, HIRANO K, ANDO H, et al. Lupane-type saponins from leaves of *Acanthopanax sessiliflorus* and their inhibitory activity on pancreatic lipase[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(2): 335-341.
- [23] 马艺溢, 王福蕾, 宋洋. 无梗五加果化学成分、质量控制及药理活性研究进展[J]. 中国药师, 2016, 19(9): 1743-1747.
- [24] 安琪, 杨春娟, 宋洋, 等. 无梗五加果化学成分的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20(5): 765-769.
- [25] 李林. 无梗五加果实化学成分的研究[D]. 沈阳: 辽宁中医药大学, 2010.
- [26] JIANG W H, LI W, LI K H. Biologically Active Triterpenoid Saponins from *Acanthopanax senticosus* [J]. Journal of Natural Products, 2006, 69(11): 1577-1581.
- [27] 黄晓巍, 刘玥欣, 张啸环. 刺五加叶化学成分及药理作用研究[J]. 吉林中医药, 2017, 37(1): 75-77.
- [28] 才谦, 刘玉强. 无梗五加果实中齐墩果酸苷的分离与鉴定[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(18): 121-124.
- [29] 杨春娟, 安琪, 宋洋, 等. 无梗五加果化学成分的分离与鉴定[J]. 中国中药杂志, 2009, 34(6): 715-717.
- [30] LEE J M, LEE J, CHO S H, et al. Chiisanenside, a new triterpene glycoside from the fruits of *Acanthopanax chiisanensis* [J]. Applied Biological Chemistry, 2016, 59(2): 255-258.
- [31] 胡浩斌, 樊君. 短柄五加的化学成分研究(II) [J]. 中国药学杂志, 2009, 44(15): 1137-1140.
- [32] 王久粉, 张静岩, 张正光. 细柱五加果实化学成分的研究[J]. 南京中医药大学学报, 2011, 27(6): 561-564.
- [33] 李芝. 糙叶五加叶化学成分研究[D]. 长沙: 湖南中医药大学, 2015.
- [34] LEE S, KIM B K, CHO S H, et al. Phytochemical constituents from the fruits of *Acanthopanax sessiliflorus* [J]. Archives of Pharmacol Research, 2002, 25(3): 280-284.
- [35] 罗景斌, 林晓菁, 刘基柱, 等. 三叶五加的研究进展[J]. 海峡药学, 2014, 26(4): 43-45.
- [36] 黄晓巍, 刘玥欣, 张啸环. 刺五加叶化学成分、药理作用及现代临床应用研究进展[J]. 吉林中医药, 2017, 37(6): 611-613.
- [37] 孟永海, 王欣慰, 翟春梅, 等. 短梗五加果中木脂素类成分的分离和鉴定[J]. 中医药信息, 2016, 33(2): 1-4.
- [38] 于凯, 宋洋, 路阳, 等. 无梗五加根中苯丙素类化合物的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(4): 469-472.
- [39] 郑婧, 张贵君. 刺五加的化学成分和药理作用的研究进展[A]. 中国商品学会. 第四届中国中药商品学术大会暨中药鉴定学科教学改革与教材建设研讨会论文集[C]. 北京: 中国商品学会, 2015, 222-226.
- [40] LI J L, LI N, XING S S, et al. New neo-lignan from *Acanthopanax senticosus* with protein tyrosine phosphatase 1B inhibitory activity[J]. Archives of Pharmacol Research, 2015, 40(11): 1-6.
- [41] 杨春娟. 无梗五加果化学成分分析和 chiisanogenin 的药理学研究[D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2009.
- [42] 张北月, 魏永恒, 石晋丽. 刺五加叶的化学成分和药理作用研究进展[A]. 中国商品学会. 第四届中国中药商品学术大会暨中药鉴定学科教学改革与教材建设研讨会论文集[C]. 北京: 中国商品学, 2015: 227-232.
- [43] 白雪, 胡文忠, 姜爱丽, 等. 刺五加活性成分的研究进展[J]. 食品工业科技, 2016, 37(4): 378-381.
- [44] 杨晓丹, 井月娥, 卢芳. 刺五加的化学成分研究进展[J]. 中华中医药学刊, 2015, 33(2): 316-318.
- [45] 雷军, 陈屏, 许旭东, 等. 短梗五加茎的化学成分研究[J]. 中国药志, 2014, 49(18): 1595-1598.
- [46] 罗姣, 李芝, 张斌贝, 等. 糙叶五加叶中总黄酮的纯化工艺研究[J]. 中草药, 2017, 48(22): 4661-4667.
- [47] SITHISARN P, MUENSAEN S, JARIKASEM S. Determination of caffeoyl quinic acids and flavonoids in *Acanthopanax trifoliatum* leaves by HPLC [J]. Natural Product Communications, 2011, 6(9): 1289-1291.
- [48] ASILBEKOVA D T, GUSAKOVA S D, GLUSHENKOVA A I. Lipids in fruits of *Acanthopanax sessiliflorus* [J]. Khimiya Prirodnikh Soedinenii, 1985, 21(6): 719-724.
- [49] LEE S, KIM B K, CHO S H, et al. Phytochemical constituents from the fruits of *Acanthopanax sessiliflorus* [J]. Archives of Pharmacol Research, 2002, 25(3): 280-284.
- [50] 翟思佳, 刘玉强, 才谦. 无梗五加果化学成分的分离与鉴定[J]. 中华中医药学刊, 2012, 30(4): 772-774.
- [51] 肖扬, 王立波, 金刚, 等. 无梗五加果酚酸类化学成分的研究[J]. 中国药物化学杂志, 2012, 22(3): 223-225.
- [52] 卫平, 于高麦, 刘智广, 等. 短柄五加茎中氨基酸和金属元素分析[J]. 中药材, 1988, 11(6): 37.
- [53] KIM C W. Study on the constituents of seeds of *Acanthopanax sessiliflorum* Seemann [J]. Saengyak Hakhoechi, 1987, 18(3): 184-187.
- [54] 杨智慧. 无梗五加叶化学成分及药理活性研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2012.
- [55] 咸丽娜, 钱士辉, 李振麟. 细柱五加茎化学成分研究[J]. 中药材, 2010, 33(4): 538-542.
- [56] 台玉萍, 黄新辉, 李新忠. 刺五加的化学成分分析及其药用价值[J]. 化工时刊, 2012, 26(8): 37-40.