

六盘山鸡爪大黄蒽醌类化合物研究综述

章英才, 黄新玲 (宁夏大学生命科学学院, 宁夏银川 750021)

摘要 分析和探讨了六盘山鸡爪大黄蒽醌化合物的研究现状及发展前景, 为开发和利用六盘山鸡爪大黄资源提供一定的参考依据。

关键词 宁夏; 六盘山鸡爪大黄; 蒽醌类化合物

中图分类号 S567.23+9 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2007)01-0019-02

Summary of Researches on Anthraquinone Compounds of *Rheum Tanguticum Maxim. et Bal. Var. Liupanshanense Cheng et Kao*

ZHANG Ying-cai et al (School of Life Science, Ningxia University, Yinchuan, Ningxia 750021)

Abstract In the paper, current situation and development prospect of anthraquinone compounds in *Rheum tanguticum Maxim. et Bal. Var. Liupanshanense Cheng et Kao* were analyzed to provide reference for exploiting and utilizing *Rheum tanguticum Maxim. et Bal. Var. Liupanshanense Cheng et Kao* resources.

Key words Ningxia; *Rheum Tanguticum Maxim. et Bal. Var. Liupanshanense Cheng et Kao*; Anthraquinones compounds

大黄是我国著名的传统中药, 为蓼科大黄属植物。大黄是多年生草本植物, 同时也是一类用途广泛的药用植物和经济植物, 主要以根及根茎入药。大黄属植物主要分布于亚洲, 全属近60种。我国为分布中心, 有41种4变种共45种; 其中有37种2变种及1变型集中分布于西北和西南一带, 除2~3种外, 均有药用价值^[1]。大黄全属分为7组^[2], 其中掌叶组包括掌叶大黄、药用大黄、唐古特大黄、六盘山鸡爪大黄、条裂大黄、秦岭大黄、绿花唐古特大黄, 前3个种植物的根及根茎为世界上包括中国在内的许多国家药典所收录的正品大黄。目前, 除药典记录的3种大黄在进行大量栽培外, 其他品种都属野生^[3]。由于大黄的适宜种植区在西北, 因此发展大黄生产是西北地区脱贫致富的途径之一, 也是扩大大黄资源的重要途径。

1 正品大黄蒽醌类化合物的研究

关于大黄的研究, 国内外已有大量报道, 但研究主要集中在大黄的植物化学和药理作用等方面^[4-8]。并且主要集中在针对中国药典收载的3种正品大黄的医学和药学领域。

根据现有研究结果可知, 大黄所含的化学成分多达180种, 化学结构已经明确的有机化合物至少已有136种以上, 药理作用清楚或正在研究的化学成分有30多种。在各种有效成分中, 研究比较透彻的是蒽醌衍生物和鞣质及其相关化合物, 并且由于蒽醌类物质是其疗效的主要组成成分, 故对其研究颇多^[9], 但也主要集中于蒽醌类物质的提取分离及药理作用等方面。大黄中蒽衍生物包括蒽醌及其不同还原产物, 含量随品种不同而有差异, 大体在1.12%~5.19%^[10]。大黄中羟基蒽醌衍生物总量约为2%~5%, 其中游离羟基蒽衍生物含量较少, 一般占总量的1/10~1/5^[11]。

大黄中的蒽醌类成分以两种形式存在: 大部分与葡萄糖结合成蒽苷, 少部分以游离形式的甙元如大黄酸、大黄酚、大黄素、芦荟大黄素和大黄素甲醚存在, 这5种蒽醌化合物结构相似, 性质相近, 分子量相差很小。大黄的泻下成分主要是结合型的蒽醌甙和二蒽酮甙, 以二蒽酮甙中的番泻甙A、B、C、D、E、F泻下作用最强, 但含量中等^[12]。蒽甙中的单蒽

酮甙包括: 大黄酸甙、大黄酸8-葡萄糖甙、大黄素甲醚葡萄糖甙、芦荟大黄素8-葡萄糖甙、芦荟大黄素W-葡萄糖甙、大黄酚葡萄糖甙、大黄素葡萄糖甙, 它们亦有泻下作用, 但作用较弱^[13]。

2 六盘山鸡爪大黄蒽醌类化合物的研究与展望

六盘山鸡爪大黄是正品、唐古特大黄的变种, 具有与正品大黄相似的有效成分和药用价值。郑俊华等1993年系统报道了大黄全属各组植物的根及根茎中蒽醌类物质、微量元素、鞣质成分和氨基酸等的含量, 其中, 蓼科大黄属掌叶组的宁夏特有种六盘山鸡爪大黄中蒽醌及其单糖甙含量最高^[14], 唐古特大黄中鞣质及其相关化合物含量最高。大黄药材发挥作用的活性物质主要为蒽醌类衍生物, 因此, 蒽醌类成分含量的高低在很大程度上决定着大黄的品质^[15]。陈燕等研究表明, 六盘山鸡爪大黄的根茎断面有星点(异型维管束), 紫外灯下显棕色等特征与正品大黄极为相似, 是一种很有希望的代用品^[13]。薄层色谱显示, 掌叶组各种生药在 R_f 0.10、0.82、0.86、0.91有橙色斑点, 为该组共同成分; 六盘山鸡爪大黄、掌叶大黄、唐古特大黄、药用大黄成分非常相似, 但六盘山鸡爪大黄无 R_f 0.38的斑点^[16]。以上研究结果说明, 六盘山鸡爪大黄与正品大黄间存在极大的相似性, 因此, 分析和探讨其成为正品大黄新种群来源的依据有着极其重要的意义。

目前对六盘山鸡爪大黄的研究主要集中在以下方面:

(1) 探讨和研究六盘山鸡爪大黄根和根茎中蒽醌类化合物的主要贮藏部位。蒽醌类化合物是一类具有重要药用价值的中药有效成分除大黄外, 还在何首乌、虎杖等中药中大量分布, 该类物质多为黄色晶体, 遇碱显红色或红紫色, 具棕色荧光^[17-18], 能被钼酸固定而形成黑色嗜钼物质。刘文哲等对大黄蒽醌类化合物组织化学定位的研究认为: 大黄根茎中蒽醌类化合物主要积累在次生木质部和次生韧皮部的维管射线细胞中^[19]。《中国药典》中记载, 大黄根茎木质部射线较密, 内含棕色物^[20]; 周仰青研究认为, 大黄断面以呈棕色荧光者为正品^[18], 这与刘文哲等的研究结果一致, 也反映了六盘山鸡爪大黄与正品大黄的相似性^[13]。因此, 探讨和研究六盘山鸡爪大黄中蒽醌类化合物的主要贮藏部位, 揭示其作为正品大黄的依据对开发和利用六盘山鸡爪大黄资源尤为重要。

基金项目 宁夏自然科学基金资助项目(NZ0617)。

作者简介 章英才(1967-), 男, 宁夏中卫人, 副教授, 从事植物学方面的研究。

收稿日期 2006-01-18

(2) 探索六盘山鸡爪大黄中蒽醌类化合物的贮藏积累的规律及其蒽醌类化合物含量较高的机理。刘文哲等研究发现, 大黄根茎在不同部位以及不同发育时期维管射线细胞的显色程度不同, 在同一横切面上, 早期形成的射线细胞偏向红黄色, 而晚期形成的射线细胞偏向黄色。2 年生与 1 年生根茎比较, 2 年生根茎射线细胞多显桔红色, 而 1 年生多为黄色。该现象说明蒽醌类化合物是以累加的方式在射线细胞中积累, 越早形成的射线细胞积累的越多, 故呈桔红色, 显棕色荧光; 越晚形成的射线积累的越少, 故显黄色, 所发荧光也较弱, 但能被钼酸固定而形成灰色嗜钼物质。同时说明 2 年生大黄根茎中蒽醌类化合物的含量高于 1 年生根茎。但对六盘山鸡爪大黄中蒽醌类化合物的贮藏积累规律及组织分布特征还需作进一步研究。

(3) 分析其他植物中蒽醌类化合物的积累规律, 以阐明六盘山鸡爪大黄蒽醌类化合物的积累规律。蓼科蓼属多年生草本植物虎杖在传统药用部位及主要药用有效成分方面与大黄极为相似^[21]。么春艳等研究结果认为: 虎杖各营养器官中均含有蒽醌类化合物, 不同营养器官蒽醌的含量差异较大, 其含量高低依次为 3 年生根 > 1 年生根 > 幼叶 > 成熟叶 > 幼茎 > 老茎^[22]。在根中, 3 年生根蒽醌类化合物的含量远高于 1 年生根, 表明根中蒽醌类化合物积累的方式与根茎一致, 以累积的方式逐年增加^[23], 与大黄中蒽醌类化合物的积累方式相似^[24]。根是大多数高等植物次生代谢产物的合成和积累场所^[25], 虎杖根也具有相似的特点。在茎和叶中, 幼嫩部分蒽醌类化合物含量高于成熟部分。次生代谢产物的含量随着器官成熟而下降的现象在其他植物中也有发现。Turner 分析了 41 种木本植物中酚类化合物的含量分析, 发现幼叶中单宁的含量高出成熟叶 70%^[26]。喜树幼叶中喜树碱的含量是成熟叶的 100 倍^[27-28]。因此, 六盘山鸡爪大黄茎和叶中的蒽醌类化合物有向根和根茎转移的可能, 但其机制仍需研究和探讨。

(4) 分析其他植物各相关结构与蒽醌物质的关系以及蒽醌类物质合成、代谢和积累的关系。蒽醌类物质是芦荟属植物的重要药用成分, 主要存在于该属植物叶内。胡正海等研究结果显示, 芦荟属植物叶的基本结构类似, 维管束韧皮部内具大型薄壁细胞为该属的结构特征, 是蒽醌类物质的主要贮存场所; 不同种植物叶内及同种植物叶的不同部分中蒽醌类物质的含量不同, 且与维管束分布密度、大型薄壁细胞所占比率及同化组织厚度成正相关^[29]。沈宗根等研究认为: 蒽醌类物质在芦荟叶内的贮藏是多位点的^[30]。Simpson 研究指出, 植物体内蒽醌类物质的生成从乙酸单体开始, 经一系列中间步骤合成中间体, 然后再合成终产物。沈宗根等研究认为, 包括表皮和同化薄壁细胞在内的绿色组织可能仅仅是蒽醌类物质前体的供应场所, 而贮水组织没有观察到相应的贮藏结构^[30]。因此, 研究六盘山鸡爪大黄含蒽醌类物质合成代谢过程中的前体、中间体及各种游离和结合蒽醌类化合物在植物各相关部位贮藏、运输和积累的关系, 对了解六盘山鸡爪大黄蒽醌类物质贮藏

和积累的机理及蒽醌类化合物合成代谢的基本途径密切相关。因此, 研究大黄含蒽醌类成分的各相关结构与蒽醌物质的关系以及物质合成、代谢和积累的关系尤其重要。

3 小结

伴随药用植物资源的开发利用, 资源日趋枯竭, 如何保护和合理使用有限资源, 已成为一个重要课题。因此, 加快和提高正品大黄的种植及高产, 是扩大药源的重要途径; 同时加快非正品大黄研究, 使其成为正品大黄的新种群来源, 也是扩大药源的一条重要途径。

参考文献

- [1] 诚静容, 高作经, 等. 国产大黄属植物[J]. 北京医科大学学报, 1993, 25(5): 9-10.
- [2] 高作经, 诚静容. 中国大黄属植物简志[J]. 植物分类学报, 1975, 13(3): 69.
- [3] 白振强, 蔡峰, 尚安明. 中国大黄属植物资源调查[J]. 北京医科大学学报, 1993, 25(5): 132-134.
- [4] 李淑娟, 董晓华, 武海霞, 等. 大黄及其有效成分药理作用研究进展[J]. 医学综述, 2005, 11(1): 76-78.
- [5] 刘庆增. 大黄的化学成分及药理作用[J]. 中草药, 1987, 18(1): 41.
- [6] 李秀才. 大黄的研究进展[J]. 中国药学杂志, 1998, 33(10): 581-583.
- [7] 大蒲谚吉. 大黄的药理药效[J]. 现代东洋医学, 1991, 12: 87.
- [8] 仲伟法, 李振娥. 大黄及其有效成分药理作用研究概况[J]. 滨州医学院学报, 1999, 22(5): 535-537.
- [9] 曹云丽, 黄强, 班春兰, 等. 对中药大黄中蒽醌类物质的提取分离方法的研究[J]. 云南中医中药杂志, 2005, 26(1): 36-38.
- [10] 苗明三. 食疗中药药理学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [11] 肖崇厚. 中药化学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2000.
- [12] 陈燕, 赵辉, 谢锐. 大黄的药理及临床研究近况[J]. 西南国防医药, 2005, 15(2): 178-180.
- [13] 薛国菊. 中药大黄的资源与开发利用研究[J]. 中国野生植物资源, 1995(2): 1-5.
- [14] 李登武, 王诚吉, 杠永峰, 等. 宁夏种子植物区系研究[J]. 植物研究, 2003, 23(1): 24-31.
- [15] 魏玉辉, 武新安, 张承忠, 等. 大黄蒽醌类成分含量测定方法实验研究[J]. 兰州大学学报: 医学版, 2005, 31(1): 13-15.
- [16] 胡军, 屠鹏飞, 郑俊华. 大黄类生药理化鉴定研究[J]. 中药材, 1998, 21(6): 284-287.
- [17] 肖崇厚. 中药化学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987: 145-149.
- [18] 周仰青, 徐平, 徐锦池. 荧光试验鉴别中药材 80 种[J]. 时珍国医国药, 1999, 10(5): 351-353.
- [19] 刘文哲, 张爱新. 大黄蒽醌类化合物的组织化学定位研究[J]. 西北植物学报, 2000, 20(6): 1082-1085.
- [20] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 一部[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000, 18-19.
- [21] 张喜云. 虎杖的化学成分、药理作用与提取分离[J]. 天津药学, 1999, 11(3): 13-14.
- [22] 么春艳, 刘文哲. 虎杖营养器官蒽醌类化合物含量的季节变化[J]. 西北植物学报, 2005, 25(1): 179-182.
- [23] 刘文哲, 胡正海. 虎杖根茎蒽醌类化合物细胞化学定位和含量测定[J]. 实验生物学报, 2001, 34(3): 235-241.
- [24] 刘文哲, 张爱新. 大黄蒽醌类化合物的组织化学定位研究[J]. 西北植物学报, 2000, 20(6): 1082-1085.
- [25] FLORES HE, MIVANCO J M, LOYOLA V V M. Radicle biochemistry the biology of root-specific metabolism[J]. Trends Plant Sci., 1999(4): 220-226.
- [26] TURNER I M. Foliar defense and habitat adversity of three woody plant communities in Singapore[J]. Funct Ecol, 1995(9): 279-284.
- [27] ZHUN L, STANLEY B C, WAYNE J B, et al. Variations in the secondary metabolite camptothecin in relation to tissue age and season in *Camptotheca acuminata*[J]. Tree Physiology, 1998, 18: 265-270.
- [28] 刘文哲. 通过组织培养筛选高含量喜树碱细胞系[J]. 实验生物学报, 2003, 36(4): 275-278.
- [29] 胡正海, 沈宗根, 李景原. 芦荟属植物叶的结构与蒽醌类物质的关系[J]. 中草药, 2001, 32(4): 347-350.
- [30] 沈宗根, 吕洪飞, GUTTERMAN Y, 等. 芦荟属植物叶内蒽醌类物质的组织化学定位研究[J]. 西北植物学报, 2002, 22(6): 1384-1370.