

· 综述 ·

黄酮醇类化合物在虎耳草科中的分布[△]姜帅¹, 张佳¹, 王颖莉¹, 赵冬冬¹, 李振华², 崔占虎³, 和彦苓^{1*}, 李旻辉^{1,2*}

(1. 包头医学院, 内蒙古 包头 014060;

2. 内蒙古自治区中医药研究所, 内蒙古 呼和浩特 010020;

3. 南阳市第一人民医院, 河南 南阳 473010)

【摘要】 黄酮醇类化合物为虎耳草科药用植物的主要有效成分, 本文对虎耳草科中已发现的黄酮醇类化合物的分布进行总结。同时, 结合分子系统学研究结果, 阐明了该科化学成分与植物亲缘关系间存在的联系。期望为虎耳草科分类提供化学依据, 并为合理、有效地开发该科植物的药用价值提供参考。

【关键词】 虎耳草科; 黄酮醇类化合物; 分子系统学

The Distribution of Flavonols in Saxifragaceae

JIANG Shuai¹, ZHANG Jia, WANG Yingli¹, ZHAO Dongdong¹, LI Zhenhua², CUI Zhanhu³, HE Yanling^{1*}, LI Minhui^{1,2*}

(1. Baotou Medical College, Baotou 014060, China;

2. Inner Mongolia Institute of Traditional Chinese Medicine, Hohhot, Inner Mongolia 010020, China;

3. Nanyang the first people's hospital, Nanyang 473010, China)

【Abstract】 Flavonols are the main active constituents in medicinal plants of Saxifragaceae, this paper summarized the flavonols founded in Saxifragaceae, and clarified the correlation between chemical constituents, pharmaceutical aspects and phylogeny of this family. This paper will provide chemical evidence for the classification of Saxifragaceae and provide a source of reference for further development of medicinal value of this family.

【Keywords】 Saxifragaceae; flavonols; molecule systematic

doi:10.13313/j.issn.1673-4890.2015.7.023

虎耳草科(Saxifragaceae)是双子叶植物纲蔷薇亚纲, 包括 80 个属, 约 1200 余种。分布极广, 几乎遍布全球, 主要分布于北半球寒冷地区和温带地区。虎耳草科植物作为常用药, 已有悠久的疾病治疗历史, 如虎耳草科落新妇属植物落新妇 *Astilbe chinensis* (Maxin) Franch. et Sav, 性温, 味涩, 具有散瘀除湿, 清热止咳等功能, 常用于治疗慢性支气管炎等^[1]; 虎耳草属的虎耳草 *Saxifraga stolonifera* L., 又名金丝荷叶、老虎草等, 古籍记载其具有祛风、清热、凉血、解毒的功能, 用于治疗风疹、湿疹、中耳炎、丹毒、咳嗽吐血、痔疾等疾病。近年来, 关于虎耳草科的化学研究结果表明, 黄酮醇类化合物

为该科药用植物的主要有效成分。为此, 笔者参考最新的虎耳草科的狭义分类^[2], 对虎耳草科中发现的黄酮醇类化学成分进行总结, 以探究该科黄酮醇类化合物的分布规律。

1 黄酮醇苷元

目前, 在虎耳草科植物中发现 7 个黄酮醇苷元, 其中山柰酚、槲皮素及杨梅素较为常见, 在 *Astilbe*、*Bergenia*、*Rodgersia* 等属中均有分布^[3-5]; 在 *Boykinia* 属中发现了六羟黄酮^[6]; 在 *Chrysosplenium*、*Mitella* 两个属中发现了异鼠李素^[7-8]; 在 *Heuchera* 属分得了西伯利亚落叶松黄酮与丁香亭^[9]。除此而外,

[△]【基金项目】 国家“十二五”科技支撑计划项目(2012BAI28B02); 国家自然科学基金(81060372, 81160504); 内蒙古自治区高等学校“青年科技英才支持计划”(NJYT-13-B18); 内蒙古自治区高等学校科学研究项目(NJZY12222)

*【通信作者】 李旻辉, 教授, 研究方向: 蒙药资源保护与利用; Tel: (0472)7167795, E-mail: li_minhui@aliyun.com
和彦苓, 教授, 研究方向: 环境、食品药品; Tel: (0472)7167702, E-mail: hy11961@rip.sina.com

在 *Boykinia* 与 *Saxifraga* 两个属中还分离得到了上述黄酮醇的衍生物^[6,10]。黄酮醇苷元在该科的分布见表 1。

表 1 虎耳草科黄酮醇苷元的分布

序号	苷元	属	参考文献
1	Kaempferol (K)	<i>Bergenia</i> , <i>Boykinia</i> , <i>Chrysosplenium</i> , <i>Heuchera</i> , <i>Saxifraga</i> , <i>Suksdorfia</i> , <i>Tellima</i> , <i>Tiarella</i>	[5], [7], [10-12], [16], [20-21]
2	Quercetin (Q)	<i>Astilbe</i> , <i>Bergenia</i> , <i>Boykinia</i> , <i>Chrysosplenium</i> , <i>Heuchera</i> , <i>Hieronymusia</i> , <i>Rodgersia</i> , <i>Saxifraga</i> , <i>Suksdorfia</i> , <i>Sullivantia</i> , <i>Tellima</i> , <i>Tiarella</i>	[4-7], [10-11], [16], [20-21], [25]
3	Myricetin (M)	<i>Heuchera</i> , <i>Saxifraga</i> , <i>Tellima</i> , <i>Tiarella</i>	[10-11], [20-21], [25]
4	Quercetagetin (Qt)	<i>Boykinia</i>	[7]
5	Isorhamnetin (I)	<i>Chrysosplenium</i> , <i>Mitella</i>	[8-9]
6	Laricytrin (L)	<i>Heuchera</i>	[10]
7	Syringetin (S)	<i>Heuchera</i>	[10]
8	3-OMe-K	<i>Boykinia</i> , <i>Saxifraga</i>	[7], [11]
9	3,7-OMe-K	<i>Boykinia</i> , <i>Saxifraga</i>	[7], [11]
10	3,7,4'-OMe-K	<i>Boykinia</i>	[7]
11	6,7-OMe-dihydro-K	<i>Saxifraga</i>	[11]
12	7-OMe-K	<i>Boykinia</i> , <i>Mitella</i>	[7], [9]
13	3'-OMe-Q	<i>Boykinia</i>	[7]
14	3-OMe-Q	<i>Boykinia</i> , <i>Saxifraga</i>	[7], [11]
15	3,3'-OMe-Q	<i>Saxifraga</i>	[11]
16	3,7-OMe-Q	<i>Boykinia</i> , <i>Saxifraga</i>	[7], [11]
17	3,7,3'-OMe-Q	<i>Boykinia</i>	[7]
18	3,7,4'-OMe-Q	<i>Boykinia</i>	[7]
19	7-OMe-Q	<i>Boykinia</i>	[7]
20	3,6-OMe-Qt	<i>Boykinia</i>	[7]
21	3,6,3'-OMe-Qt	<i>Boykinia</i>	[7]
22	3,6,7-OMe-Qt	<i>Boykinia</i> , <i>Saxifraga</i>	[7], [11]
23	3,6,7,4'-OMe-Qt	<i>Boykinia</i>	[7]
24	3,7-OMe-Qt	<i>Boykinia</i> , <i>Saxifraga</i>	[7], [11]
25	3,7,3'-OMe-Qt	<i>Boykinia</i>	[7]
26	3,7,4'-OMe-Qt	<i>Boykinia</i>	[7]

注: * 代表结构未确定的混合物; K = Kaempferol; Q = Quercetin; M = Myricetin; Qt = Quercetagetin; I = Isorhamnetin; L = Laricytrin; S = Syringetin; OMe = Methyl ether; ace. = acetyl; acy. = acyl; gall. = gallates. 下同。

2 黄酮醇苷

虎耳草科植物中已发现 127 个黄酮醇苷, 其中

单糖苷 45 个, 二糖苷 44 个, 三糖苷 38 个。苷元分别为山柰酚、杨梅素、槲皮素与异鼠李素等, 糖配体主要由葡萄糖、阿拉伯糖、鼠李糖、木糖等组成。这些黄酮醇苷大多为 3 位取代的黄酮醇苷, 同时, 也发现了 4' 位、7 位取代与 3、7 位同时取代的黄酮醇苷。此外, 还分离得到了一些黄酮醇苷的甲基化和乙酰化衍生物, 如 *Boykinia* 属中分离得到了甲基化和乙酰化的槲皮素 3-O-葡萄糖苷等^[6]。从虎耳草科分离得到的黄酮类化合物的结构具有相同的母核, 其母核的基本结构见图 1。

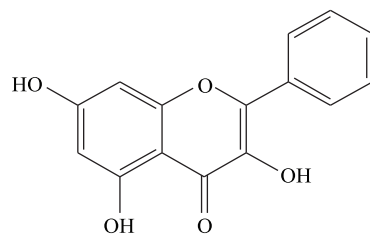


图 1 虎耳草科黄酮醇类化合物母核结构

2.1 单糖苷

已发现该科的单糖苷多为 3 位取代, 且在本文所总结的虎耳草科的各属中均有分布。其中在 *Boykinia*、*Heuchera*、*Leptarrhena*、*Mitella* 及 *Saxifraga* 5 个属中发现的 3 位取代的单糖苷较多, 而 *Bergenia*、*Lithophragma*、*Tellima* 及 *Tiarella* 4 个属中发现的 3 位取代单糖苷次之。此外还有少数 7 位及 4' 位取代的单糖苷。

3 位取代的单糖苷主要有 3-O-葡萄糖苷、3-O-阿拉伯糖苷、3-O-鼠李糖苷、3-O-半乳糖苷、3-O-木糖苷等。其中, 3-O-葡萄糖苷最为常见, 在 *Boykinia*、*Bensoniella*、*Bergenia* 等 13 个属中均有分布, 如在 *Boykinia* 和 *Bensoniella* 2 个属中均分离得到了山柰酚和槲皮素的 3-O-葡萄糖苷^[6,8], *Heuchera* 属中还分离得到了杨梅素和异鼠李素的 3-O-葡萄糖苷^[9], *Saxifraga* 属中发现了山柰酚、槲皮素和杨梅素的 3-O-葡萄糖苷^[10-13]; 3-O-阿拉伯糖苷被发现分布于 *Bergenia*、*Chrysosplenium*、*Heuchera*、*Leptarrhena* 及 *Tellima* 5 个属中, 如 *Bergenia* 和 *Chrysosplenium* 2 个属中均发现了山柰酚和槲皮素的 3-O-阿拉伯糖苷^[14-15]; 3-O-鼠李糖苷分布于 *Bensoniella*、*Heuchera*、*Leptarrhena*、*Lithophragma*、*Mitella*、*Rodgersia*、*Saxifraga*、及 *Tolmiea* 8 个属中, 如 *Leptarrhena* 属中发现了槲皮素的 3-O-鼠李糖苷, *Lithophragma* 属中还发现了山柰酚和杨梅素的 3-O-鼠李糖苷,

Rodgersia 属中同样发现了槲皮素的 3-*O*-鼠李糖苷^[16-18]；3-*O*-半乳糖苷分布于 *Bergenia*、*Leptarrhena*、*Mitella*、*Saxifraga*、*Tellima*、*Tiarella* 及 *Tolmiea* 7 个属，如山柰酚、槲皮素和杨梅素的 3-*O*-半乳糖苷在 *Tellima*、*Tiarella* 及 *Tolmiea* 3 个属均有发现^[19-21]；而 3-*O*-木糖苷分布于 *Bergenia*、*Heuchera*、*Leptarrhena*、

Mitella、*Saxifraga* 5 个属，如在 *Bergenia* 属中分离得到了槲皮素的 3-*O*-木糖苷^[23]。

目前该科发现的 7 位取代的单糖苷为 7-*O*-葡萄糖苷，主要分布于 *Heuchera*、*Lithophragma*、*Mitella* 及 *Tiarella* 4 个属中，而 4'位取代的葡萄糖苷仅被发现分布于 *Tellima* 属中^[8-9,17,19-20]，详见表 2。

表 2 虎耳草科黄酮醇单糖苷的分布

序号	单糖	属	参考文献
1	K-3- <i>O</i> -Glc	<i>Bensoniella</i> , <i>Boykinia</i> , <i>Bolandra</i> , <i>Conimitell</i> , <i>Elmera</i> , <i>Heuchera</i> , <i>Hieronymusia</i> , <i>Leptarrhena</i> , <i>Saxifraga</i> , <i>Lithophragma</i> , <i>Mitella</i> , <i>Suksdorfia</i> , <i>Tellima</i> , <i>Tiarella</i>	[7], [9-11], [14], [17-18], [20-21], [24]
2	Q-3- <i>O</i> -Glc	<i>Bergenia</i> , <i>Bensoniella</i> , <i>Boykinia</i> , <i>Bolandra</i> , <i>Conimitell</i> , <i>Heuchera</i> , <i>Hieronymusia</i> , <i>Leptarrhena</i> , <i>Lithophragma</i> , <i>Mitella</i> , <i>Saxifrag</i> , <i>Suksdorfia</i> , <i>Sullivantia</i> , <i>Tellima</i>	[7], [9-10], [14], [17-18], [20], [23]
3	M-3- <i>O</i> -Glc	<i>Conimitell</i> , <i>Elmera</i> , <i>Heuchera</i> , <i>Leptarrhena</i> , <i>Lithophragma</i> , <i>Mitella</i> , <i>Saxifraga</i> , <i>Tellima</i> , <i>Tiarella</i>	[9-11], [17-18], [20-21], [24]
4	Qt-3- <i>O</i> -Glc	<i>Boykinia</i>	[7]
5	I-3- <i>O</i> -Glc	<i>Heuchera</i> , <i>Lithophragma</i>	[10], [18]
6	L-3- <i>O</i> -Glc	<i>Heuchera</i>	[10]
7	S-3- <i>O</i> -Glc	<i>Heuchera</i>	[10]
8	K-3- <i>O</i> -Ara	<i>Bergenia</i> , <i>Boykinia</i> , <i>Chrysosplenium</i> , <i>Heuchera</i> , <i>Leptarrhena</i> , <i>Tellima</i>	[7], [10], [16-17], [20], [23]
9	Q-3- <i>O</i> -Ara *	<i>Bergenia</i> , <i>Boykinia</i> , <i>Chrysosplenium</i> , <i>Heuchera</i> <i>Leptarrhena</i> , <i>Tellima</i>	[7], [10], [15-17], [20], [23]
10	M-3- <i>O</i> -Ara	<i>Heuchera</i> , <i>Leptarrhena</i>	[10], [17]
11	K-3- <i>O</i> -Rha	<i>Boykinia</i> , <i>Heuchera</i> , <i>Lithophragma</i> , <i>Mitella</i> , <i>Saxifraga</i>	[7], [9-10], [13], [18]
12	Q-3- <i>O</i> -Rha	<i>Bergenia</i> , <i>Bensoniella</i> , <i>Boykinia</i> , <i>Bolandra</i> , <i>Heuchera</i> , <i>Lithophragma</i> , <i>Mitella</i> , <i>Rodgersia</i> , <i>Saxifraga</i>	[7], [9-10], [13], [18-19], [23]
13	M-3- <i>O</i> -Rha	<i>Heuchera</i> , <i>Lithophragma</i> , <i>Mitella</i> , <i>Saxifraga</i>	[9-11], [18]
14	K-3- <i>O</i> -Gal	<i>Boykinia</i> , <i>Leptarrhena</i> , <i>Mitella</i> , <i>Saxifraga</i> , <i>Tellima</i> , <i>Tiarella</i>	[7], [9], [11], [17], [20-21]
15	Q-3- <i>O</i> -Gal	<i>Bergenia</i> , <i>Boykinia</i> , <i>Bolandra</i> , <i>Leptarrhena</i> , <i>Mitella</i> , <i>Saxifraga</i> , <i>Sullivantia</i> , <i>Tellima</i> , <i>Tiarella</i>	[7], [9], [12], [17], [20-21], [23]
16	M-3- <i>O</i> -Gal	<i>Leptarrhena</i> , <i>Mitella</i> , <i>Saxifraga</i> , <i>Tellima</i> , <i>Tiarella</i>	[9], [11], [17], [20-21]
17	K-3- <i>O</i> -Xyl	<i>Heuchera</i> , <i>Leptarrhena</i> , <i>Mitella</i>	[9-10], [17]
18	Q-3- <i>O</i> -Xyl	<i>Bergenia</i> , <i>Boykinia</i> , <i>Heuchera</i> , <i>Leptarrhena</i> , <i>Mitella</i> , <i>Saxifraga</i>	[7], [9-11], [17], [23]
19	M-3- <i>O</i> -Xyl	<i>Heuchera</i> , <i>Leptarrhena</i> , <i>Mitella</i>	[9-10], [18]
20	K-4'- <i>O</i> -Glc	<i>Tellima</i>	[20]
21	Q-4'- <i>O</i> -Glc	<i>Tellima</i>	[20]
22	K-7- <i>O</i> -Glc	<i>Boykinia</i> , <i>Heuchera</i> , <i>Lithophragma</i> , <i>Mitella</i> , <i>Tiarella</i>	[7], [9-10], [18], [21]
23	Q-7- <i>O</i> -Glc	<i>Bensoniella</i> , <i>Boykinia</i> , <i>Lithophragma</i> , <i>Mitella</i> , <i>Tiarella</i>	[7], [9], [18], [21]
24	M-7- <i>O</i> -Glc	<i>Lithophragma</i>	[18]
25	Q-7- <i>O</i> -Ara	<i>Tiarella</i>	[21]
26	K-3- <i>O</i> -Glc-ace. *	<i>Boykinia</i>	[7]
27	Q-3- <i>O</i> -Glc-ace. *	<i>Boykinia</i>	[7]
28	K-3- <i>O</i> -Glc-acy. *	<i>Boykinia</i> , <i>Suksdorfia</i> , <i>Tellima</i>	[7], [20]
29	Q-3- <i>O</i> -Glc-acy. *	<i>Boykinia</i> , <i>Suksdorfia</i> , <i>Tellima</i>	[7], [20]
30	M-3- <i>O</i> -Glc-acy. *	<i>Tellima</i>	[20]

表 2(续)

序号	单糖	属	参考文献
31	K-3-O-Gal-acy.	<i>Boykinia</i> , <i>Tellima</i>	[7], [20]
32	Q-3-O-Gal-acy.	<i>Boykinia</i> , <i>Tellima</i>	[7], [20]
33	M-3-O-Gal-acy. *	<i>Tellima</i>	[20]
34	K-3-O-Glc-gall.	<i>Heuchera</i> , <i>Mitella</i>	[9-10]
35	Q-3-O-Glc-gall.	<i>Heuchera</i> , <i>Mitella</i>	[9-10]
36	M-3-O-Glc-gall.	<i>Heuchera</i> , <i>Mitella</i> , <i>Tolmiea</i>	[9-10], [22]
37	3'-OMe-Q-3-O-Glc-ace.	<i>Boykinia</i>	[7]
38	3'-OMe-Q-3-O-Gal-acy	<i>Boykinia</i>	[7]
39	3'-OMe-Q-3-O-Glc-acy	<i>Boykinia</i>	[7]
40	3'-OMe-Q-3-O-Gal	<i>Boykinia</i> , <i>Saxifraga</i>	[7], [11]
41	3'-OMe-Q-3-O-Glc	<i>Boykinia</i> , <i>Saxifraga</i>	[7], [11]
42	3, 6, 3'-OMe-Qt-7-O-Glc	<i>Boykinia</i>	[7]
43	3, 6-OMe-Q-7-O-Glc	<i>Boykinia</i>	[7]
44	7-OMe-K-3-O-Glc	<i>Boykinia</i> , <i>Hieronymusia</i>	[7]
45	7-OMe-Q-3-O-Glc	<i>Boykinia</i>	[7]

2.2 二糖苷

虎耳草科中发现的二糖苷分为 3 位取代二糖苷、3, 7 位取代二糖苷两类, 主要是由葡萄糖分别与葡萄糖、半乳糖、木糖、阿拉伯糖组成, 同时还发现了半乳糖与木糖、木糖与木糖、鼠李糖与半乳糖、鼠李糖与鼠李糖、以及鼠李糖与葡萄糖组成的二糖苷。

由两分子葡萄糖构成的二糖苷发现于 *Boykinia*、*Chrysosplenium*、*Heuchera*、*Leptarrhena*、*Lithophragma*、*Mitella* 与 *Tiarella* 属中, 如在 *Boykinia* 属中发现了山柰酚和槲皮素为苷元的葡萄糖与葡萄糖构成的二糖苷^[6], 而在 *Mitella* 属中发现了苷元为杨梅素的葡萄糖与葡萄糖构成的二糖苷^[9]; 由两分子鼠李糖构成的二糖苷仅在 *Bensoniella* 属中有报道^[9]; 葡萄糖与阿拉伯糖组成的二糖苷在 *Bolandra*、*Chrysosplenium*、*Mitella* 与 *Tiarella* 等属中有分布, 如在 *Mitella* 属中发现了山柰酚、槲皮素为苷元的葡萄糖与阿拉伯糖组成的二糖苷; 而葡萄糖与半乳糖组成的二糖苷仅发现于 *Mitella* 与 *Heuchera* 两个属中^[8-9]; 对于木糖与木糖及木糖与鼠李糖构成的二糖苷则仅发现于 *Boykinia*、*Heuchera* 属, 如 *Heuchera* 属中不仅发现了槲皮素和杨梅素为苷元的木糖与木糖构成的二糖苷, 还发现了山柰酚为苷元的木糖与鼠李糖构成的二糖苷^[9]; 木糖与半乳糖形成的二糖苷则分布于 *Boykinia*、*Saxifraga*、*Bergenia* 与 *Tiarella* 4 个属中, 如 *Saxifraga* 属中分离得到了山柰酚、槲皮

素与杨梅素为苷元的木糖与半乳糖组成的二糖苷, *Bergenia* 属中仅分离得到了山柰酚、槲皮素为苷元的木糖与半乳糖形成的二糖苷^[10,14]; 葡萄糖与木糖组成的二糖苷从 *Boykinia*、*Bergenia*、*Bensoniella*、*Chrysosplenium*、*Heuchera*、*Saxifraga*、*Tiarella* 与 *Tolmiea* 8 个属中被分离得到, 如在 *Chrysosplenium* 属中发现了槲皮素为苷元的葡萄糖与木糖组成的二糖苷^[15]; 鼠李糖与半乳糖组成的二糖苷存在于 *Boykinia*、*Bolandra*、*Hieronymusia*、*Leptarrhena*、*Mitella* 与 *Saxifraga* 属中, 如 *Leptarrhena* 属中分离得到了山柰酚和槲皮素为苷元的鼠李糖与半乳糖组成的二糖苷^[16]; 半乳糖与阿拉伯糖组成的二糖苷则只在 *Tiarella* 属中得到^[20]。本科常见的芸香糖苷在 *Bergenia*、*Elmera*、*Heuchera*、*Leptarrhena*、*Lithophragma*、*Mitella*、*Saxifraga*、*Tellima*、*Tiarella* 与 *Tolmiea* 10 个属均有发现, 如在 *Elmera* 属中发现了山柰酚、槲皮素与杨梅素的芸香糖苷, *Tiarella* 属中则发现了山柰酚的芸香糖苷^[23-24]。

3, 7 位取代二糖苷目前发现于 *Boykinia*、*Heuchera*、*Saxifraga* 等属中, 如 3-葡萄糖-7-葡萄糖和 3-葡萄糖-7-木糖的二糖苷发现于 *Boykinia* 属和 *Heuchera* 属中^[6,9]; 3-半乳糖-7-葡萄糖的二糖苷则发现于 *Saxifraga* 属中; 3-鼠李糖-7-葡萄糖的二糖苷发现于 *Lithophragma* 属与 *Tiarella* 属中^[10,20]。该科二糖苷的分布见表 3。

表 3 虎耳草科黄酮醇二糖苷的分布

序号	双糖	属	参考文献
1	K-3-O-Glc-Glc *	<i>Boykinia</i> , <i>Chrysosplenium</i> , <i>Heuchera</i> , <i>Mitella</i> , <i>Lithophragma</i>	[7], [9-10], [16], [18]
2	Q-3-O-Glc-Glc *	<i>Boykinia</i> , <i>Chrysosplenium</i> , <i>Heuchera</i> , <i>Mitella</i> , <i>Leptarrhena</i> , <i>Lithophragma</i> , <i>Sullivantia</i> , <i>Tiarella</i>	[7], [9-10], [16-18], [21]
3	M-3-O-Glc-Glc	<i>Heuchera</i> , <i>Leptarrhena</i> , <i>Mitella</i> , <i>Tiarella</i>	[9-10], [17], [21]
4	I-3-O-Glc-Glc	<i>Heuchera</i>	[10]
5	K-3-O-Rha-Rha	<i>Bensoniella</i>	[9]
6	Q-3-O-Rha-Rha	<i>Bensoniella</i>	[9]
7	K-3-O-Glc-Ara	<i>Bolandra</i> , <i>Chrysosplenium</i> , <i>Mitella</i> , <i>Tiarella</i>	[7], [9], [16]
8	Q-3-O-Glc-Ara	<i>Bolandra</i> , <i>Chrysosplenium</i> , <i>Heuchera</i> , <i>Mitella</i>	[7], [9-10], [17]
9	K-3-O-Glc-Gal	<i>Heuchera</i> , <i>Mitella</i>	[9-10]
10	Q-3-O-Glc-Gal	<i>Heuchera</i> , <i>Mitella</i>	[9-10]
11	M-3-O-Glc-Gal	<i>Heuchera</i>	[10]
12	Q-3-O-Xyl-Xyl	<i>Heuchera</i>	[10]
13	M-3-O-Xyl-Xyl	<i>Heuchera</i>	[10]
14	K-3-O-Xyl-Rha	<i>Boykinia</i> , <i>Heuchera</i>	[7], [10]
15	K-3-O-Xyl-Gal	<i>Bergenia</i> , <i>Boykinia</i> , <i>Saxifraga</i> , <i>Tiarella</i>	[7], [13], [21], [23]
16	Q-3-O-Xyl-Gal	<i>Bergenia</i> , <i>Boykinia</i> , <i>Bolandra</i> , <i>Saxifraga</i> , <i>Tiarella</i>	[7], [13], [21], [23]
17	M-3-O-Xyl-Gal	<i>Saxifraga</i>	[13]
18	K-3-O-Xyl-Glc *	<i>Bergenia</i> , <i>Bensoniella</i> , <i>Boykinia</i> , <i>Bolandra</i> , <i>Heuchera</i> , <i>Mitella</i> , <i>Saxifraga</i> , <i>Tiarella</i>	[7], [9-11], [21], [23]
19	Q-3-O-Xyl-Glc *	<i>Bergenia</i> , <i>Bensoniella</i> , <i>Boykinia</i> , <i>Heuchera</i> , <i>Saxifraga</i> , <i>Tiarella</i>	[7], [9-11], [21], [23]
20	M-3-O-Xyl-Glc	<i>Heuchera</i>	[10]
21	K-3-O-Gal-Rha	<i>Boykinia</i> , <i>Bolandra</i> , <i>Hieronymusia</i> , <i>Leptarrhena</i> , <i>Mitella</i>	[7], [9], [17]
22	Q-3-O-Gal-Rha	<i>Boykinia</i> , <i>Bolandra</i> , <i>Leptarrhena</i> , <i>Mitella</i> , <i>Saxifraga</i> , <i>Suksdorfia</i>	[7], [9], [11], [17]
23	K-3-O-Gal-Ara	<i>Tiarella</i>	[21]
24	Q-3-O-Gal-Ara	<i>Tiarella</i>	[21]
25	K-3-O-Rha-Glc *	<i>Bergenia</i> , <i>Boykinia</i> , <i>Bolandra</i> , <i>Elmera</i> , <i>Hieronymusia</i> , <i>Leptarrhena</i> , <i>Lithophragma</i> , <i>Mitella</i> , <i>Saxifraga</i> , <i>Suksdorfia</i> , <i>Tellima</i> , <i>Tiarella</i>	[7], [9], [11], [17-18], [20-21], [23-24]
26	Q-3-O-Rha-Glc *	<i>Bergenia</i> , <i>Boykinia</i> , <i>Bolandra</i> , <i>Elmera</i> , <i>Hieronymusia</i> , <i>Leptarrhena</i> , <i>Lithophragma</i> , <i>Mitella</i> , <i>Saxifraga</i> , <i>Suksdorfia</i> , <i>Tellima</i> , <i>Tiarella</i>	[7], [9], [14], [17-18], [20-21], [23-24]
27	M-3-O-rutinosides	<i>Elmera</i> , <i>Lithophragma</i> , <i>Mitella</i>	[9], [18], [24]
28	I-3-O-rutinosides	<i>Heuchera</i>	[10]
29	K-3, 7-di-O-Glc	<i>Boykinia</i> , <i>Heuchera</i> , <i>Tiarella</i>	[7], [10], [21]
30	Q-3-O-Glc-7-O-Glc	<i>Boykinia</i> , <i>Heuchera</i>	[7], [10]
31	K-3-O-Glc-7-O-Xyl	<i>Boykinia</i> , <i>Heuchera</i>	[7], [10]
32	I-3-O-Glc-7-O-Xyl	<i>Heuchera</i>	[10]
33	K-3-O-Rha-7-O-Glc	<i>Boykinia</i> , <i>Lithophragma</i> , <i>Tiarella</i>	[7], [18], [21]
34	Q-3-O-Rha-7-O-Glc	<i>Boykinia</i> , <i>Lithophragma</i>	[7], [18]
35	M-3-O-Rha-7-O-Glc	<i>Lithophragma</i>	[18]
36	Q-3-O-Ara-7-O-Glc	<i>Boykinia</i>	[7]

表 3(续)			
序号	双糖	属	参考文献
37	Q-3- <i>O</i> -Gal-7- <i>O</i> -Glc	<i>Boykinia</i> , <i>Saxifraga</i>	[7], [12]
38	Q-3- <i>O</i> -Xyl-7- <i>O</i> -Glc	<i>Boykinia</i>	[7]
39	3'-OMe-Q-3- <i>O</i> -Rha-Gal	<i>Boykinia</i>	[7]
40	3'-OMe-Q-3- <i>O</i> -Rha-Xyl	<i>Boykinia</i>	[7]
41	3'-OMe-Q-3- <i>O</i> -rutinosides	<i>Boykinia</i>	[7]
42	3, 7, 4'-OMe-Q-3'- <i>O</i> -Glc-Glc	<i>Boykinia</i> , <i>Bolandra</i>	[7]
43	3, 6, 7, 4'-OMe-Qt-3'- <i>O</i> -Glc-Glc	<i>Boykinia</i>	[7]
44	6-OMe-Qt-3- <i>O</i> -Glc-7- <i>O</i> -Glc	<i>Boykinia</i>	[7]

2.3 三糖苷

该科中发现的三糖苷同样分为 3 位取代三糖苷与 3, 7 位取代三糖苷两类。3 位取代三糖苷由葡萄糖、鼠李糖与木糖构成, 如 *Heuchera* 属中发现了三分子葡萄糖构成的三糖苷和一分子葡萄糖与两分子木糖构成的三糖苷; *Mitella* 与 *Lithophragma* 2 个属中发现了两分子葡萄糖与一分子鼠李糖构成的三糖

苷^[8-9,17]; *Tiarella* 属中分得了三分子葡萄糖组成的三糖苷; *Tolmiea* 属中发现了一分子葡萄糖与两分子鼠李糖形成的三糖苷等; *Elmera* 属中发现了两分子葡萄糖与一分子鼠李糖构成的三糖苷^[20-21,23]。3, 7 位取代三糖苷则只发现于 *Boykinia* 属与 *Heuchera* 属中, 且全部是 3 位二糖 7 位一糖的三糖苷^[6,9]。虎耳草科发现的黄酮醇三糖苷的分布见表 4。

表 4 虎耳草科黄酮醇三糖苷的分布			
序号	三糖	属	参考文献
1	K-3- <i>O</i> -Glc-Glc-Glc	<i>Heuchera</i> , <i>Tiarella</i>	[10], [21]
2	Q-3- <i>O</i> -Glc-Glc-Glc	<i>Heuchera</i>	[10]
3	M-3- <i>O</i> -Glc-Glc-Glc	<i>Heuchera</i>	[10]
4	Q-3- <i>O</i> -Xyl-Xyl-Glc	<i>Heuchera</i>	[10]
5	K-3- <i>O</i> -Glc-Rha-Glc	<i>Hieronymusia</i> , <i>Lithophragma</i> , <i>Suksdorfia</i>	[7], [18]
6	Q-3- <i>O</i> -Glc-Rha-Glc	<i>Bolandra</i> , <i>Elmera</i> , <i>Hieronymusia</i> , <i>Lithophragma</i>	[7], [18], [24]
7	M-3- <i>O</i> -Glc-Rha-Glc	<i>Lithophragma</i>	[18]
8	K-3- <i>O</i> -Rha-Glc-Glc	<i>Mitella</i>	[9]
9	Q-3- <i>O</i> -Rha-Glc-Glc	<i>Mitella</i>	[9]
10	M-3- <i>O</i> -Rha-Glc-Glc	<i>Mitella</i>	[9]
11	K-3- <i>O</i> -Rha-Rha-Glc	<i>Elmera</i> , <i>Heuchera</i>	[10], [24]
12	Q-3- <i>O</i> -Glc-Rha-Rha	<i>Heuchera</i>	[10]
13	M-3- <i>O</i> -Rha-Rha-Glc	<i>Tolmiea</i>	[22]
14	I-3- <i>O</i> -Rha-Rha-Glc	<i>Tolmiea</i>	[22]
15	K-3- <i>O</i> -Glc-Glc-7- <i>O</i> -Glc *	<i>Boykinia</i>	[7]
16	Q-3- <i>O</i> -Glc-Glc-7- <i>O</i> -Glc	<i>Boykinia</i>	[7]
17	K-3- <i>O</i> -Gal-Glc-7- <i>O</i> -Glc	<i>Boykinia</i>	[7]
18	Q-3- <i>O</i> -Gal-Glc-7- <i>O</i> -Glc	<i>Boykinia</i>	[7]
19	K-3- <i>O</i> -Glc-Xyl-7- <i>O</i> -Xyl	<i>Heuchera</i>	[10]
20	I-3- <i>O</i> -Glc-Xyl-7- <i>O</i> -Xyl	<i>Heuchera</i>	[10]
21	K-3- <i>O</i> -Rha-Gal-7- <i>O</i> -Glc	<i>Boykinia</i>	[7]

表 4(续)

序号	三糖	属	参考文献
22	Q-3-O-Rha-Gal-7-O-Glc	<i>Boykinia</i>	[7]
23	K-3-O-Rha-Glc-7-O-Glc *	<i>Boykinia</i> , <i>Heuchera</i> , <i>Hieronymusia</i> , <i>Suksdorfia</i>	[7], [10]
24	Q-3-O-Rha-Glc-7-O-Glc *	<i>Boykinia</i> , <i>Heuchera</i> , <i>Hieronymusia</i> , <i>Suksdorfia</i>	[7], [10]
25	M-3-O-Rha-Glc-7-O-Glc	<i>Heuchera</i>	[10]
26	K-3-O-Xy-Gal-7-O-Glc	<i>Boykinia</i>	[7]
27	Q-3-O-Xyl-Gal-7-O-Glc	<i>Boykinia</i>	[7]
28	K-3-O-Xyl-Glc-7-O-Glc	<i>Boykinia</i>	[7]
29	Q-3-O-Xyl-Glc-7-O-Glc *	<i>Boykinia</i> , <i>Suksdorfia</i>	[7]
30	K-3-O-Xyl-Gal-7-O-Xyl	<i>Boykinia</i>	[7]
31	K-3-O-Xyl-Glc-7-O-Xyl	<i>Boykinia</i> , <i>Heuchera</i>	[7], [10]
32	Q-3-O-Rha-Rha-7-O-Glc	<i>Boykinia</i>	[7]
33	Q-3-O-Xyl-Xyl-7-O-Glc	<i>Heuchera</i>	[10]
34	3'-OMe-Q-3-O-Gal-Glc-7-O-Glc	<i>Boykinia</i>	[7]
35	3'-OMe-Q-3-O-Rha-Gal-7-O-Glc	<i>Boykinia</i>	[7]
36	3'-OMe-Q-3-O-Xyl-Gal-7-O-Glc	<i>Boykinia</i>	[7]
37	6-OMe-Qt-3-O-Rha-Glc-7-O-Glc	<i>Boykinia</i>	[7]
38	6-OMe-Qt-3-O-Xyl-Glc-7-O-Glc	<i>Boykinia</i>	[7]

3 讨论

自 1753 年林奈建立虎耳草科以来,其分类一直存在争议。Engler(1930)认为,广义虎耳草科应该分为 15 个亚科;Schulze-Menz(1964)将其分为 17 个亚科^[25-26];通过对虎耳草科植物花的发育进行研究,Gelius(1967)认为该科应该被分为 2 个科或更多科^[27];Morgan 和 Soltis(1993)得到的系统发育分析结果表明:广义虎耳草科可分为 10 个类群,狭义虎耳草科则包含 38 个属^[28-29];近期的分子系统学和孢粉学研究表明:狭义虎耳草科由两个主要的分支组成,即 *Saxifragoids* 与 *Heucheroids*。其中,*Saxifragoids* 主要包含虎耳草属,*Heucheroids* 包含了除虎耳草属以外的其他属。这些属又可分为 8 个类群,分别为 *Heuchera*、*Boykinia*、*Leptarrhena*、*Cascadia*、*Micranthes*、*Peltoboykinia*、*Darmera*、*Astilbe*^[30-31]。

从虎耳草科中分离得到的黄酮醇单糖苷主要分布于 *Boykinia*、*Heuchera*、*Leptarrhena*、*Lithophragma*、*Mitella*、*Tellima*、*Tiarella* 和 *Tolmiea* 8 个属中,如 3-O-葡萄糖苷、3-O-鼠李糖苷、3-O-半乳糖苷、3-O-木糖苷、3-O-阿拉伯糖苷在 *Boykinia* 属与 *Leptarrhena* 属中均有分布,*Heuchera* 属中未发现

3-O-半乳糖苷,*Mitella* 属中则未发现 3-O-阿拉伯糖苷等。该科 3 位取代的二糖苷同样集中分布在 *Boykinia*、*Heuchera*、*Mitella* 和 *Tiarella* 属中,如葡萄糖与葡萄糖、葡萄糖与木糖构成的二糖苷等。分布在 *Bergenia*、*Chrysosplenium*、*Lithophragma* 和 *Tolmiea* 4 个属中的二糖苷较少,其他属有零星分布。3,7 位取代的二糖苷同样主要发现于 *Boykinia*、*Heuchera* 与 *Lithophragma* 3 个属中。此外,该科发现的三糖苷仅从 *Boykinia*、*Elmera*、*Heuchera*、*Lithophragma*、*Mitella*、*Tolmiea* 等属中分离得到。

虎耳草科中黄酮醇苷的分布规律表明:*Boykinia*、*Heuchera*、*Leptarrhena*、*Lithophragma*、*Mitella*、*Tellima*、*Tiarella* 和 *Tolmiea* 8 个属可能具有较近的亲缘关系。需要说明的是,*Boykinia* 类群包含 *Boykinia* 属,*Leptarrhena* 类群包含 *Leptarrhena* 属,*Heuchera* 类群包含 *Heuchera*、*Lithophragma*、*Mitella* 等上述其他属。因此,*Boykinia*、*Heuchera*、*Leptarrhena* 3 个类群可能具有较近的亲缘关系。综上所述,虎耳草科黄酮醇苷的分布规律与该科的分子系统学研究结果基本一致,为该科的分类提供了化学依据。目前该科的化学研究和分类学研究并不全面,如 *Oreotrys*、*Therophon* 属的化学研究尚未有报道,故对该科的研究与总结仍待完善。

参考文献

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典:下册[M]. 上海:上海人民出版社,1977.
- [2] The Plant List (2013). Version 1. 1. Published on the Internet. [http://www. theplantlist. org/](http://www.theplantlist.org/) (accessed 1st January).
- [3] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编:上册[M]. 北京:人民卫生出版社,1996:393.
- [4] Olszewska-Kaczynska I. Accumulation of biologically active compounds in above and underground parts of leather bergenia[J]. Herba Pol,1998,44(1):53.
- [5] 郑尚珍,沈序维. 鬼灯檠化学成分的研究(Ⅰ)[J]. 化学通报,1985(6):20-21.
- [6] Gornall R J, Bohm B A. The use of flavonoids in the taxonomy of *Boykinia* and allies(*Saxifragaceae*) [J]. Can J Bot,1980,58(16):1768-1779.
- [7] Shimizu M, Morta N. The constituents of *Chrysosplenium* genus plants. A new glycosides of *Chrysosplenium grayanum* Maximowiczii Francn Et savat [J]. Yakugaku Zasshi, 1968,88(11):1450-1453.
- [8] Nicholls K W, Bohm B A, Wells E F. The Flavoids of *Mitella*, *Bensoniella*, and *Conimitella* (*Saxifragaceae*) [J]. Can J Bot,1986,64(3):525-530.
- [9] Elizabeth F W, Bruce A B. Chemotaxonomic studies in the *Saxifragaceae* s. l. 15. The flavonoids of subsection *Villosae* section *Heuchera* in the genus *Heuchera* [J]. Can J Bot, 1980,58(13):1459-1463.
- [10] John M M. Flavonoid variation in some North American *Saxifraga* Species [J]. Biochem Syst Ecol, 1978 (8): 279-284.
- [11] 杨爱梅,李玉兰. 藏药甘青虎耳草化学成分研究[J]. 中华中医药志,2011,26(9):1975-1977.
- [12] 冯卫生,李振,郑晓珂,等. 虎耳草的化学成分研究[J]. 药学报,2010,45(6):742-746.
- [13] 左国营,张志军,陈丽蓉,等. 藏药黑蕊虎耳草的化学成分[J]. 云南植物研究,2005,27(6):691-694.
- [14] Fujii M, Fujii M, Miyaichi Y, et al. Studies on Nepalese crude drugs on the phenolic constituents of the rhizome of *Bergenia ciliate* (Haw.) sternb [J]. Nat Med, 1996, 50 (6):404.
- [15] Bohm B A, Collins F W, Bose R. Flavonoids of *Chrysosplenium tetrandrum* [J]. Phytochemistry, 1977, 16 (8):1205-1209.
- [16] John M M, Bruce A B. Flavonoids of *Leptarrhena pyrolifolia* [J]. Phytochemistry, 1979,31(18):1412-1413.
- [17] Nicholls K W, Bohm B A. The flavonoids of *Lithophragma* (*Saxifragaceae*) [J]. Can J Bot,1984,62:1636-1639.
- [18] 嵇长久. 羽叶鬼灯檠的化学成分及活性研究和两种生物活性筛选模型的应用研究[D]. 昆明:中国科学院昆明植物研究所,2004.
- [19] Collins F W, Bohm B A. Chemotaxonomic studies in the *Saxifragaceae* s. l. 1. The flavonoids of *Tellima grandzjlora* [J]. Can J Bot,1974,52(2):307-312.
- [20] Anna K P, Bruce A B. Flavonoids of the *Tiarella trifoliolate* Complex[J]. Biochem Syst Ecol,1982,10(2):139-143.
- [21] Douglase E S, Bruce A. Bohm. Flavonoid Chemistry of Diploid and Tetraploid Cytotypes of *Tolmiea menziesii* (*Saxifragaceae*) [J]. Syst Bot,1986,11(1):20-25.
- [22] Bohln B, Donevan L S, Bhat U, et al. Flavonoids of some species of *Bergenia*, *Francoa*, *parnassia* and *Lepuropetalon* [J]. Biochem Syst Ecol,1986,14(1):75.
- [23] Bruce A B, Cornelius K W. Chemosystematic Studies in the *Saxifragaceae* Sensulato. 8. The Flavonoids of *Elmera racemosa* (Watson) Rydberg [J]. Brittonia, 1978, 30 (3): 327-333.
- [24] 张晓丹,刘向前,李丽丽,等. 黄水枝化学成分研究[J]. 中草药,2009,40(12):1886-1888.
- [25] Engler A (1930) *Saxifragaceae*. In: Engler A and Prantl K (ed) *Die Natiirlichen Pflanzenfamilien*. 18a, pp74-226.
- [26] Schulze-Menz G K (1964) *Saxifragaceae*. In: Melchior H (ed) *Engler ' s Syllabus der Pflanzenfamilien*. Bd. II. Gebruder Borntraeger, Berlin. pp201-206.
- [27] Gelius L. Studien zur Entwicklungsgeschian Bliiten der *Saxifragales* sensu lato mit besonderer Beriicksichtigung des *Androeceums* [J]. Bot Jahrb Syst,1967(87):253-303.
- [28] Morgan D R, Soltis D E. Phylogenetic relationships among members of *Saxifragaceae* sensu lato based on *rbcL* sequence data[J]. Ann Missouri Bot Gard,1993,80(3):1056-1081.
- [29] Soltis D E, et al. Molecular systematics of *Saxifragaceae* sensu stricto [J]. Ann Missouri Bot Gard, 1993, 80: 631-660.
- [30] Soltis D E (2007) *Saxifragaceae*. In: Kubitzki K (ed) 1990 + The families and genera of vascular plants. 9 + vols, Berlin. Vol 9, pp418-435.
- [31] Prieto J A, Sanna M, Maria A J, et al. Phylogeny and systematics of *Micranthes* (*Saxifragaceae*): an appraisal in European territories [J]. J Plant Res, 2013, 126 (5): 605-611.

(收稿日期 2014-11-06)