

· 综述 ·

地笋属植物化学成分研究进展

杨保成, 彭涛, 康文艺*
(黄河科技学院, 郑州 450063)

[摘要] 检索 ScienceDirect, ACS, Wiley Online 及 CNKI 等数据库中有关地笋属植物在化学成分的文献, 对该属植物化学成分研究进行整理分析。该属植物化学成分结构类型较多, 主要为挥发油、萜类、黄酮、酚酸和甾体类化合物。其中, 已经分离鉴定的黄酮类化合物 31 个, 萜类化合物 20 个, 酚酸类化合物 20 个和甾体类化合物 3 个。通过文献总结发现, 该属植物在我国资源丰富, 但仅有少数植物进行了化学成分的研究报道, 提示该属植物值得深入研究。

[关键词] 地笋属; 化学成分; 黄酮类; 萜类

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2013)04-0346-05

Advance on Chemical Constituents of *Lycopus*

YANG Bao-cheng, PENG Tao, KANG Wen-yi*
(Huanghe Science and Technology College, Zhengzhou 450063, China)

[Abstract] The chemical constituents of *Lycopus* genus were collected by retrieval database of ScienceDirect, ACS, Wiley Online and CNKI and progress of chemical constituents of *Lycopus* genus was summarized by literatures. The chemical types were diversity and main were volatile oils, terpenes, flavonoids, phenol acids and steroids including 31 flavonoids, 20 terpenoids, 20 phenol acids and 3 steroids isolated and identified from *Lycopus*. By the system summary of the chemical constituents, it can benefit for the further research and development of *Lycopus*.

[Key words] *Lycopus*; chemical constituents; flavonoids; terpenes

唇形科地笋属植物在全世界约有 14 种, 广布于东半球温带及北美, 我国有 4 种 4 变种, 主要分布于黑龙江、吉林、辽宁、河北、陕西、四川、贵州、云南等地, 生于海拔 320 ~ 2 100 m 处的沼泽地、水边、沟边等潮湿处。地笋味甘、辛、性平, 具有化瘀止血、益气利水功能, 民间主要用于治疗衄血, 吐血, 产后腹痛, 黄疸, 水肿, 带下, 气虚乏力等症^[1-2]。我国地笋属植物种类及分布见表 1。

目前, 国内外研究者已从地笋属植物地笋

Lycopus lucidus Turcz. / 欧地笋 *L. europaeus* 中分离得到多种化合物, 主要包括挥发油、萜类与甾体、酚酸类、黄酮类及其他成分。

1 挥发油

Yu 等^[3] 采用水蒸气蒸馏法和气相色谱-质谱 (GC-MS) 鉴定了硬毛地笋挥发油中的 92 个化合物, 主要成分为萹草烯、石竹烯、萹草烯氧化物、石竹烯氧化物、月桂烯和对伞花素。

彭涛等^[4] 采用固相微萃取提取硬毛地笋挥发性成分, 气相色谱-质谱联用进行分离和鉴定。从硬毛地笋地上部分中鉴定出了 20 个化合物。主要挥发性成分为石竹烯、(-)- α -人参烯、佛术烯、Z, Z, Z-1, 5, 9, 9-四甲基-1, 4, 7, -环十一碳三烯、2-异丙基甲苯、大牛儿烯 D、D-柠檬烯和 γ -瑟林烯; 彭涛等^[5] 还用冷浸法提取硬毛地笋中脂溶性成分并进行了分析, 主要成分为酯类, 其次为倍半萜类。

[收稿日期] 20120718(015)
[基金项目] 河南省科技厅重点项目(102102310019)
[第一作者] 杨保成, 博士, 副教授, 从事药物开发研究, E-mail: baochengyang@yahoo.com
[通讯作者] * 康文艺, 教授, 从事中药活性成分及新药研究, Tel: 0378-3880680, E-mail: kangweny@hotmail.com

表 1 我国地笋属植物种类

No.	中文名	拉丁名	分布
1	地笋	<i>L. lucidus</i> Turcz	陕、川、滇、冀、黑、吉、辽、黔
2	硬毛地笋	<i>L. lucidus</i> Turcz. var. <i>hirtus</i> Regel	陕、黑、吉、辽、冀、川、滇、湘、黔、豫、鄂、闽、粤
3	异叶地笋	<i>L. Turcz. var. maackianus</i> Maxim	黑、吉、辽、
4	小叶地笋	<i>L. coreanus</i> Levl	黑、吉、辽、浙、皖、赣
5	西南小叶地笋	<i>L. coreanus</i> Levl. var. <i>cavaleriei</i>	川、滇、黔
6	欧地笋	<i>L. europaeus</i> Linn.	冀、陕、新
7	深裂欧地笋	<i>L. europaeus</i> Linn. var. <i>exaltatus</i> Hook	新
8	小花地笋	<i>L. parviflorus</i> Maxim	黑、吉、辽、

聂波等^[6]采用毛细管气相色谱-质谱(GC-MS)鉴定了地笋挥发油中的 57 个化合物。酯类为地笋挥发油的主要成分,占总挥发油质量的 49.82%,其中邻苯二甲酸二丁酯、亚油酸乙酯、邻苯二甲酸二异辛酯、9-十八碳炔、(Z,Z,Z)-9,12,5-十八碳三烯酸乙酯、8,11-十八碳二烯酸甲酯、十六烷酸乙酯、1,2,3-三甲氧基-5-(2-丙烯基)苯、十六酸甲酯、2,3-二甲基菲等 10 个化合物为主要成分。

李瑞珍等^[7]以超临界 CO₂ 萃取法提取地笋地上部分的挥发油,用气相色谱-质谱(GC-MS)鉴定了 75 个化合物,主要成分为十六酸、植醇、石竹烯氧化物、亚油酸、葎草烯、十六酸乙酯、亚麻酸和石竹烯。

研究发现,地笋属植物挥发性成分中含有丰富的酯类和倍半萜类化合物,其中倍半萜类成分具有良好的生物活性^[3]。

2 萜类与甾体

地笋属植物中分离得到的萜类化合物主要以二萜和三萜为主。从欧地笋 *L. europaeus* 中分离得到大量的二萜类化合物,其中甲基-1 α -乙酰基-7 α ,14 α -二羟基-8,15-异海松二烯-18-酸酯(1)、甲基-1 α ,14 α -二乙酰基-7 α -羟基-8,15-异海松二烯-18-酸酯(2)两个新二萜,其他已知二萜化合物有甲基-1 α ,7 α ,14 α -三乙酰基-8,15-异海松二烯-18-酸酯(3)、甲基-1 α ,7 α -二乙酰基-14 α -羟基-8,15-异海松二烯-18-酸酯(4)^[8]、甲基-7 α ,14 α -二乙酰基-8,15-异海松二烯-18-酸酯(5)、甲基-7 α ,14 α -二乙酰基-8,15-异海松二烯-18-酸酯(6)、甲基-7 α ,14 α -二乙酰基-11 α -羟基-8,15-异海松二烯-18-酸酯(7)^[9]、甲基-14 α -乙酰基-7 α ,11 α -二羟基-8,15-异海松二烯-18-酸酯(8)、甲基-7 α -乙酰基-1 α ,11 α ,14 α -三羟基-8,15-异海松二烯-18-酸酯(9)、甲基-7 α -乙酰基-11 α ,14 α -二羟基-8,15-异海松二烯-18-酸酯

(10)、甲基-7 α ,11 α ,14 α -三乙酰基-8,15-异海松二烯-18-酸酯(11)、甲基-1 α ,7 α -二乙酰基-14-羰基-8,15-异海松二烯-18-酸酯(12)、甲基-7 α -乙酰基-11 α -羟基-14-羰基-8,15-异海松二烯-18-酸酯(13)、甲基-7 α -乙酰基-11,14-二羰基-8,15-异海松二烯-18-酸酯(14)^[10]和 euroabienol (15)^[11];从地笋(*L. lucidus*)的石油醚和氯仿部位分离得到白桦脂酸(16),熊果酸(17),乙酰熊果酸(18),2 α -羟基熊果酸(19),齐墩果酸(20), β -谷甾醇(21),胡萝卜苷(22),胆甾酸(23)^[12-13]。化合物结构见图 1。

3 酚酸类

已报道地笋属的酚酸类成分中以苯丙素的衍生物和苯甲酸的衍生物较多。从 *L. lucidus* 中分离了以下苯丙素的衍生物:迷迭香酸(24)、clinopodic acid C(25)、lycopic acid A(26)、clinopodic acid E(27)、lycopic acid B(28)、schizotenuin A(29),lycopic acid C(30)、3-*O*-咖啡酰基迷迭香酸(31),3-*O*-咖啡酰基迷迭香酸甲酯(32)、迷迭香酸乙酯(33)、毛蕊花糖苷(verbascoside)(34)^[14]、迷迭香酸甲酯(35)^[15]、rabdosiin(36)^[16],阿魏酸(37)、咖啡酸(38)、对香豆酸(39)、绿原酸(40);从 *L. lucidus* 中分离了以下苯甲酸的衍生物有:原儿茶酸(41)、香草酸(42)、*p*-羟基苯甲酸(43)^[17]。化合物结构见图 2。

4 黄酮类

已分离得到的地笋属黄酮成分结构丰富。从 *L. lucidus* 中分离了:金圣草素(44)、木犀草素(45)、槲皮素(46)、木犀草素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷(47)、槲皮素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷(48)、金圣草素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷(49)、槲皮素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷(50),芦丁(51)^[18-19]、芹菜素(52)、刺槐素(53)、木犀草素(45)、刺槐素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖醛酸苷(54)、

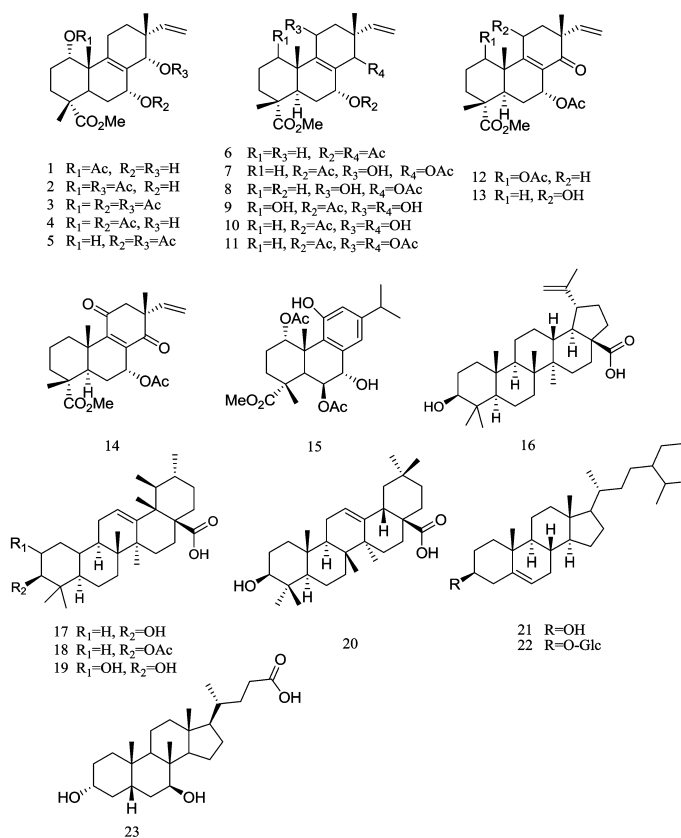


图 1 地笋属植物中分离得到的萜类与甾体成分

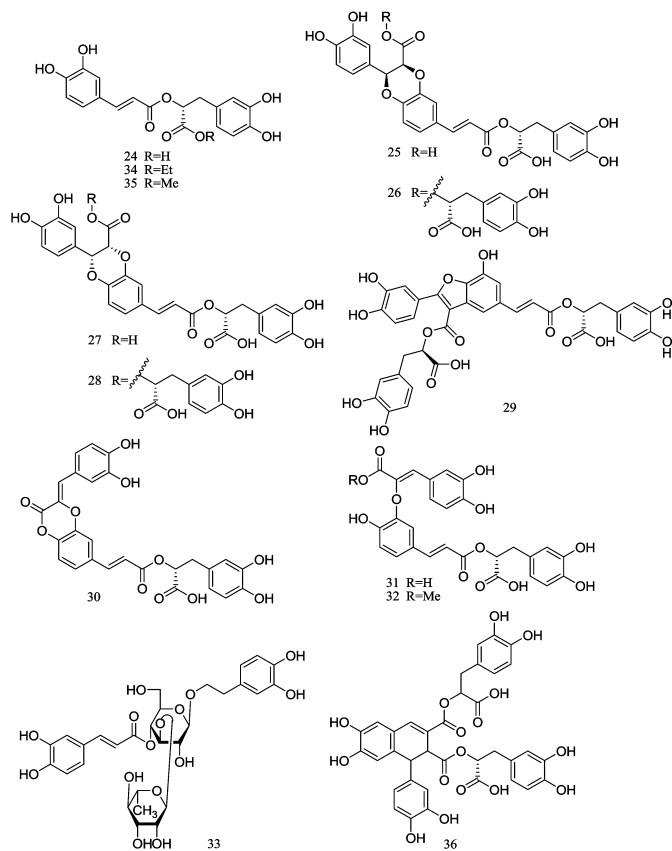


图 2 地笋属植物中分离得到的部分酚酸类成分

灯盏花乙素(55)、高车前素(56)、柳穿鱼黄素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷(57)、柳穿鱼黄素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖醛酸苷(58)、柳穿鱼黄素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖醛酸甲酯(59)^[14]、木樨草素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖酸甲酯(60)^[15]。从 *L. europaeus* 分离了:圣草酚-7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷(61)、圣草酚-7-*O*-芸香糖苷(62)、芦丁(51)、刺槐素-7-*O*-新橙皮糖苷(63)、槲皮苷(64)、异槲皮苷(65)、金丝桃苷(66)、异高山黄芩素-7-*O*-

(6''-*O*-乙酰基-2''-*O*- β -*D*-阿洛糖基)- β -*D*-葡萄糖苷(67)^[20]、2,5-二甲基-7-羟基-4-色原酮(68)、山柰酚(69)^[21]。从 *L. virginicus* 分离了:芹菜素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷(70)、刺槐素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷(71)、木犀草素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷(72)、芹菜素-7-*O*- β -*D*-(6''-*O*-甲基)-葡萄糖苷(73)4个化合物^[22]。化合物结构见图3。

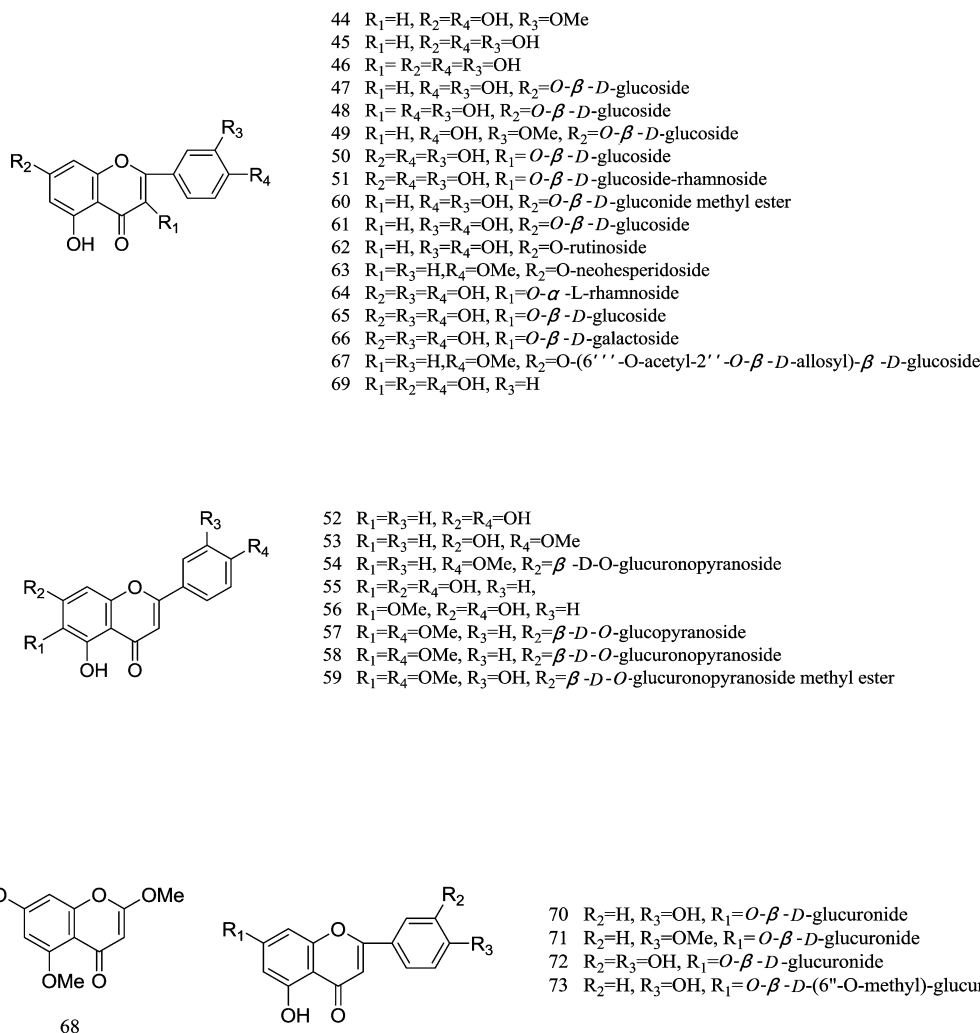


图3 地笋属植物中分离得到的黄酮类成分

5 其他

从地笋属植物中还分到了其他化合物:从 *L. lucidus* 分离了:(-)-丁香树脂醇(74)、3-*O*-[β -*D*-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-glucopyranosyl]-(3*R*)-1-octen-3-ol(75)^[19]。从 *L. europaeus* 分离了:3,7,11,15-四甲基-1,6,10,14-十六碳四烯-3,5,9-三醇(76)、9-乙酰氧基-5-羟基-1,6,10,14-十六碳四烯-3,5,9-三醇(77)、9,5-二乙酰氧基-1,6,10,14-十六

碳四烯-3,5,9-三醇(78)^[8,10]。见图4。

综上,地笋属植物中化学成分主要为挥发油、萜类与甾体、酚酸和黄酮类成分。该属植物在我国资源丰富,是各地区民间广泛应用的药用植物。据相关文献查阅目前国内外对地笋属植物的化学成分及活性研究仅几个品种,大多数物种的化学成分与生物活性研究尚为空白。本文总结了该属植物化学成分,为综合利用该药用植物资源提供参考。

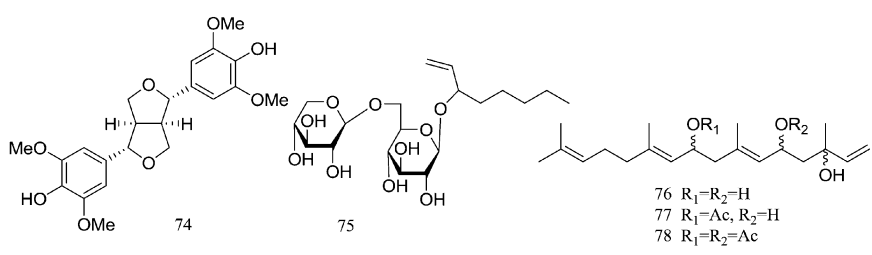


图 4 地笋属植物中分离得到的其他成分

[参考文献]

[1] 《中华本草》编辑部. 中华本草. 第 7 册. 第 19 卷 [M]. 上海:上海科技出版社, 1999:6091.

[2] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志. 第 66 卷[M]. 北京:科学出版社, 1995:274.

[3] Yu Jian-Qing, Lei Jia-Chuan, Zhang Xiu-Qiao, et al. Anticancer, antioxidant and antimicrobial activities of the essential oil of *Lycopus lucidus* Turcz. var. *hirtus* Regel [J]. Food Chemistry, 2011,126:1593.

[4] 彭涛,王金梅,张前军,等. 硬毛地笋挥发性成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(3):342.

[5] 彭涛,尹震花,康文艺,等. 硬毛地笋脂溶性成分 GC-MS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 16(17):100.

[6] 聂波,刘勇,徐青,等. 地笋中挥发油化学成分的气相色谱-质谱分析[J]. 精细化工, 2007, 24(7):653.

[7] 李瑞珍,朱志鑫,黄晓兰,等. 超临界 CO₂ 萃取与水蒸气蒸馏法研究泽兰中挥发性有机物[J]. 分析测试学报, 2007, 26(4):548.

[8] Simon Gibbons, Moyosoluwa Oluwatuyi, Nigel C Veitch, et al. Bacterial resistance modifying agents from *Lycopus europaeus* [J]. Phytochemistry, 2003, 62(1):83.

[9] Ahmed A Hussein, Benjamín Rodríguez, María de la Paz Martínez-Alcázar, et al. Diterpenoids from *Lycopus europaeus* and *Nepeta septemcrenata*: Revised structures and new isopimarane derivatives [J]. Tetrahedron, 1999, 55:7375.

[10] Ahmed A Hussein, Benjamín Rodríguez. Isopimarane diterpenoids from *Lycopus europaeus* [J]. J Nat Prod, 2000, 63(3):419.

[11] Niko Radulović, Marija Denić, Zorica Stojancorić-Radić et al. Antimicrobial phenolic abietane diterpene from *Lycopus europaeus* L [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2010,20(17):4988.

[12] 孙连娜,陈万生,陶朝阳,等. 泽兰化学成分的研究 I [J]. 第二军医大学学报, 2004, 25(9):1029.

[13] 孙连娜,陈万生,陶朝阳,等. 泽兰化学成分的研究 II [J]. 解放军药学报, 2004, 20(3):172.

[14] Toshihiro Murata, Mai Watahiki, Yu Tanaka, et al. Hyaluronidase inhibitors from Takuran, *Lycopus lucidus* [J]. Chem Pharm Bulletin, 2010, 58(3):394.

[15] Eun-Rhan Woo, Mei Shan Piao. Antioxidative constituents from *Lycopus lucidus* [J]. Arch Pharm Res, 2004, 27(2):173.

[16] Yoshie Takahashi, Seiji Nagumo, Mariko Noguchi, et al. Phenolic constituents of *Lycopus lucidus* [J]. Nat Med, 1999, 53(5):273.

[17] Sylwester Ślusarczyk, Michał Hajnos, Krystyna Skalicka-Woźniak, et al. Antioxidant activity of polyphenols from *Lycopus lucidus* Turcz [J]. Food Chemistry, 2009, 113(1):134.

[18] Ayibieke Malik, M P Yuldashev. Flavonoids of the aerial part of *Lycopus lucidus* [J]. Chem of Nat Compounds, 2002, 38(6):612.

[19] Ayibieke Malik, M P Yuldashev. Flavonoids of *Lycopus lucidus* [J]. Chem Nat Compounds, 2002, 38(1):104.

[20] Franz Bucar, Theodor Kartnig, Geschichte Paschek, et al. Flavonoide glycosides from *Lycopus europaeus* [J]. Planta Medica, 1995(61):498.

[21] 何进,何艳,张建强,等. 欧地笋化学成分研究[J]. 解放军药学报, 2007, 23(6):432.

[22] Franz Bucar, Theodor Kartnig. Flavone glucuronides of *Lycopus virginicus* [J]. Planta Medica, 1995(61):378.

[责任编辑 邹晓翠]