

北五味子有效成分研究概况^{*}

薛 津

(黑龙江省农业科学院, 哈尔滨 150086)

摘要: 对北五味子不同器官的各种有效成分(木脂素、多糖、水溶性成份)及其含量、提取方法等方面的研究结果进行了综述。

关键词: 北五味子; 木脂素; 多糖; 水溶性成份

中图分类号: S 567 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-2767(2006)02-0074-03

Study Review of effective components of *Schizandra chinensis*

XUE Jin

(Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin 150086)

Abstract: The study results of different organs in each effective components (lignans, polysaccharide, water soluble component) with those content and extraction method of *Schizandra chinensis* were reviewed in this paper.

Key words: *schizandra chinensis*; lignans; polysaccharide; water solubility component

五味子为木兰科植物五味子〔*Schizandra chinensis* (Turcz.) Baill〕及华中五味子(*Schizandra sphenanthera* Rehd. et Wils.)的干燥成熟果实。在中国药典 2000 年版中前者收载为五味子(俗称北五味子),后者收载为南五味子。北五味子主产地为我国东北三省,南五味子主产地为河南、山西、甘肃、四川等省。在《神农本草经》中将五味子列为上品,前人研究结果表明其水提液具延缓衰老的作用;乙醇提取液具安眠镇静作用;木脂素具有保肝护肝作用。

1 各器官木脂素的种类和含量

1.1 果实

北五味子果实中木脂素含量主要集中在种子上,种子木脂素含量约占果实的 90%^[1]。我国研究人员先后从北五味子分离出五味子醇甲、五味子醇乙、五味子酯甲、五味子酯乙、五味子甲素、五味子乙素、五味子丙素、五味子酚、表-加巴辛、安五脂素、6-O-苯甲酰戈米辛 O、戈米辛 N、白芷酰基戈米辛 H 等 13 种木脂素类化合物。日本研究人员先后从北五味子分离出 38 种木脂素类化合物^[2]。国内外合计分离出五味子木脂素 42 种。王彦涵等用 HPLC 对五味子属 5 个不同种的果实环乙烷提取物甲醇溶

液的木脂素成分五味子醇甲、五味子醇乙、五味子酯甲、五味子甲素、表-加巴辛、安五脂素、五味子乙素、6-O-苯甲酰戈米辛 O 和五味子丙素进行含量测定,求得 9 种木脂素总含量为北五味子 1.96%(最高)、绿叶五味子 0.52%、翼梗五味子 0.98%、小花五味子 0.83%、华中五味子 1.27%^[3]。

不同产地的北五味子种子木脂素含量不同。陈建军等对长白山 6 个不同产区北五味子种子己烷甲醇提取物的甲醇溶液,进行高压液相色谱测定,种子中五味子乙素、丙素、醇乙、酯乙(甲)的总木脂素含量无太大差异,平均为 1.066%^[4];张永煜等对黑龙江三省及日本 12 个北五味子果实样品的氯仿-甲醇提取物甲醇溶液,进行高效液相色谱法测定,五味子醇甲、五味子醇乙、白芷酰基戈米辛 H、五味子甲素、五味子乙素、戈米辛 N、五味子丙素 7 种木脂素总含量,如成熟度相近没有显著差别,在 1.14%~1.52%之间,但未成熟果实,因种子所占比例较大,木脂素成分含量较高,随着生长期的延长,果肉所占比例增大,则木脂素成分含量相应减少。日本五味子与中国比较,木脂素成分的种类相差无几,含量差别甚大,日本五味子总木脂素含量 0.82%^[5]。

* 收稿日期: 2005-11-16

作者简介: 薛津(1955-),女,哈尔滨人,副研究员,从事农业期刊编辑工作。

1.2 茎藤、果梗、根

北五味子茎藤含有与果实相同的木脂素成分。不同年生的五味子茎藤中五味子甲素和五味子乙素的含量随年龄的增长而递增,三年生的茎藤中的五味子甲素、五味子乙素的含量及二者之和已与五味子果实中所含的成分接近,四年生以上的五味子茎藤中的木脂素含量均高于五味子果实。从不同组织部位木脂素含量测定结果得知,五味子茎藤中的木脂素成分主要存在于韧皮部,占整个茎中含量的90%以上。从各样品五味子甲素与五味子乙素的比值来看,五味子茎藤中五味子甲素所占的比例要高于五味子果实,五味子乙素所占的比值低于五味子果实。三年生以上的茎藤完全可以代替五味子果实作为提取五味子木脂素的原料,但若要以五味子茎藤代替五味子果实入药,还需要做大量的药效、毒理等研究工作^[9]。北五味子的果梗与果实含有相同的化学成分,只是果梗中有效成分低于果实^[7]。北五味子根木脂素含量低于果实^[11]。

2 五味子多糖

北五味子果实含有多糖,张兰杰等将样品经DEAE纤维素柱色谱分离后,由洗脱曲线可见,多糖分离为两个峰,1号峰经浓缩、透析、干燥后得到白色结晶,2号峰同样处理后得到黄色粉末,这两种多糖具有不同的化学组成,分别占北五味子果实重量的0.387%和0.060%。第一次提取所得粗多糖量占总粗多糖量的55.6%,第二次提取占38.5%,第三次提取占5.9%,经Savage法脱蛋白后,多糖损失率为7.2%^[8]。刘放等在恒温的五味子多糖溶液中缓慢地滴加乙醇,当出现沉淀时进行离心,其沉淀物为第一个级分,在上层清液中继续加入乙醇可得到第二级分,这样下去可以得到多糖的4~7个级分。各级分的颜色随分子量降低而变浅,沉淀物形状、特性粘度等没有变化规律,但差别很大^[9]。由于五味子分布的产地不同,多为野生,所以,不同试验者提取粗多糖占北五味子果实重量分别为1.8%^[10]、6.1%、6.3%、11.98%^[11]。

3 水溶性成分

北五味子果实的水溶性部位有8个已知化合物:原儿茶酸、奎尼酸、柠檬酸单甲酯、5-羟甲基-2-糠醛、4-(3'-甲氧基-4'-羟基-苯基)-2-丁酮-4'-O-β-D-吡喃葡萄糖甙、2-异丙基-5-甲基-1,4-苯二酚1-O-β-D-吡喃葡萄糖甙、2-甲基-5-异丙基-1,4-苯二酚1-O-β-D-

吡喃葡萄糖甙、胡萝卜甙^[12]。

4 挥发油

北五味子种子中挥发油成分主要为各种萜类化合物。单萜类如莰烯、蒎烯、月桂烯、松油烯等相对分子质量为136;倍半萜类如金合欢烯、榄香烯、异石竹烯、古巴烯、依兰烯、δ-芹子烯等分子量为204。在以上组分中以古巴烯、α-金合欢烯、α-萜荜茄油烯含量最高(31.00%、14.89%、9.03%),三者之和占总挥发油的54.92%。此外,挥发油中还有少量的醇、酯、醛、酮及苯和萘的衍生物等^[13]。李晓宁等用五味子果实粗粉,提取挥发油(浅黄色),含量1.4%,含有56个组分,鉴定了其中49个化合物,占挥发油总量的98.21%。倍半萜类化合物约占挥发油总量的60%,两个主要成分是古巴烯(11.93%)和麝子油烯(14.37%)^[14]。徐海波等用五味子藤茎粗粉,提取的淡黄色挥发油,含量0.38%,鉴定了37个成分,占挥发油总含量的57.199%,主要成分为2-十三酮(5.476%)、[+]-桥-二环倍半水芹烯15.307%、[S-(Z)]-3,7,11-三甲基-1,6,10-十二三烯-3-醇(14.410%)^[15]。

5 其他成分

α-葡萄糖苷酶抑制剂,是通过五味子水浸抽提、超滤、阴阳离子交换树脂组合层析及醋酸铅沉淀后,获得了初步纯化。相对分子量大于5万,可能是大分子糖苷类物质^[16,17]。汪有初等从北五味子果实甲醇提取物的乙酸乙酯部位,经正、反相色谱分离鉴定了3个环二肽,即环(亮-脯)、环(苯丙-脯)、环(苯丙-亮)和一个由3个环二肽组成的混合物,即环(苯丙-缬)、环(苯丙-异亮)、环(苯丙-苯丙)。这3个环二肽组成的混合物由于量少,未能分离得到纯品。他们的含量分别为3.88%、2.55%、2.24%、0.92%^[18]。五味子还含有色素、甾醇、脂肪酸、生育酚等成分^[2]。

6 有效成分提取最佳工艺条件

五味子有效成分提取工艺诸多,其中最佳工艺有以下几种:

6.1 超临界CO₂萃取最佳的工艺条件,不同条件萃取收率不同:(1)萃取压力30MPa,温度40℃,CO₂流量15L/h,堆积密度200g/L,提取物收率最高(11.10%),五味子乙素的质量分数最高(0.454%)^[19];(2)压力21MPa,温度37℃,CO₂/流量5L/min^[19],萃取物得率最高(12.87%),萃取物的五味子甲素、五味子乙素、五味子酯甲、五味子醇甲

含量分别为 37.1%、11.3%、30.4%、15.3%，合计 94.1%^[20]。(3)在 45℃、15MPa 下，时间为 180min，提取率 12.00%，提取五味子醇甲得率最高(0.4813%)，比乙醇萃取得率(0.1955%)高出 1 倍多^[21]。(4)在 60℃、25.3MPa 下，提取速度最快，0.5 h 可提取出 90%以上，五味子甲素提取率最高(约 0.54%，w/w)，超临界 CO₂ 和夹带 10% 甲醇的超临界 CO₂ 提取率相似^[13]。

6.2 乙醇提取最佳工艺条件：(1)使用 4 倍量 85% 的乙醇提取 2 次，每次 3 h，其五味子乙素含量为 3.8922%^[18]；(2)8 倍量 80% 乙醇，回流提取 2 次，每次 2h，所得五味子乙素收率最高(0.17%)^[22]；(3)根据乙醇不同浓度(75%、80%、95%)、不同提取方式(回流法、渗漉法)，95% 乙醇渗漉法提取五味子膏为生产护肝片的最佳提取条件，其五味子膏五味子乙素含量最高(0.328%)。

6.3 水煮提取最佳工艺：水煮 3 次，提取时间分别为：1、0.5 h，加溶剂量为 5 倍、4 倍，五味子甲素乙素总含量、出膏率最高(0.13612%、24.78%)^[23]。

6.4 法多索溶剂提取：法多索 A、B 或 D 经过 3 次 1.5h 的提取，可提取该条件下约 96% 的量，这 3 种溶剂系统的提取曲线相似^[24]。法多索溶剂能有效地提取五味子甲素，提取率为 0.45% (w/w)，与 10% 甲醇调节的超临界 CO₂ 的提取率(0.48%)接近。

法多索溶剂包括法多索 A(1, 1, 1, 2 - 四氟乙烷)、法多索 B(法多索 A 加丙烷)、法多索 D(法多索 A 加乙醚)，不破坏臭氧层，无环境污染。与超临界流体提取设备相比，其设备较便宜，由于其操作是在常温下进行，故能耗较低。

从本研究可看到，对于每个样品的提取，使用 30mL 法多索溶剂，并且该溶剂能在室温下全部回收；对于超临界流体提取，需用 60mL 液态二氧化碳和 6mL 甲醇。两类溶剂系统的提取率相近，法多索溶剂可作为较大规模提取这类化合物的溶剂^[24]。

6.5 五味子中可溶性粗多糖的提取最佳工艺：(1)料液比 1:25，温度 100℃，时间 4h，在最佳提取工艺时，五味子的多糖提取率为 5.38%。对常用的醇析方法进行改进，在传统 Sevag 法除蛋白的基础上采用 Sevag 法结合酶法除蛋白，大大缩短了除蛋白时间，又用改良的葱酮—硫酸法测定多糖含量^[15]。(2)提取多糖常伴有蛋白质的存在。可用氯仿使蛋白质变性除去。多糖属于多分散系物质，不同浓度的乙醇使多糖分级，不同级分外观差异很大^[25]。

参考文献：

- [1] 李爱民, 艾军, 王玉兰, 等. 北五味子规范化栽培与加工技术[M]. 北京: 中国劳动社会保障出版社, 2001.
- [2] 谭晓梅, 陈飞龙. 超临界 CO₂ 萃取法与水蒸气蒸馏法提取的北五味子挥发油成分分析[J]. 中药材, 2002, 25(11): 796-797.
- [3] 王彦涵, 高建平, 陈道峰, 等. 高效液相色谱法测定五味子属药用植物木脂素的含量[J]. 中国中药杂志, 2003, 28(12): 1155-1159.
- [4] 殷放宙, 陆兔林, 李林. 黑龙江不同产地五味子中五味子乙素的含量比较[J]. 上海中医药大学学报, 2005, 19(1): 42-43.
- [5] 张永煜, 郭允珍, 中岛薰, 等. 不同产地五味子中木脂素类成分的高效液相色谱法测定[J]. 药物分析杂志, 1990, 10(3): 146-148.
- [6] 于俊林, 秦瑞, 胡彦武, 等. HPLC 法测定五味子茎藤中木脂素的含量[J]. 中草药, 2003, 34(10): 附 9-附 10.
- [7] 郝书文, 宋桂娥. 北五味子果梗的药用研究[J]. 山东医药, 2003, 22(2): 8-9.
- [8] 张兰杰, 张维华, 赵珊红, 等. 北五味子果实中多糖的提取与纯化研究[J]. 鞍山师范学院学报, 2002, 03, 4(1): 58-60.
- [9] 刘放, 冯立斌, 武生, 等. 五味子多糖提取分级及性质测定[J]. 中医药学报, 1994, (3): 43-44.
- [10] 庞浩龙, 李站立, 贡联兵. 正交试验法确定五味子的提取工艺[J]. 中华临床医药, 2004, 5(12): 111-112.
- [11] 韩学君, 王发善. 北五味子有效成分的高效液相色谱测定[J]. 黑龙江医药科学, 2003, 26(4): 104.
- [12] 戴好富, 周俊, 彭再刚, 等. 北五味子的水溶性化学成分[J]. 天然产物研究与开发, 2001, 13(1): 24-26.
- [13] 王炎, 王进福, 尤宏, 等. 北五味子种子挥发油的 GC-MS 分析[J]. 中国药学杂志, 2001, 36(2): 91-92.
- [14] 李晓宁, 崔卉, 朱又群, 等. 辽五味子果实挥发油成分的鉴定[J]. 药学报, 2001, 36(3): 215-219.
- [15] 徐海波, 郑友兰, 张崇禧. 气相色谱-质谱分析法分析北五味子藤茎挥发油成分[J]. 成都中医药大学学报, 2005, 28(1): 60-62.
- [16] 徐林峰, 沈忠明, 殷建伟, 等. 五味子中提取 α -葡萄糖苷酶抑制剂的研制[J]. 中国生化药物杂志, 2001, 22(3): 127-128.
- [17] 薛梅, 周静, 王鲁石, 等. 五味子多糖的提取及含量测定[J]. 陕西中医, 2003, 24(3): 267-268.
- [18] 汪有初, 周俊, 谭宁华, 等. 五味子的环二肽及其合成[J]. 药学报, 1999, 34(1): 19-22.
- [19] 周庆华. 超临界萃取技术最佳方法的研究[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2003, 8(3): 125-127.
- [20] 程康华, 刘幸平, 朱凯. CO₂ 超临界液体萃取五味子中五味子醇甲的研究[J]. 南京中医药大学学报(自然科学版), 2001, 17(6): 363-364.
- [21] 刘本, John R Dean. 超临界 CO₂ 流体提取五味子中的五味子甲素[J]. 中国医药工业杂志, 2000, 31(3): 101-103.
- [22] 芦金清, 何则华, 张宝军, 等. 五味子提取工艺的研究[J]. 中成药, 1998, 20(12): 1-2.
- [23] 袁胜英. 正交试验法研究五味子的提取工艺[J]. 天津中医学院学报, 2001, 20(1): 45-46.
- [24] 刘本, Dean, J R, Price R, 等. 法多索溶剂提取五味子中的五味子甲素[J]. 中成药, 2000, 22(7): 507-509.
- [25] 吕子涛, 张书郡, 刘榆. 五味子多糖的纯化与分级[J]. 黑龙江医药, 1997, 10(2): 90-91.