



● 王冰 许亮 主编

辽宁地道药材五味子 种质资源与质量

Study on Germplasm Resources and Quality of Wuweizi
Didao Traditional Chinese Medical Material in Liaoning



辽宁科学技术出版社
LIAONING SCIENCE AND TECHNOLOGY PUBLISHING HOUSE

辽宁省优秀自然科学著作

辽宁地道药材五味子种质资源与质量

王冰 许亮 主编

辽宁科学技术出版社

沈 阳

© 2016 王冰 许亮

图书在版编目 (CIP) 数据

辽宁地道药材五味子种质资源与质量/王冰, 许亮
主编. —沈阳: 辽宁科学技术出版社, 2016. 8

(辽宁省优秀自然科学著作)

ISBN 978-7-5381-9874-4

I. ①辽… II. ①王… ②许… III. ①五味子—种质
资源—辽宁省 ②五味子—资源质量—质量控制—辽宁省
IV. ①S567.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 158245 号

出版发行: 辽宁科学技术出版社

(地址: 沈阳市和平区十一纬路 25 号 邮编: 110003)

印刷者: 鞍山市春阳美日印刷有限公司

经销者: 各地新华书店

幅面尺寸: 185 mm×260 mm

印 张: 17.25

插 页: 8

字 数: 377 千字

印 数: 1~1 000

出版时间: 2016 年 8 月第 1 版

印刷时间: 2016 年 8 月第 1 次印刷

责任编辑: 李伟民

特邀编辑: 王奉安

封面设计: 嵘 嵘

责任校对: 徐 跃

书 号: ISBN 978-7-5381-9874-4

定 价: 60.00 元

联系电话: 024-23284526

邮购热线: 024-23284502

<http://www.lnkj.com.cn>

本书编委会

主 编 王 冰 (辽宁中医药大学)

许 亮 (辽宁中医药大学)

副主编 陈 靓 (辽宁中医药大学)

李先宽 (天津中医药大学)

杨燕云 (辽宁中医药大学)

陈思有 (辽宁中医药大学)

编 委 尹海波 (辽宁中医药大学)

张建逵 (辽宁中医药大学)

栗 爽 (辽宁好护士集团医药有限公司)

李保岩 (辽阳技师学院)

赵 玥 (辽宁中医药大学附属第二医院)

赵 容 (辽宁中医药大学)

邢艳萍 (辽宁中医药大学)

郝 宁 (沈阳农业大学)

何 华 (河北君临药业有限公司)

宋 新 (北京中公教育科技有限公司)

丁 璞 (江苏德源药业股份有限公司)

宫照东 (辽宁中医药大学)

前 言

五味子为木兰科植物五味子 *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. 的干燥成熟果实, 因其甘、酸、辛、苦、咸五味俱全, 故名五味子, 又名五梅子、玄及、会及、山花椒等。主产于我国东北地区, 故也习称“北五味子”。五味子用药历史悠久, 始载于《神农本草经》, 被列为上品, 我国古代医药学家常用其做补虚益气的强壮剂, 主治劳伤羸瘦, 收耗散之气, 补元气不足, 强阴益男子精, 除热生肌、止呕泻痢、解酒毒等。是中医药常用的大宗药材, 用于久嗽虚喘、梦遗滑精、遗尿尿频、久泻不止、自汗盗汗、津伤口渴、短气脉虚、内热消渴、心悸失眠等。

五味子是辽宁的一味地道药材, 被称为“辽五味”, 质量上乘。本书对五味子药材进行系统论述, 包括五味子概述、五味子本草考证、五味子资源、五味子生物学特征、五味子种质资源与品种选育、五味子栽培技术、五味子病虫害防治、五味子药材加工与贮藏、五味子药材质量评价研究、五味子应用及开发等 10 个方面, 将为五味子的生产实践提供帮助。

近年来, 辽宁省大力发展五味子野生变家种, 但生产技术还不够完善, 本书编写者通过实地考察和自己实践经验, 并参阅有关资料编写此书, 力争具有实用性、科学性。本书的内容是在课题组多年研究的基础上, 多名研究生与导师组集体智慧的结晶。我们强调, 五味子研究要从实践中来, 到实践中去, 从实验田到实验室, 解决五味子药材生产中的实际问题, 做大做顺五味子药材的产业。

在五味子研究过程中, 得到国家、辽宁省多项科研课题的资助。在本书的编写过程中, 得到沈阳农业大学周如军副教授等的大力帮助, 在此表示真诚的谢意!

由于编者的水平有限, 书中难免有不足之处, 恳请同人和读者提出批评和宝贵的修改意见。

作 者

2015 年 10 月

目 录

第一章 五味子概述	001
一、五味子性状与显微特征	001
二、五味子化学成分	002
三、五味子药理活性	013
第二章 五味子本草考证	015
一、名称考证	015
二、原植物考证	015
三、地道性考证	016
四、性味和功能主治的考证	018
第三章 五味子资源	020
一、五味子属药用植物	020
二、南五味子属药用植物	028
三、五味子资源分布	031
四、辽宁省野生五味子资源分析	031
五、辽宁省栽培五味子资源分析	032
第四章 五味子生物学特征	036
一、种子和幼苗的生物学特征	036
二、五味子的生长习性	036
三、五味子的开花特性	039
四、五味子的结实特性	040
五、五味子的物候期	041
六、新梢叶面积统计分析	042
七、不同产区五味子果穗生物学特征分析	050
八、不同产地五味子果实千粒重测定	054
九、五味子细胞生物学研究	056
十、五味子分子生药学研究	061

第五章 五味子种质资源与品种选育	119
一、五味子优良品种	119
二、五味子育苗技术	120
三、五味子种子种苗标准研究	125
第六章 五味子栽培技术	134
一、五味子园的建立	134
二、五味子落果问题	140
三、五味子丰产技术	141
四、野生资源人工抚育及仿野生栽培	145
五、五味子规范化栽培管理	146
第七章 五味子病虫害防治	165
一、五味子病害及防治	165
二、五味子虫害及防治	166
三、五味子草害及除草剂药害问题	170
第八章 五味子药材加工与贮藏	172
一、五味子采收时期与采收方法	172
二、五味子加工	172
三、五味子包装、贮藏和运输	175
第九章 五味子药材质量评价研究	176
一、不同产地五味子药材木脂素含量的比较	176
二、不同生长期五味子果实中木脂素含量的比较	188
三、不同采收期五味子药材木脂素含量的比较	193
四、不同品种的五味子药材木脂素含量的比较	202
五、五味子种子木脂素类含量的比较	205
六、五味子果皮粗多糖含量的比较	215
七、五味子果实无机元素含量的比较	221
八、五味子与南五味子药材木脂素类含量比较	233
第十章 五味子应用及开发	254
一、五味子生产应用存在的主要问题	254
二、五味子产业的发展趋势及前景	255
三、五味子保健食品的开发及利用	258
四、五味子饮片的临床作用与应用	259
五、五味子产品的深加工	260
参考文献	266
附录 五味子图片	271

第一章 五味子概述

五味子为木兰科植物五味子 *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. 的干燥成熟果实, 因其甘、酸、辛、苦、咸五味俱全, 故名五味子, 又名五梅子、玄及、会及、山花椒等。主产于我国东北地区, 是辽宁的地道药材, 习称“辽五味”, 也称“北五味”。五味子用药历史悠久, 始载于《神农本草经》, 被列为上品, 具有收敛固涩、益气生津、补肾宁心等功效, 为中医药常用大宗药材; 用于久嗽虚喘、梦遗滑精、遗尿尿频、久泻不止、自汗盗汗、津伤口渴、短气脉虚、内热消渴、心悸失眠等。

一、五味子性状与显微特征

(一) 五味子植物

五味子为落叶木质藤本, 茎柔软坚韧, 右旋缠绕于其他乔、灌木上生长, 在森林内属层间植物。根系发达, 主根不明显, 有密集须根。还有大量的匍匐茎分布于土壤浅层, 横向伸长, 也称走茎, 上有节, 节上有芽, 产生萌蘖, 长出地面, 形成新株, 扩大种群。五味子老藤皮暗褐色, 幼茎紫红色或淡黄色, 密布圆形凸出的皮孔, 单叶互生, 倒卵形或椭圆形, 长 5~9 cm, 宽 2.5 cm, 先端锐尖, 基部楔形, 叶缘有具腺点的疏细齿。叶面绿色, 有光泽, 叶背淡绿色, 沿脉有疏毛, 叶柄长 2.0~3.0 cm。芽为单芽或混合芽, 混合芽内着生 2~3 朵花, 也有 4~5 朵花, 花单性, 多雌雄同株, 罕异株, 花被 6~9, 乳白色, 雄蕊 5~6, 长约 2.0 mm, 雌蕊心皮离生, 集合排在凸起的花托上, 果期花托伸长成穗状聚合果, 似长果序。聚合浆果, 近球形, 成熟时为艳红色, 径约 1.0 cm, 有 1~2 粒种子, 肾形, 淡橘黄色, 表面光滑, 花期 5—6 月, 果期 8—9 月。(附图 1~附图 9)

五味子属植物, 在全球有 50 余种, 主要产于亚洲的中国、日本、马来西亚和北美, 另外朝鲜和俄罗斯的远东地区、印度、缅甸等地也有分布。在我国有 20 余种, 除新疆、青海、海南未见记载外, 全国大部分省区均有分布, 主要分布于东北至西南各省山区, 东北各省区主要分布在东部和北部山区。

近年来, 野生五味子资源日趋减少, 五味子人工栽培日渐增加, 在辽宁的中东部地区有大量栽培。辽宁凤城地区是辽宁省野生五味子地道产区, 也是近些年辽宁栽培五味子发展速度最快、种植面积最大的地区。凤城市坐落于辽宁省东部山区, 位于 123°32'03"E~124°32'03"E, 40°02'00"N~41°05'53"N。大梨树辽五味农场三面环山, 一面近郊, 中间是盆地。属温带湿润性季风气候, 气候温和, 雨量充沛, 植被繁茂, 四季分明, 年平均降雨量 1 100 mm, 年平均气温 8℃, 年平均日照时数 2 385 h, 年有效积温 3 200℃, 年无霜期 165 d, 全年相对湿度 60%~80%, 土壤肥沃、微酸, 经权威部门检测化验 pH 平均 5.8, 全氮 (N) 2 g/kg, 速效磷 (P) 7.66 mg/kg, 速效钾 (K) 86 mg/kg, 有机质 2.5%。

优越的自然条件为五味子的生长发育提供了得天独厚的条件,这里远离大城市及矿区,没有污染源,空气清新,水源充足,而且经检测,水质良好,全部符合 GB/T20014.1-20014.11-2005 和 GB5084-92 标准,即饮用水质和灌溉水质标准。五味子生产科技含量高,产品独特优良,药效显著,久负盛名。

(二) 五味子药材

五味子药材呈不规则的球形或扁球形,直径 5.0~8.0 mm。表面红色、紫红色或暗红色,皱缩,显油润;有的表面呈黑红色或出现“白霜”。果肉柔软,种子 1~2,肾形,表面棕黄色,有光泽,种皮薄而脆。果肉气微,味酸;种子破碎后,有香气,味辛、微苦(附图 10~附图 18)。

五味子横切面的外果皮为 1 列方形或长方形细胞,壁稍厚,外被角质层,散有油细胞;中果皮薄壁细胞 10 余列,含淀粉粒,散有小型外韧型维管束;内果皮为 1 列小方形薄壁细胞。种皮最外层为 1 列径向延长的石细胞,壁厚,纹孔和孔沟细密;其下为数列类圆形、三角形或多角形石细胞,纹孔较大;石细胞层下为数列薄壁细胞,种脊部位有维管束;油细胞层为 1 列长方形细胞,含棕黄色油滴;再下为 3~5 列小型细胞;种皮内表皮为 1 列小细胞,壁稍厚,胚乳细胞含脂肪油滴及糊粉粒(图 1-1)。粉末暗紫色。种皮表皮石细胞表面观呈多角形或长多角形,直径 18~50 μm ,壁厚,孔沟极细密,胞腔内含深棕色物。种皮内层石细胞呈多角形、类圆形或不规则形,直径约 83 μm ,壁稍厚,纹孔较大。果皮表皮细胞表面观类多角形,垂周壁略呈连珠状增厚,表面有角质线纹;表皮中散有油细胞。中果皮细胞皱缩,含暗棕色物,并含淀粉粒。(附图 11)

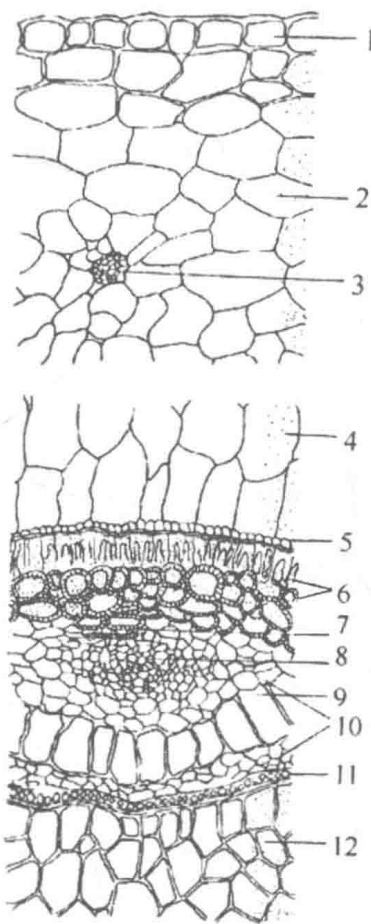
二、五味子化学成分

(一) 概述

五味子的化学成分研究比较深入,它含有多钟有效成分,已报道的有木脂素、倍半萜、有机酸、三萜、挥发油及多糖成分。

1. 木脂素类

木脂素是木兰科植物中的主要生物活性成分,其总含量为 2%~8%。陈业高等对五味子科植物木脂素成分的文献报道按结构类型进行整理分类,共分为联苯环辛二烯类



1. 外果皮 2. 中果皮 3. 维管束 4. 中果皮薄壁细胞 5. 内果皮 6. 种皮石细胞层 7. 纤维束 8. 种脊维管束 9. 油细胞 10. 薄壁细胞 11. 种皮内表皮细胞 12. 胚乳组织

图 1-1 五味子横切面(通过种脊部分)

(104 个), 如 Schisandrin C; 螺苯骈呋喃联苯环辛二烯类 (25 个), 如 heteroclitin D; 4-芳基四氢萘类 (9 个), 如 epienshicine; 2,3-二甲基-1,4-二芳基丁烷类 (7 个), 如 (+)-Anwulignan; 四氢呋喃 (5 个), 如 chicanine 四大类 150 个成分。木脂素为五味子的有效成分, 含量约 5%, 主要有五味子甲素 (schizandrin A, deoxyschizandrin) 及其类似物 α -, β -, γ -, δ -, ε -五味子素; 伪 γ -五味子素 (pseudo- γ -schizandrin); 新五味子素 (neoschizandrin); 五味子醇甲 (schizandrol A); 五味子素 (戈米辛, gomisins) A, B, C, D, E, F, G, H, J, N, O; (-)-五味子素 K₁ [(-)-gomisins K₁]; (+)-五味子素 K₂, K₃ [(+)-gomisins K₂, K₃]; (-)-五味子素 L₁, L₂ [(-)-gomisins L₁, L₂]; ($\pm$)-五味子素 M₁ [($\pm$)-gomisins M₁]; (+)-五味子素 M₂ [(+)-gomisins M₂]; 表五味子素 O (epigomisin O); 当归酰五味子素 Q (angeloylgomisin Q); 当归酰五味子素 P (angeloylgomisin P) 及顺芷酰五味子素 P (tigloylgomisin P)。

木脂素是具有苯丙烷骨架的两个结构通过其中 9, 9' 或 8, 8' 位碳相连而形成的一类天然产物。五味子属木脂素类化合物, 按照其骨架类型可以分为以下五大类:

I. 联苯环辛二烯类 (dibenzocyclooctadienelignans), 结构见图 1-2。

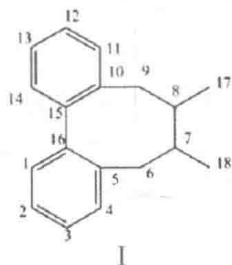


图 1-2 联苯环辛烯类结构

II. 螺苯骈呋喃型联苯环辛二烯类 (spirobenzofuranoid dibenzocyclooctadiene lignans), 结构见图 1-3。

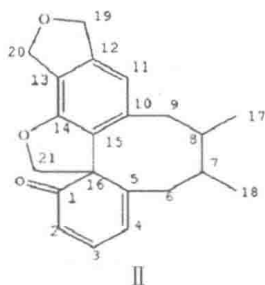


图 1-3 螺苯骈呋喃联苯环辛二烯类结构

III. 4-芳基四氢萘类 (4-aryltetralin lignans), 结构见图 1-4。

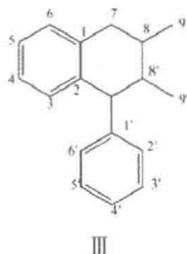


图 1-4 4-芳基四氢萘类结构

IV. 2, 3-二甲基-1, 4-二芳基丁烷类 (2,3-dimethyl-1,4-diarylbutane lignans), 结构见图 1-5。

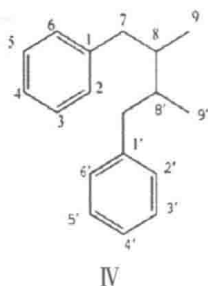


图 1-5 2, 3-二甲基-1, 4-二芳基丁烷类结构

V. 2, 5-二芳基四氢呋喃类 (2,5-diaryltetrahydrofuran lignans), 结构见图 1-6。

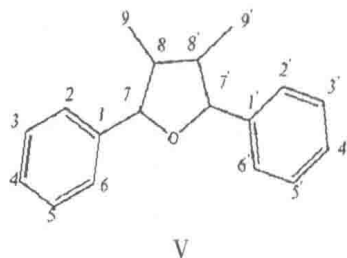


图 1-6 2, 5-二芳基四氢呋喃类结构

其中联苯环辛二烯类木脂素较多, 是五味子特有的木脂素类型及最主要的活性成分。陈延墉等利用柱层析法从五味子中分离得到 5 个木脂素类化合物, 它们分别是: 五味子丙素、五味子醇乙、五味子醇甲、五味子甲素、五味子乙素。结构见图 1-7~图 1-11。

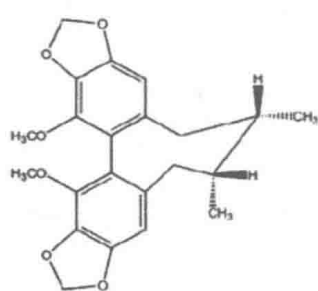


图 1-7 五味子丙素结构

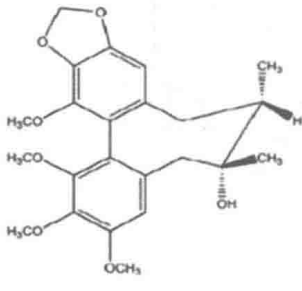


图 1-8 五味子醇乙结构

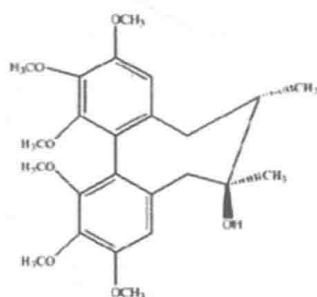


图 1-9 五味子醇甲结构

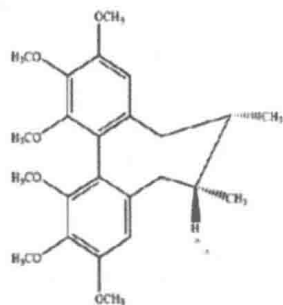


图 1-10 五味子甲素结构

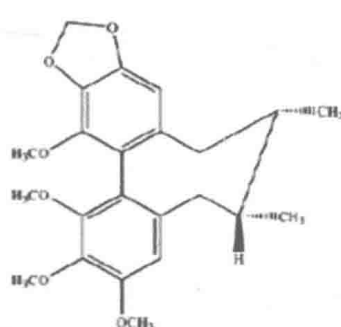


图 1-11 五味子乙素结构

王丽薇利用硅胶柱层析法从五味子中分离得到 8 个木脂素类化合物, 其中 Kadsurarin 为首次从五味子中分得, 其结构如图 1-12 所示。

Yong-bo xue 等从五味子中分离得到 7 个木脂素类化合物, 其中 5 个为新化合物, 它们分别是 schinlignins A, schinlignins B, schineolignins A, schinlignins B, schinlignins C, 其结构如图 1-13、图 1-14 所示。

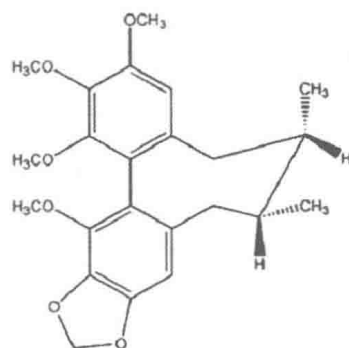


图 1-12 Kadsurarin 结构

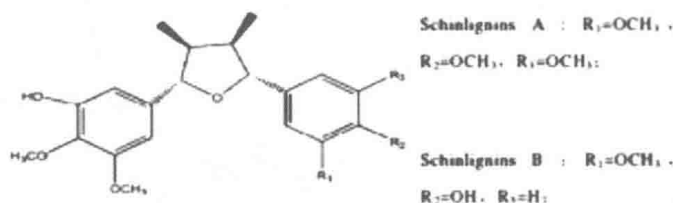


图 1-13 schinlignins A, schinlignins B 结构

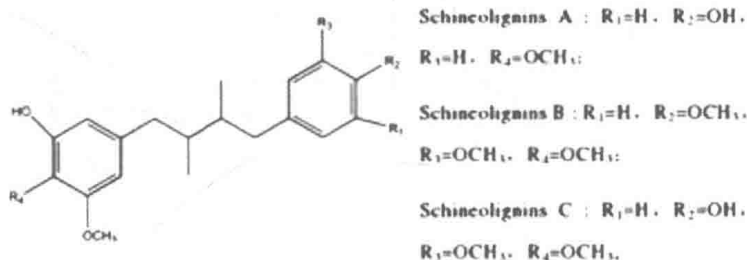
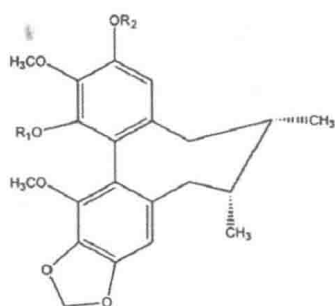


图 1-14 schinlignins A, schinlignins B, schinlignins C 结构

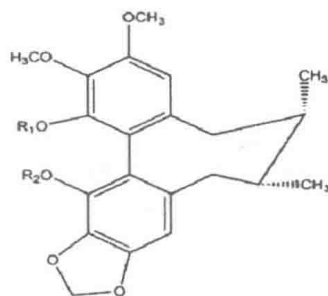
Ikeya 等从五味子中分离得到 5 个木脂素类化合物, 其中 4 个为新化合物, 它们分别是 (-)-五味子素 L_1 , (-)-五味子素 L_2 [(-)-gomisins L_1 L_2], ($\pm$)-五味子素 M_1 [($\pm$)-gomisins M_1], (+)-五味子素 M_2 [(+)-gomisins M_2], 其结构如图 1-15、图 1-16 所示。



(-)-gomisin L_1 : $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{Me}$;

(-)-gomisins L_2 : $R_1 = \text{Me}$, $R_2 = \text{H}$;

图 1-15 (-)-五味子素 L_1 , (-)-五味子素 L_2 结构



($\pm$)-gomisin M_1 : $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{Me}(\text{dl-form})$;

(+)-gomisin M_2 : $R_1 = \text{Me}$, $R_2 = \text{H}$;

图 1-16 ($\pm$)-五味子素 M_1 , (+)-五味子素 M_2 结构

王磊等以五味子粗提取物为原料,利用硅胶柱层析和高速逆流色谱法分离得到4种木脂素类化合物,它们是五味子酚、五味子甲素、五味子乙素、五味子酯甲。其中,五味子酚首次通过逆流色谱法分离得到,五味子酚和五味子酯甲的结构式如图1-17、图1-18所示。

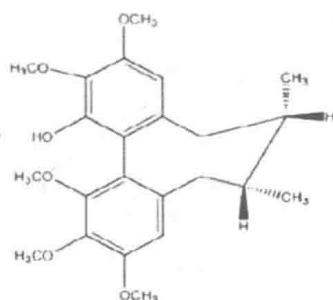


图 1-17 五味子酚结构

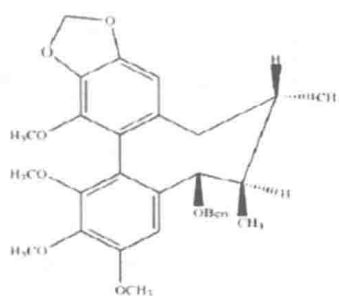


图 1-18 五味子酯甲结构

Ikeya Y 等从五味子中分离得到3个新木脂素类化合物,它们分别是 angeloylgomisin H, tigloylgomisin H, benzoylgomisin H, 其结构如图1-19所示。

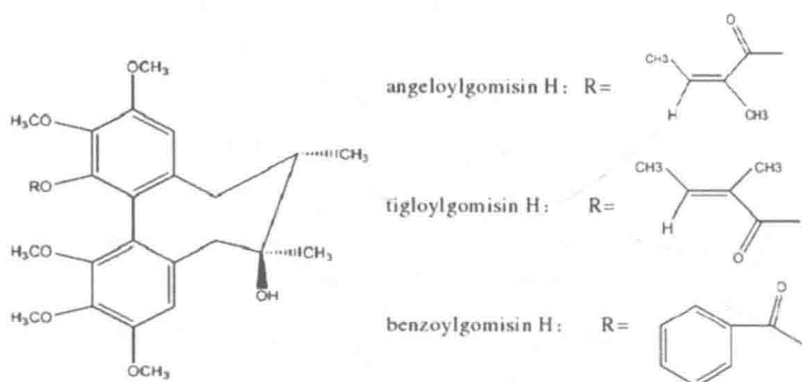


图 1-19 3个新木脂素类化合物结构

Taguchi H 等从五味子中分离得到5个木脂素类化合物,其中2个为新化合物,它们是 gomisin F 和 gomisin G, 其结构如图1-20所示。

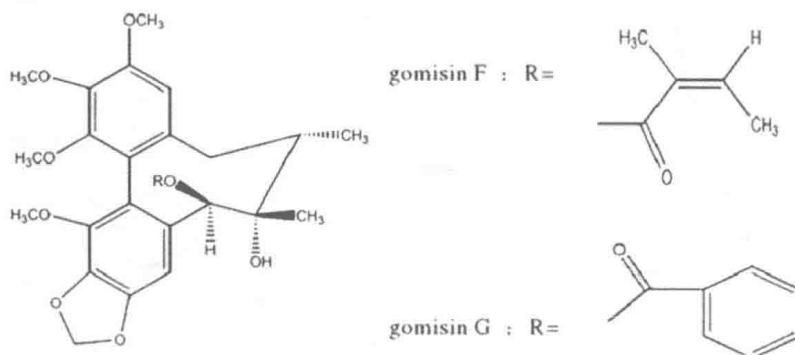


图 1-20 2个新化合物结构

常用作检测的成分是五味子甲素、五味子乙素、五味子醇甲、五味子醇乙、五味子酯甲、五味子酯乙等。

2. 倍半萜

五味子属植物倍半萜基本骨架, 类型复杂多样, 有无环倍半萜、单环倍半萜、双环倍半萜、三环倍半萜和四环倍半萜。

(1) 无环倍半萜。五味子属植物中的无环倍半萜的基本骨架只有金合欢烷 (farnesane) 1 种, 其萜烯有金合欢烯 (farnesene), 其含氧衍生物有金合欢醇 (farnesol) 和橙花叔醇 (nerolidol), 其中五味子的金合欢烯的相对含量在 14% 以上。

(2) 单环倍半萜。五味子属植物中的单环倍半萜的基本骨架有 3 种, 分别是没药烷 (bisabolane)、吉马烷 (germacrane)、榄香烷 (elemene)。具有没药烷结构的有没药烯 (防风根烯) (bisabolene) 和姜黄烯 (curcumene), 其含氧衍生物有没药醇 (bisabolol); 具有吉马烷结构的有吉马烯 (germacrene), 其含氧衍生物有吉马酮 (germacrone); 具有榄香烷结构的有榄香烯 (elemene) 的 4 种异构体。

(3) 双环倍半萜。五味子属植物中双环倍半萜的基本骨架有 13 种, 分别是花柏烷 (chainigrane)、曹蒲烷 (acmane)、檀香烷 (santalane)、佛手柑烷 (bergariotane)、花侧柏烷 (cuparane)、杜松烷 (cadinane)、雪松烷 (hinachanlane)、愈创木烷 (guaiane)、桉叶烷 (eudesmane)、艾里莫芬烷 (eremophilane)、瓦伦烷 (valerane)、石竹烷 [丁香烷] (caryophyllane) 和双环吉马烷 (biocyclogemiacrane)。具有花柏烷结构的有花柏烯 (chainigrene), 华中五味子中的 α -花柏烯 (α -chainigrene) 的相对含量达 15.64%, 五味子中的 p -花柏烯 (p -chainigrene) 的相对含量达 9.21%; 具有曹蒲烷结构的有二氢白曹考烯 (calanene) 和曹蒲二烯 (acoradiene), 五味子的曹蒲二烯的相对含量达 3.19%; 具有檀香烷结构的有檀香烯 (santolene) 及其氧化衍生物檀香醇 (santalol) 和檀香酮 (santalane), 五味子和华中五味子的 α -檀香烯 (α -santalene) 的相对含量分别是 6.08% 和 3.98%; 具有佛手柑烷结构的有佛手柑油烯 (bergariotene); 具有花侧柏烷结构的有花侧柏烯 (cuparene), 在五味子和华中五味子中的相对含量分别为 6.90% 和 16.82%; 陶勇等从翼梗五味子中分离得到一种具有花侧柏烷的倍半萜酸 (cuparenic acid); 具有杜松烷结构的有杜松烯 (cadinene) 及其含氧衍生物杜松醇 (cadinol); 具有雪松烷结构的有雪松烯 (hinachalene), 五味子中 α -雪松烯和 p -雪松烯的相对含量分别为 4.22% 和 8.44%; 具有愈创木烷结构的有愈创木烯 (guaiene)、古芸烯 (gurjunene)、喇叭茶烯 (ledene) 和异喇叭茶烯 (isolekene), 其含氧衍生物有异匙叶桉油醇 (isopathulenol); 具有桉叶烷结构的有芹子烯 (selinene); 具有艾里莫芬烷结构的有 α -艾里莫芬烯 (α -eremophilene); 具有瓦伦烷结构的有瓦伦烯 (valencene); 具有石竹烷结构的有石竹烯 (caryophyllene)、异石竹烯 (isocaryophyllene) 和石竹烯氧化物 (Caryophyllene oxide); 具有双环吉马烷结构的有双环吉马烯 (biocyclogemiacrene) 和异双环吉马烯 (isobiocyclogemiacrene)。

(4) 三环倍半萜。五味子属植物中三环倍半萜的基本骨架有 12 种, 分别是柏木烷 (cedrane)、罗汉柏烷 (thujopsane)、胡椒烷 (copane)、毕澄茄烷 (cubebane)、依兰烷 (ylangane)、长叶旅烷 (longipinane)、长叶烷 (longifolane)、广藿香烷

(patchoulane)、波旁烷 (bowtbonane)、橄榄烷 (maliane)、香木兰烷 (aramaden-drane) 和别丁香烷 (clovane)。具有柏木烷结构的有柏木烯 (cedrene); 具有罗汉柏烷结构的有罗汉柏烯 (thujopsene); 具有胡椒烷结构的有胡椒烯 (copaene) 和胡椒醇 (copaenol), 王炎等在五味子中测得胡椒烯相对含量高达 31%; 具有毕澄茄烷结构的有库毕烯 (cubebene); 具有依兰烷结构的有依兰油烯 (muurolene) 和依兰烯 (ylangene) 以及氧化衍生物依兰油醇 (muurolol), α -依兰烯 (α -ylangene) 在五味子中的相对含量高达 13.99%; 具有长叶旅烷结构的有长叶旅烯 (linginene); 具有长叶烷结构的有长叶烯 (longifolene); 具有广藿香烷结构的有广藿香 (patchoulene); 具有波旁烷结构的有波旁烯 (bouthonene); 具有橄榄烷结构的有马啊里烯 (maslime); 具有香木兰烷结构的有香树烯 (aromadendrene)、异香树烯 (isoaromadendrene) 和去氢香树烯 (dehydremadendrene); 具有别丁香烷 (clovane) 结构的有别丁香烯 (clovene)。

(5) 四环倍半萜。五味子属植物中四环倍半萜的基本骨架有 2 种, 分别是菌蓓烷 (sativane) 和环菌蓓烷 (cylosativane)。具有菌蓓烷结构的有菌蓓烯 (sativene); 具有环菌蓓烷结构的有环菌蓓烯 (cyclosativene)。

3. 有机酸

有机酸 (酯) 类化合物: 二十四烷酸 (16), 十四烷酸 (17), 富马酸单乙酯 (18), 柠檬酸三甲酯 (19), 2-羟基-丙基三羧酸-2-乙酯 (20), 柠檬酸 (21), 2-羟基-丙基三羧酸-1-乙酯 (22), 2-羟基-丙基三羧酸-2,3-二甲酯-1-乙酯 (23), 2-羟基-丙基三羧酸-1,3-二甲酯-2-乙酯 (24), 3-羟基-4-甲氧基-苯甲酸甲酯 (25), 3,4-二甲氧基苯甲酸甲酯 (26), 原儿茶醛 (27) 等 (图 1-21)。

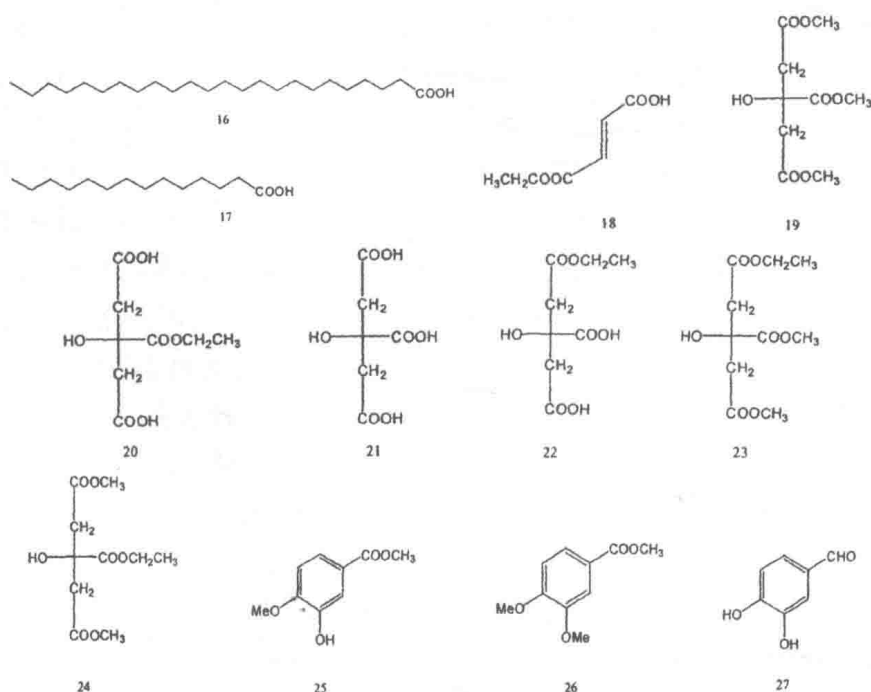


图 1-21 有机酸类化合物结构

五味子中还含有苹果酸、琥珀酸、酒石酸等多种有机酸 (图 1-22)。

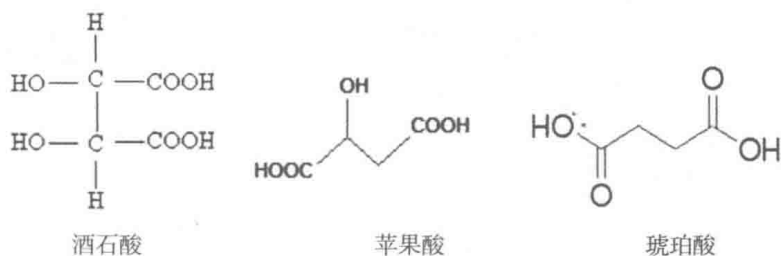


图 1-22 3 种有机酸结构

4. 三萜类

五味子科植物中的三萜结构大多为羊毛甾烷型，侧链有甲基戊烯酸， α ， β -不饱和六元环内酯 A；环有端开的；A 环为七元内酯以及 B 环为七元环的，结构复杂独特。近年有报道称发现结构新奇、高氧化度且骨架重排的降三萜、二降三萜、三降三萜、五降三萜和八降三萜等 11 种新的骨架类型。

三萜类化合物，其结构复杂多样，主要有羊毛脂烷型、环阿屯烷型和降三萜型三萜。杨锐南等通过硅胶柱色谱、薄层色谱、凝胶色谱等方法从五味子中共分离得到 7 个化合物，包括 2 个三萜类化合物，分别为五内酯丁和甘五酸，其中五内酯丁为首次获得，2 个三萜类化合物结构如图 1-23 所示。

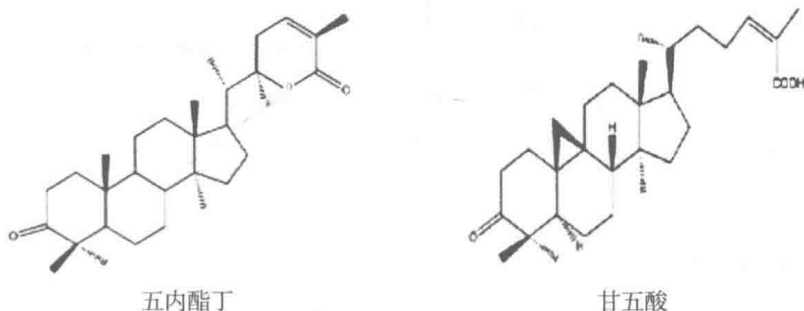


图 1-23 2 个三萜类化合物结构 (1)

李斌等采用高速逆流色谱 (HSCCC) 结合超声波辅助萃取、大孔吸附树脂纯化、硅胶柱层析等方法从北五味子藤茎中分离得到 4 个三萜类化合物，分别为：科罗索酸 (corosolic acid)、披针叶五味子二内酯 C (lancifodilactone C)、尼哥纳乐酸 (nigranoic acid)、齐墩果酸 (oleanolic acid)，其中科罗索酸、披针叶五味子二内酯 C 为首次从该种植物中分离得到，其结构如图 1-24 所示。

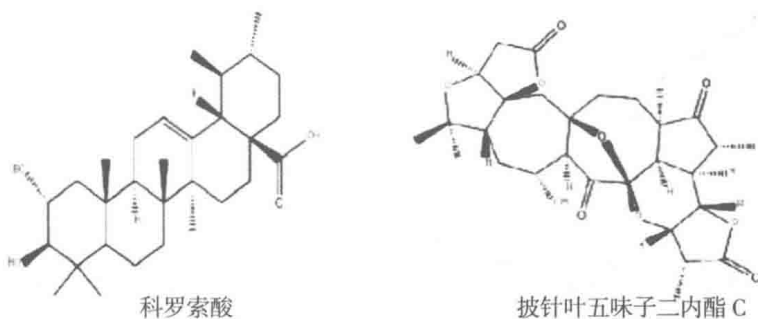


图 1-24 2 个三萜类化合物结构 (2)

Song q-y 等利用硅胶柱层析从北五味子的茎叶中分离得到 14 个三萜类化合物, 其中 11 个为新化合物, 它们分别为 schinchinenins A-H (1-8), schinchinenlactones A-C。

5. 水溶性化学成分

从五味子果实的水煮酒沉物中分离可得到的 8 个已知化合物, 经波谱分析确定了它们的结构, 分别为: 原儿茶酸 (protocatechuic acid)、奎尼酸 (quinic acid)、柠檬酸单甲酯 (2-methyl citrate)、5-羟甲基-2-糠醛 (5-hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde)、4-(3'-甲氧基-4'-羟基-苯基)-2-丁酮-4'-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (zingerone glucoside, 5)、2-异丙基-5-甲基-1,4-苯二酚 1-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (thymoquinol-2-glucoside)、2-甲基-5-异丙基-1,4-苯二酚 1-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (thymoquinol-5-glucoside)、胡萝卜苷 (daucosterol)。北五味子的水煮酒沉物是复方生脉注射液的组成成分之一。

6. 挥发油

五味子中挥发油主要成分为萜类化合物, 另外还含有少量的醇、酯、醛、酮以及苯和萘的衍生物等。五味子果实中挥发油含量为 1%~2%, 戴好富等用 GC-MS 分析五味子挥发油, 共检出 81 个组分, 鉴定了其中的 50 个, 主要成分为 β -月桂烯、 γ -杜松烯、 δ -杜松烯、橙花叔醇、 δ -杜松醇等。

7. 多糖

多糖是由几个单糖基通过糖苷键连接而成的化合物, 越来越多的研究证明, 多糖具有明显的增强机体免疫能力和抑制肿瘤的作用。同样, 五味子多糖也具有共同的疗效。五味子粗多糖 (CPSC) 含有五味子总多糖和 18 种以上氨基酸及 16 种以上微量元素。

8. 降三萜

降三萜类化合物是一类结构新奇的三萜类化合物。目前, 从 6 种五味子属植物藤茎中发现的降三萜类成分有 61 个, 包括 5 个类型, 分别为降三萜、二降三萜、三降三萜、五降三萜和八降三萜类化合物。黄圣雄等从五味子中发现了 preschisanartanin, schindilactone A, schindilactone B, schindilactone C, schintrilactone A, schintrilactone B, wuweizidilactone C, wuweizidilactone D, wuweizidilactone E, wuweizidilactone F 等降三萜类化合物。

(二) 提取与分离纯化

1. 溶剂提取

(1) 浸提。常用水、乙醇、丙酮、石油醚、氯仿及苯等作为提取溶剂, 浸提耗时, 费溶剂、工艺烦琐, 易存在溶剂残留。

(2) 回流提取与索氏提取。提取温度高, 时间长, 由于提取过程中常伴随分解、醇解、水解、沉淀等反应的发生, 对光、热不稳定的物质易被破坏, 难以稳定产品质量。

2. 超声波提取

超声波作为一种新型提取技术, 因其具有强烈振动和空化效应, 可以加速有效成分的溶出, 提取温度不高, 克服了传统有机溶剂提取中有效成分因高温裂变的可能, 使得物质活性不易被破坏, 提取时间短, 产率高, 操作简单, 已在天然产物提取方面得到广