

# 著名民间药物血竭的化学成分与生理活性

郑庆安, 陈江骏, 张颖君\*, 杨崇仁

(中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 昆明 650204)

**摘要:** 血竭(Dragon's Blood)是一种古老的民间药物,应用历史有 2,000 多年。在世界的许多地区都有血竭的产品,而血竭的基原来自于多种不同科属的植物。不同植物来源的血竭化学成分与生理活性均有显著的差别。本文简述世界各地产血竭的化学成分与药理活性,通过不同民族所用血竭的比较,对我国龙血竭的深度开发与应用提供参考。

**关键词:** 血竭;化学成分;生理活性

**中图分类号:** R282.71

## The Chemical Constituents and Pharmaceutical Activities of Dragon's Blood, a Famous Traditional Medicinal Herb

ZHENG Qing-an, CHEN Jiang-tao, ZHANG Ying-jun\*, YANG Chong-ren

(State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China,

Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

**Abstract:** Dragon's Blood as an ancient folk herb has used for more than 2000 years. Now, a lot of Dragon's Blood products are produced from many places of the World and from different original materials. In this paper, the chemical constituents and biological activities of different Dragon's bloods are described. The comparison of different Dragon's Bloods used by different nations of the World, will be available to the exploitation and utilization of Chinese Dragon's blood.

**Key words:** Dragon's Blood; chemical constituents; biological activities

血竭(Dragon's Blood)为世界各地广为使用的民间药物,有悠久的历史。血竭传入我国后成为传统中医药的重要中药,被称为“血中之圣药”,一直依赖进口,为著名的“南药”。上世纪 70 年代国产龙血竭(Chinese Dragon's Blood)的发现,改变了血竭长期进口的历史。我们曾对血竭的起源与传播进行较深入的考证<sup>[1]</sup>,对国产龙血竭及其基源植物进行了系统的化学研究。龙血竭及其产品的生产与应用,及其基源植物剑叶龙血树资源的可持续利用日益引起重视,在我国中药现代化产业建设中日益显示其重要的价值。

血竭是世界多民族使用的民间药物,各地产血竭的基源不同<sup>[2]</sup>,产品的化学成分和生理活性均有显著的差别。从民族植物学和民族药物学的角度对不同来源血竭的化学成分和生理活性进行比较,有利于血竭资源的合理利用。

八十年代以来,我们以及国内的一些学者对国产龙血竭及其基源植物剑叶龙血树的化学成分进行了一系列的研究,先后分离得到 50 余个化合物,包括黄烷类,查尔酮类,黄酮类,色原酮类,简单酚类,甾体皂甙类,甾醇类等不同的化学类型。研究结果进一步证明国产龙血竭与原产于阿拉伯和北非的血竭,即最先引入我国的来自西域的血竭不仅来自同科同属植物,而且在化学组成上也有显著的相似性。

药理研究表明龙血竭具有抗菌,抗炎,增加红细胞膜流动性,延长 LDL 氧化修饰延迟时间,降低正常小鼠血中丙二醛水平,抗微粒体脂质过氧化,提高超氧化物歧化酶和过氧化氢酶的活性等生理作用。临床上对炎症,心脑血管疾病,糖尿病,消化道疾病,皮肤病,以及外伤,骨科疾患等均有治疗作用<sup>[3]</sup>。龙血竭在多种常见病的治疗方面日益显示广阔的应用前景,并引起了广泛的重视。

本文对世界各地不同民族使用的血竭的化学成分和生理活性进行综述,为龙血竭的深度开发和

收稿日期:2004-02-01 接受日期:2004-03-08

\* 通讯作者 E-mail: zhangyj@mail.kib.ac.cn

剑叶龙血树资源的可持续利用提供参考。

# 1 龙血竭及其他龙血树属植物树脂的化学成分

龙血竭的化学成分与来源于西亚和北非的龙舌

兰科龙血树属植物的树脂化学成分有显著的相似性,均含有查耳酮类、多聚查耳酮类、黄烷类、高异黄烷类、色原酮类、黄酮类、简单酚类、甾体皂甙类、三萜类、脂肪醇及其酯类等类型的化学成分。

## 1.1 酚类化合物(图1和图2)

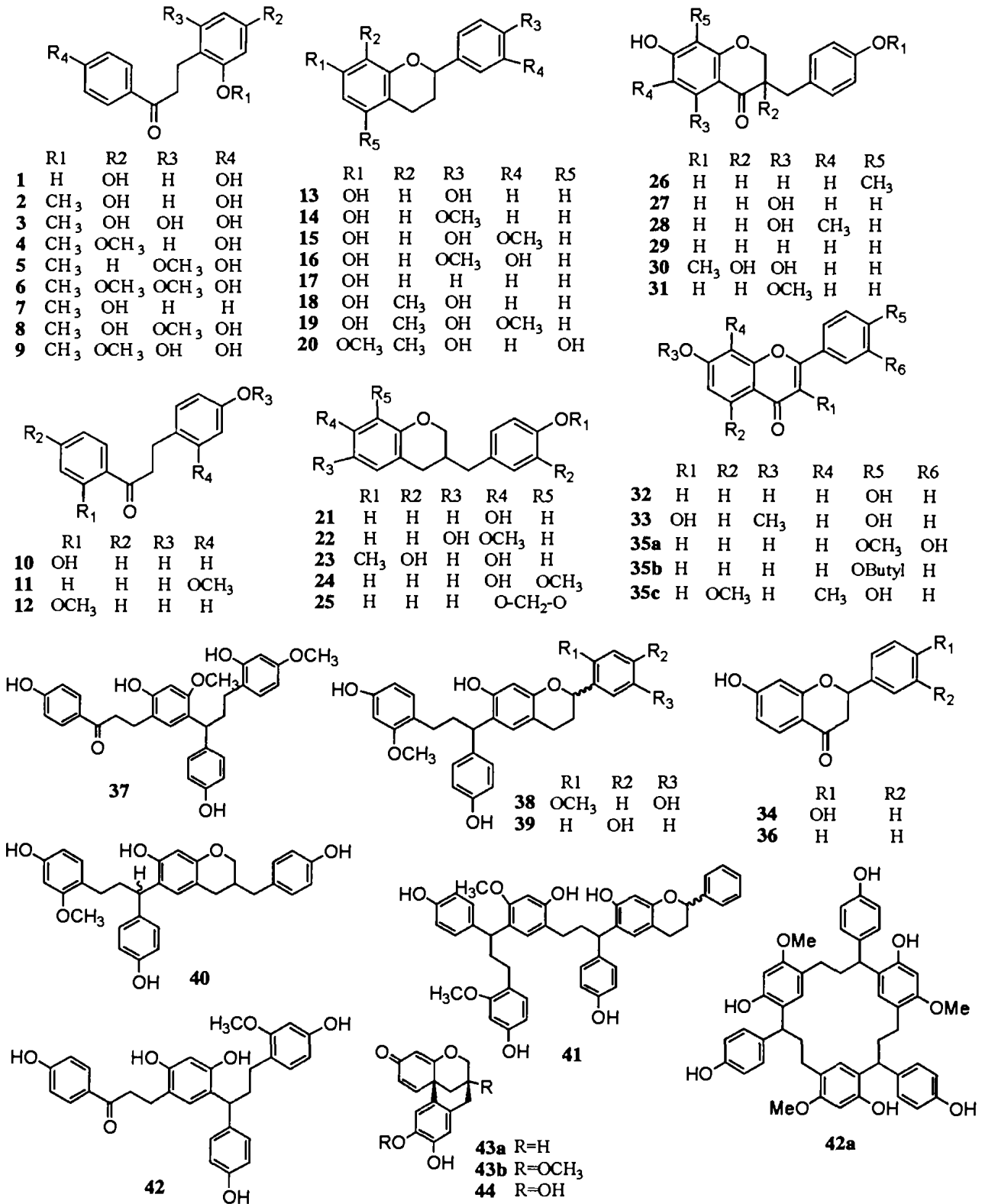


图1 血竭中的酚类成分(1~44)

Fig.1 Phenols (1~44) isolated from Dragon's Blood

### 1.1.1 二氢查耳酮类化合物

二氢查耳酮类化合物是龙血树中最丰富的成分,在血竭中含量十分丰富。二氢查耳酮类化合物一般在4和4'位为羟基取代,2和6位有时有羟基取代,2,4和6位的羟基可以甲基化。原植物中大多是以游离酚羟基为主的二氢查耳酮类化合物,形成红色树脂后甲基化的成分含量显著增高。从来源于剑叶龙血树的龙血竭中,我们曾分离到2,4,4'-三羟基二氢查耳酮(1)龙血素C(4,4'-二羟基-2-甲氧基二氢查耳酮)(2),龙血素D(6-甲氧基-2,4,4'-三羟基二氢查耳酮)(3)和龙血素A(4)<sup>[4,5]</sup>。最近又分离到4,4'-二羟基-2-甲氧基二氢查耳酮,2,4,6-三甲氧基-4'-羟基二氢查耳酮,2-甲氧基-4,4'-二羟基查耳酮,2,4-二甲氧基-4'-羟基二氢查耳酮,2,6-二甲氧基-4,4'-二羟基二氢查耳酮和2-甲氧基-4,4'-二羟基二氢查耳酮等<sup>[6]</sup>。卢文杰等也从剑叶龙血树树皮氯仿提取物中分离到了剑叶龙血素A(4'-羟基-2,6-二甲氧基二氢查耳酮)(5),龙血素A和龙血素B(4'-羟基-2,4,6-三甲氧基二氢查耳酮)(6)<sup>[7]</sup>。从D.loureiri的茎中,Meksuriyen分离到了龙血素A,龙血素B,龙血素C(2)(4,4'-二羟基-2-甲氧基二氢查耳酮),龙血素D<sup>[8]</sup>。Masaoud等从来源于D.cinnabari的血竭中也分离到了龙血素C和4-羟基-2-甲氧基二氢查耳酮(7)<sup>[9]</sup>。Ichikawa等还从D.loureiri的茎中分离到了4,4'-二羟基-2,6-二甲氧基二氢查耳酮(8)和2,4'-二羟基-4,6-二甲氧基二氢查耳酮(9)<sup>[10]</sup>。

### 1.1.2 查耳酮类化合物

我们曾从国产血竭中分离到2',4,4'-三羟基查耳酮(10),4,4'-二羟基-2-甲氧基-查耳酮(11)和4,4'-二羟基-2'-甲氧基查耳酮(12)<sup>[11,12]</sup>。Masaoud等从来源于D.cinnabari的血竭中也分离到了2'-甲氧基-4,4'-二羟基查耳酮<sup>[8]</sup>。

### 1.1.3 黄烷类化合物

我们曾从国产血竭中分离到4',7-二羟基黄烷(13),7-羟基-4'-甲氧基黄烷(14)和4',7-二羟基-3'-甲氧基黄烷(15)<sup>[10,13]</sup>。最近又分离到3个新的黄烷类化合物6,4'-二羟基-7-甲氧基-8-甲基-黄烷,5,4'-二羟基-7-甲氧基-6-甲基-黄烷,7,4'-二羟基-5-甲氧基-高异黄烷和10.11-dihydroxydracaenon C,以及已知的黄烷类化合物7,4'-二羟基黄烷,4',7-二羟基黄烷,7-羟基-4'-甲氧基黄烷,4',7-二羟基-8-甲基黄烷,7-甲氧基-6,4'-二羟基高异黄烷,7,8-次甲二氧基-4'-羟基高异黄烷,7,4'-二羟基高异黄烷<sup>[6]</sup>。Masaoud

等从来源于D.cinnabari的血竭中分离到4',7-二羟基黄烷,4',7-二羟基-3'-甲氧基黄烷,3',7-二羟基-4'-甲氧基黄烷(16)和7-羟基黄烷(17)<sup>[9]</sup>;Camarda等从来源于D.draco的血竭中分离到4',7-二羟基-3'-甲氧基黄烷,4',7-二羟基-8-甲基黄烷(18),4',7-二羟基-8-甲基-3'-甲氧基黄烷(19)和4',5-二羟基-8-甲基-7-甲氧基黄烷(20)<sup>[14]</sup>。Meksuriyen等从D.loureirin中得到了8个黄酮类化合物<sup>[8]</sup>。

### 1.1.4 色原酮类化合物

卢文杰等从国产血竭中分离到7-羟基-3-(4'-羟基苯基)-色原烷(21),6-羟基-7-甲氧基-3-(4'-羟基苯基)-色原烷(22)<sup>[7]</sup>。从来源于D.cinnabari<sup>[9]</sup>,D.draco<sup>[14]</sup>和D.loureiri<sup>[8]</sup>的血竭中也分离到7-羟基-3-(4'-羟基苯基)-色原烷;从来源于D.cinnabari的血竭中还分离得到7-羟基-3-(3-羟基-4-甲氧基苯基)-色原烷(23),7-羟基-3-(4-甲氧基苯基)-8-甲氧基色原烷(24)和3-(4-羟基苯基)-7,8-亚甲基二氧色原烷(25)<sup>[7]</sup>;从来源于D.draco的血竭中分离得到4',7-二羟基-8-甲基高异黄酮(26),4',5,7-三羟基高异黄酮(27),4',5,7-三羟基-6-甲基高异黄酮(28),4',7-二羟基高异黄酮(29)<sup>[14]</sup>。Ichikawa等从D.loureiri的茎中分离到4',5,7-三羟基高异黄酮,3',5,7-三羟基-4'-甲氧基高异黄酮(30)和4',7-二羟基-5-甲氧基高异黄酮(31)<sup>[10]</sup>。

### 1.1.5 黄酮类和二氢黄酮类化合物

龙血树中的黄酮类化合物很少,我们从龙血竭中曾分离到7,4'-二羟基黄酮(32)和7,4'-二羟基黄酮,7,4'-二羟基高异黄酮,7,4'-高异黄酮<sup>[4,12]</sup>。从国产血竭中还分离到7,4'-二羟基二氢黄酮(34)和4'-甲氧基-3',7-二羟基二氢黄酮(35a)。屠鹏飞等还从龙血竭中分离到7-羟基-3'-甲氧基-4'-丁氧基黄酮(35b)和7,4'-二羟基-5-甲氧基-8-甲基黄酮(35c)<sup>[15]</sup>。从来源于D.cinnabari的血竭中亦分离到7,4'-二羟基黄酮<sup>[7]</sup>。从来源于D.draco的血竭中分离到3,4'-二羟基-7-甲氧基黄酮(33)。从来源于D.cinnabari的血竭中分离到7-羟基二氢黄酮(36)<sup>[16]</sup>。

### 1.1.6 聚合黄酮类化合物

Masaoud等从来源于D.Cinnabari的血竭中分离得到一些双聚黄酮和三聚黄酮类化合物:cinnabarone(37)<sup>[7]</sup>;2'-methoxysocotrin-5'-ol(38),socotrin-4'-ol(39),homoisosocotrin-4'-ol(40);damalachawin(41)<sup>[17,18]</sup>。我们从国产血竭中也分离得到了结构相似的化合物:2,4'-二羟基-4-甲氧基二氢查耳酮-

(5-1)-1-(对-羟基苯基)-3-(2,4-二羟基苯基)-丙烷(42a), 2'-methoxysocotrin-5'-ol 和 socotrin-4'-ol<sup>[11]</sup>。

Vesela 等从索科特拉龙血树产血竭中得到一个结构新颖的环状结构成分 dracophane(42b)<sup>[19]</sup>。

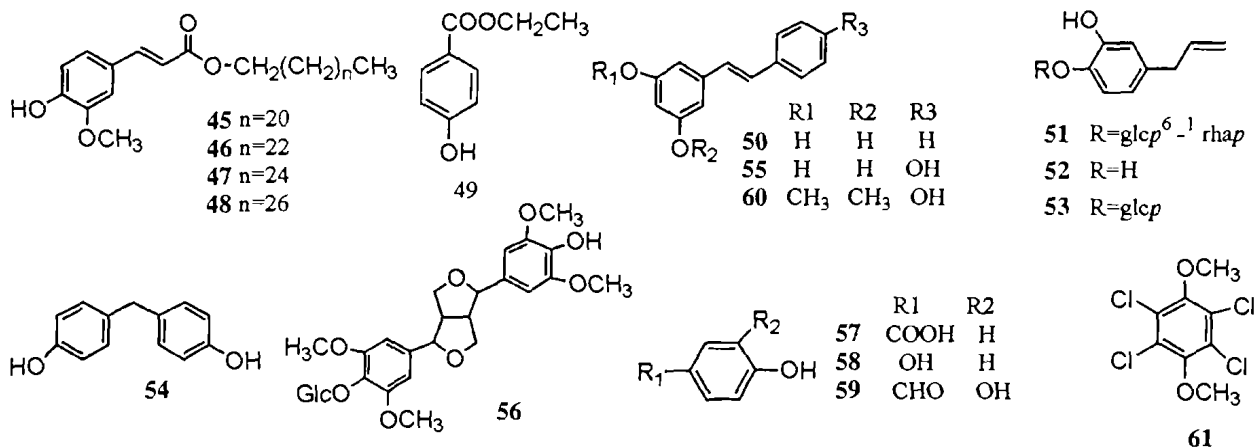


图2 血竭中的其它酚类成分(45~61)

Fig.2 Other Phenols (45 ~ 61) isolated from Dragon's Blood

### 1.1.7 其他酚类成分

龙血竭中还存在一些其他类型的酚类化合物。如 Meksuriyen 从 *D. loureiri* 的茎中分离得到的高异黄酮类化合物变化形成的 10-羟基-11-甲氧基龙血树酮(10-hydroxy-11-methoxydracaenone)(43a)和 7,10-二羟基-11-甲氧基龙血树酮(7,10-dihydroxy-11-methoxydracaenone)(44)<sup>[20]</sup>。我们从龙血竭中得到一个新的变形高异黄酮类化合物 10,11-二羟基龙血树酮(43b)<sup>[12]</sup>。韦宏等从国产血竭中分离得到一些酚酸酯,如:阿魏酸二十二酯(45),阿魏酸二十四酯(46),阿魏酸二十六酯(47),阿魏酸二十八酯(48),对羟基苯甲酸乙酯(49),刃藜芦醇(50)<sup>[21]</sup>和 3,4-二羟基烯丙基苯 4-O-[ $\alpha$ -L-鼠李吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 6)]- $\beta$ -D-葡萄糖吡喃糖苷(51),3,4-二羟基烯丙基苯(52),3,4-二羟基烯丙基苯 3-O- $\beta$ -D-葡萄糖吡喃糖苷(53),二对羟基苯基甲烷(54),3,5,4'-三羟基二苯乙烯(55),刺五加苷 B(56),对羟基苯甲酸(57),对羟基苯酚(58)和原儿茶醛(59)<sup>[9]</sup>及 4'-羟基-3,5-二甲氧基二苯代乙烯(pterostilbene)(紫檀芪)(60)<sup>[22]</sup>等酚性化合物。

另外还分离得到一些酯类化合物:邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯,邻苯二甲酸丁酯异丁酯和含氯化合物:剑叶龙血素(cochininenin)C(1,2,4,5-四氯-3,6-二甲氧基苯)(61)<sup>[23]</sup>。

### 1.2 甾类,甾体及甾体皂苷类成分(图3和图4)

Masaoud 等通过 GC-MS 从 *D. cinnabari* 树脂中分离到 4-烯-3-胆甾酮(cholest-4-en-3-one)(62),4,14-甲

基-8-烯胆甾醇(4,14-dimethylcholest-8-en-3-ol)(63),4-甲基-7-烯胆甾醇(4-methylcholest-7-en-3-ol)(64),31-去甲基环木菠萝烷醇(31-norcyloartanol)(65),7-烯羊毛甾醇(lanost-7-en-3-ol)(66),环菠萝蜜烷醇(cycloartanol)(67),蛇麻脂醇(lupeol)(68)和 24-亚甲基环菠萝蜜烷醇(24-methylenecycloartanol)(69)。从 *D. cinnabari* 根中分离得到胆甾醇(cholesterol)(70),菜油甾醇(campesterol)(71),豆甾醇(stigmasterol)(72),谷甾醇(sitosterol)(73),22-烯豆甾醇(stigmast-22-en-3 $\beta$ -ol)(74),白桦脂醇(betulin)(75)<sup>[18]</sup>。

我们曾从云南血竭中分离到 26-O- $\beta$ -D-葡萄糖吡喃糖基-甾体-5,25(27)-二烯-1 $\beta$ ,3 $\beta$ ,22 $\beta$ ,26-四醇 1-O-(L-阿拉伯吡喃糖苷(76)和 26-O- $\beta$ -D-葡萄糖吡喃糖基-甾体-5,20(22),25(27)-三烯-1 $\beta$ ,3 $\beta$ ,26-三醇 1-O-[ $\alpha$ -L-鼠李吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 2)]- $\alpha$ -L-阿拉伯吡喃糖苷(77)和 26-O- $\beta$ -D-葡萄糖吡喃糖基-甾体-5,25(27)-二烯-1 $\beta$ ,3 $\beta$ ,22 $\beta$ ,26-四醇 1-O-[ $\alpha$ -L-鼠李吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 2)]- $\alpha$ -L-阿拉伯吡喃糖苷(78)<sup>[4,24,25]</sup>。韦宏等也从广西血竭中分离得到了 4-甲基-7-烯胆甾醇<sup>[21]</sup>。

我们从剑叶龙血树新鲜树干中分离鉴定了 22 个甾体配糖体,其中包括 2 个新的孕甾烷配糖体龙血甾 A 和 B(167~168),2 个结构新颖的 C-22 孕甾烷配糖体龙血甾 C, D(169~170),以及龙血甾 E-R(171~184)<sup>[26-28]</sup>。

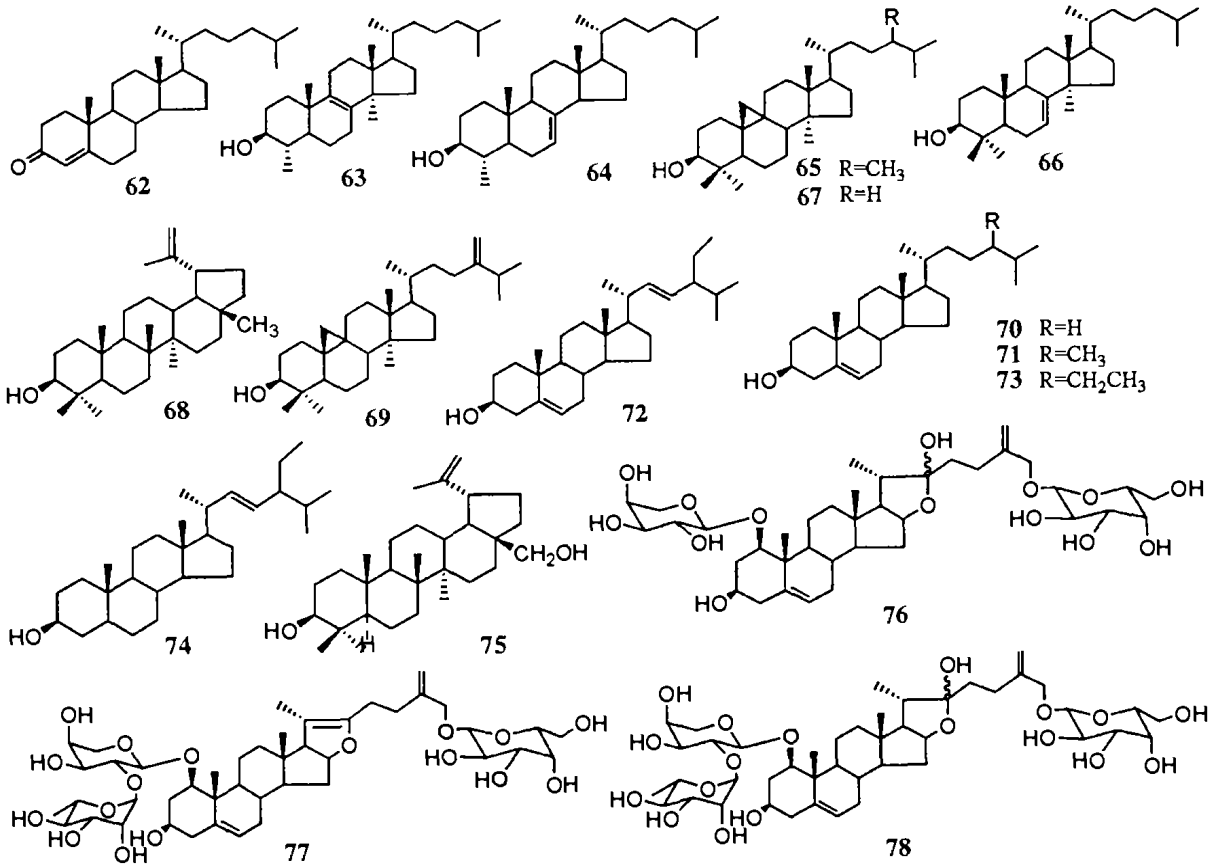


图3 血竭中的萜类、甾体及甾体皂苷类成分(62~78)

Fig.3 Terpenoids, steroids and steroid glycosides (62 ~ 78) isolated from Dragon's Blood

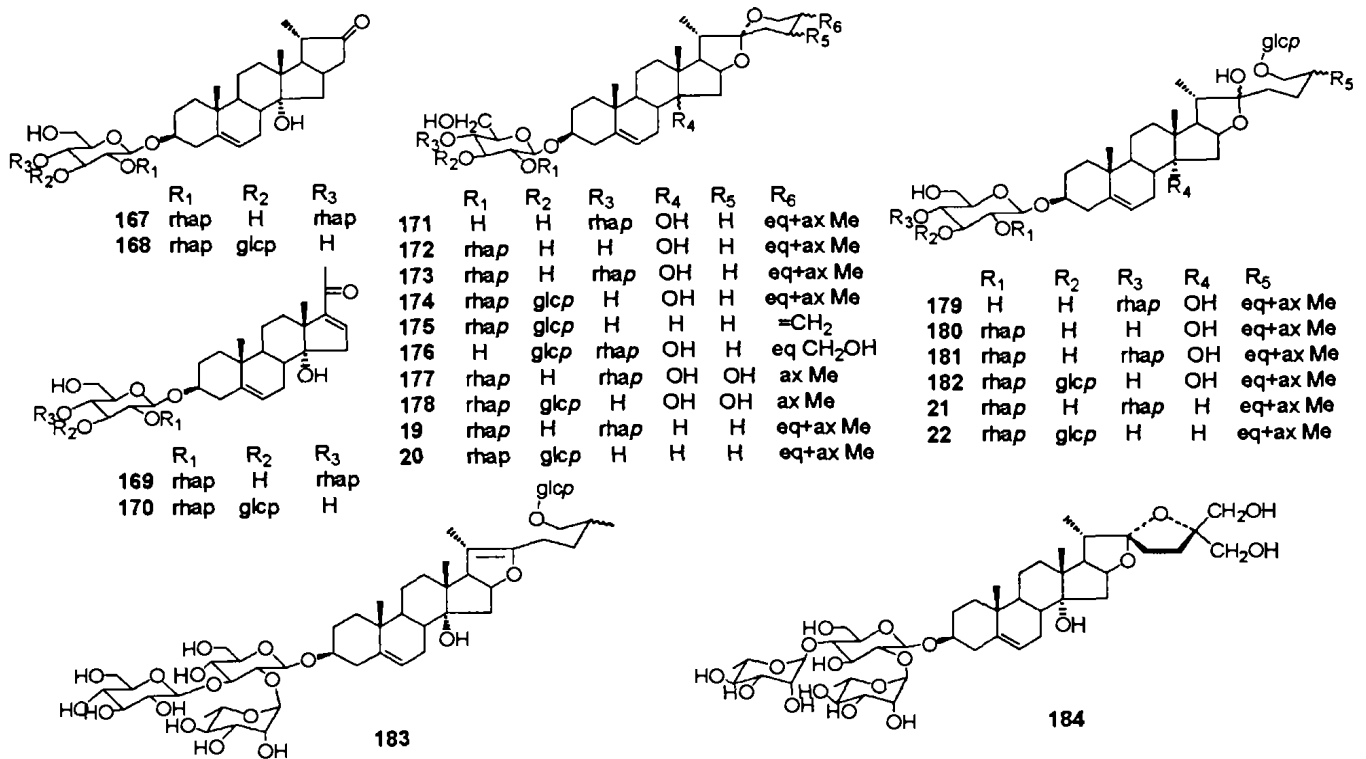


图4 血竭基源植物剑叶龙血树中的甾体配糖体(167~184)

Fig.4 Steroidal glycosides (167 ~ 184) isolated from Dracaena cochinchinensis

### 1.3 其他成分

在国产血竭石油醚提取物经 GC-MS 分析鉴定出烷烃类(二十一烷,二十二烷,二十三烷,二十四烷,二十五烷,二十六烷,二十七烷),烯烃类(十三碳-1,17-二烯),酸类(棕榈酸,十碳酸,十六烷酸,十七烷酸,3,4-二甲基肉桂酸,11,14-十八二烯酸,2-环戊烯-十三烷酸),脂类(十五碳酸乙酯,棕榈酸乙酯,11,14-十九碳二烯酸甲酯,十九碳烯酸甲酯,硬脂酸乙酯,花生酸乙酯,苯二羧酸二丁酯,四甲基十七烷乙基油酸酯),以及挥发性成分(1,2,4,6-四甲基苯, $\gamma$ -木罗烯, $\alpha$ -木罗烯, $\delta$ -杜松烯,金合欢烯,金合欢

酮)<sup>[21]</sup>。

## 2 来源于棕榈科黄藤属植物血竭的化学成分(图5)

出产于马来西亚和印度尼西亚的血竭的基原植物来源于棕榈科黄藤属(*Daemonorops*)的数种植物,这些植物的果实分泌出红色的树脂,经提炼得到血竭。我国2000版药典收录的麒麟血竭就是来源于黄藤属麒麟竭(*Daemonorops draco*)果实的树脂<sup>[29]</sup>。麒麟血竭的化学成分主要有酚类化合物,另外还有一些萜类成分。

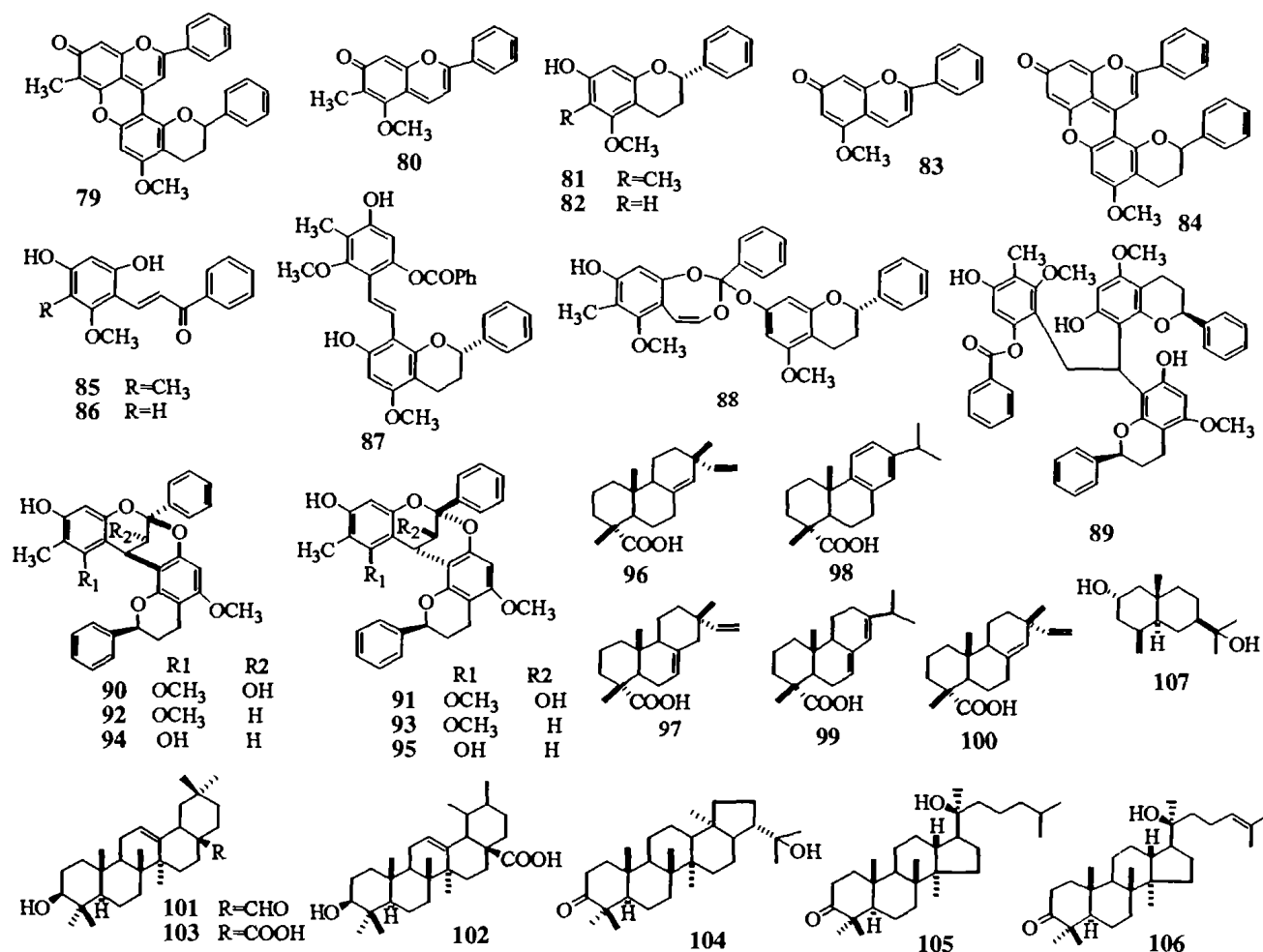


图5 麒麟血竭中的酚类及萜类成分(79~107)

Fig.5 Phenols and terpenoids (79~107) isolated from Dragon's blood of *Daemonorops draco*

### 2.1 酚类成分

1936年德国学者 Brockman H. 和 Hasse 从麒麟竭中分离到主要的红色成分,命名为血竭红素(dracorubin)(79)<sup>[30]</sup>。经过近20年的研究后,终于确定了血竭素(dracorhodin)(80)和血竭红素的化学结构<sup>[31-33]</sup>。Cardillo 等从麒麟竭的微量成分中分离得到6个新化合物:(2S)-5-methoxy-6-methylflavan-7-ol(81), (2S)-5-

methoxyflavan-7-ol(82), nordracorhodin(83), nordracorubin(84), 2,4-dihydroxy-5-methyl-6-methoxychalcone(85)和2,4-dihydroxy-6-methoxychalcone(86)<sup>[34]</sup>。Merlini 等从麒麟竭中得到一个双黄酮(87)。Amone 和 Nasini 亦得到双黄酮 draco-oxepine(88)<sup>[35]</sup>和 dracoflavan A(89)<sup>[36]</sup>。Amone 等在进一步的研究中还分离到6个原花青素类化合物 dracoflavan B<sub>1</sub>(90), B<sub>2</sub>(91), C<sub>1</sub>(92),

C<sub>2</sub>(**93**), D<sub>1</sub>(**94**)和 D<sub>2</sub>(**95**)<sup>[37]</sup>。

## 2.2 萜类成分

Piozzi 等从麒麟竭中得到了 pimaric acid (**96**), isopimaric acid (**97**), dehydroabiatic acid (**98**), abietic acid (**99**) 以及 samdaracopimaric acid (**100**)<sup>[38]</sup>。Nasini 等从麒麟竭中得到三萜类化合物: 齐墩果醛 (**101**), 乌索醛 (**102**), 齐墩果酸 (**103**), 22-hydroxyhopanone (**104**), dipterocarpol (**105**) 和 dammarenolic acid (**106**),

以及倍半萜化合物 pterocarpol (**107**)<sup>[39]</sup>。

## 3 来源于豆科紫檀属植物血竭的化学成分(图 6)

来源于豆科紫檀属的囊状紫檀(*Pterocarpus marsupium* Roxb.)的提取物被称为印度血竭(India Kino, Vengisa 或 bija Sar), 在印度传统医学 Ayurveda 和 Unani 中具有重要的地位, 广泛地用作治疗糖尿病,

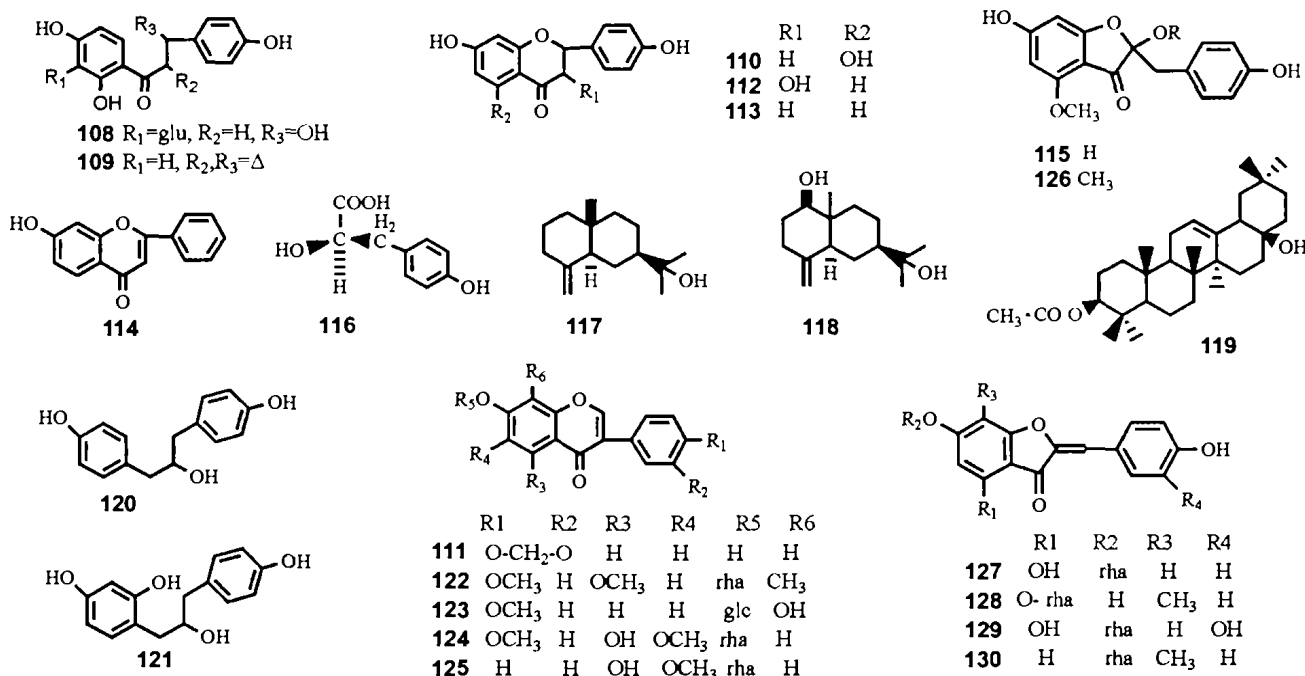


图 6 印度血竭中的化学成分(109 ~ 130b)

Fig.6 Chemical constituents (109 ~ 130b) isolated from India Kino

牙痛, 炎症和皮肤感染。从囊状紫檀的木质部和根的水提物具有较好的治疗糖尿病的作用。近些年来, 紫檀属植物的活性成分引起了广泛的关注。研究表明, 紫檀中含有十分丰富的酚性成分, 萜类化合物, 木脂素以及生物碱。Adinarayana 等从囊状紫檀根中得到 pterosupin (**108**), isoliquiritigenin (**109**), liquiritigenin (**110**), pseudobaptigenin (**111**), p-hydroxybenzaldehyde, garbanzol (**112**), 5-deoxykaempferol (**113**) 等<sup>[40]</sup>。Chakravarthy 等从其树皮提取物中得到表儿茶素, 并研究了其对四氧嘧啶所致小鼠糖尿病模型的活性<sup>[41,42]</sup>。Maurya 等从 *Pterocarpus marsupium* 中分离到一系列酚类成分 pterostilbene, (2S)-7-hydroxyflavanone (**114**), isoliquiritigenin, liquiritigenin, 7, 4'-dihydroxyflavone, marsupsin (**115**), pterosupin, p-hydroxybenzaldehyde, (2R)-3-(p-hydroxyphenyl)-lactic acid (**116**)<sup>[43]</sup>。Adinarayana 等分离了倍半萜类成分  $\beta$ -eu-

desmanol (**117**), seli-4(15)-en-1 $\beta$ , 11-diol (**118**), erythrodiol-3-monoacetate (**119**)<sup>[44]</sup>。Mathew 等分离得到了酚类成分 propterol (**120**), propterol B (**121**)<sup>[45,46]</sup>。Mitra 和 Joshi 从中分离到异黄酮 5, 4'-dimethoxy-8-methylisoflavone 7- $\alpha$ -O-L-rhamnopyranoside (**122**)<sup>[47]</sup>, retusin 7-glucoside (**123**), irisolidone 7-rhamnoside (**124**), 5, 7-dihydroxy-6-methoxyisoflavone 7-rhamnoside (**125**)<sup>[48]</sup>。Mathew 和 Rao 得到了齐墩果酸, 2', 4', 4'-三羟基查耳酮, 7, 4'-二羟基黄酮<sup>[49]</sup>。Mathew 和 Rao 从其心材中得到 carpsin (**126**)<sup>[50]</sup>。Mohan 和 Joshi 等从 *P. marsupium* 的花中分离到两个奥弄类成分 (**127 ~ 128**)<sup>[51]</sup>。Mohan 和 Joshi 等从 *P. marsupium* 的心材中分离到两个 aurone 类成分 (**129 ~ 130**)<sup>[52]</sup>。

## 4 来源于大戟科巴豆属血竭植物的化学成分(图 7)

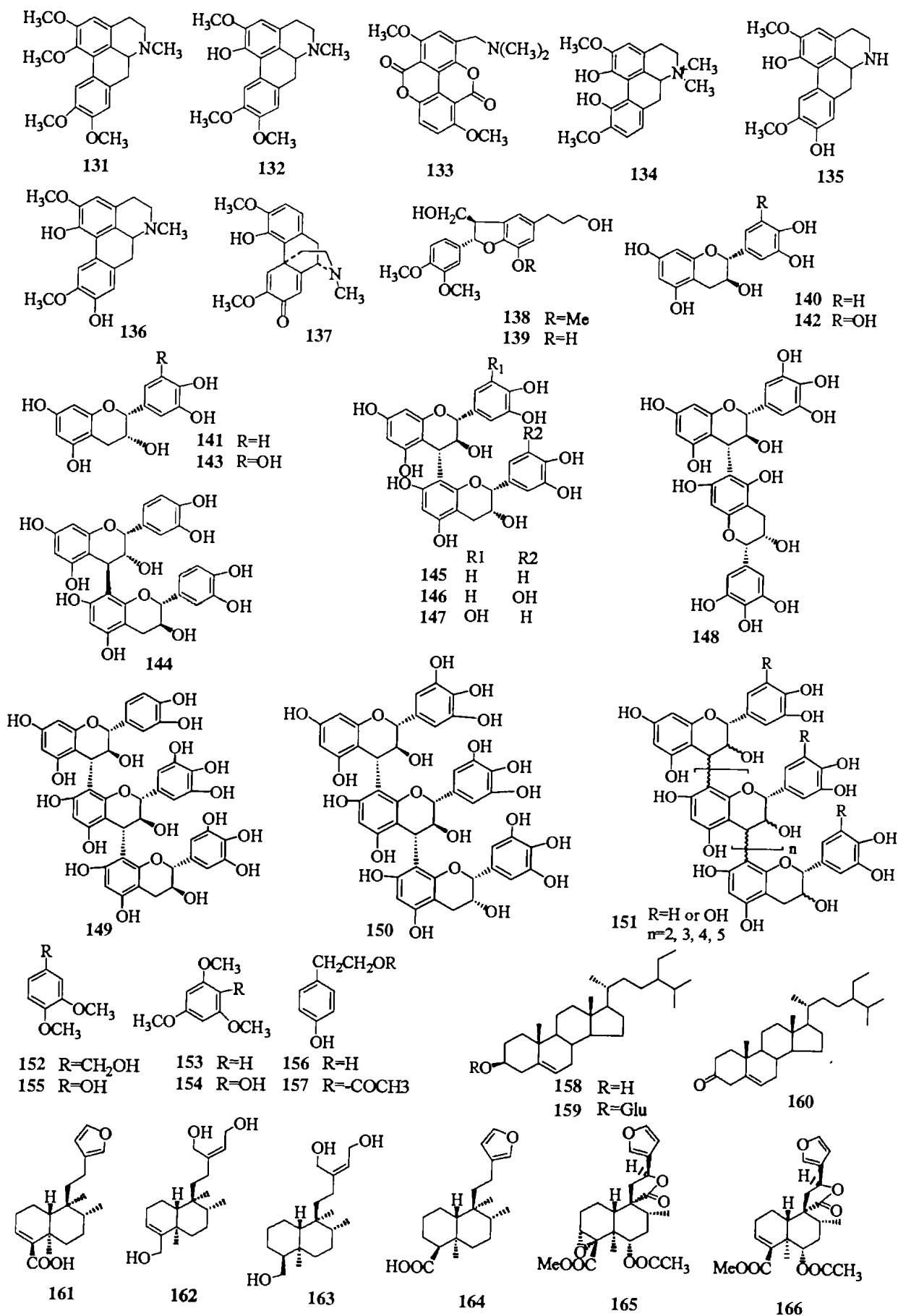


图7 南美血竭中生物碱、酚类及萜类成分(131~166)

Fig.7 Alkaloids, phenols and terpenoids(131~166) isolate from Sangre de Drago



南美洲民间常用的血竭称为“Sangre de Drago”或“Sangue de Drago”,来源于大戟科巴豆属植物 *Croton salutaris*, *C. lechleri*, *C. erythrochilus* 或 *C. draconoides* (*C. palanostigma*)等产生的红色树脂。主要分布于秘鲁和厄瓜多尔。用于治疗多种疾病,如:创伤,癌症,炎症以及细菌感染等。由于商业需求导致大量的砍伐,作为天然资源的林木变得十分稀有了。化学成分的研究工作在最近才展开。研究表明,此类血竭中的主要成分有生物碱,萜类,原花青素类等,其中生物碱 *taspine* 认为是活性成分。原花青素类成分占整个提取物的 90% 以上。

#### 4.1 生物碱类成分

Bettolo 和 Scarpati 从 *C. draconoides* 分离得到三个生物碱海罂粟碱 *glaucine* (131), *taliporphine* (132), 以及 *taspine* (133)<sup>[53]</sup>。Perdue 等从 *C. lechleri* 分离得到 *taspine*<sup>[54]</sup>。Milanowski 等分析了 *C. lechleri* 中生物碱类成分,从中得到了六个生物碱 *aspine*, *glaucine*, *taliporphine*, *magnoflorine* (134), *norisoboldine* (135) 和 *isoboldine* (136)。同时还分析了该植物的化学成分与地理分布的关系,认为不同分布地区的 *C. lechleri* 存在三个生物碱化学型<sup>[55]</sup>。Pieters 等从商品南美血竭中得到 *taspine*<sup>[56]</sup>。Carlin 和 Perdue 等分别从 *C. lechleri* 分离得到 *taspine* 以及 *sinoacutine* (137)<sup>[54,57,58]</sup>。

#### 4.2 酚类成分

Pieters 等从商品南美血竭中得到两个苯并呋喃类化合物 3',4-*O*-dimethylcedrusin (138), 4-*O*-methylcedrusin (139) 以及 *taspine*<sup>[56]</sup>。Cai 等在研究血竭(原植物来源于 *C. lechleri*) 时发现组成红色树脂的成分 90% 以上是原花青素类成分,分离到 (+)-catechin (140), (-)-epicatechin (141), (±)-gallocatechin (142), (-)-epigallocatechin (143), procynidins B-1 (144), B-4 (145), catechin-(4 $\alpha$ →8)-epigallocatechin (146), gallocatechin-(4 $\alpha$ →8)-epicatechin (147), gallocatechin-(4 $\alpha$ →6)-epigallocatechin (148), catechin-(4 $\alpha$ →8)-gallocatechin (149) 和 gallocatechin-(4 $\alpha$ →8)-gallocatechin-(4 $\alpha$ →8)-epigallocatechin (150) 等。他还对寡聚体也进行了分析,表明八聚体的存在,分子量最高可以达到 6000 (151)<sup>[59]</sup>。

#### 4.3 萜类成分

Cai 等对南美血竭(原植物为 *C. lechleri*) 中的微量成分也进行了研究,除得到 *taspine*, 简单酚类以及

甾体类化合物(152~160)外,还得到了 4 个 clerodane 型骨架的二萜 (163~164), 其中两个为新化合物 *crolechinol* (163), *crolechinic acid* (164) 后者的结构被 Costa 等修正)<sup>[60-62]</sup>。Cai 等从 *C. lechleri* 树皮中还分离到两个新的 clerodane 型骨架的二萜 *korberin A* (165) 和 *B* (166)。

## 5 血竭的生理活性

### 5.1 抗菌,抗病毒活性

林启云报道了广西血竭对 10 种常见的细菌和真菌病有较好的抑制作用<sup>[61]</sup>。云南产龙血竭对枝孢嗜果仓霉 (*Cladosporium carpophilum*), 禾谷镰刀菌龙血树变种 (*Fusarium gramineum* var. *dracaena*), 禾谷镰刀菌云南变种 (*Fusarium gramineum* var. *yunnanensis*) 以及出芽短梗菌 (*Aureobasidium pullulans*) 的生长具有一定的抑制作用<sup>[11]</sup>。Cai 等人研究了 *korberin A* 和 *B* 对枯草杆菌和大肠杆菌的抑制作用。结果表明, *korberin A* 和 *B* 对枯草杆菌有一定的抑制作用,而对大肠杆菌没有抑制作用。胡迎庆等研究了剑叶龙血树中二苯乙烯类成分抗真菌活性,结果表明,紫檀氏对红色毛癣菌,须癣毛癣菌,白色念珠菌,近平滑念珠菌,新生隐球菌和烟曲霉菌均有效,而白藜芦醇仅对红色毛癣菌和须癣毛癣菌有效<sup>[64]</sup>。

### 5.2 抗炎作用

盐酸塔斯平碱对角叉菜胶所致小鼠炎性反应具有明显的抑制作用,并呈剂量依赖关系。盐酸塔斯平碱对角叉菜胶所致小鼠关节炎性的活性较 *phenylbutazon* 强四倍以上。口服其  $ED_{50}$  为 58 mg/kg。Dracoflavane B1 及其甲醚化产物对角叉菜胶所致小鼠炎性反应具有明显的抑制作用。Miller 等研究证实了南美血竭抑制触觉传入神经的作用。该研究进一步证明了南美血竭在民间药用中作为止痒,止痛等作用<sup>[65,66]</sup>。Risco 等南美血竭的免疫活性调节作用<sup>[67]</sup>。

### 5.3 抗雌激素作用

研究表明,二氢查耳酮 2,6-dimethoxy-4,4'-dihydroxydihydrochalcone 以及高异黄酮 5,7,4'-trihydroxy-homoisoflavone 均表现出类雌性激素样活性,与染料木素和大豆素类似<sup>[18]</sup>。

### 5.4 抗细胞增殖作用

从 *Croton lechleri* 中得到一种木质素 3',4-*O*-dimethylcedrusin 在 250  $\mu$ g/mL 时具有细胞毒活性。塔斯平碱的细胞毒活性剂量为 0.5  $\mu$ g/mL。南美血

竭对人体癌细胞株 AGS(胃癌), HT29 以及 T84(直肠癌)的生长在 10~200  $\mu\text{g}/\text{mL}$  有抑制作用, 并呈剂量依赖关系。同时, 南美血竭(100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 可诱导细胞凋亡, 并可以改变微管的结构<sup>[68]</sup>。盐酸塔斯平碱对包皮成纤维细胞在浓度低于 150  $\text{ng}/\text{mL}$  时没有细胞毒作用, 并且可以促进细胞的转移。该结论可部分解释血竭具有促进伤口愈合的作用。高浓度时则表现为细胞毒作用<sup>[69]</sup>。

### 5.5 抗脂质过氧化作用

脂质过氧化 (LPO) 是指发生在不饱和脂肪酸共价键上的一系列自由基反应。近年来的研究表明, LPO 与多种疾病的发生, 发展有密切关系, 包括肿瘤, 化学中毒, 炎性反应, 自身免疫性疾病, 衰老以及心血管疾病等。在体外和体内两方面研究云南产龙血竭对脂质过氧化反应的影响, 结果表明: 云南血竭 (25  $\mu\text{g}/\text{mg}$ ) 能显著抑制由  $\text{Fe}^{2+}$ -cystein 反应系统所诱导的大鼠肝微粒体脂质过氧化, 抑制率达 96.5%; 明显抑制红细胞膜脂质过氧化所致的膜流动性降低; 延长  $\text{Cu}^{2+}$  诱导 LDL 氧化修饰延迟时间 (lag time)。小鼠经口服给药, 血清 MDA 显著下降, SOD 及 CAT 活性升高并呈剂量依赖性。结果表明, 血竭具有抗脂质过氧化作用, 该作用与其清除氧自由基, 提高抗氧化酶活性有关<sup>[1]</sup>。研究了云南血竭对家兔实验性动脉粥样硬化过程中血脂及脂质过氧化损伤的影响。结果表明, 血竭 1.0  $\text{g}/\text{kg}\cdot\text{d}^{-1}$  有降低血液中总胆固醇  $\div$  甘油三酯, 脂质过氧化物水平以及升高 SOD 活性, 延长 LDL 氧化修饰的延迟时间并减少氧化产物硫代巴比妥酸反应物质生成, 减轻主动脉以及冠状动脉病变以及降低组织中 MDA 作用<sup>[3]</sup>。

### 5.6 抗胃溃疡和糖尿病作用

南美血竭对实验性胃溃疡有治疗作用, 可降低脊髓细胞过氧化酶活性, 缩小溃疡面以及减少溃疡部位细菌的含量。研究表明, 南美血竭是一种具有潜力的用于治疗胃溃疡的药物, 其作用机制可能与抗菌, 抗炎以及抑制触觉神经传导有关<sup>[65]</sup>。(-)-表儿茶素对四氧嘧啶诱导的小鼠糖尿病有抑制作用, 可促进高血糖水平恢复正常<sup>[41]</sup>。

### 参考文献

1 Zheng QA(郑庆安), Chen JT(陈江弢), Zhang YJ(张颖君), et al. Origin and Diffusion of Dragon's Blood, a famous folk herb. *Acta bot Yunnan* (云南植物研究), 2003, (Suppl. XIV): 102-107

2 Xie ZW(谢宗万). Textual studies on origin of Dragon's Blood resin. *Zhong Yao Cai* (中药材), 1989, 12(7): 40-43

3 Cheng GZ(陈国珍), Zha X(查旭), Yang WM(杨为民), et al. Effects of Dragon Blood resin native to Yunnan on lipid peroxidation of rabbit atherosclerosis. *Acta Pharm Sinica* (药学报), 2003, 35(suppl.): 17-20

4 Zhou ZH(周志宏), Wang JL(王锦亮), Yang CR(杨崇仁). Chemical constituents of Sanguis Draxonis made in China. *Chin Trad Herb Drugs* (中草药), 2001, 32: 484-486

5 Wang JL(王锦亮), Ruan DC(阮德春), Cheng ZY(程治英), et al. Phytoalexins in *Dracaena cochinchinensis*. *Chin J Appl Ecol* (应用生态学报), 1999, 10: 255-256

6 Zheng QA(郑庆安), Li HZ(李海舟), Zhang YJ(张颖君), et al. Flavonoids from the resin of *Dracaena cochinchinensis*. *Helv Chim Acta*, 2004, 87: 1167-1171

7 Lu WJ(卢文杰), Wang XF(王雪芬), Cheng JY(陈家源), et al. Studies on the chemical constituents of chloroform extraction of *Dracaena cochinchinensis*. *Acta Pharm Sinica* (药学报), 1998, 33: 755-758

8 Meksuriyen D, Cordell GA. Retrodihydrochalcones from *Dracaena loureiri*. *J Nat Prod*, 1988, 51: 1129-1135

9 Masaoud M, Ripperger H, Himmelreich U, et al. Cinnabarone, a biflavonoid from dragon's blood of *Dracaena cinnabari*. *Phytochemistry*, 1995b, 38: 751-753

10 Ichikawa K, Kitaoka M, Taki M, et al. Retrodihydrochalcones and homoisoflavones isolated from Thai medicinal plant *Dracaena loureiri* and their estrogen agonist activity. *Planta Med*, 1997, 63(3): 540-543

11 Zhou ZH(周志宏), Wang JL(王锦亮), Yang CR(杨崇仁). Cochinchinenin-a new chalcone dimer from the Chinese Dragon Blood. *Acta Pharm Sinica* (药学报), 2001, 36: 200-204

12 Zheng QA, Yang CR. A new meta-homoisoflavane from the fresh stems of *Dracaena cochinchinensis*. *J Asian Nat Prod Res*, in press

13 Wang JL(王锦亮), Li XC(李兴从), Yang CR(杨崇仁), et al. Chemical constituents of dragon's Blood resin from *Dracaena cochinchinensis* in Yunna and their antifungal activities. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 1995, 17: 336-340

14 Camarda L, Merlini L, Nasini G. Dragon's blood from *Dracaena draco*, structure of novel homoisoflavanoids. *Heterocycles*, 1983, 20(1): 39-43

15 Tu PF(屠鹏飞), Tao J(陶晶), Hu YQ(胡颖庆), et al. Flavones from Wood *Dracaena conchinchinensis*. *Chin Nat Prod* (中国天然药物), 2003, 1: 27-29

16 Masaoud M, Himmelreich U, Ripperger H, et al. New biflavonoids from dragon's blood of *Dracaena cinnabari*. *Planta Med*, 1995, 61: 341-344

- 17 Masaoud M, Ripperger H, Porzel A, *et al.* Flavonoids of dragon's blood from *Dracaena cinnabari*. *Phytochemistry*, 1995a, 38: 745-749
- 18 Masaoud M, Schmidt J, Adam G. Sterols and triterpenoids from *Dracaena cinnabari*. *Phytochemistry*, 1995d, 38: 795-796
- 19 Vesela D, Marek R, Ublik K, *et al.* Dracophane, a metacyclopentane derivative from the resin of *Dracaena cinnabari* Balf. *Phytochemistry*, 2002, 61: 967-970
- 20 Meksuriyen D, Cordell GA. Traditional medicinal plants of Thailand, IX. 10-hydroxy-11-methoxydracaenone and 7, 10-dihydroxy-11-methoxydracaenone from *Dracaena louveiri*. *J Nat Prod*, 1987, 50: 1118-1125
- 21 Wei H(韦宏), Wen DX(文东旭), Liu XS(刘晓松), *et al.* Studies on the chemical constituents of petroleum ether and ethyl acetate extraction and of Dragon's Blood resin from *Dracaena cochinchinensis* in Guangxi. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1998, 23: 616-617
- 22 Hu YQ(胡迎庆), Tu PF(屠鹏飞), Li RY(李若瑜), *et al.* Studies on stilbene derivatives from *Dracaena cochinchinensis* and their antifungal activities. *Chinese Tradit Herb Drugs* (中草药), 2001, 32: 104-106
- 23 Lu WJ(卢文杰), Wang XF(王雪芬), Cheng JY(陈家源). Studies on the chemical constituents of *Dracaena cochinchinensis*(Lour.) S. C. Chen. *Guangxi Zhong Yi Yao* (广西中医药), 1993, 16(1): 38-39
- 24 Zhou ZH(周志宏), Wang JL(王锦亮), Yang CR(杨崇仁). Three glycosides from the Chinese Grangon's Blood (*Dracaena cochinchinensis*). *Chinese Tradit Herb Drugs* (中草药), 1999, 30: 801-804
- 25 Yang CR(杨崇仁), Wang Z(王哲). Steroidal saponins from fresh fruits of *Dracaena cambodiana*. *Acta bot Yunnan* (云南植物研究), 1986, 8: 355-358
- 26 Zheng QA, Yang CR. Pregnane glycosides from *Dracaena cochinchinensis*. *J Asian Nat Prod Res*, 2003a, 5: 291-296
- 27 Zheng QA, Yang CR. Dracaenoside A and B, new C-22 steroidal lactone glycosides from the stem of *Dracaena cochinchinensis*. *Chin Chem Lett*, 2003b, 14: 1261-1264
- 28 Zheng QA, Zhang YJ, Yang CR. Steroidal glycosides from stem of *Dracaena cochinchinensis*. *Steroids*, 2004, 69: 111-119
- 29 Committee of Chinese Pharmacopoeia. Chinese Pharmacopoeia (two thousand version), the first. Beijing: Chemical Industry Publishing House. P: 110-111
- 30 Brockmann and Haase, 1936. Ber., 69: 1950
- 31 Brockmann and Junge, 1943. Ber., 76: 751
- 32 Robertson A, Whalley WB. The pigments of "dragon's blood" resin. Part II. A synthesis of dracorhodin. *J Chem Soc*, 1950, 1882-1884
- 33 Robertson A, Venkateswarlu V, Whalley WB. The pigments of "dragon's blood" resin. Part V. some flavans. *J Chem Soc*, 1954, 3137-3142
- 34 Cardillo G, Merlini L, Nasini G, *et al.* Constituents of dragon's blood. part I. structure and absolute configuration of new optically active flavans. *J Chem Soc(C)*, 1971, 3967-3970
- 35 Arnone A, Nasini G, Merlini L. Constituents of dragon's blood. part III. dracocephane, a novel type of biflavanoid. *Heterocycles*, 1989, 29: 1119-1125
- 36 Arnone A, Nasini G, Merlini L. Constituents of dragon's blood. part 4. dracoflavan A, a novel secotriflavanoid. *J Chem Soc, Perkin Transaction I*, 1990, 2637-2640
- 37 Arnone A, Nasini G, Orso Vajna de Pava, *et al.* Constituents of Dragon's Blood. 5. dracoflavans B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, D<sub>1</sub>, and D<sub>2</sub>, new a-type deoxyproanthocyanidins. *J Nat Prod*, 1997, 60: 971-975
- 38 Piozzi F, Passannanti S, Paternostro MP. Diterpenoid resin acids of *Daemonorops draco*. *Phytochemistry*, 1974, 13: 2231-2233
- 39 Nasini G, Piozzi F. Pterocarpol and triterpenes from *Daemonorops draco*. *Phytochemistry*, 1981, 20: 514-516
- 40 Adinarayana D, Syamasundar KV. A new sesquiterpene alcohol from *Pterocarpus marsupium*. *Phytochemistry*, 1982b, 21: 1083-1085
- 41 Chakravarthy BK, Gupta S, Gambhir SS, *et al.* The prophylactic action of (-)-epicatechin against alloxan induced diabetes in rats. *Life Sci*, 1981, 29: 2043-2047
- 42 Chakravarthy BK, Gupta S, Gode KD. Functional beta cell regeneration in the islets of pancreas in alloxan induced diabetic rats by (-)-epicatechin. *Life Sci*, 1982, 31: 2693-2697
- 43 Maurya R, Ray AB. Constituents of *Pterocarpus marsupium*. *J Nat Prod*, 1984, 47: 179-181
- 44 Adinarayana D, Syamasundar KV, *et al.* Structure elucidation of pterosupin from *Pterocarpus marsupium*, the first naturally occurring c-glycosyl- $\beta$ -hydroxy-dihydrochalcone. *Z. Naturforsch*, 1982a, 37c: 145-147
- 45 Mathew J, Rao AVS. Propterol: a 1, 3-diarylpropan-2-ol from *Pterocarpus marsupium*. *Phytochemistry*, 1984a, 23: 897-898
- 46 Mathew J, Rao AVS. Propterol B, a further 1, 3-diarylpropan-2-ol from *Pterocarpus marsupium*. *Phytochemistry*, 1984b, 23: 1814-1815
- 47 Mitra J, Joshi T. An isoflavone glycoside from the heartwood of *Pterocarpus marsupium*. *Phytochemistry*, 1982, 21: 2429-2430
- 48 Mitra J, Joshi T. Isoflavonoids from the heartwood of *Pterocarpus marsupium*. *Phytochemistry*, 1983, 22: 2326-2327
- 49 Mathew J, Rao AVS. Chemical examination of *Pterocarpus marsupium*. *J Indian Chem Soc*, 1984, LXI: 728-729
- 50 Mathew J, Rao AVS. Carpusin: a novel 2-hydroxy-2-benzyl-

- coumaranone from *Pterocarpus marsupium*. *Phytochemistry*, 1983,22:794-795
- 51 Mohan P, Joshi T. Two anthochlor pigments from heartwood of *Pterocarpus marsupium*. *Phytochemistry*, 1989b,28:2529-2530
- 52 Mohan P, Joshi T. Two aurne glycosides from the flowers of *Pterocarpus marsupium*. *Phytochemistry*, 1989a,28:1287-1288
- 53 Bettolo RM, Scarpati ML. Alkaloids of *Croton draconoides*. *Phytochemistry*, 18:520
- 54 Perdue GP, Blomster RN, Blake DA, et al, 1979. South American plants II. Taspine Isolation and anti-inflammatory activity. *J Pharm Sci*, 1979, 68:124-125
- 55 Milanowski DJ, Winter REK, Elvin-Lewis MPF, et al. Geographic distribution of three alkaloid chemotypes of *Croton lechleri*. *J Nat Prod*, 2002, 65:814-819
- 56 Pieters L, Bruyne Td, Claeys M, et al, Isolation of a dihydrobenzofuran lignan from south American dragon's blood (*Croton* spp.) as an inhibitor of cell proliferation. *J Nat Prod*, 1993, 56:899-906
- 57 Carlin L, Vaisberg AJ, Hammond GB. Isolation of sinoacutine from the leaves of *Croton lechleri*. *Planta Med*, 1996, 62:90-91
- 58 Carlin L, Vaisberg AJ, Hammond GB, et al, *Planta Med*, 1989, 55:140-143
- 59 Chen ZP, Cai Y, Phillipson JD. Studies on the anti-tumor, anti-bacterial, and wound-healing properties of Dragon's Blood. *Planta Med*, 1994, 60:541-545
- 60 Cai Y, Evans FJ, Roberts MF, et al. Polyphenolic compounds from *Croton lechleri*. *Phytochemistry*, 1991, 30:2033-2040
- 61 Cai Y, Chen ZP, Phillipson JD. Diterpenes from *Croton lechleri*. *Phytochemistry*, 32:755-760
- 62 Cai Y, Chen ZP, Phillipson JD. Clerodane diterpenoids from *Croton lechleri*. *Phytochemistry*, 1993a, 34:265-268
- 63 Costa M, Perles EC, Fujiwara FY, et al. Synthesis of methyl dihydrohardwickiate and its C-4 epimer structural amendment of natural crolechinic acid. *Phytochemistry*, 2000, 53:851-854
- 64 Lin QY (林启云). Pharmacologica and toxicity of dragon's Blood resin from *Dracaena cochinchinensis* in Guangxi. *Guangxi Zhong Yi Yao* (广西中医药), 1986, 9(6):33-35
- 65 Hu YQ (胡迎庆), Gong B (宫飙). Advances in study on chemical constituents and pharmacological activities in plants of *Dracaena* Vand. Exl. *World Phytomed-Plant Med Fence* (国外医药:植物药分册), 2000, 15(1):5-8
- 66 Miller MJS, MacNaughton WK, Zhang XJ, et al. Treatment of gastric ulcers and diarrhea with the Amazonian herbal medicine sangre de grado. *Am. J Physiol Gastrointest, Liver Physiol*, 2000, 179:G-192-200
- 67 Miller MJS, Vergnolle N, McKnight W, et al. Inhibition of neurogenic inflammation by the Amazonian herbal medicine sangre de grado. *J Investigative Dermatology*, 2000, 117:725-730
- 68 Risco E, Ghia F, Vila R, et al. Immunomodulatory activity and chemical characterization of Sangre de Drago (Dragon's Blood) from *Croton lechleri*. *Planta Med*, 2003, 69:785-794
- 69 Sandoval M, Okuhama NN, Clark M, et al. Sangrede grado *Croton palano* stigma induces apoptosis in human gastrointestinal cancer cells. *J Ethnopharmacology*, 2002, 80:121-129
- 70 Vaisberg AJ, Milla M, Planas MC, et al. Taspine is the cicatrizant principle in Sangre de Grado extracted from *Croton lechleri*. *Planta Med*, 1989, 55:140-143