

# 中国薯蓣属植物中的甾体皂苷及甾体皂苷元

唐世蓉<sup>①</sup>, 杨如同, 潘福生, 赵爱明, 庞自洁

[江苏省·中国科学院植物研究所(南京中山植物园), 江苏南京 210014]

**摘要:** 中国薯蓣属(*Dioscorea* L.)植物含有约21种甾体皂苷元, 其中大部分种类含有 $3\beta$ -羟基皂苷元, 少数种类含有 $3\alpha$ -羟基皂苷元。从薯蓣属13种植物中共分离出59个甾体皂苷成分, 按化学结构可将这些甾体皂苷分为4种类型。约有17种薯蓣属植物含有甾体皂苷元(主要为薯蓣皂苷元), 均为根茎组(Sect. *Stenophora*)种类。在查阅大量资料的基础上, 对各种类所含的甾体皂苷元和甾体皂苷成分及各成分的化学结构进行了归纳和综述。

**关键词:** 薯蓣属; 甾体皂苷; 甾体皂苷元

中图分类号: Q946.8; R284 文献标识码: A 文章编号: 1004-0978(2007)02-0064-09

**Steroidal saponin and steroid sapogenin in Chinese *Dioscorea* L.** TANG Shi-rong<sup>①</sup>, YANG Ru-tong, PAN Fu-sheng, ZHAO Ai-ming, PANG Zi-jie (Institute of botany, Jiangsu Province and the Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210014, China), *J. Plant Resour. & Environ.* 2007, 16(2): 64–72

**Abstract:** There are twenty-one compounds of steroid sapogenins in Chinese *Dioscorea* L., the type of  $3\beta$ -hydroxy sapogenin exists in most species, only a few species contain the type of  $3\alpha$ -hydroxy sapogenin. Fifty-nine compounds of steroid saponin are separated from thirteen species of Chinese *Dioscorea*, and which can be divided into four types. Seventeen species belonging to Sect. *Stenophora* of *Dioscorea* contain steroid sapogenin (mostly diosgenin). Based on consulting the literatures, constituents of steroid saponins and steroid sapogenins in different species of *Dioscorea* and chemical structures of these compounds are summarized and reviewed.

**Key words:** *Dioscorea* L.; steroid saponin; steroid sapogenin

中国薯蓣属(*Dioscorea* L.)植物含甾体皂苷元的种类约有17种, 均为根茎组(Sect. *Stenophora*)种类, 所含的主要皂苷元为薯蓣皂苷元(diosgenin), 为合成激素类药物的重要原料<sup>[1]</sup>。近年来, 有研究发现, 该类皂苷成分还有抗炎、平喘、扩冠、降血脂及抗肿瘤等生理活性作用<sup>[2,3]</sup>; 一些种类所含的水溶性皂苷可治疗冠心病和心绞痛, 并已有制剂用于临床<sup>[4~7]</sup>。为了寻找优质高含量的新资源、筛选新的生理活性成分, 中国学者做了大量的研究工作。作者根据自己的研究成果, 结合相关的文献资料, 对中国薯蓣属植物所含的甾体皂苷和甾体皂苷元成分进行了归纳和综述。

## 1 薯蓣属植物中的甾体皂苷元

目前, 从薯蓣属植物中共得到21种甾体皂苷元(表1)。薯蓣属植物普遍含有 $3\beta$ -羟基皂苷元类成分, 如薯蓣皂苷元及其C<sub>25</sub>位差向异构体——约茂

皂苷元(yamogenin), 少数种类则含 $3\alpha$ -羟基皂苷元, 如山草薢(*D. tokoro* Makino)中的约诺皂苷元(yonogenin)及山草薢皂苷元(tokorogenin)等<sup>[8,9]</sup>。1987年, 作者曾从盾叶薯蓣(*D. zingiberensis* C. H. Wright)的地上部分分离得到1个新皂苷元, 为 $3\beta$ - $24\alpha$ -羟基皂苷元<sup>[10]</sup>。除了已发现的在C<sub>22</sub>位或C<sub>24</sub>位有羟基或甲氧基的皂苷元外<sup>[10,11]</sup>, 近年来还发现在C<sub>23</sub>位或C<sub>27</sub>位有羟基(甲氧基)的皂苷元, 如黄山药(*D. panthaica* Prain et Burk.)中的黄山药皂苷C(dioscoreside C)<sup>[12]</sup>及粉背薯蓣(*D. collettii* Hook. f. var. *hypoglauca* (Palibin) Pei et Ting)中的粉背皂苷F(hypoglaucone F)<sup>[13]</sup>等。

收稿日期: 2007-03-14

基金项目: 江苏省发展与改革委员会2004年度省级产业技术研究和开发基金资助(2004[418])

作者简介: 唐世蓉(1933-), 女, 浙江鄞县人, 本科, 研究员, 主要从事植物化学方面的研究工作。

<sup>①</sup> 通讯作者

## 2 薯蓣属植物中的甾体皂苷

迄今为止,从薯蓣属植物中共分离出59个不同的甾体皂苷成分(表2),根据化学结构可将这些甾体皂苷分为以下4个类型: $3\beta$ -羟基- $\Delta^5(25R)$ -

螺甾烷型; $3\beta$ -羟基- $\Delta^5(25S)$ -螺甾烷型; $3\alpha$ -羟基螺甾烷型和 $3\beta$ -羟基呋甾烷型(F环开环)。大多数皂苷成分是以皂苷元的 $3\beta$ -羟基与不同种类和不同数量的糖相连而成,也有少数皂苷的糖基连在 $1\beta$ 或 $2\beta$ 位的羟基上,如约诺皂苷元及山草薢皂苷元,另外少数皂苷与阿拉伯糖相连<sup>[14]</sup>。按照糖

表1 中国薯蓣属植物所含的甾体皂苷元

Table 1 Steroidal saponins in Chinese *Dioscorea* L. plants

英文名 English name	中文名 Chinese name	英文名 English name	中文名 Chinese name
diosgenin <sup>1)</sup>	薯蓣皂苷元	yamogenin <sup>1)</sup>	约茂皂苷元
diosgenin acetate	薯蓣皂苷元乙酸酯	yamogenin acetate	约茂皂苷元乙酸酯
diosgenin palmitate	薯蓣皂苷元棕榈酸酯	yamogenin palmitate	约茂皂苷元棕榈酸酯
epismilagenin	表菝葜皂苷元	smilagenone	菝葜皂苷酮
yonogenin	约诺皂苷元	24 $\alpha$ -hydroxy-yamogenin <sup>1)</sup> (zingiberogenin)	24 $\alpha$ -羟基-约茂皂苷元 (盾叶皂苷元)
tokorogenin <sup>1)</sup>	山草薢皂苷元	igagenin	衣盖皂苷元
tenuipegenin	细柄皂苷元	diotigenin	地奥惕皂苷元
isodiotigenin	异地奥惕皂苷元	isotenuipegenin	异细柄皂苷元
neoyonogenin	新约诺皂苷元	neotokorogenin	新山草薢皂苷元
neotenuipegenin	新细柄皂苷元	sarsasapogenin	知母皂苷元
episarsasapogenin	表知母皂苷元		

<sup>1)</sup>这些成分是由江苏省·中国科学院植物研究所分离得到的 These compounds are discovered by the researchers in Institute of Botany, Jiangsu Province and the Chinese Academy of Sciences.

表2 中国薯蓣属植物所含的甾体皂苷

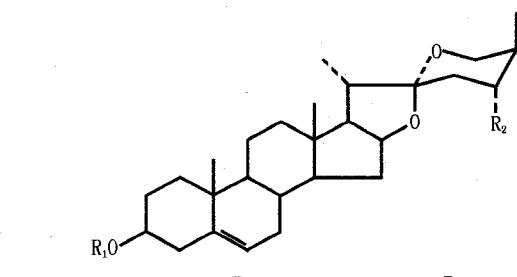
Table 2 Steroidal saponins in Chinese *Dioscorea* L. plants

英文名 English name	中文名 Chinese name	英文名 English name	中文名 Chinese name
dioscin <sup>1)</sup>	薯蓣皂苷	gracillin <sup>1)</sup>	纤细皂苷
trillin	延龄草皂苷	protodioscin <sup>1)</sup>	原薯蓣皂苷
protogracillin <sup>1)</sup>	原纤细皂苷	deltonin	三角叶皂苷
diosgenin triglucoside	薯蓣皂苷元三葡萄糖苷	diosgenin diglucoside	薯蓣皂苷元二葡萄糖苷
22-methoxy-protogracillin (kikubasaponin)	22-甲氧基-原纤细皂苷	22-methoxy-protodioscin (smilaxsaponin)	22-甲氧基-原薯蓣皂苷
deltoside(a+b)	水溶性三角叶皂苷(a+b) <sup>2)</sup>	spongioside A	海南草薢皂苷A
zingiberenin A <sup>1)</sup>	盾叶皂苷A	zingiberenin B <sup>1)</sup>	盾叶皂苷B
protozingiberenin A <sup>1)</sup>	原盾叶皂苷A	protozingiberenin B <sup>1)</sup>	原盾叶皂苷B
zingiberoside A <sub>1</sub> <sup>1)</sup>	盾叶皂苷A <sub>1</sub>	zingiberoside A <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	盾叶皂苷A <sub>2</sub>
zingiberoside A <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	盾叶皂苷A <sub>3</sub>	zingiberoside A <sub>4</sub> <sup>1)</sup>	盾叶皂苷A <sub>4</sub>
protozingiberensis saponin	原盾叶薯蓣皂苷	zingiberensis newsapponin	盾叶新皂苷
yononin <sup>1)</sup>	约诺皂苷	tokorinin	山草薢皂苷
hypoglaucone A <sup>1)</sup>	粉背皂苷A	protohypoglaucone A <sup>1)</sup>	原粉背皂苷A
hypoglaucone F	粉背皂苷F <sup>2)</sup>	hypoglaucone G	粉背皂苷G
dioscoreside A	黄山药皂苷A	dioscoreside B	黄山药皂苷B
dioscoreside C	黄山药皂苷C	dioscoreside E <sup>2)</sup>	黄山药皂苷E
pseudoprotogracillin	伪原纤细皂苷	pseudoprotodioscin	伪原薯蓣皂苷
parvifloside	小花盾叶薯蓣皂苷	deacylbrownioside	去酰百合皂苷
orbiculatoside A	园果三角叶皂苷A <sup>2)</sup>	methylparvifloside	甲基小花盾叶薯蓣皂苷
zingiberenin E	盾叶皂苷E		

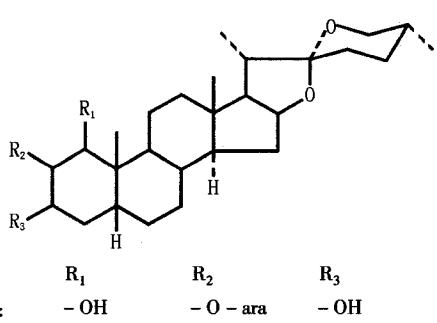
<sup>1)</sup>这些成分是由江苏省·中国科学院植物研究所分离得到的 These compounds are discovered by the researchers in Institute of Botany, Jiangsu Province and the Chinese Academy of Sciences. <sup>2)</sup>为作者代拟的中文名 Chinese names are assigned by authors.

与糖之间不同的连接位置又可分成不同的皂苷,如纤细皂苷(gracillin)和盾叶皂苷A(zingiberenin A)所连的糖基种类及数量完全一致,仅仅是内侧葡萄糖上所连的鼠李糖和葡萄糖的位置不同<sup>[15]</sup>。此外,中国学者还得到了5,20(22)-二烯呋甾皂苷类成分,如黄山药中的黄山药皂苷C<sup>[11]</sup>及福州薯蓣(*D. futschauensis* Uline ex R. Knuth)中的黄山药皂苷E(dioscoreside E)<sup>[16]</sup>;从圆果三角叶薯蓣(*D. deltoidea* var. *orbiculata* Prain et Burk.)中分离出以麦角甾醇为苷元的圆果三角叶皂苷A(orbiculatoside A)<sup>[17]</sup>及从海南草薢(*D. spongiosa* J. Q. Xi, M. Mizuno et W. L. Zhao)中分离到新的孕甾烷皂及胆固醇皂苷<sup>[18]</sup>。

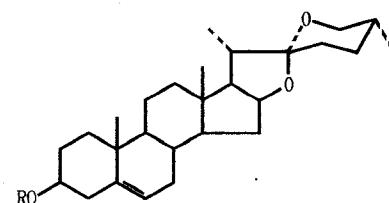
各种甾体皂苷的结构式如下,其中没有名称的皂苷均以文献号表示。



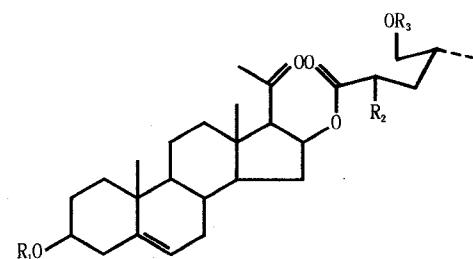
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
hypoglaucone A:	- glu(2←1)rha \(3←1)rha	- H
zingiberoside A <sub>1</sub> :	- glu(2←1)rha	- H
zingiberoside A <sub>2</sub> :	- glu(2←1)rha	- OH
zingiberoside A <sub>3</sub> :	- glu(2←1)rha \(4←1)glu	- H
colletinside I:	- glu	- H
colletinside II:	- glu(4←1)rha	- H
colletinside III:	- glu(2←1)rha \(4←1)rha	- H
colletinside IV:	- glu(2←1)rha \(3←1)glu	- H



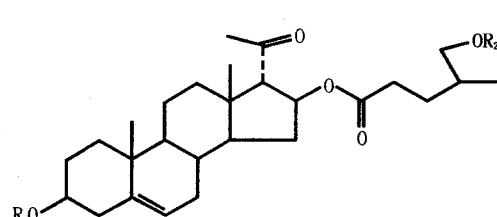
yononin:	- OH	- O - ara	- OH
tokoronin:	- O - ara	- OH	- OH



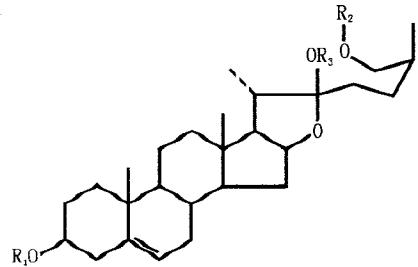
dioscin:	- glu(2←1)rha \(4←1)rha
gracillin:	- glu(2←1)rha \(3←1)glu
deltonin:	- glu(2←1)rha \(4←1)glu
trillin:	- glu
zingiberenin A:	- glu(2←1)glu \(3←1)rha
zingiberensis saponin:	- glu(4←1)glu(3←1)glu \(2←1)rha
diosgenin triglucoside:	- glu(3←1)glu \(4←1)glu
diosgenin diglucoside:	- glu(3←1)glu
dioscin DC:	- glu(4←1)rha(4←1)rha(3←1)rha
prosapaponin A of dioscin:	- glu(2←1)rha
prosapaponin B of dioscin:	- glu(4←1)rha



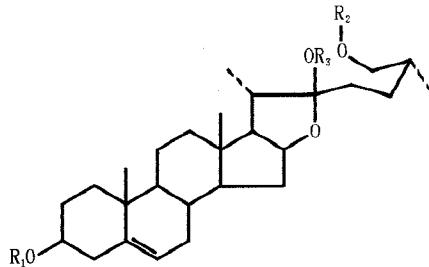
dioscoreside A:	- glu(3←1)glu \(2←1)rha	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
dioscoreside B:	- glu(4←1)rha \(2←1)rha	- OH	- glu
dioscoreside C:	- glu(4←1)rha \(2←1)rha		



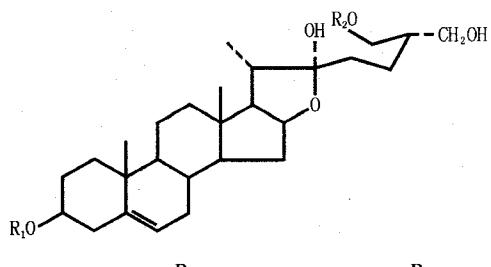
hypoglaucone G:	- glu(4←1)rha \(2←1)rha	R <sub>2</sub>
-----------------	----------------------------	----------------



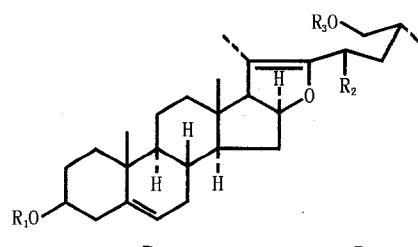
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
protoneodioscin:	- glu(2↔1)rha \ (4↔1)rha	- glu	- H
protoneogracillin:	- glu(2↔1)rha \ (3↔1)glu	- glu	- H
methylprotoneodioscin:	- glu(2↔1)rha \ (4↔1)rha	- glu	- CH <sub>3</sub>
methylprotoneogracillin:	- glu(2↔1)rha \ (3↔1)glu	- glu	- CH <sub>3</sub>



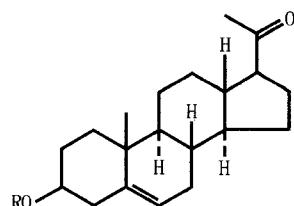
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
protodioscin:	- glu(2↔1)rha \ (4↔1)rha	- glu	- H
protogracillin:	- glu(2↔1)rha \ (3↔1)glu	- glu	- H
protozingiberenin A:	- glu(2↔1)glu \ (3↔1)rha	- glu	- H
deltoside a: ( protodeltonin)	- glu(2↔1)rha \ (4↔1)glu	- glu	- H
deltoside b:	- glu(2↔1)rha \ (4↔1)glu	- glu	- CH <sub>3</sub>
22-methoxy- protodioscillin:	- glu(2↔1)rha \ (3↔1)glu	- glu	- CH <sub>3</sub>
22-methoxy-protodioscin:	- glu(2↔1)rha \ (4↔1)rha	- glu	- CH <sub>3</sub>
[ 19 ] :	- glu(3↔1)glu(4↔1)glu \ (2↔1)rha	- glu	- H
parvifloside:	- glu(4↔1)glu(3↔1)glu \ (2↔1)rha	- glu	- H
methylparvifloside:	- glu(4↔1)glu(3↔1)glu \ (2↔1)rha	- glu	- CH <sub>3</sub>
protodioside( I ):	- glu(2↔1)rha	- glu	- H
zingiberenin E:	- glu(2↔1)glu(3↔1)glu \ (4↔1)rha	- glu	- CH <sub>3</sub>



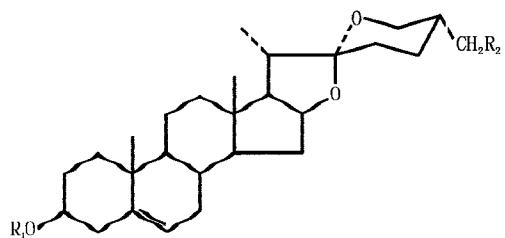
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
hypoglauclin F:	- glu(4↔1)rha \ (2↔1)rha	- glu
protohypoglaucline A:	- glu(2↔1)rha \ (3↔1)rha	- H



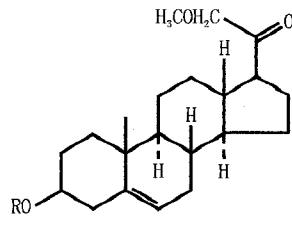
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
dioscoreside C:	- glu(4↔1)rha \ (2↔1)rha	- OCH <sub>3</sub>	- glu
pseudoprotodioscin:	- glu(4↔1)rha \ (2↔1)rha	- H	- glu
[ 11 ] :	- glu(2↔1)rha	- H	- glu
dioscoreside E:	- glu(3↔1)glu \ (2↔1)rha	- OCH <sub>3</sub>	- glu
pseudoprotogracillin:	- glu(3↔1)glu \ (2↔1)rha	- H	- glu



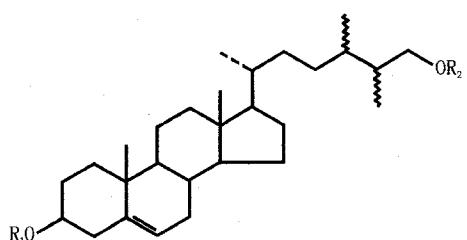
	R
pregnadienolone:	- glu(3↔1)rha \ (2↔1)rha
(3-O-β-gracillimatriose)	- glu(4↔1)rha
pregnadienolone:	- glu(4↔1)rha \ (2↔1)rha
(3-O-β-chacotriose)	- glu(3↔1)rha \ (2↔1)rha
[ 20 ] :	- glu(3↔1)rha \ (2↔1)rha



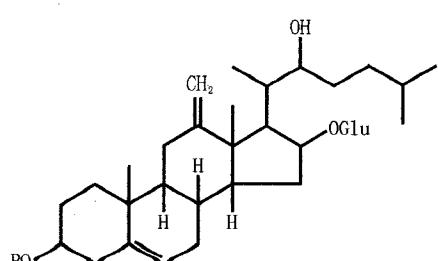
(25R) deacylbrownioside: R<sub>1</sub> - glu(2→1)rha  
 (25S)[21]: R<sub>2</sub> - OH  
 - glu(2→1)rha  
 \(3→1)glu



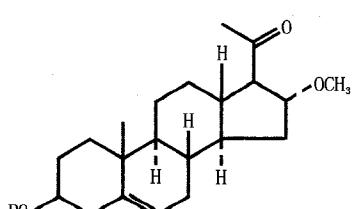
[20]: R - glu(4→1)rha  
 \(2→1)rha



orbiculatoside A: R<sub>1</sub> - glu  
 R<sub>2</sub> - glu(3→1)glu  
 \(6→1)glu(2→1)glu



spongioside: R - glu(4→1)rha  
 \(2→1)rha



R  
 [20]: - glu(4→1)rha  
 \(2→1)rha

### 3 留体皂苷及留体皂苷元 在薯蓣属植物中的分布

中国薯蓣属植物主要分布于长江以南各省区。为草质缠绕藤本,光滑或有刺,根状茎或块茎形状多样,单叶或掌状复叶,互生花单性,雌雄异株,少同株,蒴果,有翅。只有薯蓣属根状茎组种类含有留体皂苷元。根状茎组种类的显著特点之一是地下器官均为横生的多年生根状茎,大多呈圆柱形,也有块状或姜块状,常分支<sup>[1]</sup>。

#### 3.1 盾叶薯蓣中的留体皂苷和留体皂苷元<sup>[9,10,14,19,22~24]</sup>

盾叶薯蓣的根状茎呈圆柱形,指状或不规则分支,分支长短不一;外皮褐色,粗糙,有明显纵皱纹和白色圆点状根痕;断面橘黄色,质细而嫩,干后粉质。盾叶薯蓣根状茎所含留体皂苷成分有 zingiberenin A、zingiberenin B、zingiberensis newsaponin、protozingiberenin A、protozingiberensis saponin(结构与 protozingiberenin A 相同)、protozingiberenin B、deltonin 及 protodeltonin(结构与 deltoside a 相同);其鲜根含有 trillin、gracillin、protogracillin、diosgenin diglucoiside 及 zingiberenin E;其地上部分含有 zingiberoside A<sub>1</sub>、zingiberoside A<sub>2</sub>、zingiberoside A<sub>3</sub> 和 colletinside IV。从盾叶薯蓣鲜根中分离出的留体皂苷元成分有 diosgenin、epismilagenin 和 diosgenin palmitate;从其地上部分则得到 yamogenin 和 24α-hydroxy-yamogenin(zingiberogenin)。

#### 3.2 小花盾叶薯蓣中的留体皂苷和留体皂苷元<sup>[25~27]</sup>

小花盾叶薯蓣(*D. parviflora* Ting)的根茎含有 zingiberenin A、protozingiberenin A、gracillin、deltonin、protogracillin、deltoside a、diocsin、prosapogenin A of

dioscin、deacylbrownioside、diosgenin diglucoside、methyl deltoside(结构与deltoside b相同)、parvifloside、methyl parvifloside及diosgenin-3-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1→3)- $\beta$ -D-glucopyranosyl(1→4)-[ $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1→2)]- $\beta$ -D-glucopyranoside(结构与zingiberensis saponin相同)等甾体皂苷成分;所含甾体皂苷元成分有diosgenin、yamogenin、 $\beta$ -sitosterol和stigmasterol等。

### 3.3 穿龙薯蓣中的甾体皂苷和甾体皂苷元<sup>[4,28,29]</sup>

穿龙薯蓣(*D. nipponica* Makino)的根状茎细长,圆柱形,分支延伸很长,外皮浅黄褐色或土黄色,薄膜状多层脱落,有少数细根,断面鲜黄色,中央较浅,干后黄白色,质细而坚硬,干后木质性强,不易折断。所含甾体皂苷成分为dioscin、protodioscin、gracillin、protogracillin及dioscin DC等,并含有甾体皂苷元成分diosgenin。

### 3.4 纤细薯蓣中的甾体皂苷和甾体皂苷元<sup>[30,31]</sup>

纤细薯蓣(*D. gracillima* Miq.)根状茎呈圆柱形,略似竹鞭,不规则分支;外皮土黄色,平滑,纹理细密,干后凹凸皱缩;断面浅黄色,细而坚,干后粉质,不易折断。从纤细薯蓣根状茎中分离到的甾体皂苷成分有dioscin、protodioscin、gracillin、protogracillin及22-methoxy-protodioscin(smilaxsaponin)等;甾体皂苷元成分有diosgenin。

### 3.5 蜀葵叶薯蓣中的甾体皂苷和甾体皂苷元<sup>[32]</sup>

蜀葵叶薯蓣(*D. althaeoides* Knuth)根状茎细长,圆柱形;外皮浅灰黄色或土黄色,表面光滑,有明显纵深纹理,细根少数;断面白色或黄白色,干后浅黄色,嫩而细密,干后粉质,坚硬,不易折断,断面不平整。蜀葵叶薯蓣根状茎含有的甾体皂苷成分为dioscin和gracillin;含有的甾体皂苷元成分为diosgenin和diosgenin palmitate。

### 3.6 黄山药中的甾体皂苷和甾体皂苷元<sup>[12,33~38]</sup>

黄山药根状茎呈圆柱形,略弯曲,有分支;外皮黄褐色,略粗糙,有明显纵皱纹;断面浅黄色,有分支,质粗,坚硬,干后粉质,不易折断。从黄山药根状茎中分离到的甾体皂苷成分有dioscin、gracillin、trillin、protodioscin、prosapponin A of dioscin、prosapponin B of dioscin、dioscoreside A、dioscoreside B、dioscoreside C、dioscoreside D、deltoside、probioside(I)、26-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(25R)-furost-5-en-3 $\beta$ 、22 $\varepsilon$ 、26-triol-3-O-D- $\beta$ -glucopyranosyl-(1→3)- $\beta$ -D-glucopyr-

anosyl(1→4)-[ $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1→2)]- $\beta$ -D-glucopyranoside(结构与parvifloside相同)、26-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(25R)-furost-5,20(22)-diene-3 $\beta$ -26-diol-3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1→2)]- $\beta$ -D-glucopyranoside、pseudoprotodioscin、pregnadienolone(3-O- $\beta$ -gracillimatriose)及pregnadienolone(3-O- $\beta$ -chacotriose);分离到的甾体皂苷元成分有diosgenin和yamogenin。

### 3.7 福州薯蓣中的甾体皂苷和甾体皂苷元<sup>[16,20,21,39]</sup>

福州薯蓣根状茎长,圆柱形,略弯曲;外皮浅黄褐色或土黄色,皮薄,表面凹凸不平,有不规则纵深皱纹;断面乳白色,干后灰白色或黄白色,质粗糙而松,干后粉质,有韧性,不易折断。从福州薯蓣根状茎中分离到的甾体皂苷成分有trillin、dioscin、gracillin、dioscoreside E、pseudoproto gracillin、pseudo-protodioscin、dioscoreside C、protodioscin、protoneodioscin、protogracillin、protoneogracillin、22-methoxy-protodioscin、22-methoxy-protoneodioscin、22-methoxy-protogracillin、22-methoxy-protoneogracillin、26-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-3 $\beta$ -26-dihydroxy-(25R)-furost-5,20(22)-dien-3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl(1→2)- $\beta$ -D-glucopyranoside、16 $\alpha$ -methoxy-3 $\beta$ -{[O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1→2)-O-[ $\alpha$ -rhamnopyranosyl(1→4)]- $\beta$ -D-glucopyranosyl]oxy} pregn-5-en-20-one、21-methoxy-3 $\beta$ -{[O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1→2)-O-[ $\alpha$ -D-rhamnopyranosyl-(1→4)]- $\beta$ -D-glucopyranosyl]oxy} pregn-5,16-en-20-one、3 $\beta$ -{[O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1→2)-O-[ $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1→4)]- $\beta$ -D-glucopyranosyl]oxy} pregn-5,16-en-20-one、3 $\beta$ -{[O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1→2)-O-[ $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1→3)]- $\beta$ -D-glucopyranosyl]oxy} pregn-5,16-en-20-one 及(25S)-spirost-5-en-3 $\beta$ 、27-diol-3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1→2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl(1→3)- $\beta$ -D-glucopyranoside;分离到的甾体皂苷元成分有diosgenin和diosgenin palmitate。

### 3.8 绵萆薢中的甾体皂苷和甾体皂苷元<sup>[40~42]</sup>

绵萆薢(*D. septemloba* Thunb.)根状茎粗大,圆柱形,略呈结节状,略分支;外皮棕色或浅褐色,粗糙,有明显凹凸皱纹,细龟裂,根痕大而明显;断面浅黄色,干后白色,质粗而松,有韧性。绵萆薢根状茎含dioscin、gracillin、protodioscin、protogracillin及22-

methoxy-protogracillin( kikubasaponin ) 等甾体皂苷成分和 diosgenin 及 diosgenin palmitate 等甾体皂苷元成分。

### 3.9 山草薢中的甾体皂苷和甾体皂苷元<sup>[8,14,43~47]</sup>

山草薢(*D. tokoro* Makino)根状茎呈圆柱形,弯曲,不规则分支;外皮褐色,略粗糙,干后有不规则纵皱纹及细裂纹;断面浅黄色,质细,干后粉质。山草薢根状茎所含的甾体皂苷成分有 dioscin、gracillin、protodioscin、protogracillin、yononin 及 tokoronin;其地上部分含有的甾体皂苷元有 diosgenin、yamogenin、tokorogenin、yonogenin、igagenin、isodiotigenin、kogenin、isotenuipegenin、19-hydroxyyonogenin、proto-yonogenin 和 protoneoyonogenin。

### 3.10 细柄薯蓣中的甾体皂苷和甾体皂苷元<sup>[8,9,28]</sup>

细柄薯蓣(*D. tenuipes* Franch.)根状茎细长,圆柱形,分支略伸长;外皮草黄色,皮薄,表面光滑,有明显环状的节和节间;断面浅黄色,干后白色,质细而硬,粉质。细柄薯蓣根状茎含有的甾体皂苷成分为 dioscin;其地上部分所含的甾体皂苷元有 diosgenin、yamogenin、yonogenin、neoyonogenin、tokorogenin、neotokorogenin、tennipegegin 及 diotigenin。

### 3.11 叉蕊薯蓣中的甾体皂苷和甾体皂苷元<sup>[48~50]</sup>

叉蕊薯蓣(*D. collettii* Hook. f.)根状茎呈姜块状,多分支,分支不伸展,细根较长;外皮棕褐色,粗糙,有深凹凸皱缩;断面姜黄色,干后黄白色,质细坚硬,干后粉质,不易折断。其根状茎含有的甾体皂苷成分为 colletinside I、II、III 和 IV;含有的甾体皂苷元成分为 diosgenin、yamogenin。从其霉根中分离到的甾体皂苷元有 diosgenin palmitate、yamogenin palmitate、smilagenone、sarsasapogenone、epismilagenin、episarsasapogenin。

### 3.12 粉背薯蓣中的甾体皂苷和甾体皂苷元<sup>[13,51~56]</sup>

粉背薯蓣根状茎呈姜块状,多分支而略伸展,外皮棕褐色,较光滑,干后皱缩,断面姜黄色,干后黄白色,质细坚硬,不易折断。粉背薯蓣根状茎含有的甾体皂苷成分有 hypoglaucone A、protohypoglaucone A、gracillin、protogracillin、protodioscin、protoneogracillin、protoneodioscin、dioscin、prosapogenin A of dioscin、hypoglaucone F、hypoglaucone G 及 pregn-5,16-dien-3β-ol-20-one-3-O-α-L-rhamnopyranosyl-(1→2)-[α-L-rhamnopyranosyl-(1→4)]-β-D-glucopyranoside;含

有的甾体皂苷元有 diosgenin、yamogenin、diosgenin palmitate、yamogenin palmitate、diosgenin acetate 和 yamogenin acetate。

### 3.13 柴黄姜中的甾体皂苷和甾体皂苷元<sup>[57]</sup>

柴黄姜 [*D. nipponica* Makino subsp. *rothornii* (Prain et Burk.) C. T. Ting]根状茎细长,圆柱形,分支延伸很长,形如柴棍;外皮浅褐色,表面光滑,有细密纵行纹理和少数组根,断面黄白色,质坚硬,强木化,不易折断。其根状茎含有的甾体皂苷元成分为 diosgenin。

### 3.14 三角叶薯蓣中的甾体皂苷和甾体皂苷元<sup>[58,59]</sup>

三角叶薯蓣(*D. deltoidea* Wall. ex Griseb.)根状茎指状,不规则分支;外皮黄褐色,光滑,有细密纹理,有凹凸皱缩,有时外皮膜状;断面浅黄色,质细坚硬,干后粉质,不易折断。三角叶薯蓣根状茎含有的甾体皂苷成分有 deltonine、deltoside (a + b) 及 diosgenin triglucoside;含有的甾体皂苷元成分有 diosgenin、yamogenin、epismilagenin 及 epismilagenone。其变种圆果三角叶薯蓣含有的甾体皂苷成分为 orbiculatoside A<sup>[17]</sup>。

### 3.15 吊罗薯蓣中的甾体皂苷和甾体皂苷元<sup>[57]</sup>

吊罗薯蓣(*D. poilanei* Prain et Burk.)根状茎呈圆柱形,不规则分支;外皮棕色或浅褐色,光滑,略带革质,有明显圆点状根痕;断面白色,质粗,坚硬。含有的甾体皂苷元为 diosgenin。

### 3.16 异叶薯蓣中的甾体皂苷和甾体皂苷元<sup>[57]</sup>

异叶薯蓣(*D. biflorifolia* Pei et Ting)根状茎圆柱状,分支粗而长;外皮紫黑色,粗糙,凹凸皱缩,有龟裂和明显黄白色圆点状根痕;断面黄白色,质粗,坚硬。含有的甾体皂苷元为 diosgenin。

### 3.17 山葛薯中的甾体皂苷和甾体皂苷元<sup>[60]</sup>

山葛薯(*D. chingii* Prain et Burk.)根状茎粗大,不规则分支;外皮棕褐色,较平滑;断面浅黄色,质细粉质,不易折断。含有甾体皂苷元 tokorogenin,此外,薄层层析分析显示其还含有 yonogenin。

## 4 讨论和小结

资料显示,目前,从薯蓣属 13 种植物中共分离出 59 个不同的甾体皂苷成分,其中 38 个成分为近 10 年来中国科学家首次发现的新皂苷,其中的盾叶皂苷 B 及 D 的结构有待进一步确证。

17种薯蓣属植物含有薯蓣皂苷元成分,其中粉背薯蓣、叉蕊薯蓣、山萆薢和细柄薯蓣中还含C<sub>25</sub>位差向异构体约茂皂苷元,从小花盾叶薯蓣、山萆薢及黄山药中也分到了这2种皂苷元,但所含的比例不同<sup>[46,61]</sup>,这是薯蓣属植物普遍存在的3β-羟基皂苷元类型;另外,少数种类还含有3α-羟基皂苷元,如山萆薢中的约诺皂苷元和山萆薢皂苷元等;新鲜薯蓣根茎含大量的呋甾皂苷,而干燥的薯蓣根茎主要含有螺甾皂苷及少量呋甾皂苷,这可能是药材久置后引起酶解或提取过程中的产物,而在叉蕊薯蓣霉根中,仅能分离出皂苷元类成分<sup>[48]</sup>。由于在提取分离过程中使用了甲醇,因而呋甾皂苷通常以C<sub>22</sub>位羟基和甲氧基2种形式共存<sup>[25,59]</sup>。

日本学者曾从山萆薢及细柄薯蓣的地上部分分离出与其根中所含的甾体皂苷成分相对应的游离皂苷元<sup>[6]</sup>;作者从盾叶薯蓣的根状茎中分离到皂苷,其苷元为25R的薯蓣皂苷元,而从其地上部分则得到苷元为25S的约茂皂苷元的皂苷<sup>[10]</sup>,因此,初步推测这一现象与其生物转化过程有关。

山萆薢皂苷元和约诺皂苷元最初是从山萆薢根状茎中分离出来的成分,作者从山葛薯的根状茎中也分离得到山萆薢皂苷元<sup>[60]</sup>,并且在薄层层析分析时还显示出与约诺皂苷元R<sub>f</sub>值相同的另一个斑点,因此,根据植物化学分类学的原理,这2个种类的亲缘关系有待进一步探讨。

#### 参考文献:

- [1] 丁志遵, 唐世蓉, 秦慧贞, 等. 甾体激素原料植物[M]. 北京: 科学出版社, 1983. 49–61.
- [2] 李雪征, 金光珠. 草薢的研究进展[J]. 中国野生植物资源, 2002, 21(5): 8–10.
- [3] 王晓鹏. 薯蓣皂苷生物活性研究进展[J]. 国外医学·中医中药分册, 2004, 26(3): 138–141.
- [4] 方一苇, 赵家俊, 贺玉珍, 等. 穿龙薯蓣中两种水难溶性甾体皂苷的结构研究[J]. 药学学报, 1982, 17(5): 388–390.
- [5] 唐世蓉, 吴余芬, 庞自洁. 盾叶薯蓣皂苷成分的分离和应用研究[A]. 南京中山植物园研究论文集编辑组. 南京中山植物园研究论文集(1981)[C]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1982. 136–138.
- [6] 马海英, 赵志涛, 王丽娟, 等. 薯蓣皂苷元和黄山药总皂苷抗脂血症作用比较[J]. 中国中药杂志, 2002, 27(7): 528–530.
- [7] 中国科学院成都生物研究所, 成都地奥制药集团有限公司. 中国药用薯蓣资源植物研究与产业化开发[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [8] Reinhold L, Liwschitz Y. Progress in Phytochemistry (Vol. 3) [M]. Landon, New York, Sydney, Toronto: Interscience Publishers, 1972. 287–333.
- [9] 杨明河. 薯蓣属植物中的甾体皂苷元(综述)[J]. 中草药, 1981, 12(8): 41–47.
- [10] 唐世蓉, 姜志东. 盾叶薯蓣地上部分的三个新甾体皂苷[J]. 云南植物研究, 1987, 9(2): 233–238.
- [11] 刘承来, 陈延镛. 鲜盾叶薯蓣中原始皂苷的分离鉴定[J]. 植物学报, 1985, 27(1): 68–74.
- [12] 董梅, 吴立军, 陈泉, 等. 黄山药中甾体皂苷的分离与鉴定[J]. 药学学报, 2001, 36(1): 42–45.
- [13] Hu K, Dong A J, Yao X S, et al. A furostanol glycoside from rhizomes of *Dioscorea collettii* var. *hypoglauca* [J]. Phytochemistry, 1997, 44(7): 1339–1342.
- [14] 唐世蓉, 姜志东. 浙江山萆薢甾体皂苷成分的研究[J]. 植物学报, 1987, 29(2): 193–196.
- [15] 唐世蓉, 吴余芬, 庞自洁. 盾叶薯蓣甾体皂苷的分离鉴定[J]. 植物学报, 1983, 25(6): 556–562.
- [16] Liu H W, Wang S L, Cai B, et al. New furostanol glycosides from the rhizomes of *Dioscorea futschauensis* Kunch[J]. Journal of Asian Natural Products Research, 2003, 5(4): 241–247.
- [17] Shen P, Wang S L, Liu X K, et al. A new ergostanol saponin from *Dioscorea deltoidea* var. *orbiculata* [J]. Journal of Asian Natural Products Research, 2002, 4(3): 211–215.
- [18] 孔令仪, 林玉英. 2003年我国天然药物化学研究进展[J]. 中国天然药物, 2004, 2(5): 265–266.
- [19] 徐德平, 胡长鹰, 唐世蓉, 等. 盾叶薯蓣水溶性成分的研究[J]. 中草药, 2007, 38(1): 6–8.
- [20] Liu H W, Xiong Z L, Qu G X, et al. Two new pregnane glycosides from *Dioscorea futschauensis* R. Kunch [J]. Chem Pharm Bull, 2003, 51(9): 1089–1091.
- [21] Liu H W, Kobayashi H, Qu G X, et al. A new spirostanol saponin from *Dioscorea futschauensis* [J]. Chinese Chemical Letter, 2001, 12(7): 613–616.
- [22] 刘承来, 陈延镛, 唐易芳, 等. 盾叶薯蓣中甾体皂苷的分离鉴定[J]. 植物学报, 1984, 26(3): 283–289.
- [23] 康阿龙, 孙文基, 汤迎爽, 等. 薄层扫描法测定盾叶薯蓣中盾叶新苷和盾叶皂苷的含量[J]. 药物分析杂志, 2003, 23(1): 59–60.
- [24] 钱士辉, 袁丽红, 杨念去, 等. 盾叶薯蓣中甾体类化合物的分离与结构鉴定[J]. 中药材, 2006, 29(11): 1174–1176.
- [25] 杨顺丽, 马银海, 刘锡葵. 小花盾叶薯蓣中的甾体成分[J]. 药学学报, 2005, 40(2): 145–149.
- [26] 唐世蓉, 庞自洁. 小花盾叶薯蓣甾体皂苷的分离鉴定[A]. 南京中山植物园研究论文集编辑组. 南京中山植物园研究论文集(1984–1985)[C]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1986. 108–111.
- [27] 刘承来, 陈延镛, 葛绍彬. 小花盾叶薯蓣中甾体皂苷的分离和鉴定[J]. 植物学报, 1985, 27(6): 635–639.
- [28] Takeo Tsukamoto, Toshio Kawasaki, Akinori Naraki, et al. Saponins of Japonese *Dioscorea* II: water-insoluble saponins from

- [29] 都述虎, 刘文英, 付铁军, 等. 穿龙薯蓣总皂苷的分离与鉴定[J]. 药学学报, 2002, 37(4): 267-270.
- [30] 唐世蓉, 吴余芬. 纤细薯蓣甾体皂苷的分离鉴定[J]. 植物学报, 1984, 26(6): 630-633.
- [31] Takeo Tsukamoto, Toshio Kawasaki. Saponins of Japonese *Dioscorea* IV; gracillin, a new diosgenin glucoside from *Dioscorea gracillima* Miq. [J]. 药学杂志(日), 1954, 74: 1127-1129.
- [32] 刘承来, 陈延镛. 薯蓣属植物化学成分的研究X:蜀葵叶薯蓣中甾体皂苷和皂苷元的分离和鉴定[J]. 药学学报, 1984, 19(10): 799-800.
- [33] 李伯刚, 唐易芳, 时 银. 黄山药中水难溶性甾体皂苷的分离和结构鉴定[J]. 植物学报, 1986, 28(4): 409-411.
- [34] 耿 勇, 谭宁华, 周 俊, 等. 新鲜黄山药中C27甾体皂苷的化学成分的研究[J]. 中国天然药物, 2004, 2(1): 25-27.
- [35] 董 梅, 王本祥, 吴立军. 黄山药化学成分的研究(I)[J]. 中草药, 2000, 31(10): 732-733.
- [36] 董 梅, 陈 泉, 吴立军. 黄山药化学成分的研究(II)[J]. 中草药, 2001, 32(8): 685-686.
- [37] Dong M, Feng X Z, Wu L J, et al. Two novel furostanol saponins from the *Dioscorea panthaica* Prain et Burkhill and their cytotoxin activity[J]. Tetrahedron, 2001, 57(3): 501-506.
- [38] Dong M, Feng X Z, Wu L J, et al. Two new steroidal saponins from the rhizomes of *Dioscorea panthaica* and their cytotoxin activity[J]. Planta Med, 2001, 67: 853-857.
- [39] 刘承来, 陈延镛. 薯蓣属植物化学成分的研究Ⅲ:福州薯蓣中甾体皂苷和皂苷元的分离和鉴定[J]. 中草药, 1984, 15(9): 10-12.
- [40] Takeo Tsukamoto, Toshio Kawasaki, Yasataka Shimanchi. Saponins of Japonese *Dioscorea* VII: sapogenins and saponins from *Dioscorea septemloba* Thunb. [J]. 药学杂志(日), 1957, 77: 1221-1224.
- [41] 娄 伟, 陈延镛. 薯蓣属植物绵萆薢中甾体皂苷元的分离和鉴定[J]. 植物学报, 1983, 25(4): 352-355.
- [42] 谭大维, 康利平, 吕 宁, 等. 绵萆薢中甾体皂苷的分离鉴定[J]. 中药材, 2006, 29(11): 1176-1179.
- [43] Toshio Kawasaki. Furostanol bisglycosides corresponding to dioscin and gracillin[J]. Chem Pharm Bull, 1974, 22(9): 2164-2175.
- [44] Toshio Kawasaki, Tatsuo Yamauchi. Yononin and tokoronin, new steroid saponins in the rhizome of *Dioscorea tokoro* Makino (saponins of Japonese *Dioscorea* VII) [J]. 药学杂志(日), 1963, 83(8): 757-760.
- [45] Kazumoto Miyahara, Etsuko Kanezaki, Toshio Kawasaki. A new spirostanol, 19-hydroxyyonogenin from the aerial parts of *Dioscorea tokoro* Makino [J]. Chem Pharm Bull, 1975, 23(11): 2550-2555.
- [46] Atsuko Uomori, Shujiro Seo, Kazuo Tori, et al. Protoyonogenin and protoneyonogenin from the aerial parts and tissue cultures of *Dioscorea tokoro* [J]. Phytochemistry, 1983, 22(1): 203-206.
- [47] 唐世蓉, 吴照华. 山萆薢中甾体皂苷配基的分离鉴定[J]. 药学学报, 1964, 11(11): 787-789.
- [48] 刘承来, 陈延镛. 发霉叉蕊薯蓣中的甾体皂苷元[J]. 药学学报, 1985, 20(2): 143-145.
- [49] 刘承来, 陈延镛, 葛绍彬. 薯蓣属植物化学成分的研究Ⅱ:叉蕊薯蓣中甾体皂苷的分离鉴定[J]. 药学学报, 1983, 18(8): 597-606.
- [50] 杨明河, 陈延镛. 叉蕊薯蓣中甾体皂苷元的研究[J]. 药学通报, 1982, 17(3): 175.
- [51] 娄 伟, 杨永庆, 陈延镛. 粉背薯蓣中甾体皂苷元的分离和鉴定[J]. 云南植物研究, 1984, 6(4): 461-462.
- [52] 唐世蓉, 庞自洁. 粉背薯蓣甾体皂苷的分离鉴定[J]. 植物学报, 1984, 26(4): 419-424.
- [53] 唐世蓉, 姜志东, 庞自洁. 粉背薯蓣甾体皂苷的分离鉴定(Ⅱ)[J]. 植物学报, 1986, 28(4): 453-456.
- [54] Hu K, Yao X S, Dong A J, et al. A new pregnane glycoside from *Dioscorea collettii* var. *hypoglaucia* [J]. J Nat Prod, 1999, 62: 299-301.
- [55] Hu K, Dong A J, Yao X S, et al. Antineoplastic agents I: three spirostanol glycosides from rhizomes of *Dioscorea collettii* var. *hypoglaucia* [J]. Planta Med, 1996, 62: 573-575.
- [56] Hu K, Dong A J, Yao X S, et al. Antineoplastic agents II: four furostanol glycosides from rhizomes of *Dioscorea collettii* var. *hypoglaucia* [J]. Planta Med, 1997, 63: 163-165.
- [57] 唐世蓉, 张涵庆, 董云发, 等. 薯蓣科植物甾体皂苷元的含量和鉴定[J]. 植物学报, 1979, 21(2): 171-176.
- [58] Rajaraman K, Seshadri V. Diosgenin triglucoside from *Dioscorea deltoidea* [J]. Indian J Chem, 1976, 14B(10): 735-738.
- [59] Paseshinichenko V A, Guseva A R. Isolation and properties of saponins from *Dioscorea deltoidea* Wall. rhizomes [J]. Прикладная Биохимия и Микробиология, 1975, XI (1): 94.
- [60] 唐世蓉, 朱耕新. 山葛薯根甾体皂苷元的分离鉴定[A]. 南京中山植物园研究论文集编辑组. 南京中山植物园研究论文集(1988-1989) [C]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1990. 129-130.
- [61] 李德高, 阮运昌. 滇产四种薯蓣植物的薯蓣皂苷元和约茂皂苷元[J]. 云南植物研究, 1980, 2(4): 476-479.