

● 文献综述

中药石韦的研究概况[▲]

陈露¹ 刘布鸣¹ 马军花² 温幼敏² 周军¹

(1 广西壮族自治区中医药研究院,南宁市 530022;2 广西万通制药有限公司,南宁市 530003)

【关键词】 石韦;化学成分;药理研究

【中图分类号】 R 282.71 【文献标识码】 A 【文章编号】 0253-4304(2011)11-1486-04

石韦是我国常用中药,具有利尿通淋、清肺化痰、凉血止血功效。历代本草对石韦亦多有记载,但均指水龙骨科 *Polypodiaceae* 石韦属 *Pyrrosia* 多种植物。石韦在我国分布广泛,是一种具有多种来源的药材。目前,石韦的利尿通淋作用已得到大量运用,但对其抗病毒、抗菌作用有待进一步开发研究。本文对石韦属植物的特征、化学成分、各成分含量测定及药理研究等进行综述,以供参考。

1 来源

水龙骨科石韦属植物在我国生长有 50 余种,在大部分地区有分布,以西南地区种类较多,东北地区有 3 种^[1]。商品石韦来源于有柄石韦 *Pyrrosia petiolosa* (Christ) Ching、石韦 *Pyrrosia lingua* (Thunb.) Farwell、庐山石韦 *Pyrrosia sheareri* (Bak.) Ching、毡毛石韦 *Pyrrosia drakeana* (Franch.) Ching、北京石韦(华北石韦) *Pyrrosia davidii* (Gies.) Ching、矩圆石韦 *Pyrrosia martinii* (Christ) Ching,此外还有柔软石韦 *Pyrrosia mollis* (Kze.) Ching、西南石韦 *Pyrrosia gralla* (Gies.) Ching、光石韦 *Pyrrosia calvata* (Bak.) Ching 在少数地区使用,以及拟光石韦 *Pyrrosia pseudocalvata* Ching 和中间石韦 *Pyrrosia intermedia* Shing 两种混淆品^[2]。《中华人民共和国药典》2010 年版收载庐山石韦、石韦、有柄石韦作为石韦药材来源。《广西中药材标准》1990 年版收载光石韦作为广西地方习用药材。

2 石韦属植物特征

由于石韦属植物品种繁多,市场上常出现多个品种混用现象。为正确区别石韦属各植物,并使其达到最大利用率,近年来各界工作者作了诸多努力。

2.1 显微鉴别 杨金玲等^[3]采用在 10×10 倍光学

显微镜下叶表皮孢子囊环带细胞计数法及对叶片显微结构、超微结构比较法,得出有柄石韦与其近缘种的叶在上下表皮细胞、栅栏组织细胞数列及厚度、气孔的类型、叶片被毛情况及毛的类型上存在差别。黄必奎^[4]也对药典收载的 3 种石韦与同属相似石韦进行了性状及显微特征的比较。刘家熙^[5]对产于北京的水龙骨科石韦属 2 种孢子进行了光学显微镜和扫描电子显微镜观察,结果表明石韦属 2 种孢子的差别在于北京石韦孢子周壁上具圆形小瘤状纹饰,瘤直径为 1.5~3.0 μm,外壁具小穴。有柄石韦孢子周壁上瘤呈不规则形状,瘤直径大于 5 μm,外壁光滑。李雁群等^[6]对广西石韦属光石韦、绒毛石韦、石韦、平绒石韦 *Pyrrosia porosa* (C. Presl) Hovenk var. *mollissima* (Ching) Shing、截基石韦 *Pyrrosia subtruncata* (Ching.)、庐山石韦、柔软石韦植物作了叶片形态与孢子结构的比较,得出结论:6 种石韦属植物[绒毛石韦 *Pyrrosia subfurfuracea* (Hook.) Ching 采集时未见孢子]的孢子的表面饰纹(疣状饰纹)较为一致,是一个保守的性状,可作为石韦属植物分类的特征,但在属内也同样存在差异。叶片表皮细胞形状、表皮层数、表皮细胞垂周壁式样、气孔密度、表皮毛分枝的长短和形状、叶肉组织分化程度等差异可作为同组植物种间的分类依据,为属下等级分类提供一定参考价值。

2.2 分类学鉴别 林国宇^[7]将数量分类学的方法应用于水龙骨科识别研究,从 13 种瓦韦属、石韦属蕨类植物中选取 20 个二元性状、23 个多态性状、5 个数量性状,通过聚类分析,得出结果:光石韦与石韦形态十分相近,区别仅在于光石韦叶片上面疏被星状毛,有小洼点,下面也有星状毛;而石韦叶片上面近无毛,也无小洼点,下面有星状毛,但老时脱落。包文芳等^[1]利用芒果苷、异芒果苷两个特征性化学成分结合传统

▲基金项目:广西科学研究与技术开发计划项目(1099062-4);广西南宁市科技创新计划项目(2009-2-15)

通信作者:刘布鸣, E-mail:liubuming@yahoo.com.cn

的形态和组织分类学方法对12种石韦进行初步的分类检索,与单一根据其形态大小来进行分类相比更具科学性,并综合体形大小、组织构造、两个特征性成分含量高低三方面因素提出生药石韦应改列入小叶类为宜。周守标等^[8]报告了一新种石韦属植物——黄山石韦,指出叶近生,相距1~2 mm;能育叶先端不整齐1~2(或更多)回二歧分叉是与其他近种相似石韦的主要区别。

2.3 X射线衍射鉴别 张莉莉等^[9]采用粉末X射线衍射 Fourier 指纹图谱鉴定法对3个石韦对照品和17个石韦中药材进行分析,获得了石韦的标准X射线衍射 Fourier 指纹图谱及特征标记峰值,得出结论:矩圆石韦、西南石韦、光石韦与石韦的X射线 Fourier 指纹图谱拓扑规律一致,衍射峰分别有78%、76%、73%相同,表明它们与石韦所含成分相近,各地区采用它们作为石韦的代用品是具有一定科学性的。

3 化学成分

3.1 化合物分离提取 王楠等^[10]用硅胶吸附柱色谱法和制备薄层的方法,从有柄石韦的乙醇提取物的石油醚萃取层分离得到6个化合物;经HPD100大孔树脂脱糖后用硅胶吸附柱色谱方法从有柄石韦的水提物中得到4个化合物。利用理化鉴定和波谱学手段(UV、IR、MS、NMR)将这10个化合物分别鉴定为 α -生育酚(1)、里白烯(2)、24-methylene-9,19-cyclolanost-3 β -yl acetate(3)、cycloeucaleanol(4)、 β -谷甾醇(5)、胡萝卜苷(6)、香草酸(7)、原儿茶醛(8)、3,4-二羟基苯丙酸(9)、咖啡酸(10)。其中化合物1、3、4、7-10均是首次从该植物中分离得到;1、3、4、9为首次从该属植物中分离得到;3、4为首次从该属植物中分离出的环阿尔廷型三萜类化合物。石建功等^[11]运用一系列色谱法及光谱技术从有柄石韦中分离鉴定了14个成分,分别为:圣草酚、山奈酚、柚皮素、(±)圣草酚7-O- β -D吡喃葡萄糖醛酸苷甲酯、(±)圣草酚7-O- β -D吡喃葡萄糖醛酸苷乙酯、(±)圣草酚7-O- β -D吡喃葡萄糖醛酸苷、绿原酸、绿原酸甲酯、棉花酚-7-O-[(6-O- α -L-呋喃阿拉伯糖基)- β -D-葡萄糖]苷、棉花素-7-O- β -D-葡萄糖苷、紫云英苷、8-羟基山奈酚-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷、山奈酚-3,7-双-O- β -D-吡喃葡萄糖苷、棉花酚-3,8-双-O- β -D-葡萄糖苷和大量的蔗糖。其中棉花酚-7-O-[(6-O- α -L-呋喃阿拉伯糖基)- β -D-葡萄糖]苷和棉花酚-3,8-双-O- β -D-葡萄糖苷为新化合物。除山奈酚、紫云英苷、绿原酸和蔗糖外,均为首次从该属植物中分离鉴定,且(±)圣草酚7-O- β -D吡喃葡萄糖醛酸苷、绿原酸在有柄石韦中含量

较高。实验人员还对不同来源石韦作了指纹图谱分析,(±)圣草酚7-O- β -D吡喃葡萄糖醛酸苷被分离为两个非基线分离的等高色谱峰,确证有柄石韦样品中此成分是以外消旋形式存在的。Wang等^[12]报告在有柄石韦的乙醇提取部分分离出一种新的山奈酚苷:kaempferol-3-O-beta-D-glucopyranoside-7-O-alpha-L-arabinofuranoside。韩基善等^[13]从庐山石韦乙醇回流提取液中分离出10个单体,经鉴定确定了7个,分别为:里白烯、 β -谷甾醇、香草酸、原儿茶酸、芒果苷、延胡索酸、蔗糖。徐成坤等^[14]从北京石韦中获得 β -谷甾醇、胡萝卜苷、熊果酸3个成分。郑兴等^[15]在西南石韦的甲醇回流提取液中分离鉴定了豆甾醇、熊果酸、芒果苷和蔗糖4个化合物。包文芳等^[16]经过有机溶剂渗滤、甲醇回流、聚酰胺湿法上柱、甲醇重结晶,从光石韦中分离鉴定出芒果苷和异芒果苷两个成分。郑兴等^[17]用光石韦地上部分的乙醇提取物经石油醚、乙酸乙酯、正丁醇依次提取,各提取液分别进行硅胶柱层析得到 β -谷甾醇、豆甾醇、胡萝卜苷、齐墩果酸、芒果苷、蔗糖6个化合物,其中,齐墩果酸为首次从石韦属植物中获得。包文芳等^[1]从有柄石韦、石韦、北京石韦、庐山石韦石油醚-氯仿提取液中分离出8个化合物,鉴定出其中2个为里白烯、 β -谷甾醇;从甲醇提取液中分离出6个化合物,鉴定出其中4个为芒果苷、异芒果苷、蔗糖、咖啡酸。

3.2 元素测定 季晓晖^[18]应用火焰原子吸收光谱法测定出汉中产石韦中Fe(12.91 μ g/g)、Cu(32.12 μ g/g)、Zn(72.84 μ g/g)、Mn(22.45 μ g/g)4种微量元素含量丰富,进一步揭示其药用价值。

3.3 挥发油成分 薛愧玲等^[19]采用顶空固相微萃取和气-质联用技术(HS-SPME-GC-MS法)进行挥发油分析,分别鉴定出有柄石韦叶含有6,10,14-三甲基-2-十五烷酮、壬醛、2,6-二叔丁基对甲苯酚、邻苯二甲酸二丁酯等39种成分,绒毛石韦叶含有石竹烯、6,10,14-三甲基-2-十五烷酮、壬醛等29种成分。康文艺等^[20-21]亦采用上述方法对石韦叶及根中的挥发性成分进行分析,在叶中鉴定了40个化合物,占叶挥发性成分总量的90.03%,其中正壬醛(11.82%)、1-辛烯-3-醇(4.88%)、己醇(4.30%)、十五烷(4.01%)、5-戊基-1,3-苯二酚(3.56%)、4-十八烷基-吗啉(3.32%)、(E)-4-(2,6,6-三甲基-1-环己-1-烯基)-3-丁烯-2-酮(3.29%)、N,N-二甲基-1-十六烷胺(3.27%)、十六烷(3.15%)是石韦叶中主要的挥发性成分;在根中鉴定了33个化合物,占根的挥发性成分总量的92.15%,其中1-己醇(21.28%)、己醛(11.71%)、邻

苯二甲酸二乙酯(7.61%)、正壬醛(5.99%)、甲氧基-苯基-肟(5.53%)、十六酸(5.32%)、(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸(3.07%)是石韦根中主要的挥发性成分。同时鉴定了绒毛石韦根的挥发性成分中的36个化合物,占挥发性成分总量的95.01%,其中己醛(44.63%)、1-己醇(8.63%)和二环庚烷-3-亚甲基-2,2-二甲基-5-醇-乙酸酯(7.05%)是绒毛石韦根中主要的挥发性成分。

4 含量测定

4.1 提取工艺 李晓丹等^[22]采用正交试验设计探讨5种石韦总黄酮的提取工艺,确定最佳提取方案为:55%乙醇,回流提取3次,每次2h。测得毡毛石韦与石韦药材总黄酮含量显著高于有柄石韦、石韦及华北石韦;华北石韦黄酮含量最低,与其他几种存在显著差异。由于黄酮类化合物具有多种药用功效,总黄酮含量的不同提示不同的石韦属药材具有不同的药理药效。王瑞兰等^[23]采用正交试验,优选出庐山石韦中总黄酮的最佳提取工艺为:20倍量的55%乙醇溶液在80℃条件下浸提5h。总黄酮得率为5.91%。刘艳清等^[24]采用正交试验法确定了液固比为11:1的50%乙醇预浸渍20min,超声提取40min的提取庐山石韦中绿原酸的最佳条件。

4.2 各种成分含量 陈超君等^[25]采用NaNO₂-Al(NO₃)₃-NaOH体系吸光光度法测定总黄酮含量,采用香草醛-高氯酸比色法测定总皂苷含量,采用苯酚-硫酸比色法测定多糖含量,采用醋酸镁-甲醇分光光度法测定蒽醌含量。测定出广西不同产地石韦中总黄酮的含量为1.08%~5.55%,其中藤县最高,环江县最低;总皂苷含量为0.09%~0.40%,其中大明山最高,资源县最低;多糖含量为1.55%~3.84%,其中环江县最高,那坡县最低;蒽醌含量为0.23%~0.62%,其中资源县最高,藤县最低。表明广西不同产地石韦化学成分存在较大差异。

石建功等^[11]报告用(±)圣草酚7-O-β-D吡喃葡萄糖醛酸苷、绿原酸、棉花素7-O-β-D-葡萄糖苷作为有柄石韦的指标性成分进行HPLC含量测定,结果表明这3个成分含量高低存在对应关系,即高含量的样品3个成分都高,反之亦然。其中,(±)圣草酚7-O-β-D吡喃葡萄糖醛酸苷的含量较高,范围为0.861%~2.743%。李洁等^[26]用索氏提取器加入适量甲醇,提取4~5h,对17个产地石韦生药样品进行HPLC含量测定。张亚宁等^[27]首次对石韦中木犀草素的含量进行HPLC法测定,所采用方法稳定、快速、重现性好,但对其是否为石韦中药效成分还需进一步研究。

5 药理研究

5.1 镇咳祛痰作用 异芒果苷是庐山石韦镇咳祛痰的有效成分,芒果苷也有较好的镇咳祛痰效果,两者可作为石韦属植物抗气管炎作用的活性成分。在抗气管炎生药选择上,以庐山石韦、光石韦、毡毛石韦、中间石韦为首选,尤以光石韦最佳;有柄石韦、北京石韦、绒毛石韦不宜作抗气管炎药物^[1]。

5.2 降血糖活性 王兵等^[28]分别测定了石韦多糖对正常小鼠的血糖的影响,对四氧嘧啶糖尿病小鼠血糖、糖耐量的影响及对四氧嘧啶糖尿病小鼠血液、胰腺组织过氧化脂质含量的影响。结论为:石韦多糖对正常小鼠的血糖水平无明显影响,表明其降血糖作用不是通过刺激胰岛素分泌实现的;石韦多糖对四氧嘧啶糖尿病小鼠有明显降糖作用;石韦多糖同时能增强糖尿病小鼠的负荷糖耐量,明显降低糖尿病小鼠血液及胰腺组织中过高的MDA含量,表明其降血糖作用与其抗氧化损伤胰岛细胞有密切关系。

5.3 对肾结石的保护作用 邵绍丰等^[29]用单味中药金钱草、石韦、车前子分别给各中药组大鼠灌胃,4周后与模型组、枸橼酸钾组进行对比,观察各组大鼠肾损伤情况:各中药组大鼠肾损伤情况(肾充血、炎细胞浸润、肾小管扩张)轻于模型组($P < 0.05$),与枸橼酸钾组相当,表明金钱草、石韦、车前子对大鼠肾结石有良好的肾保护作用,其作用机制可能为促进尿中草酸钙结晶排泄,减少草酸钙结晶在肾内堆积。

5.4 抗病毒作用 郑民实等^[30]使用原代人胚肌皮单层细胞培养技术对庐山石韦抗I型单纯疱疹病毒进行研究,得出其给药途径和最低有效剂量均为250 μg/ml,抑制病毒对数分别为(2.55 ± 0.21)和(2.54 ± 0.19);预防给药途径为500 μg/ml,抑制病毒对数为(2.00 ± 0.15),庐山石韦对管外给药途径无效。实验人员所分离出的异芒果苷单体治疗给药途径的最低有效剂量为50 μg/ml,抑制病毒对数为(2.19 ± 0.24)、给药途径为25 μg/ml,抑制病毒对数为(2.93 ± 0.18)、预防给药途径为250 μg/ml,抑制病毒对数为(2.98 ± 0.49),管外给药途径无效。

5.5 增强免疫力 吴金英等^[31]用代谢笼法测定复方石韦片对大鼠的利尿作用,通过小鼠胸腺指数和脾指数、小鼠腹腔巨噬细胞的吞噬功能、小鼠自然杀伤细胞功能测定对小鼠脾T、B淋巴细胞的影响,研究复方石韦片对小鼠免疫功能的影响。得出结果:不同剂量复方石韦片对大鼠分别有促进利尿作用,能增加试验小鼠的脾指数,能促进小鼠腹腔巨噬细胞吞噬功能,提高自然杀伤细胞对L929细胞的杀伤作用和脾T细胞的增殖,表明复方石韦片对机体有免疫增强作用。

5.6 升白细胞作用 梅志洁等^[32]将小鼠随机分成环磷酰胺组、环磷酰胺加石韦大枣小剂量组、环磷酰胺加石韦大枣中剂量组、环磷酰胺加石韦大枣大剂量组,分别用生理盐水和石韦大枣合剂不同剂量连续灌胃,观察石韦大枣合剂防治化疗和放疗所致骨髓粒系造血抑制的疗效,结果显示,环磷酰胺加石韦大枣合剂大剂量、中剂量组白细胞下降程度明显低于单纯环磷酰胺组($P < 0.05$)。表明石韦大枣合剂对环磷酰胺所致的外周血白细胞下降具有明显对抗作用。

5.7 抑菌活性 庄惠如等^[33]应用纸片扩散法对福建福州 25 种蕨类植物进行枯草杆菌、大肠杆菌、酿酒酵母和黑曲霉的抑菌活性筛选,结果显示,包括 23 种蕨类植物的醇提液至少对 1 种试验微生物具有抑菌活性,其抑菌圈直径 8 ~ 24 mm,抑菌效果好,其中石韦对夏枯草杆菌有中等程度的抑菌能力,对酿酒酵母有一定程度的抑制。

6 展 望

石韦作为一种常用中药,近年来亦被广泛用于各种复方制剂之中,但多数作为利尿通淋,清热凉血之用,对其抗病毒、抗菌作用研究较少,有待进一步开发研究。

参 考 文 献

- [1] 包文芳,孟宪纤,周荣汉. 中国石韦属化学成分与分类学的研究[J]. 沈阳药科大学学报,1982,(15):62-71.
- [2] 李 洁,童玉懿,邢公侠. 中药石韦的原植物调查和品质评价[J]. 中国中药杂志,1991,16(9):520-522.
- [3] 杨金玲,郭庆梅,周凤琴,等. 有柄石韦及其近缘种叶的显微鉴别[J]. 中药材,2009,32(7):1 046-1 048.
- [4] 黄必奎. 石韦与相似石韦混淆品的鉴别[J]. 中国医院药学杂志,2000,20(2):125.
- [5] 刘家熙. 北京水龙骨科孢子形态的研究[J]. 植物学通报,1998,15(1):68-71.
- [6] 李雁群,黎颖菁,黎 桦,等. 广西石韦属七种植物叶片结构与孢子形态的比较研究[J]. 广西植物,2010,30(4):462-470.
- [7] 林国宇. 数量分类在闽产水龙骨科瓦韦属、石韦属鉴别上的应用[J]. 海峡药学,2002,14(5):71-72.
- [8] 周守标,郭新弧,余本祺. 安徽石韦属(水龙骨科)一新种[J]. 植物研究,2005,25(4):389-390.
- [9] 张莉莉,马 林,郑启泰,等. 石韦的 X 射线衍射 Fourier 指纹图谱鉴定研究[J]. 中草药,2003,34(4):370-374.
- [10] 王 楠,王金辉,程 杰,等. 有柄石韦的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报,2003,20(6):425-427.
- [11] 石建功,马 辰. 中药石韦的生药学研究[J]. 世界科学技术——中药现代化,2002,4(5):36-43.
- [12] Wang N, Wang JH, Li X, et al. Flavonoids from *Pyrrosia petioloza* (Christ) Ching [J]. J Asian Nat Prod Res, 2006, 8(8):753-756.
- [13] 韩基善,王明时. 庐山石韦化学成分的研究[J]. 南京药学院学报,1984,15(1):40-44.
- [14] 徐成坤,王建中. 北京石韦的化学成分研究[J]. 广东药学院学报,1999,15(1):21-22.
- [15] 郑 兴,许云龙,徐 军. 西南石韦化学成分的研究[J]. 中国中药杂志,1998,23(2):98-99.
- [16] 包文芳,席晓红,李 斌. 光石韦的吡啶类化合物[J]. 西北药学杂志,1989,4(1):16-17.
- [17] 郑 兴,余 麟,廖端芳,等. 光石韦化学成分的研究[J]. 中草药,1999,30(4):253-254.
- [18] 季晓晖. 火焰原子吸收光谱法测定汉中石韦中微量元素含量[J]. 广东微量元素科学,2009,16(4):53-56.
- [19] 薛愧玲,唐娜娜,姬志强,等. 有柄石韦和绒毛石韦叶的挥发油成分分析[J]. 中国药房,2009,20(24):1 881-1 884.
- [20] 康文艺,姬志强,王金梅,等. 石韦叶挥发油成分HS-SPME-GC-MS 分析[J]. 中草药,2008,39(7):994-995.
- [21] 康文艺,姬志强,王金梅. 石韦和绒毛石韦根挥发性成分HS-SPME-GC-MS 分析[J]. 中成药,2008,30(8):1 236-1 238.
- [22] 李晓丹,肖娅萍. 5 种药用石韦总黄酮的提取及测定[J]. 中国野生植物资源,2009,28(1):59-61.
- [23] 王瑞兰,易 俗,谭新中,等. 庐山石韦中总黄酮的提取工艺研究[J]. 湘潭大学学报(自然科学版),2003,26(4):77-79.
- [24] 刘艳清,汪洪武. 正交试验法优选庐山石韦中绿原酸的提取工艺[J]. 华西药学杂志,2008,23(3):310-311.
- [25] 陈超君,尹小红,杜金子,等. 广西不同产地石韦活性成分的分析研究[J]. 时珍国医国药,2009,20(9):2 200-2 201.
- [26] 李 洁,童玉懿. 石韦有效成分的高效液相色谱测定[J]. 药学学报,1992,27(2):153-156.
- [27] 张亚宁,吴 博,杨吉刚,等. HPLC 法测定石韦中木犀草素的含量[J]. 药学实践杂志,2006,24(6):359-361.
- [28] 王 兵,黄传贵. 石韦多糖降血糖作用的实验研究[J]. 亚太传统医药,2008,4(8):33-34.
- [29] 邵绍丰,张爱鸣,刘 耀,等. 单味中药金钱草、石韦、车前子对大鼠肾结石肾保护作用的实验研究[J]. 浙江中西医结合杂志,2009,19(6):342-344.
- [30] 郑民实,李 文. 庐山石韦抗 I 型单纯疱疹病毒的实验研究[J]. 微生物学杂志,1990,10(1,2):73-76.
- [31] 吴金英,贾占红,孙建宁,等. 复方石韦片主要药效的实验研究[J]. 浙江实用医学,2005,10(5):311-313.
- [32] 梅志洁,李文海,邓常青. 石韦大枣合剂治疗环磷酰胺所致小鼠白细胞减少症的实验研究[J]. 湖南中医学院学报,2002,22(2):32-34.
- [33] 庄惠如,吴文珊,卢海声,等. 福建福州 25 种蕨类植物抑菌活性筛选研究[J]. 亚热带植物通讯,2000,29(1):5-8.

(收稿日期:2011-04-06 修回日期:2011-05-10)