

(14. 8), 134(6. 6) NOE实验,照射 3. 71, 3. 91峰, 7. 92-H均产生增益,结合二者不同的化学位移,确定 3. 71为 1位 OCH₃, 3. 91峰 10位 OCH₃ 照射 6. 81-H,仅 2. 94-2. 97-H产生增益,确定 6. 81-H在 8位, OH位 9位 对照文献^[14]鉴定化合物IV为 thalisopynine

化合物V: 黄色粉末 (MeOH), mp 205℃~ 206℃, UV, ¹H, ¹³CNMR数据与文献^[5]对照鉴定化合物V为异槲皮苷。

化合物VI: 淡黄色针晶 (丙酮), mp 73℃~ 75℃, ¹HNM R (CDCl₃) δ 2. 04 (3H, s, -CH₃), 2. 78 (2H, t, J= 7. 1 Hz, CH₂-), 4. 22(2H, t, J= 7. 1 Hz, CH₂-O), 6. 28(2H, br. s, D₂O交换消失, -OH), 6. 60 (1H, d, J= 7. 9 Hz, Ar-5'-H), 6. 72(1H, d, J= 2. 0

Hz, Ar-2'-H), 6. 79(1H, dd, J= 7. 9, 2. 0 Hz, Ar-4'-H); ¹³CNMR (CDCl₃) δ 21. 0(-CH₃), 34. 3(-CH₂-), 65. 6(CH₂-O), 111. 5(C-2'), 115. 9(C-5'), 121. 2(C-6'), 130. 3(C-1'), 142. 5(C-4'), 143. 0(C-3'), 172. 4(-C=O); EI-MS m/z(%): 196(M⁺, 3. 0), 137(10. 3), 136(100), 123(41. 9), 77(8. 3), 51(6. 7), 43(38. 0),鉴定化合物VI为 3, 4-dihydroxy phenylethyl acetate

参考文献

- 1 Shobha T, *et al.* Phytochemistry, 1972, 11: 1149
- 2 Hm U, *et al.* Phytochemistry, 1972, 11: 3057
- 3 Helene G, *et al.* J Nat Prod, 1975, 38(4): 285
- 4 Helene G, *et al.* J Nat Prod, 1983, 46(6): 791
- 5 于德泉,等. 分析化学手册 (第五册). 北京: 化学工业出版社, 1989 758

(1999-04-02收稿)

螺旋藻酸性杂多糖的分离纯化和分析[△]

广西师范大学化学化工系 (桂林 541004) 张文雄* 梁 宏 覃海错 黄文榜

摘 要 螺旋藻藻粉经热水抽提,乙醇沉淀,Sevag法去蛋白质,十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)沉淀得酸性杂多糖,再经 DEAE纤维素柱层析分级纯化两次得多糖 PSP₁和 PSP₂。PSP₁和 PSP₂经 HPLC的 Carbohydrate Analysis柱层析为单一对称峰,证明为均一多糖。纸层析和硫酸-呋唑反应分析表明: PSP₁主要由 D-半乳糖、D-甘露糖、葡萄糖醛酸及 D-葡萄糖四种残基组成,比例为 2. 1: 3. 0: 1. 9: 2. 8; PSP₂主要由 D-甘露糖和葡萄糖醛酸两种残基组成,比例为 6. 2: 3. 8。由粘度法测得其分子量分别为 12 400和 16 800。IR、¹HNM R和 ¹³CNM R证明: SP₁主要含 α型糖苷键及部分 β型糖苷键, PSP₂主要含 α型糖苷键。

关键词 螺旋藻 酸性杂多糖 PSP₁ PSP₂

Separation, Purification and Structural Analysis of Acidic Heteropolysaccharides from *Spirulina platensis*

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Normal University (Guilin 541004) Zhang Wenxiong, Liang Hong, Qin Haicuo and Huang Wenbang

Abstract Crude polysaccharides were prepared by ethanol precipitation of the hot water extract of powdered *Spirulina platensis* and deproteinized by Sevag method. Complex acidic heteropolysaccharides of *S. platensis* (PSP₁) and (PSP₂) were then obtained by further treatment with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and chromatographed on DEAE-cellulose column. Their homogeneity was proved by HPLC carbohydrate analysis. Their mean molecular weights were estimated to be 12 400 and 16 800, respectively. According to paper partition chromatography (PPC) and Dische analysis, PSP₁ proved to be composed of D-galactose, D-mannose, glucuronic acid and D-glucose in a molar ratio of about 2. 1: 3. 0: 1. 9: 2. 8 and PSP₂ was composed of D-mannose and glucuronic acid in a molar ratio of about 6. 2: 3. 8. IR, ¹HNM R and ¹³CNM R indicated that PSP₁ had α and β configurations, and PSP₂ had α configuration.

Key words *Spirulina platensis*, *S. platensis* polysaccharide (PSR) *S. platensis* polysaccharide (PSB)

螺旋藻的主要成分是蛋白质,占干重的 60%~ 70%,且包含人体所需的 8种氨基酸及多种生物活

* Address Zhang Wenxiong, Department of Chemistry and Chemical Industry, Guangxi Normal University, Guilin

张文雄 1973年生, 1996年毕业于湖南师范大学化学系, 当年入广西师范大学攻读有机化学硕士研究生, 从事螺旋藻的研究与开发工作, 已发表相关文章 3篇。1999年入南开大学化学系攻读有机专业博士研究生。

[△]广西高校自然科学基金资助项目 (桂教高科 [1995]408号)

性物质,具有特殊的医疗保健作用^[1]。后经发现,螺旋藻化学成分中尤其引人注意的是占 2.0%~3.0%的螺旋藻多糖。螺旋藻多糖是从螺旋藻中分离纯化的一种水溶性酸性杂多糖,为一种白色粉末状物质,对人体无毒,具有显著的抗辐射、抗突变功能,可用于防癌、抗衰老、增强机体免疫力等方面^[2]。因此,它在实践应用上具有诱人的前景。目前,国内外对螺旋藻进行了多方面的研究,但对螺旋藻多糖的研究尚不够充分,对如何提高多糖得率,多糖的化学组成、结构性质及其与生理功能之间的内在联系等方面仍有许多工作需要探索。

1 材料与方法

1.1 多糖的分离、分级和纯化:螺旋藻藻粉购自广西北海市绿海生物保健食品有限责任公司。取 100 g 藻粉加 7 倍体积的水于 80℃ 水浴中搅拌加热 4 h,如此重复 3 次。离心,收集上清液,减压浓缩至适当体积,加 3~5 倍体积的 95% 乙醇沉淀,收集沉淀,溶解于水,对蒸馏水透析 2 d,未透过的部分按 Sevag 法去除蛋白质^[3],然后用蒸馏水透析 2 d,3~5 倍体积 95% 乙醇沉淀,静置过夜,离心收集沉淀,以乙醇、丙酮相继洗涤,室温真空干燥得粗多糖样品。配成 2.5% 多糖溶液,滴加 1.5% CTAB 溶液,37℃ 保温 24 h,离心得沉淀,1 mol/L MgCl₂ 溶液溶解,用蒸馏水透析 2 d,浓缩,在 DEAE 纤维素柱上层析,用 0~2 mol/L NaCl 分段洗脱,得 2 个多糖 PSP₁ 和 PSP₂。然后用蒸馏水透析 2 d,减压浓缩至适当体积,再分别经 DEAE 纤维素柱层析 1 次,收集多糖部分洗脱液,用蒸馏水透析 2 d,减压浓缩,乙醇沉淀,室温真空干燥得纯化多糖 PSP₁ 和 PSP₂。

1.2 多糖纯度鉴定及分子量测定:本实验用高效液相色谱仪鉴定多糖纯度。高效液相色谱仪为 HP1100, Carbohydrate Analysis 色谱柱, HP1047A 型示差折光检测器, HP 化学工作站数据处理,流动相为 CH₃CN-H₂O=80:20,流速为 1.8 mL/min。

粘度法测定多糖分子量^[4]:称取样品 PSP₁ 0.1113 g, PSP₂ 0.090 g 溶于水,定容至 50 mL 于 25℃ 恒温,用乌氏粘度计测定流出时间,作图,由公式 $[\eta] = KM\eta^a$ 求得。

1.3 部分理化性质的测定:通过硫酸-吡啶反应^[5]和茚三酮反应分别检测己糖醛酸、氨基酸及肽的存在。

1.4 多糖的组成分析:分别称取 PSP₁ 和 PSP₂ 10 mg,加入 2 mol/L 硫酸 5 mL 封管 110℃ 水解 6 h,碳酸钡中和,滤液浓缩后点样于层析纸(10 cm×35

cm, Whatman 1 号滤纸),并用多种常见标准单糖作对照。溶剂系统为正丁醇-醋酸-水=4:1:5,显色剂为苯胺-邻苯二甲酸正丁醇饱和水溶液 105℃ 喷雾显色 10 min。

1.5 红外光谱测定:在 NICOLET-5DX 型红外光谱仪上进行,样品用 KBr 压片。

1.6 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 测定:以 D₂O 为溶剂, TMS 为内标,在 INOVA 500 N B 核磁共振仪上记录。

2 结果与讨论

2.1 PSP₁ 和 PSP₂ 为白色粉末,易溶于水。硫酸-吡啶反应呈阴性,证明不含氨基酸或肽。PSP₁ 和 PSP₂ 分别经 HPLC 分析结果为单一对称峰(图 1),证明为均一多糖。由粘度法测得其分子量分别为 12 400 和 16 800。紫外扫描无 260 nm 的核酸特征吸收峰和 280 nm 的蛋白质特征吸收峰。

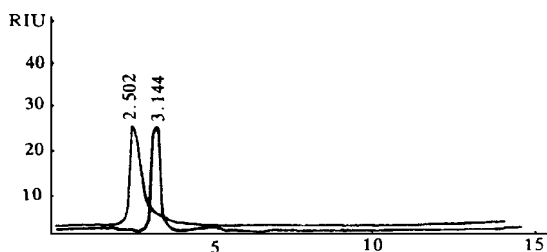
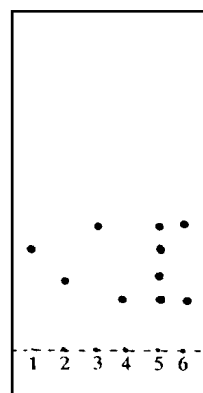


图 1 多糖 PSP₁ 和 PSP₂ 在 Carbohydrate Analysis 柱上的 HPLC 图

2.2 纸层析(图 2)结果表明, PSP₁ 的糖基组成为: D-半乳糖、D-甘露糖、D-葡萄糖及葡萄糖醛酸; PSP₂ 的糖基组成为: D-甘露糖、葡萄糖醛酸。

2.3 红外谱图分析 PSP₁ 和 PSP₂ 均具有多糖类物质的特征吸收峰。PSP₁ 的 IR 谱图分析如下: 3 444 cm⁻¹ (ν-OH), 2 973 cm⁻¹, 2 938 cm⁻¹ (ν-C-H), 1 710 cm⁻¹ (νCOOH), 1 651 cm⁻¹ (酰胺羰基), 1 530 cm⁻¹ (δN-H), 1 454 cm⁻¹, 1 250 cm⁻¹ (δC-H), 1 412 cm⁻¹ (羧基的 νC-O), 1 131 cm⁻¹, 1 053 cm⁻¹ (νC-O-H, νC-O-C), 885 cm⁻¹ (吡喃环 β 端基差向异构体的 δC-H), 834 cm⁻¹ (α 端基差向异构体的



1-D-葡萄糖
2-D-半乳糖
3-D-甘露糖
4-葡萄糖醛酸
5-PSP₁
6-PSP₂

图 2 多糖 PSP₁ 和 PSP₂ 经完全酸水解后纸层析色谱图

$\delta_{\text{C-H}}$), PSP_2 的谱图分析如下: $3\,409\text{ cm}^{-1}$ (ν_{OH}), $2\,938\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C-H}}$), $1\,700\text{ cm}^{-1}$ (ν_{COOH}), $1\,651\text{ cm}^{-1}$ (ν_{NHCOCH_3}), $1\,525\text{ cm}^{-1}$ ($\delta_{\text{N-H}}$), $1\,489\text{ cm}^{-1}$, $1\,377\text{ cm}^{-1}$, $1\,243\text{ cm}^{-1}$ ($\delta_{\text{C-H}}$), $1\,419\text{ cm}^{-1}$ (羧基的 $\nu_{\text{C-O}}$), $1\,173\text{ cm}^{-1}$, $1\,060\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C-O-H}}$, $\nu_{\text{C-O-C}}$), 837 cm^{-1} (α 端基差向异构体的 $\delta_{\text{C-H}}$).

2.4 $^1\text{H NMR}$ 和 $^{13}\text{C NMR}$ 谱图分析: PSP_1 和 PSP_2 的 $^1\text{H NMR}$ 谱图分析这2种多糖为杂多糖,多糖 PSP_1 的4种单糖残基的C上质子的信号化学位移是5.1, 5.0, 4.9, 4.8, PSP_2 为5.0, 4.9, 3.2~4.5难于辨认。 $^{13}\text{C NMR}$ 谱图分析: PSP_1 化学位移在97~105之间,主要出现4个峰,化学位移分别是103.8, 100.4, 99.7, 97.0, 分别为D-半乳糖、D-甘露糖、葡萄糖醛酸、葡萄糖C1上的化学位移,通过抗门控实验技术,由峰的相对高度可推知这4种单糖残基的比例约为2.1: 3.0: 1.9: 2.8,与文献^[6]组成基本相符。174.5为羧基碳的化学位移。 PSP_2 主要由3种单糖残基组成,化学位移是100.3, 96.9, 它们分

别是D-甘露糖和葡萄糖醛酸C1上的化学位移,172为羧基碳的化学位移,通过抗门控实验技术,由峰的相对高度可推知这2种糖残基组成比例约为6.2:

3.8

2.5 结论: 本文首次从螺旋藻中得到2个酸性杂多糖 PSP_1 和 PSP_2 , PSP_1 与文献^[6]组成相似,但由 $^1\text{H NMR}$ 和 $^{13}\text{C NMR}$ 得出 PSP_1 含 α 型和 β 型糖苷键(文献仅 α 型), PSP_2 是一种新的杂多糖,主要含 α 型糖苷键。2种多糖的活性测定有待进一步研究。

致谢: 中山大学测试中心为样品测试

参考文献

- 1 Riccardi G, *et al.* J Bacteriol, 1981, 147: 1001
- 2 郭宝江,等. 植物学报, 1992, 34(10): 809
- 3 Whistler L R. Removal of Protein: Savage Method in Carbohydrate Chemistry. Academic Press, New York and London, 1965, v. 25
- 4 复旦大学等编. 物理化学实验. 北京: 高等教育出版社, 1993: 177
- 5 Oische Z J. J Biol Chem, 1947, 167: 189
- 6 庞启深,等. 生物化学与生物物理学报, 1989, 21(5): 45

(1999-06-15收稿)

褐圆孔牛肝菌化学成分的研究

华东理工大学制药工程学院(上海 200237) 万 辉*

摘 要 从褐圆孔牛肝菌 *Gyropous castaneus* 中分离得到6种化合物,分别鉴定为 β -麦角甾醇(β -ergosterol, I), $5\alpha, 8\alpha$ -过氧麦角甾-6, 22-双烯- β -醇($5\alpha, 8\alpha$ -epidioxyergosta-6, 22-dien- β -ol, II), 麦角甾-6, 22-双烯- β , β , β -三醇(ergosta-6, 22-dien- β , β , β -triol, III), 烟酸(nicotinic acid, IV), 反-肉桂酸(*trans*-cinnamic acid, V), 亚油酸(linoleic acid, VI)。以上物质均是首次从褐圆孔牛肝菌中获得,其中化合物III的构型未见有其它文献报道。

关键词 褐圆孔牛肝菌 麦角甾醇 麦角甾醇衍生物

褐圆孔牛肝菌是圆孔牛肝菌属(*Gyropous* Quél.)的一种真菌,主要分布在我国的云南、江苏和四川等省。我国是生物资源大国,充分利用这些宝贵的自然资源有十分重大而实际的意义。现在真菌资源已广泛地用于食品、保健品和药品等领域。但真菌种类很多,到目前为止,我们对圆孔牛肝菌这一种属的真菌了解得还很少。本文着重研究了褐圆孔牛肝菌脂溶性部分的化学成分,分离鉴定出6种化合物。

化合物III为白色片状结晶, $\text{Rf} 0.19$ (CHCl_3 , 5% CH_3OH)。TLC上用5%硫酸的乙醇溶液显色为蓝色。熔点 $245^\circ\text{C} \sim 249^\circ\text{C}$ 。 $^{13}\text{C NMR}$ (见表1)表明共有28个C。将其碳谱数据与I、II和麦角甾-6, 22-双烯- β , 5α , 8α -三醇(ergosta-6, 22-dien- β , 5α , 8α -triol, a)^[1]的碳谱数据相比较,III的C-15~C-28化

学位移和I、II、(a)的C-15~C-28化学位移几乎完全一样,而且它们的C-1~C-14位移值也有很多相同之处,这表明化合物III的结构与I、II以及(a)非常相似,很可能也是一种麦角甾醇的衍生物,其结构的不同由官能团引起。化合物III的C-6~和C-7化学位移值表明6, 7位是双键,其C-3化学位移值与II及(a)的C-3化学位移值相差很小,故III的3位碳也应是-OH(β)。其C-5和C-8化学位移值分别是76.08和73.23,也位于和羟基相连碳的化学位移范围,而且化合物III的极性比I和II的明显要大,与一种麦角甾双烯三醇的极性很相近^[2],因此我们推测III的C-5和C-8应是-OH。故化合物III的结构可能是麦角甾-6, 22-双烯- β , 5, 8-三醇($\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_3$),分子量是430。质谱在412(25%)和394(14%)出峰,这

* Address: Wan Hui, College of Pharmaceutical Engineering, East China University of Sciences and Technology, Shanghai

核磁共振谱;军事医学科学院仪器测试中心代测紫外光谱、红外光谱、质谱。

参考文献

- 1 余志立,等.质谱学报,1995,16(1): 59
- 2 肖崇厚,等.中药化学.上海:上海科技出版社,1987: 156,157
- 3 王振月,等.中医药学报,1996,(2): 54
- 4 徐任生.天然产物化学.北京:科学出版社,1993: 628

- 5 徐任生.天然产物化学.北京:科学出版社,1993: 627
- 6 国家医药管理局中草药情报中心站.植物药有效成分手册.北京:人民卫生出版社,1986: 38
- 7 袁阿兴,等.中草药,1994,25(7): 339
- 8 Hikaru O,*et al.* Chem Pharm Bull,1973,21(6): 1254
- 9 王升启,等.中草药,1989,20(4): 11

(1999-07-05收稿)

狭序唐松草化学成分的研究 (III)[△]

中国医学科学院 药用植物研究所(北京 100094) 高光耀* 陈四保 王立为 杨峻山** 肖培根**
中国协和医科大学

摘要 从狭序唐松草 *Thalictrum atriplex* Finet et Gagnep. 地上部分分离并鉴定了 6 个化合物,其中 4 个为生物碱,即: *N*-methyllaurotetanine (I)、isoboldine (II)、thalisopynine (III)和 *N*-methylcocularine (IV),2 个为非生物碱,即:异槲皮苷(V)和乙酸-(3,4-二羟基)-苯乙酯(Ⅵ)。6 个化合物均为首次从该植物中分出。

关键词 狭序唐松草 异槲皮苷 生物碱

Studies on the Chemical Constituents of Narrowraceme Meadowrue (*Thalictrum atriplex*) III

Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences & Peking Union Medical College (Beijing 100094) Gao Guangyao, Chen Sibao, Wang Liwei, Yang Junshan and Xiao Peigen

Abstract Six compounds were isolated from the aerial part of *Thalictrum atriplex* Finet et Gagnep. (*Ranunculaceae*). Four of them were alkaloids, *i. e.* *N*-methyllaurotetanine (I), isoboldine (II), thalisopynine (III) and *N*-methylcocularine (IV). Another two compounds were quercetin-3-*O*-glucopyranoside (isoquercitrin) (V) and 3,4-dihydroxy-phenylethyl-acetate (VI). All of them were isolated from *T. atriplex* for the first time.

Key words *Thalictrum atriplex* Finet et Gagnep. isoquercitrin alkaloid

唐松草属植物是我国民间草药“马尾连”的主要植物资源,在民间有 10 余种该属植物的根用于治疗痢疾、肠炎等消化系统疾病。国内外曾发现该属植物中的生物碱、皂苷具有抗肿瘤活性。近年发现某些生物碱尚具有良好的钙拮抗作用。为寻找新的天然药物资源,我们对该属植物狭序唐松草 *Thalictrum atriplex* Finet et Gagnep. 化学成分进行了系统研究,现报道从地上部分分出的 6 个化合物,其中 4 个为生物碱,即: *N*-methyllaurotetanine (I)、isoboldine (II)、thalisopynine (III)、*N*-methylcocularine (IV); 2 个非生物碱:异槲皮苷(V)和乙酸-(3,4-二羟基)-苯乙酯(Ⅵ)。6 个化合物均为首次从该植物中分得。

1 材料和仪器

狭序唐松草采自四川省阿坝州马尔康,标本经中科院植物所王文采院士鉴定学名为 *Thalictrum atriplex* Finet et Gagnep.。Fisher-Johns 熔点测定仪(温度计未校正),Pekin-Elmer 983 G 型红外光谱仪,Philips PYE Unicun Pu 8800 紫外光谱仪,KYKY-2SP-50 型质谱仪,AM-500 型核磁共振仪(TMS 为内标),薄层层析用硅胶 GF₂₅₄ 柱层析用硅胶均为青岛海洋化工厂生产。

2 提取和分离

狭序唐松草地上部分 11.5 kg,分别用 5 倍量 95% 及 70% 的工业酒精提取 2 次,每次 2 h,合并提

* Address: Gao Guangyao, Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences, Peking Union Medical College, Beijing

高光耀 男,1986 年毕业于北京中医药大学中药系,1999 年协和医科大学博士毕业,现为中国医学科学院协和医科大学药用植物研究所副研究员;主要从事药用植物资源学、植物化学研究,发表学术论文 30 余篇。

** 研究生导师

△本课题为国家自然科学基金资助项目 批准号: 39570085