

promoted modification of stevioside,when the glucosyl group hydrolyzed from corn starch can be incorporated into the stevioside molecule. The sweetness of the α -glucosyl-stevioside formed is about 150 times that of sucrose. The rate of transformation is 1.8 times as compared with similar product reported elsewhere abroad. The present study provided a basis for the further study of stevioside both in theory and practice.

Key words stevioside enzymic modification α -glucosyl stevioside α -dextrin transferase

紫芝与赤芝挥发性成分的研究[△]

广州中医药大学中药资源研究室(510407) 丁 平 徐鸿华 徐新春

灵芝为多孔菌科真菌灵芝(赤芝)*Ganoderma lucidum* (W. Curt. Fr) Karst. 及紫芝 *G. japonicum* (Fr.) Lloyd 的干燥子实体^[1],是一种珍贵的中药材,临床主要治疗肝病、胃溃疡、高血压、神经衰弱等。在过去的 20 年里,灵芝的研究在药理作用、化学成分、临床应用等方面取得了很大进展,其中所含化学成分较为复杂,目前较明确地认为灵芝多糖是灵芝扶正固本的主要成分之一^[2]。此外,尚含有 150 多种三萜类化合物^[3],生物碱类、多种酶类、多肽、甾类、树脂、氨基酸等^[4,5,6]、非极性部分^[7]。另外,还有一些文献^[6,8]报道灵芝含有挥发油,尚未见具体报道灵芝所含挥发油的内容。为此,我们在进行根木栽培灵芝及其产品开发过程中,对此内容进行了研究,并对不同产地根木栽培的赤芝进行了对比,现将研究结果报道如下。

1 样品

紫芝 *Ganoderma japonicum* (Fr.) Lloyd 1 个样品,为市售;赤芝 *G. lucidum* (W. Curt. Fr) Karst. 3 个样品,分别为广州(广州中医药大学实验地)、浙江、广东揭阳以椴木栽培的灵芝子实体,共计 4 个样品,以上样品经徐鸿华教授鉴定。

药材粗粉经水蒸气蒸馏、乙醚提取、无水硫酸钠脱水后得到挥发性成分,为白色至浅黄色固体物。

2 GC-MS 实验条件

仪器:Incoe-50 GC-MS-DS(美国 Finigan 公司),DB-5 石英毛细管柱(30 m×0.5 mm)50℃恒温 2 min 后,以 5℃/min 速率程序升温至 220℃,再恒温 20 min,载气:He,柱前压 98 kPa,线速度 30 cm/min,分流比 40:1。电离方式 EI,电子能量 70 eV,离子源温度 170℃,加速电压 40 kV,扫描速度 1.5 s/dec,扫描范围 30~500 质量单位。

3 结果与讨论

3.1 4 个样品,按样品来源不同得到 4 类不同气相色谱图,共得到 45 个峰,鉴定了 31 个成分。用归一化法计算出有关组分的含量,结果见表 1。

表 1 紫芝及不同产地赤芝挥发性成分含量测定结果(%)

峰号	化合物名称	紫芝 (广州)	赤芝 (浙江)	赤芝 (揭阳)	赤芝
1	α -庚烯醛(Z)	0.08			
2	辛醛	0.32	0.30		
3	己酸	1.53	2.61		1.76
4	α -辛烯醛(E)	0.14			0.10
5	庚酸	0.25			0.17
6	壬醛	0.60	0.64		0.51
7	2-壬烯醛	0.05			
8	辛酸	0.77	0.56		0.53
9	2-癸酮	0.09			
10	癸醛	0.15	0.12		0.10
11	2-癸烯醛(E)	0.28	0.29		0.23
12	壬酸	1.24	0.85	0.38	0.43
13	2-十一烯酮	0.23			0.08
14	2-十一烯醛	0.24			0.20
15	癸酸	0.38			0.10
16	8-羟基辛酸	0.47	0.28		0.47
17	2,6-二叔丁基对甲酚			0.14	
18	十一碳酸	0.19			
19	十二碳酸	0.78	0.43	0.36	0.31
20	反异槐香素		0.32		
21	柏木烯醇	0.38		0.38	0.13
22	壬二酸	0.17	1.62		
23	Z-3-萘本内酯			0.13	
24	十四碳酸异构体	0.13			
25	十四碳酸	2.44	2.62	2.62	2.85
26	菲	0.13			
27	十五碳酸异构体	0.78			
28	十五碳酸	6.09	10.07	5.66	10.65
29	十五碳酸乙酯			0.11	
30	十八碳醛	0.22			
31	十六酸异构体	0.26			
32	9-十六碳烯酸	1.49	3.28	5.28	1.93
33	十六碳酸	46.63	49.70	32.30	48.01
34	十六酸乙酯			0.27	
35	十七碳酸	0.97			0.25
36	十八碳烯酸		13.86		
37	9,12-十八碳二烯酸(2,2)			26.88	
38	9-十八碳烯酸	14.68		19.63	17.04
39	十八碳酸		0.32		0.45

[△]广东省科委资助项目 9773003-02-01

3.2 首次对紫芝及赤芝挥发性成分进行了分析,从紫芝中检出了 31 个成分,赤芝中检出 27 个成分,其中紫芝和赤芝中含量最高的成分均为十六碳酸,以广州产最高为 49.70%。

3.3 以上样品经水蒸汽蒸馏所得为白色或浅黄色固体状挥发性成分,非油状物,含量均在 0.02%左右,多为小量脂肪酸类化合物^[9],少部分为萜类化合物。

3.4 对不同产地以椴木栽培的赤芝进行了比较,其中主要成分为十六碳酸、十五碳酸、9-十六碳烯酸、十四碳酸、壬酸、十二碳酸,其余成分,则因产地不同,相差较大。

参考文献

- 1 任仁安,等主编. 中药鉴定学. 上海:上海科学技术出版社,1986:517
- 2 李荣芷,等. 北京医科大学学报,1987;19(6):431
- 3 陈若芸,等. 药科学报,1990;25(12):940
- 4 余竟光,等. 药科学报,1990;25(8):612
- 5 韩玉复,等. 中药材,1995;18(5):266
- 6 丁平,等. 中药材,1996;19(12):595
- 7 王芳生,等. 药物分析杂志,1995;15(增刊):66
- 8 中国科学院北京植物研究所,等编. 灵芝. 北京:科学出版社,1976:79

(1997-08-14 收稿)

刺人参的化学成分研究(Ⅱ)

第二军医大学药学院(上海 200433) 许 颂 梁华清

前已报道^[1],从五加科植物刺人参 *Oplopanax elatus* Nakai 中分得 4 种萜醌类化合物。我们继续报道从本植物中分得的另外 7 个化学成分,经理化性质和光谱分析鉴定为紫丁香苷(syringin, V)、甾甾醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(stigmasterol-3-O-β-D-glucopyranoside, W)、谷甾醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(sitosterol-3-O-β-D-glucopyranoside, VII)、甾甾醇(stigmasterol, VIII)、β-谷甾醇(β-sitosterol, IX)、二十二烷酸(behenic acid, X)、二十四烷酸(tetracosanoic acid, XI),其中 VI、VII 和 X 为首次从该植物中分得。

1 仪器与试剂

ZMD83-1 型电热熔点测定仪及 Boetius-PHKOS 显微熔点测定仪(温度计均未校正);Hitachi:275-50 红外分析仪;Bruker-spectrospin AC-300P 型核磁共振仪;Varian MAT 212 型质谱仪;HPLC:Waters 510 型高效液相色谱泵;Water PAD-996;Bondapak C₁₈反相高效柱;薄层层析和柱层析用硅胶:青岛海洋化工厂出品的硅胶 H。

2 分离和提取

刺人参原生药采自吉林省长白山地区,系当年采收的新鲜干燥药材,经本院生药教研室宓鹤鸣副教授鉴定为五加科刺人参属植物 *Oplopanax elatus* Nakai。取干燥茎、根 12 kg 粉碎,分别用 80%乙醇回流提取(薄层层析显示两者成分斑点的数目与 R_f 值大致相同),合并后,回收溶剂得浸膏,加水溶解,依次以石油醚、氯仿、水饱和正丁醇萃取。石油醚提取

物 110 g 经碱提酸沉淀后,沉淀过滤经甲酯化,运用 GC-MS 鉴定 12 种脂肪酸(略);氯仿部分 360 g,经硅胶柱层析反复分离,得到 VIII 264 mg, IX 356 mg, X 75 mg, XI 58 mg,正丁醇提取物经大孔吸附树脂层析,硅胶反复柱层析,高效液相纯化,得到 V 345 mg, VI 85 mg, VII 138 mg,5 个木脂体苷正在鉴定中。

3 鉴定

化合物 V:白色粒状晶体(无水乙醇)。m p 190 C~192 C,易溶于甲醇、水。Molish 反应阳性,酸水解,TLC 检测到葡萄糖。UVλ_{max}(MeOH)nm:210, 277 说明苯环与双键相连。IR 谱显示羟基 ν_{OH}(3 590, 3 338 cm⁻¹),ν_{CH}(2 988, 2 896 cm⁻¹),C-C(1 660 cm⁻¹),芳环骨架振动(1 600, 1 519 cm⁻¹),νs(c-o-c)(1 098, 1 026 cm⁻¹)。FABMS:372(M⁺),210(M⁺ - Glc),182(210 - CO),167(210 - Me - CO)。¹HNMR(CD₃OD)示有 2 个甲氧基 3.78(6 H, s),侧链上-CH₂-(4.21, 2 H, d, J=4.7 Hz)与芳环乙烯基上一个氢质子偶合,CH=CH(6.34, 1 H, td, J=4.7 Hz, J=15.9 Hz;6.54, 1 H, d, J=15.9 Hz)说明乙烯基上 2 个氢为反式,两个孤立芳氢(6.74, 2 H, s),糖的端基 H₁(4.86, 1 H, d, J=7.5 Hz),糖上质子(3.2~3.8, 10 H, m)。¹³CNMR 谱显示 17 个碳:62.57(α-C),130.03(β-C),131.26(γ-C),135.24(C₁),105.44(C₂),154.33(C₃),131.26(C₄),154.34(C₅),105.44(C₆),57.01(-OCH₃),57.01(-OCH₃),105.33