

100 mL, ② 酒石酸钾钠结晶 34.6 g 与氢氧化钠 10 g 加水溶解至 100 mL, 高锰酸钾液 (0.004 mol/L), 6 mol/L 盐酸, 20% 氢氧化钠, 硫酸高铁溶液。

2 试验方法

2.1 葡萄糖标准曲线: 精密量取分析纯葡萄糖 0.2 g 置于 200 mL 容量瓶中, 溶解稀释至刻度为对照品。分别取对照液 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0 mL 置于 150 mL 三角烧瓶中, 加水至 30 mL, 加斐林试液①、②各 20 mL, 摇匀, 加热 4~5 min, 用冷水冷却, 产生氧化亚铜沉淀, 滤过, 用 50℃ 水洗涤沉淀, 至洗液中性, 弃去滤液, 沉淀用硫酸高铁溶液 50 mL 溶解, 滤器用水洗涤, 将滤液和洗液合并于三角烧瓶中, 用高锰酸钾液滴定至粉红色。

回归方程: $Y = 0.66X - 0.41, r = 0.9999$

2.2 人参多糖含量: ① 单糖的测定: 精密称取 0.2 g 人参多糖置 100 mL 容量瓶中加水至刻度, 振摇, 精密量取 10 mL, 同上法操作, 得高锰酸钾消耗毫升数。

② 多糖的测定: 精密称取 0.2 g 人参多糖置三角烧瓶中, 加水 15 mL, 6 mol/L 盐酸 10 mL, 加热回流 40 min, 用 20% 氢氧化钠溶液调 pH 值为中

性, 置 100 mL 容量瓶中加水至刻度。精密量取 10 mL, 同上法操作得高锰酸钾消耗毫升数。以毫升数查标准曲线可得葡萄糖毫克数。含量计算:

$$\text{单糖}(\%) = \frac{\text{葡萄糖毫克数} \times \text{样品稀释倍数}}{\text{样品重量}} \times 100\%$$

$$\text{多糖}(\%) = \frac{\text{样品水解葡萄糖毫克数} \times \text{样品稀释倍数}}{\text{样品重量}} \times 100\%$$

$$\text{人参多糖}(\%) = \text{多糖}(\%) - \text{单糖}(\%)$$

③ 回收率试验: 分别量取 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10 mL 上述葡萄糖对照液置多糖水解液中, 同上法操作, 平均回收率 99.00%。RSD = 0.24%。

2.4 样品结果: 8 批测定结果多糖含量为 64.05%。

3 讨论

3.1 在测定葡萄糖标准曲线时, 由于没有葡萄糖标准品, 所以用分析纯葡萄糖 (含量在 99% 以上)。

3.2 在实验过程中, 采用多组平行试验, 确保了数据的准确性, 但由于各批人参根渣原料来源不同, 前期处理略有不同, 会使多糖数量不同, 但差异不大, 多糖含量达到 64%, 具有很高利用价值。

(1999-12-18 收稿)

国产红豆杉各部位紫杉醇含量分析

深圳大学科技研究院 (518060) 张 鸿

云南大理师范高等专科学校 杨明惠

紫杉醇^[1~3]目前国内的来源仍主要是从红豆杉树皮中提取, 资源十分短缺。本文对云南红豆杉 *Taxus yunnanensis* 和南方红豆杉 *T. chinensis* 的皮、根、叶、嫩枝、木和种子及东北红豆杉 *T. cuspidata* 的皮、木、嫩枝和叶中紫杉醇含量进行了分析比较, 为合理开发红豆杉, 提供了实验数据。

1 实验部分

1.1 仪器: 岛津 LC-10A 高效液相色谱仪, SPD-6V 紫外检测器, 大连化学物理所产 C_{18} 柱 (4 mm × 250 mm), CX-250 型超声振荡器及 80-2 型离心机。

试剂 试药: 紫杉醇为 Sigma 公司出品, 其它试剂均为国产分析纯试剂。

1.2 样品采集及制备: 所有样品于 1997 年 4 月分别采集于云南省丽江地区和黑龙江省穆稜县, 样品采集后在阴凉通风处干燥, 冰箱内避光保存。

1.3 样品溶液制备: 干燥样品粉碎后过 40 目筛, 准确称取粉末 2 g, 置于 50 mL 磨口具塞三角瓶中, 以

20 mL 甲醇超声萃取 30 min, 留上清液, 沉淀复加 20 mL 甲醇, 重复操作。合并上清液, 过滤除渣, 滤液于 50℃ 水浴减压蒸干, 残留物溶于 10 mL 水, 并加入 10 mL 二氯甲烷, 超声萃取 5 min, 离心, 分离二氯甲烷, 水层复加 10 mL 二氯甲烷, 重复操作。合并二氯甲烷层, 室温下减压蒸干, 剩余物定溶于 0.5 mL 甲醇。叶、嫩枝样品的甲醇液, 上氧化铝柱, 用氯仿洗脱至无色, 然后用甲醇洗脱, 收集甲醇液于 50℃ 水浴减压蒸干, 残留物溶于 0.5 mL 甲醇, 制备液均经 0.45 μm 过滤器过滤, 滤液供 HPLC 分析。

1.4 分析方法: 采用文献^[4]报道的方法。流动相: ME0H-H₂O (65:35); 流速: 1 mL/min; 检测波长: 225 nm; 灵敏度: 0.16 AUFS; 进样量: 40 μL, 室温下外标法进行定量分析。

2 结果

测定结果见表 1

(下转第 470 页)

菌、藤黄细球菌及大肠杆菌均未显示出抗细菌和抗真菌活性^[3]。由此可见,与具有优良抗病毒、抗菌活性的大蒜烯(ajoene) 大蒜素(allicin aricine) 大蒜新素(allitridin)等非极性单体相比,SACS等含硫氨基酸是明显与之区别的活性物质,它们的药理活性贡献值得单独研究。

4 化学结构对药理活性的影响

存在于大蒜中的含硫氨基酸之一,蛋氨酸(methionine, 2-氨基-4-甲硫基-丁酸)目前已被开发成制剂在临床应用。从结构上来看,蛋氨酸比 SMC 多一个亚甲基,二者应属同系物,但在药理活性上二者有无区别目前尚无研究。除蛋氨酸外,以 SACS 为代表的大蒜及其他百合科植物中目前已知的含硫氨基酸的结构母体都是 L-半胱氨酸,区别主要在于不同的 S-取代基和有无亚砷基团。

Moriguchi 等已证明了 S-烯丙基基团是产生神经营养活性的必须基团^[20]。Sheela 等研究结果表明亚砷基团是降血脂药理活性的必要结构^[23]。Song 等报道 SACS 不能抑制大鼠乳房组织中 7, 12-二甲苯并蒽诱导的 DNA 加合物的形成,而 SAC 却有很强的抑制作用,说明亚砷基团对这一活性是无效的^[17]。Kawada 等研究了一系列的大蒜中的含硫有机化合物,试图寻找烯丙基基团与药理活性之间的关系,发现二烯丙基二硫化物、二烯丙基三硫化物和 SACS 均能显著增加小鼠体液中肾上腺素和去甲肾上腺素的含量,而不含烯丙基的二硫化物、二烯丙基单硫化物和 SAC 则无效,但所有的烯丙基硫化物都可增加小鼠肩胛间脂褐质中解偶联蛋白质含量^[13]。这说明了烯丙基基团、硫链长度和亚砷基团对于表现不同活性和体现同一活性至关重要。

5 小结

虽然对大蒜药理活性的研究已经进行了几十年,但对其单体的研究目前为止大多集中在 ajoene、allicin、allitridin 等几个早已合成或分离的化合物上,这对于阐明大蒜诸多的药理活性机制是不够的。SACS 的活性在 80 年代才受到少数国外学者的关注,目前对大蒜及其他百合科植物中的含硫氨基酸的研究仍然集中在国外,还不够系统和丰富,它们的潜在价值仍有待发现。但一个已经证实的结论是:含硫氨基酸的确是大蒜的活性成分之一,它们的研究成果对有效开发大蒜药用成分具有深远的意义。

参 考 文 献

1 Hayashi T, *et al.* Biosci Biotechnol Biochem, 1993, 57(1): 162

2 Ueda Y, *et al.* Agric Biol Chem, 1990, 54(1): 163

3 Mütsch M, *et al.* J Nat Prod, 1993, 56(6): 864

4 Imai J, *et al.* Planta Med, 1994, 60(5): 417

5 Sheela C G, *et al.* Planta Med, 1995, 61(4): 356

6 Choi J H, *et al.* Chem Abstr, 1986, 105 91305d

7 Rabinkov A, *et al.* Biochim Biophys Acta, 1998, 1379(2): 233

8 Hinata R, *et al.* Biosci Biotechnol Biochem, 1996, 60(3): 484

9 Kourounakis P N, *et al.* Res Commun Chem Pathol Pharmacol, 1991, 74(2): 249

10 Rietz B, *et al.* Boll Chim Farm, 1995, 134(2): 69

11 Sheela C G, *et al.* Indian J Exp Biol, 1992, 30(6): 523

12 August K T, *et al.* Experientia, 1996, 52(2): 115

13 Kawada T, *et al.* J Nutr, 1999, 129(2): 336

14 Dausch J G, *et al.* Prev Med, 1990, 19(3): 346

15 Shalinsky D R, *et al.* Prostaglandins, 1988, 37(1): 135

16 Nagae S, *et al.* Planta Med, 1994, 60(3): 214

17 Song K, *et al.* J Nutr, 1999, 129(3): 657

18 Hikino H, *et al.* Planta Med, 1986, (3): 163

19 Oelkers B, *et al.* Arzneim Forsch, 1992, 42(2): 136

20 Moriguchi T, *et al.* Neurochem Res, 1997, 22(12): 1449

21 Matsuda Y. JP57142917, 1982-09-03

22 Liakopoulou K M, *et al.* Phytochemistry, 1985, 24(3): 600

23 Sheela C G, *et al.* Indian J Exp Biol, 1995, 33(5): 337; 33(10): 749

24 Gebhardt R. Arzneim Forsch, 1991, 41(8): 800

25 Weber N D, *et al.* Planta Med, 1992, 58(5): 417

(1999-09-27收稿)

(上接第 434 页)

表 1 不同红豆杉各部位紫杉醇含量(%)

云南红豆杉						南方红豆杉						东北红豆杉			
皮	根	木	嫩枝	叶	种子	皮	根	木	嫩枝	叶	种子	皮	木	嫩枝	叶
0.018	0.0082	0.0034	0.0019	0.0011	0.01	0.016	0.017	0.0025	0.0022	0.0025	0.012	0.042	0.009	0.0042	0.0039

树皮中紫杉醇含量最高,叶中紫杉醇含量最低。

3 讨论

实验结果,东北红豆杉中紫杉醇含量高,植物中各部位分布规律同文献^[5]。

枝叶中紫杉醇的含量虽仅有干皮的 1/10 左右,但由于枝叶的总量远远大于干皮,加之枝叶中含有重要的紫杉醇半合成前体 baccatin III 或 10-去乙酰 baccatin III,其在枝叶中的含量与树皮中的紫杉醇

含量相当^[6],由此可见,利用红豆杉枝叶分离紫杉醇是保护红豆杉资源的良好途径之一。

参 考 文 献

1 Wani M C, *et al.* J Am Chem Soc, 1971, 93(9): 2325

2 Denis J N, *et al.* J Am Chem Soc, 1988, 110: 5917

3 Christen A A, *et al.* US Patent, 5019504, 1999-05-28

4 Vidensek N, *et al.* J Nat Prd, 1990, 53 1609

5 Borman S. Chemical and Engineering, 1992, (9): 12

6 Keity M, *et al.* J Nat Prod, 1990, 53(5): 1249

(1999-12-30收稿)