

南柴胡多糖分离与组成的初步研究

中国药科大学药物分析教研室(南京 210009) 张亮* 胡海宝 黄朝瑜
江苏省药物研究所天然药物研究室 韩英 夏超

摘要 南柴胡粗多糖经糖腈乙酰酯化后采用高分辨毛细管气相色谱分析,发现南柴胡粗多糖主要由 L-阿拉伯糖、核糖、D-木糖、D-甘露糖、D-葡萄糖、D-半乳糖等单糖组成,校正因子法测得它们的摩尔比为 0.106: 2.652: 4.070: 0.519: 0.930: 2.518

关键词 南柴胡 多糖 气相色谱

Studies on the Composition of Polysaccharide from *Bupleurum scorzonerifolium*

Department of Pharmaceutical Analysis, China Pharmaceutical University (Nanjing 210009) Zhang Liang, Hu Haibao and Huang Chaoyu

Department of Natural Medicine, Jiangsu Institute of Materia Medica Han Ying and Xia Chao

Abstract Composition of the polysaccharide from *Bupleurum scorzonerifolium* Willd. was studied by high resolution capillary gas chromatography after hydrolysis and followed by acetylation and esterification of the hydrolysate. The results showed that it is composed of arabinose, ribose, D-xylose, D-mannose, D-glucose and D-galactose, with a molar ratio of 0.106: 2.652: 4.070: 0.519: 0.930: 2.518.

Key words *Bupleurum scorzonerifolium* Willd. polysaccharide high resolution capillary gas chromatography

伞形科柴胡属植物柴胡 *Bupleurum scorzonerifolium* Willd. 系常用中药,对其药理作用和多种化学成分已有相当的研究。其药理作用显示对辐射损伤的小鼠具有非常显著的保护作用和增强免疫功能的效果。北柴胡多糖的研究已有文献报道[耿俊贤. 中国中药杂志, 1989, 14(1): 37],该文以薄层色谱法对粗多糖的组成进行定性鉴定,结果表明北柴胡多糖主要由 L-阿拉伯糖、核糖、D-木糖、L-鼠李糖、D-葡萄糖、D-半乳糖等 6 种单糖组成。我们采用高分辨毛细管气相色谱对南柴胡粗多糖的单糖组成和摩尔比进行了初步研究,结果报道如下。

1 材料和仪器

1.1 材料:南柴胡购自江苏省中药材公司;标准单糖(阿拉伯糖、核糖、木糖、甘露糖、葡萄糖、半乳糖)为分析纯(上海试剂二厂);吡啶、醋酸酐、碳酸钡、盐酸羟胺、95%乙醇、氯仿、乙酸乙酯等试剂为分析纯。

1.2 仪器: VARIAN 3400 型气相色谱仪(美国 VARIAN 公司);色谱柱: 交联弹性石英毛细管柱 12 m × 0.25 mm, 固定相为 OV 101;积分仪: 岛津 C-R6A

2 实验与结果

2.1 色谱条件: 程序升温: 在 140℃ 下保持 3 min,

然后以 5℃/min 升至 160℃, 保持 1 min, 再以 10℃/min 升温至 210℃ 保持 5 min; 气化室温度: 250℃; 检测器温度: 280℃。分流比: 1: 150

2.2 柴胡粗多糖的提取: 取南柴胡 2 kg, 水煎提取 1 次, 蒸发浓缩提取液至适当浓度。先后用乙酸乙酯、氯仿萃取, 以除去脂质、蛋白质等杂质。再用二倍体积的 95% 的乙醇沉淀, 反复进行 4 次。用透析膜透析掉小分子物质, 再次醇沉, 最后用同等体积的无水乙醚和适量的丙酮洗涤沉淀物, P₂O₅ 真空干燥得南柴胡粗多糖 20 g

2.3 粗多糖组成分析

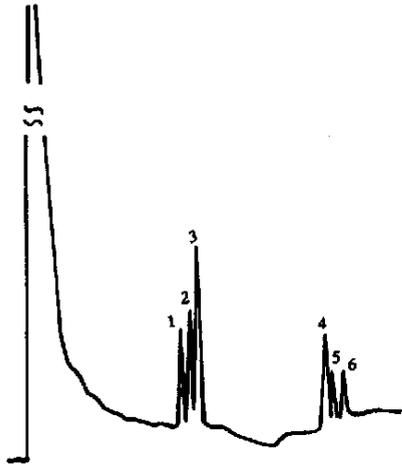
2.3.1 糖腈乙酰酯化样品溶液的制备: 称粗多糖 1.0 g, 用 0.5 mol/L 硫酸 20 mL 溶解, 密封, 水浴煮沸 5 h, 放冷, 以碳酸钡中和至 pH 7~8 离心, 取上清液, 减压浓缩至干, 置 P₂O₅ 干燥器内过夜, 加盐酸羟胺 20 mg 和吡啶 1.0 mL 在 90℃ 下反应 1 h, 放冷, 加入乙酸酐 1.0 mL, 再于 90℃ 下反应 1 h, 反应产物冷却后, 待用。

2.3.2 糖腈乙酰酯化单糖对照品溶液的制备: 分别称取阿拉伯糖、核糖、木糖、甘露糖、葡萄糖、半乳糖

* Address: Zhang Liang, Department of Pharmaceutical Analysis, China Pharmaceutical University, Nanjing

各 5 mg 加盐酸羟胺 20 mg 和吡啶 1.0 mL,在 90 °C 下反应 30 min,放冷,加入 1.5 mL 乙酸酐,再在 90 °C 下反应 30 min,反应产物冷却后,待用

2.3.3 组成分析:取各单糖对照品溶液 2 μ L 注入气相色谱仪,确定各单糖的保留时间。然后取样品溶液 2 μ L 注入气相色谱仪,记录色谱图,见图 1 由图可见南柴胡粗多糖主要由阿拉伯糖、核糖、木糖、甘



1-D-核糖 2-L-阿拉伯糖 3-D-木糖
4-D-半乳糖 5-D-甘露糖 6-D-葡萄糖

图 1 南柴胡多糖水解产物的糖腈乙酯衍生物的 GC 图

露糖、葡萄糖、半乳糖组成。

2.3.4 摩尔比测定:以正二十烷为内标物,测定 6 种单糖的定量校正因子 f (见表 1) 将样品得到的各个单糖色谱峰面积与内标物的峰面积比,乘以 f/m (m 为单糖的分子量) 所得值之比即为摩尔比。测得南柴胡叶粗多糖组成单糖的摩尔比为:阿拉伯糖:核糖:木糖:甘露糖:葡萄糖:半乳糖 = 0.106: 2.652: 4.070: 0.519: 0.930: 2.518

表 1 标准单糖定量校正因子测定

	阿拉伯糖	木糖	核糖	甘露糖	半乳糖	葡萄糖
重量比	1.023	1.008	1.293	0.945	1.138	1.001
峰面积比 1	0.583	0.494	0.541	0.353	0.312	0.335
峰面积比 2	0.650	0.511	0.541	0.494	0.548	0.423
平均峰面积比	0.594	0.502	0.541	0.424	0.430	0.379
定量校正因子 f	1.722	2.008	2.390	2.229	3.647	2.668

3 结果与讨论

本文实验结果与文献报道有不同。两者相同的单糖组成是阿拉伯糖、核糖、木糖、葡萄糖、半乳糖,不同的是南柴胡多糖中有甘露糖,而北柴胡多糖中有鼠李糖。另外,在气相色谱分析中还发现 4 个微量的单糖,由于缺少对照品,尚未对其它定性定量

(1999-08-02 收稿)

日本七叶树化学成分的研究 Δ

II. 七叶树皂苷 IVc 和异七叶树皂苷 Ia Ib 的分离和鉴定

北京大学天然药物及仿生药物国家重点实验室 (北京 100083)

杨秀伟* 赵静

日本国富山医科药科大学和汉药研究所

服部征雄

摘要 从日本七叶树 *Aesculus turbinata* Bl. 种子的 90% 乙醇提取物中分得 3 个二萜皂化化合物,经光谱学分析鉴定了它们的结构分别为:七叶树皂苷 IVc 2 α -O-巴豆酰基-28-O-乙酰基原七叶树皂苷配基- β -O- β -D-吡喃葡萄糖基(1 \rightarrow 2)] β -D-吡喃葡萄糖基(1 \rightarrow 4)] β -D-吡喃葡萄糖醛酸(I),异七叶树皂苷 Ia 2 β -O-巴豆酰基-28-O-乙酰基原七叶树皂苷配基- β -O- β -D-吡喃葡萄糖基(1 \rightarrow 2)] β -D-吡喃葡萄糖基(1 \rightarrow 4)] β -D-吡喃葡萄糖醛酸(IV)和异七叶树皂苷 Ib 2 β -O-当归酰基-28-O-乙酰基原七叶树皂苷配基- β -O- β -D-吡喃葡萄糖基(1 \rightarrow 2)] β -D-吡喃葡萄糖基(1 \rightarrow 4)] β -D-吡喃葡萄糖醛酸(V),均为首次从日本七叶树种子中分得。七叶树皂苷 Ia Ib IVc 和异七叶树皂苷 Ia Ib 在 100 μ mol/L 浓度的体外试验中对 HIV-1 蛋白酶活性具有一定的抑制作用。

关键词 日本七叶树 三萜皂苷 七叶树皂苷 IVc 异七叶树皂苷 Ia 异七叶树皂苷 Ib

Studies on the Chemical Constituents of Japanese Buckeye Seed

(*Aesculus turbinata*) Part II* Isolation and Identification of

Escin IVc and Isoescins Ia, Ib

National Laboratory of Natural and Biomimetic Drugs, Beijing University (Beijing 100083) Yang Xiuwei and Zhao Jing

* Address: Yang Xiuwei, National Laboratory of Natural and Biomimetic Drugs, Beijing University, Beijing

Δ 国家自然科学基金资助项目 No. 29972004