

- [10] Gong F J, Wang G L, Yuan X, et al. Studies on the chemical constituents of the flowers of *Dendranthema indicum* (L.) Des Monl var. *aromaticum* O. H. Liu et S. F. Zhang [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1994, 5

(3): 32-34.

- [11] Peng J Y, Fan G R, Wu Y T. Studies on chemical constituents of *Patrinia villosa* Juss [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 2005, 28(10): 883-884.

冬虫夏草菌丝体化学成分的研究

栾 兰¹, 王钢力², 郁建平¹, 石 岩², 林瑞超^{2*}

(1. 贵州大学生命科学学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 中国药品生物制品检定所, 北京 100050)

冬虫夏草菌丝体为从新鲜冬虫夏草中分离得到的蝙蝠蛾拟青霉(Cs-4)菌种经发酵培养所得菌丝体的干燥粉末, 为黄棕色, 气香, 味微苦。具补肺益肾、秘精益气之功效。用于肺肾两虚引起的咳嗽、气喘、咯血、腰酸背痛等病及慢性支气管炎的辅助治疗。笔者从其 95%乙醇提取物中分离得到 7 个化合物, 分别鉴定为麦角甾醇(I)、麦角甾醇过氧化物(II)、正二十五烷酸(III)、染料木素(IV)、大豆素(V)、对羟基苯乙酸甲酯(VI)、3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲酸(VII)。化合物 IV~VII 为从该属菌丝体中首次分得。

1 仪器与材料

X-5 显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司), 温度计未校正。INOVA-500 和 INOVA-400 型核磁共振仪(Varian 公司)。Waters LC-MS QZ2000 型质谱仪(Waters 公司)和 Autospec-Ultima ETOF 型质谱仪, 未校正。Pharmadex LH-20 (安发玛西亚生物技术上海有限公司)。DIAION HP20(北京绿百草科技发展有限公司)。薄层色谱硅胶和柱色谱硅胶(160~200 目, 青岛海洋化工厂)。其他试剂均为分析纯。

冬虫夏草菌丝体由江西国药有限公司提供, 经中国药品生物制品检定所张继副主任药师鉴定为从新鲜冬虫夏草中分离得到的蝙蝠蛾拟青霉(Cs-4)菌种经发酵培养所得菌丝体的干燥粉末。

2 提取与分离

冬虫夏草菌丝体粉末 1.5 kg, 10 倍量 95%乙醇提取 3 次, 合并滤液, 减压浓缩乙醇, 得干浸膏 341.9 g。用热水混悬浸膏后分别用石油醚、氯仿、正丁醇萃取。其中石油醚层 159.4 g 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯系统洗脱, 得化合物 I (32.5 mg)、II (64.3 mg)、IV (37.0 mg); 氯仿层 8.7 g 经硅胶柱色

谱, 氯仿-甲醇系统洗脱, 得化合物 I (3.5 mg); 正丁醇层 72.3 g 经大孔树脂粗分, 水-乙醇梯度洗脱, 其中 50%乙醇洗脱流份 3.5 g, 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇系统洗脱, 根据 TLC 合并共得 14 个组分, 其中组分 2 (85.1 mg) 经凝胶柱色谱, 纯水洗脱, 得化合物 VI (3.3 mg), 组分 6 (61.3 mg) 在氯仿-甲醇 (100:16) 系统中析出化合物 V (18.1 mg); 30%乙醇洗脱流份 5.9 g, 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇系统洗脱, 得化合物 VII (1.1 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色针晶(石油醚-醋酸乙酯), mp146~148 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。EI-MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 数据与文献中发表的光谱数据^[1]对照, 基本一致, 确定该化合物为麦角甾醇。

化合物 II: 白色针状结晶(石油醚-醋酸乙酯), mp170~173 °C, 分子式为 C₂₈H₄₄O₃, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, EI-MS *m/z* (%): 396 (80), 414 (30), 428 (25); ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ: 0.81 (3H, s, CH₃-18), 0.81 (6H, d, *J*=7.0 Hz, CH₃-26, 27), 0.88 (3H, s, CH₃-19), 0.90 (3H, d, *J*=7.0 Hz, CH₃-28), 1.00 (3H, d, *J*=7.0 Hz, CH₃-21), 3.96 (1H, m, H-3), 5.12 (1H, dd, *J*=15.5, 8.0 Hz, CH₃-23), 5.24 (1H, dd, *J*=15.5, 8.0 Hz, CH₃-22), 6.23 (1H, d, *J*=8.5 Hz, H-6), 6.49 (1H, d, *J*=8.5 Hz, H-7); ¹³C-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ: 12.9 (C-18), 17.6 (C-28), 18.2 (C-19), 19.6 (C-21), 19.9 (C-26), 20.6 (C-27), 20.9 (C-11), 23.4 (C-16), 28.6 (C-15), 30.1 (C-2), 33.1 (C-25), 34.7 (C-4), 36.9 (C-10), 36.9 (C-1), 39.3 (C-12), 39.7 (C-20), 42.8 (C-24), 44.5 (C-13), 51.1 (C-9), 51.7 (C-14),

收稿日期: 2006-09-14

作者简介: 栾 兰(1978—), 女, 辽宁大连人, 在读硕士研究生, 研究方向为中药化学成分和质量分析。

* 通讯作者 林瑞超 Tel: (010)67095307 Fax: (010)67023650 E-mail: linrch@sina.com

56.2 (C-17), 66.4 (C-3), 79.4 (C-5), 82.1 (C-8), 130.7 (C-6), 132.3 (C-22), 135.2 (C-23), 135.4 (C-7)。以上光谱数据与文献报道一致^[1,2], 故确定该化合物为麦角醇过氧化物。

化合物Ⅲ: 白色片状结晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 61~65 °C, EI-MS m/z (%): 382(9), 368(40), 354(25), 340(78), 326(15), 129(100), 及一系列相差 CH_2 的碎片峰; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 0.9(3H, t, $J=7.0$ Hz, H-25), 1.63(2H, m, $J=7.5$ Hz, H-3), 2.34(2H, t, $J=7.5$ Hz, H-2), 1.29(24H, m)。以上光谱数据与文献报道^[3]一致, 鉴定为正二十五烷酸。

化合物Ⅳ: 淡黄色针状结晶(甲醇), mp 289~291 °C, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$, $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 500 MHz) δ : 3.29(1H, s, H-2), 6.16(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2', 6'), 6.27(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-3', 5'), 6.78(1H, d, $J=9.0$ Hz, C₆-H), 7.30(1H, d, $J=8.5$ Hz, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 500 MHz) δ : 94.6 (C-8), 100.1 (C-6), 105.8 (C-10), 116.3 (C-3', 5'), 123.3 (C-3), 124.7 (C-1'), 131.4 (C-2', 6'), 154.8 (C-2), 158.8 (C-5), 159.7 (C-9), 163.9 (C-4'), 165.9 (C-7), 182.3 (C-4)。红外数据及上述光谱数据与文献报道^[4,5]一致, 故确定该化合物为染料木素。

化合物Ⅴ: 淡黄色粉末(甲醇), mp 170~173 °C, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$, EI-MS 给出相对分子质量 254, EI-MS m/z (%): 254(100), 253, 225, 197, 137(62), 118(32); $^1\text{H-NMR}$ (DMSO , 400 MHz) δ : 8.27(1H, s, H-2), 7.96(1H, d, $J=8.8$ Hz, H-5), 6.93(1H, dd, $J=8.8, 2.4$ Hz, H-6), 6.86(1H, d, $J=2.4$ Hz, H-8), 7.38(1H, d, $J=8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.80(1H, d, $J=8.4$ Hz, H-3', 5'); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO , 400 MHz) δ : 174.7 (C-4), 162.5 (C-7), 157.4 (C-9), 157.1 (C-4'), 152.8 (C-2), 130.0 (C-2', 6'), 127.3 (C-5), 123.5 (C-3), 122.5 (C-1'), 116.6 (C-10), 115.1 (C-6), 114.9 (C-3', 5'), 102.1 (C-8)。以上光谱数据与文献报道^[6]基本一致, 故确定该化合物为大豆素。

化合物Ⅵ: 淡黄色粉末(水), EI-MS, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 光谱数据与文献报道^[7]一致, 故确定该化

合物为对羟基苯乙酸甲酯。

化合物Ⅶ: 白色无定形粉末(甲醇), mp 200~202 °C。 $^{13}\text{C-NMR}$ 光谱数据与文献报道^[8]基本一致, 故确定该化合物为 3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲酸。

4 讨论

本实验所用的药材——冬虫夏草菌丝体, 由江西国药有限公司提供, 通过实验首次从该菌丝体中分离得到大豆素和染料木素。考虑到可能是由于菌丝体的不同发酵工艺对冬虫夏草菌丝体化学成分会产生影响, 作者采用薄层色谱法针对江西国药有限公司生产的发酵虫草菌粉(Cs-4)制剂“金水宝胶囊”和 5 个不同厂家生产的虫草菌丝体制剂“宁心宝胶囊”中是否含有大豆素和染料木素成分进行比较。研究结果显示: 5 个生产厂家生产的“宁心宝胶囊”中均不含有大豆素和染料木素, 而相比之下“金水宝胶囊”中却含有这两个黄酮类成分, 说明不同的菌丝体发酵工艺对菌丝体的化学成分确实产生了影响。

本实验仅对江西国药有限公司提供的冬虫夏草菌丝体进行了化学成分研究, 分离、鉴定了 2 个异黄酮类成分——大豆素、染料木素。经查阅资料证明, 2 个化合物均是首次从该属菌丝体中分得。

References:

- [1] Liu Y H, Xu L C. Studies on chemical constituents of *Phyllporia ribis* [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 2005, 28(11): 998-999.
- [2] Li J X, Li J. Studies on chemical constituents of *Cordyceps sinensis* (Berk) Sacc [J]. *Chin Pharm J* (中国药杂志), 2003, 38(7): 449-501.
- [3] Teng R W, Wang D Z, Yang C R. Chemical constituents from *Balanophom harlandii* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 2000, 22(2): 225-228.
- [4] Zhang S P, Zhang Z T. Studies on chemical constituents of isoflavone from the flowers of *Pueraria lobata* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2005, 17(5): 595-597.
- [5] Yu D Q, Yang J S. *Handbook of Analytical Chemistry* (分析化学手册) [M]. Fascicle 7. Beijing Chemical Industry Press, 1999.
- [6] Yu D L. Studies on chemical constituents of *Erythrina arborescens* Roxb. [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2000, 25(6): 353-355.
- [7] Wu B, Wu L J. Studies on the antibacterial chemical constituents of *Senecio cannabifolius* Less (I) [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2004, 21(5): 341-345.
- [8] Zhang W D, Chen W S. Studies on chemical constituents of *Erigeron breviscapus* [J]. *Chin Pharm J* (中国药杂志), 2000, 35(8): 514-516.

冬虫夏草菌丝体化学成分的研究

作者: 栾兰, 王钢力, 郁建平, 石岩, 林瑞超
作者单位: 栾兰, 郁建平(贵州大学生命科学学院, 贵州, 贵阳, 550025), 王钢力, 石岩, 林瑞超(中国药品生物制品检定所, 北京, 100050)
刊名: 中草药 **ISTIC** **PKU**
英文刊名: CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS
年, 卷(期): 2007, 38(6)
被引用次数: 2次

参考文献(8条)

1. Liu Y H; Xu L C Studies on chemical constituents of *Phyllporia ribis* [期刊论文]-中药材 2005(11)
2. Li J X; Li J Studies on chemical constituents of *Cordyceps sinensis* (Berk) Sacc [期刊论文]-中国药学杂志 2003(07)
3. Teng R W; Wang D Z; Yang C R Chemical constituents from *Balanophom harlandii* [期刊论文]-云南植物研究 2000(02)
4. Zhang S P; Zhang Z T Studies on chemical constituents of isoflavone from the flowers of *Pueraria lobata* [期刊论文]-天然产物研究与开发 2005(05)
5. Yu D Q; Yang J S 分析化学手册 1999
6. Yu D L Studies on chemical constituents of *Erythrina arborescens* Roxb 2000(06)
7. Wu B; Wu L J Studies on the antibacterial chemical constituents of *Senecio cannabifolius* Less (I) [期刊论文]-沈阳药科大学学报 2004(05)
8. Zhang W D; Chen W S Studies on chemical constituents of *Erigeron breviscapus* 2000(08)

本文读者也读过(10条)

1. 席昭雁. 赵起华. 向前. 郭美丽. 陈瑞真. 蝙蝠蛾拟青霉菌丝体抗疲劳功能实验研究 [期刊论文]-中国自然医学杂志 2006, 8(2)
2. 汤静. 张程亮. 赵小红. 张益鸽. 向明. Tang Jing. Zhang Chengliang. ZHAO Xiaohong. Zhang Yigu. Xiang Ming 人工发酵虫草菌丝对链佐霉素致大鼠1型糖尿病的防治作用 [期刊论文]-中国药师 2005, 8(5)
3. 姚思宇. 赵鹏. 刘荣珍. 李凤文. 李彬. 何为涛. 梁坚. 王彦武 虫草多糖降血脂作用的动物试验研究 [期刊论文]-中国热带医学 2004, 4(2)
4. 吴迎春. 吴喜民. 潘一峰. 李医明. WU Ying-chun. WU Xi-min. PAN Yi-feng. LI Yi-ming 不同菌种/菌株发酵虫草菌丝体的化学成分比较 [期刊论文]-时珍国医国药 2010, 21(5)
5. 冯健. 王红旗. 张鸿军 新引进冬虫夏草菌液体深层发酵试验 [期刊论文]-微生物学杂志 2002, 22(3)
6. 戴如琴. 李晓明. 邵爱娟. 林淑芳. 兰江丽. 陈伟华. 沈崇尧. DAI Ru-Qin. LI Xiao-Ming. SHAO Ai-Juan. LIN Shu-Fang. LAN Jiang-Li. CHEN Wei-Hua. SHEN Chong-Yao 蝙蝠蛾拟青霉名称的合格化 [期刊论文]-菌物学报 2008, 27(5)
7. 陈新霞. 吕中明. 石根勇. 徐德洲. CHEN Xin-xia. LU Zhong-ming. SHI Gen-yong. XU De-zhou 冬虫夏草菌丝体的抗疲劳作用研究 [期刊论文]-中国生化药物杂志 2009, 30(5)
8. 查捷. 项华. 孙建荣. 章晓玲. 金慧 蝙蝠蛾被毛孢虫草菌丝体粉急性毒性和致突变作用 [期刊论文]-浙江预防医学 2008, 20(6)
9. 韩燕峰. 梁宗琦. 初华丽. 刘爱英 拟青霉 *Paecilomyces* Bain., 一类值得关注的真菌资源 [期刊论文]-新疆大学学报(自然科学版) 2004, 21(z1)
10. 陈安徽. 陈宏伟. 夏成润. 吴海亮. 樊美珍. CHEN An-hui. CHEN Hong-wei. XIA Cheng-run. WU Hai-liang. FAN Mei-zhen 几种虫草无性型菌株深层发酵菌丝体的有效成分分析 [期刊论文]-徐州工程学院学报 2007, 22(2)

引证文献(2条)

1. [王征](#), [刘建利](#) [冬虫夏草化学成分研究进展](#)[期刊论文]-[中草药](#) 2009(7)
2. [吴兴亮](#), [卯晓岚](#), [宋斌](#), [李泰辉](#), [图力古尔](#), [赵友兴](#), [曾念开](#), [黄圣卓](#) [中国药用真菌（子囊菌）多样性及其化学成分](#)
[期刊论文]-[贵州科学](#) 2012(2)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200706010.aspx