

真菌竹黄中的过氧麦角甾醇的分离

刘雅峰, 潘 勤

摘要 [目的]测定真菌竹黄中过氧麦角甾醇的含量。[方法]用乙酸乙醇回流提取,以水萃取,经理化性质和光谱鉴别确认。[结果]其中一个为较少见的过氧甾醇,即 $5\alpha,8\alpha$ -过氧麦角甾-6,22E-二烯-3 β -醇。[结论]真菌竹黄中含有极少量的过氧麦角甾醇。

关键词 真菌竹黄;过氧麦角甾醇;化学成分

中图分类号:R284.2 文献标识码:A 文章编号:1005-7145(2004)01-0015-02

Separation of peroxy-ergosterol in fungus Zhuhuang

LIU Ya-feng, PAN Qin

(Tianjin Institute of Pharmaceutical Co.,Ltd, Tianjin 300193,China)

Abstracts: [Objective]To determine the contents of peroxy-ergosterol in fungus zhu huang. **[Methods]**Reflux and extraction by alcohol and acetic acid, extraction by water, identification and ascertainment by physics chemistry character and spectrum. **[Result]** One of them is a rarely seen peroxy-ergosterol, that is $5\alpha,8\alpha$ -peroxy-ergosterol-6, 22E-Diene-3 β -alcohol. **[Conclusion]**Fungus Zhuhuang contains extremely small quantity of peroxy-ergosterol.

Key words: Fungus Zhuhuang; peroxy-ergosterol; chemical component

真菌竹黄为肉座菌科竹黄属真菌竹黄(*Shiraia bambusicola* Henn)的干燥子座,系中国南方地区的民间药材,盛产于南方的产竹区。该药材性平略偏温、甘淡,有活血化瘀之功,民间用于治疗风湿性及类风湿性关节炎等病症^[1-3]。为进一步研究其药理作用,笔者对真菌竹黄的化学成分进行深入研究,除获得文献已报道的竹红菌素甲、乙、脂肪酸及其酯和甘露醇之外^[4-8],尚发现含有未见文献报道的甾醇类成分。本文系对真菌竹黄甾醇部分的初步研究结果。

1 药材、仪器及试剂

原药材购自成都荷花池药材市场,经彭州市药检所检验为肉座菌科竹黄属真菌竹黄(*Shiraia bambusicola* Henn)干燥子座。

Bruck AC-P300 型超导核磁共振仪为瑞士 Bruck 公司生产,内标为 TMS;VG7070E 型质谱仪为英国 VG 公司生产;PE241 型旋光仪为美国 Perkin-Elmer 公司生产;熔点仪为天津大学生产,温度计未

校正。柱层析和薄层层析用硅胶为青岛海洋化工厂生产。所用试剂均为分析纯。

2 提取和分离

真菌竹黄 2 kg 以乙酸乙酯回流提取,提取液减压浓缩至小体积,以水萃取,水层抽干,以甲醇重结晶,活性炭脱色即得到白色片状晶体(甘露醇)。乙酸乙酯层以硅胶柱层析分离分别得到化合物 I 和竹红菌素甲、乙、脂肪酸和脂肪酸酯。

3 化合物 I 的结构鉴定

化合物 I 为白色针晶,易溶于氯仿、丙酮, mp 176~178 °C [α]_D²⁰-19.6 °C(c 0.5, CHCl₃) Liebermann-Berchard 反应阳性。EI-MS m/z (%) 428(M⁺, 7), 410(M-18, 14), 396(M-32, 93)及其他裂解信息与甾醇类化合物相似,特殊的仅是 396(M-2 \times 0, 93)的次强峰,提示可能有过氧键。¹H-NMR δ (CDCl₃) δ 4.49 和 6.23(各 1H, d, J=8.5Hz, C_{6,7}-H) 示为一对环内双键,其耦合简单,示两侧与季碳相连; δ 5.22(1H, dd, J=15.2, 6.2Hz, C₂₂-H) 和 δ 5.10(1H, dd, J=15.2, 7.4Hz, C₂₃-H) 示有直链烯烃结构,且两侧各链有一个叔碳, J 值提示为反式烯; δ 3.97(1H, m, C₃-H) 较一般常见的 C₃-OH 甾醇的 3-H(δ 3.6 \pm)更向低场移动,表明 C-3 附近存在能产生较强去屏蔽效应的基团。¹³C-NMR δ (CDCl₃):侧链

作者单位: 300193 天津药物研究院药业有限责任公司
(刘雅峰)

300193 天津中新药业集团股份有限公司 潘 勤)

作者简介:刘雅峰(1972-),男,工程师,主要从事中药科研、生产、管理工作。

信息与麦角甾醇相同,79.4(C,C-5)和82.1(C,C-8)处在较低场,化学位移较环上羟基的季碳大,推测这两个碳之间连有过氧桥,66.4(CH,C-3)处在较高场(常见甾醇的 δ_{C-3} 为71~73),表明C-3位受到过氧桥较强空间 γ -效应影响。因此,推测该化合物为一种较少见的5,8-过氧甾醇。进一步与5 α ,8 α -过氧麦角甾-6,22E-二烯-3 β -醇的文献比较碳谱、氢谱、质谱、熔点和旋光值^[9],结果一致。因此,确认本品为5 α ,8 α -过氧麦角甾-6,22E-二烯-3 β -醇。化学结构式见图1。

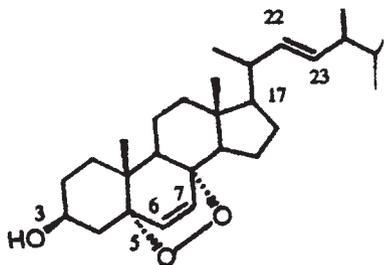


图1 化合物I的化学结构式

4 讨论

过氧麦角甾醇为一类较少见的甾醇,多见于一些海洋低等生物当中,少见于一类菌藻类生物,偶见于高等植物。该化合物结构特殊,可能具有抗癌

等多种活性。真菌竹黄为一种南方常用草药,以前研究人员多将注意力放在其中所含的醌类化合物——竹红菌素甲、乙上,而发现的这种过氧甾醇也可能充当着竹红菌素甲、乙体内作用递体的角色从而起到协同作用,但这需要进一步的研究与证实。

参考文献:

- [1] 江苏新医学.中药大辞典(上)[M].上海:上海科学技术出版社,1986.902.
- [2] 林海萍.一种值得开发利用的药用真菌——竹黄[J].浙江林业科技,2002,22(1):77.
- [3] 邓丹.竹黄的研究进展及应用[J].食品科技,2001,(5):36.
- [4] 沈云修.竹黄的化学成分研究[J].中国中药杂志,2002,27(9):674.
- [5] 王景祥.竹黄化学成分的研究[J].中草药,1990,21(7):4.
- [6] 寇嫻.竹黄中红色素的提取与鉴定[J].河南医科大学学报,1999,34(2):80.
- [7] 林海萍.竹黄竹红菌素含量测定方法[J].浙江林学院学报,2002,19(2):157.
- [8] 袁成.HPLC法测定竹黄提取物和制剂中竹红菌素与乙素的含量[J].药物分析杂志,1995,15(1):432.
- [9] Della M. Gazzetta Chimica[J]. Italiana,1990,120:391

收稿日期(2003-11-18)

中药清解灵配合胆管减压引流对急性重症胆管炎大鼠脏器中磷脂酶 A_2 和氧自由基含量的影响*

赵承梅,沈彬,华潜棠,刘樑,富光华

摘要 [目的]观察中药清解灵配合胆管减压引流对急性重症胆管炎大鼠脏器组织中磷脂酶 A_2 (PLA₂)和氧自由基(OFR)含量的影响。[方法]制造胆道急性感染模型和胆管减压内引流模型。实验大鼠随机分为正常、ACST、减压和中药4组。采用电子自旋共振仪检测组织中的OFR含量。采用酸滴定法检测组织中PLA₂活性。[结果]急性重症胆管炎大鼠回肠黏膜、肝、肺组织中的OFR含量,与正常组比较显著升高(P 值分别为: <0.05 , <0.01 , <0.001),PLA₂活性与正常组比较明显增强(P 值分别为: <0.05 , <0.01 , <0.001)。与ACST组比较,中药组OFR含量和PLA₂活性降低为著(P 值均 <0.05)。[结论]中药清解灵配合胆管减压引流治疗,可有效地降低脏器中的炎症介质OFR含量和PLA₂活性,减轻由于过度炎症反应所造成的损伤,从而起到保护组织器官的作用。

关键词:急性重症胆管炎;氧自由基;磷脂酶 A_2 ;清解灵

中图分类号:R575.7 文献标识码:A 文章编号:1005-7145(2004)01-0016-03

* 基金项目:卫生部科学研究基金资助课题(96-2-258)

作者单位:300052 天津医学高等专科学校

作者简介:赵承梅(1962-),女,医学硕士,副教授,主要从事外科学教学与普外临床及科研工作。