

亚侧耳化学成分研究

曹瑞敏 赵忠伟 马 岩 (白求恩医科大学基础医学院, 长春 130021)

亚侧耳 [*Hohenbuehelia serotina* (Schard.:Fr.) Sing] 又名元蘑、冻蘑、黄蘑等。富含蛋白质、氨基酸、脂肪、矿物质等多种营养成分, 是我国人民喜爱的野生食用菌。主产于我国东北, 华北、华东等地, 目前已有有人工栽培^[1]。马岩等报道亚侧耳活性多糖有明显的抑制小鼠 S_{180} 肉瘤作用^[2]。曹瑞敏等报道亚侧耳糖蛋白对小鼠肝癌 H_{22} 的抑制作用^[3]。亚侧耳的药理作用已经引起人们的关注。

实 验 部 分

1 药材和仪器

1.1 药材: 亚侧耳, 东北师范大学生物系李茹光教授鉴定。

1.2 仪器: Koffler 显微电热熔点测定仪 (未校正), 日本 275—50 型红外光谱仪。W22 自动旋光仪 (上海分析仪器厂)。240 型元素分析仪。 ^1H -NMR Varian UNTY400 型。 ^{13}C -NMR Varian UNTY 400 型。HP-5890 GC/HP 5988 MS/DS 联用仪 (美国惠普公司)

2 实验方法与结果

2.1 药物提取分离: 亚侧耳与实体干燥后, 粉碎。

称取 1 kg。用 75% 乙醇冷浸提取 5 次，减压回收乙醇，浓缩成浸膏。浸膏分别用乙醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取。取少部分乙醚提取液用无水硫酸钠干燥后用 GC-MS-DS 测定，鉴别出 7 种脂肪酸。大部分乙醚提取液挥去醚液，用石油醚—乙酸乙酯按 10:0.5, 9:1, 8:1.5 梯度洗脱。得到油状物 I 和白色粉末 II。正丁醇部分用二氯甲烷—乙酸乙酯—甲醇 (5:1:0.5) 洗脱得到晶体物质 III、IV、V。

2.2 结构鉴定

2.2.1 醇提取物中醚提取的脂肪酸鉴定

用美国惠普公司 HP5890GC/HP5988M/DS 联用仪。色谱柱：HP 5 柱 (25m × 0.22 mm × 0.33 μm) 石英毛细管 (美国 HP 公司)。温度：升温程序：起温，60°C。2°C/min 升至 70°C。8°C/min 升至 140°C。15°C/min 升到 278°C。离子源温度：200°C。进样口温度 260°C。载气：高纯度氮，流速 40 ml/min，分流比 40:1。扫描范围：40—400 AMU，进样量：0.3—0.4 μl。气质联用测定样品，按测定条件得到总离子流图。经与美国国家标准局数据库，VBB LIBRARY 资料检索核对鉴定了其中七种化合物。根据数据处理系统对绘出的色谱峰的峰面积进行归一化处理。计算各物质量，见表。

表 亚侧耳子实体醇浸提脂肪酸

名 称	分子式	保留时间 min	含量 %
十六烷酸乙酯 (软脂酸乙酯)	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	10.784	5.909
十六烷酸 (软脂酸)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	11.133	0.704
9.12.十八碳二稀酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	11.595	10.851
乙基亚油酸	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	12.255	48.31
9.12.十八碳二稀酸 (亚油酸)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	12.714	36.078
1.2.苯二甲酸	C ₈ H ₆ NO ₄	15.013	0.303
3.4.辛二烯—7 甲基	C ₈ H ₁₆	16.737	0.185

2.2.2 油状物鉴定：油状物 I：无色粘稠油无特殊气味。折光率 $n_D^{20} = 1.466$ 。MS m/z: 280 (M⁺) 主要裂片峰与文献 [4] 图谱中亚油酸相同。其甲酯化物与亚油酸标准品的 GC 有相同的 Rt 值。所以确定为亚油酸。

2.2.3 晶体物质鉴定

晶体 II：白色粉末 (MeOH)，mp 62—64°C。Vanillin 试剂呈紫色。IR (KBr) 3400—2500 (COOH 中 OH 峰) 1700, 1310—1189 cm⁻¹。是长

链脂肪酸特征。EI-MS m/z 256 (M⁺)，241, 129 (100%) 与软脂酸标准品共熔 mp 不降低。鉴定为软脂酸。

晶体 III：鳞片状白色结晶，mp 139—142°C (乙醇) 140—141°C (石油醚)。Lieberman-Burchard。反应呈阳性。EI-MS m/z 中分子离子峰为 414 (M⁺)，369 (M-H₂O)，273, 255, 213, 145, 81, 43。IR (KBr) 3440, 2950, 2875, 2850, 1380, 980。¹H NMR (80 MHz CDCl₃, TMS) δ ppm, 5.34 (dd, H-6)，3.51 (m, H-3)，0.68 (18-CH₃) 与文献 [7] 中 β-谷甾醇完全一致。薄层分析 Rf 值与 β-谷甾醇标准品一致。(硅胶 G 展开剂 ① CHCl₃, 2 CHCl₃-MeOH (12:1)。晶体 III 定为 β-谷甾醇。

晶体 IV：无色棒针状，mp 119—121°C (氯仿) 对溴甲酚绿指示剂表示酸性反应。EI-MS m/z: 122 (M⁺) 105 (M⁺-OH)，77 (M⁺-COOH) 经与苯甲酸标准品共熔，mp. 不下降，薄层对比 Rf 值相同。故确定为苯甲酸。

晶体 V：无色针状结晶，mp. 168—171°C (无水乙醇)。IR (KBr) 3400, 3300, 2950, 2920, 1420, 1080, 1020。EI-MS m/z: 183 (M⁺+1) 基峰为 73 [M⁺(CHOH)₂-CH₂OH-H₂O]，61 (CH₂OH-CHOH⁺)，133 (M⁺-CH₂OH-H₂O)，与 D-甘露醇标准品共熔，mp. 不下降。定义 V 为 D-甘露醇。收率 2.5% 以上。

讨 论

1 亚侧耳与实体中脂肪酸中主要是亚油酸，乙基亚油酸，这两种物质有溶解胆固醇作用，可以防止动脉硬化。亚侧耳中有几种物质与冬虫夏草和蚕蛹虫草所含相同 [8]。推测亚侧耳也会有类似的药理作用。

2 亚侧耳中含 D-甘露醇量很高达 2.5% 左右，此物质有降低颅内压和脱水作用。

3 乙基亚油酸、β-谷甾醇等均是在亚侧耳中首次发现的。

参 考 文 献

- 李志超. 亚侧耳的特殊及其栽培, 中国食用菌. 1992. 11(6), 11—11
- 马岩, 水野单, 伊藤均. 长白山野生黄蘑抗肿瘤活性多糖研究. 白求恩医科大学 1992, 3: 220—222

- 3 曹瑞敏,吴珊,王志才.长白山野生黄蘑糖蛋白抗小鼠肝癌 H_{22} 作用. 中国中药杂志, 1994, 19(10): 624—625.
- 4 S R Heller et al. EPA/NIH Mass Spectral Data Base, 1980, Vol3 2069—2050
- 5 丛蒲珠. 质谱学在天然有机化学中的应用. 北京, 科学出版社, 1980: 67. 752.29
- 6 S R Heller et al. EPA/NIH Mas Spectrsal Data Base, Washington, US Government Printing Office 1978: 1823
- 7 E. Stenhagen et al Registry of Mass Spectral Data. Vol4. New York, Jehn Wiley and Sons 1974
- 8 何玲, 马冰如, 张甲生. 蚕蛹虫草和冬虫夏草化学成分研究. 中国药学杂志, 1993, 28(5)278—279

收稿日期: 1994-12-20

Chemical Constituents of *Hohenbuehelia Serotina*

Cao Ruimin Zhao Zhongwei Ma Yan

(Norman Bethune University, Medical Sciences, Changchun 130021)

Abstract Five fatty acids were identified and five compounds were isolated from *Hohenbuehelia Serotina*. They were identified as linoleic acid, hexadecanoic acid, D-mannitol, β -sitosterol, and benzoic acid.

Key words *hohenbuehelia serotina*, linoleic acid, hexadecanoic acid, D-mannitol, β -sitosterol, benzoic acid,

(on page 2)