

赵 泰 总策划

现代中草药成分化学

吴寿金 赵 泰 秦永祺 主编

中国医药科技出版社

现代中草药成分化学

总策划 赵 泰

主 编 吴寿金 赵 泰 秦永祺

中国医药科技出版社

登记证号:(京)075 号

内 容 提 要

本书反映国内外中草药研究的新进展,是一部大型工具书。全书按中草药化学成分分类共分十四章。每章从化学结构分类、提取分离、结构测定和生物活性 4 方面进行叙述,重点收选常用中药化学成分和植物药中的新化合物或具有生物活性的成分。该书收集了 8000 多个化合物,并附有中文名、英文名及拉丁名 3 种索引。本书内容浩繁,描述清晰,便于查阅。本书适用于从事中草药研究、技术开发、教学及生产的工作者参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

现代中草药成分化学/吴寿金,赵泰,秦永祺主编.

北京:中国医药科技出版社,2001.10

ISBN 7-5067-2442-1

I. 现… II. ①吴…②赵…③秦… III. 中药化学成分-研究 IV. R284

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 26564 号

中国医药科技出版社 出版
(北京市海淀区文慧园北路甲 22 号)

(邮政编码 100088)

北京昌平精工印刷厂 印刷

全国各地新华书店 经销

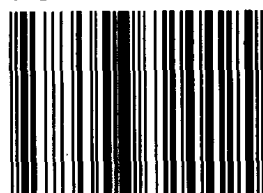
*

开本 A4 印张 80 $\frac{3}{4}$

字数 2364 千字 印数 1—3000

2002 年 5 月第 1 版 2002 年 5 月第 1 次印刷

ISBN 7-5067-2442-1



9 787506 724425 >

定价:198.00 元

本社图书如存在印装质量问题,请与本社联系调换(电话:62244206)

总策划 赵 泰
主 编 吴寿金 赵 泰 秦永祺
副主编 徐振文 马雪梅 杨其蕴 李崇芳 李满飞
于洪建 李万林 聂荣海 张国庆

编 委 (以姓氏笔画为序)

于洪建 天津市尖峰天然产物研究开发公司 高级工程师
马雪梅 天津市医药科学研究所 研究员
王崇云 湖北省中医药研究院 研究员
王雪芬 广西中医药研究所 研究员
刘纪云 天津市医药科学研究所 研究员
杨企铮 天津市医药科学研究所 研究员
杨其蕴 广东医药学院 教授
李万林 天津市卫生局 主任医师
李崇芳 天津医科大学 教授
李满飞 天津中新药业集团 正高级工程师
吴寿金 天津市医药科学研究所 研究员
吴迺居 天津市医药科学研究所 研究员
张永昇 天津市医药科学研究所 研究员
张国庆 天津市医药科学研究所 主任
陈敬炳 湖北省中医药研究院 研究员
周法兴 广西中医药研究所 研究员
周 晶 天津医科大学 教授
林翠英 天津中医学院 教授
赵 泰 天津市医药科学研究所 研究员
秦永祺 天津市医药科学研究所 研究员
徐振文 天津市医药科学研究所 研究员
袁毓湘 天津药物研究院 研究员
聂荣海 《中草药》杂志社 编审
黄金城 广东医药学院 教授

其他编写人员 (以姓氏笔画为序)

史桂兰 齐志刚 张金芝 张文萍
吕曙华 张晓闻 张荣泉 陈鸿英
林宏庠 胡志杰 郭晓昕 高艳琴
黄 平 覃乐松 傅 颖

前 言

中医中药是我国宝贵的文化遗产和医药宝库,也是我国的特色和优势之一。千百年来,应用中草药防治疾病,对中华民族的繁衍昌盛发挥了重要作用。中草药资源丰富,历史悠久,名扬四海,而且正在大步走向世界。当今世界各国使用天然药物的热潮正在形成,欧美等西方发达国家对天然药物的开发利用步伐越来越快。

近年来随着各学科的飞速发展,对中草药的研究不断深入。特别是 20 世纪 70 年代以来核磁共振、质谱和 X 射线晶体衍射等仪器的使用和普及,各种层析技术的广泛应用,许多微量成分和水溶性成分得到了分离,各种新的化学成分不断发现,大量中草药化学成分的研究报告纷至沓来。为了进一步继承和弘扬祖国医药遗产,促进中西医结合;为了反映国内外中草药化学成分的新进展,促进中药现代化,我们编写了这本书。

本书收载约 8000 个化合物,参考中外文献约 5000 篇。按中草药化学成分的分类,分成多糖、蛋白质、肽类和氨基酸、鞣质、醌类、香豆素、木脂素、黄酮类、强心苷、皂苷、甾体化合物、挥发油、萜类化合物、生物碱和微量元素共十四章分别加以论述。从化学结构分类、提取分离、结构测定和生物活性四个方面收集了 1976~1996 年国内外大量文献资料,重点收选了常用中药的化学成分和植物药中的新化合物或具有生物活性的成分作为本书的内容。力求能成为从事中草药科研、教学、生产和资源开发研究工作者的参考书。

本书各章由天津、广东、广西、湖北四省市医药科研院校的专家和教授编写。在编写过程中,全体编写人员都作出了较大的努力,广泛收集国内外文献资料,同时结合自己的工作实践和体会,以求完臻的效果。但由于编者水平有限和时间仓促,在书写格式上各章也不够统一,书中难免有错误和不妥之处,敬请广大读者批评指正。

编 者

2001 年 6 月

目 录

第一章 多糖	(1)
第一节 概论	(1)
第二节 多糖的分类	(2)
一、聚糖类	(2)
二、杂多糖类	(6)
三、复合多糖类	(14)
第三节 多糖的提取分离、纯化及分子量测定	(19)
一、提取分离	(19)
二、纯化	(20)
三、多糖纯度的测定	(21)
四、分子量测定	(21)
第四节 多糖的结构测定	(23)
一、多糖的酸水解法	(23)
二、多糖的碱降解反应	(23)
三、多糖的甲基化反应	(23)
四、多糖的过碘酸盐氧化反应	(24)
五、多糖的 Smith 降解反应	(25)
六、糖的红外光谱	(25)
七、核磁共振光谱	(27)
八、气相层析、质谱和气-质联用	(28)
第五节 多糖的生物活性	(32)
一、对免疫系统影响的多糖	(32)
二、多糖对辐射损伤的保护作用	(33)
三、多糖的抗肿瘤作用	(34)
四、对肝病有影响的多糖	(34)
五、对血脂和血糖有影响的多糖	(34)
六、具有抗衰老作用的多糖	(35)
七、诱生干扰素和抗病毒的多糖	(35)
第二章 蛋白质、肽及氨基酸类	(42)
第一节 蛋白质类	(42)

一、蛋白质的化学	(43)
二、蛋白质的物理化学性质	(60)
三、蛋白质化学结构式的测定	(61)
(一)蛋白质的水解	(62)
(二)蛋白质和肽的末端测定	(62)
(三)肽段氨基酸排列顺序的测定	(64)
(四)物理化学方法的应用	(66)
四、蛋白质的提取与分离	(70)
第二节 肽类	(72)
一、肽和肽键的结构	(72)
二、肽的物理和化学性质	(73)
三、天然存在的活性肽	(74)
(一)蘑菇肽	(74)
(二)蛙皮多肽	(75)
四、其他活性多肽	(76)
第三节 氨基酸类	(79)
一、氨基酸的性质	(81)
二、物理化学方法的应用	(85)
(一)紫外光谱	(85)
(二)红外光谱	(85)
(三)质谱	(86)
三、中草药中提取分离氨基酸的方法	(87)
(一)纸层析法	(88)
(二)离子交换层析	(88)
(三)薄层层析	(90)
第四节 中草药中蛋白质、肽及氨基酸类成分的生物活性	(91)
一、抗肿瘤作用	(91)
二、治疗心脑血管疾病	(91)
三、抗生育活性	(91)
四、杀虫驱虫活性	(92)
五、其他作用	(92)
第三章 鞣质	(95)
第一节 化学和分类	(95)
一、水解鞣质	(95)
(一)没食子酸鞣质	(96)
(二)鞣花鞣质	(103)
二、缩合鞣质	(113)
(一)原花色苷元类缩合鞣质	(114)
(二)棕儿茶素鞣质	(119)
(三)金鸡纳因类和金鸡纳酸类	(120)
(四)双黄烷类鞣质	(121)
(五)茶黄鞣素	(123)
三、复合鞣质	(123)

(一)黄烷-鞣花鞣质	(123)
(二)原花色素-鞣花鞣质	(126)
(三)黄酮-鞣花鞣质	(126)
第二节 提取分离	(127)
一、丙酮-水提取法	(127)
二、层析法	(128)
(一)羟丙基葡聚糖凝胶柱层析法	(128)
(二)大孔吸附树脂层析法	(128)
(三)液滴逆流色谱法	(128)
(四)高效液相色谱法	(128)
(五)纤维素柱法	(128)
第三节 结构分析	(128)
一、化学方法	(128)
二、光谱分析	(131)
第四节 生理活性概述	(135)
一、鞣质抗脂质过氧化作用	(135)
二、对脂代谢影响和降压作用	(135)
三、鞣质抗炎抗过敏作用	(135)
四、鞣质的抑菌杀虫作用	(135)
五、鞣质对毒素、重金属中毒的解毒作用	(135)
六、鞣质对改善肾功能的作用	(136)
七、鞣质的抗肿瘤作用	(136)
八、鞣质的抗生殖器疱疹病毒作用	(136)
九、抗人类免疫缺陷病毒作用	(137)
十、抗血小板聚集作用	(137)
十一、酶抑制作用	(137)
第五节 小结	(137)
 第四章 醌类化合物	(140)
第一节 概述	(140)
第二节 天然醌类化合物的结构类型及主要中草药的醌类新成分	(140)
一、苯醌类化合物	(141)
二、萘醌类化合物	(146)
三、菲醌类化合物	(156)
四、蒽醌类化合物	(163)
第三节 醌类化合物的性质与显色反应	(175)
第四节 醌类化合物的提取分离	(176)
一、提取	(176)
二、分离	(176)
三、提取分离实例——茜草中蒽醌类的提取分离	(177)
第五节 醌类化合物的结构鉴定	(178)
一、醌类化合物结构鉴定一般步骤	(178)
二、醌类化合物结构鉴定常用方法	(178)
三、醌类化合物结构鉴定技术的进展	(178)

第五章 香豆素类	(188)
第一节 概述.....	(188)
第二节 香豆素的结构类型.....	(188)
一、简单香豆素类	(189)
二、呋喃香豆素类	(210)
三、吡喃香豆素类	(220)
四、其他香豆素类	(226)
第三节 香豆素的提取和分离.....	(234)
一、香豆素的提取	(234)
二、香豆素的分离	(234)
第四节 香豆素的波谱学特征.....	(237)
第五节 香豆素的生理活性.....	(247)
第六章 木脂素	(254)
第一节 木脂素的结构类型.....	(254)
第二节 木脂素.....	(256)
一、二苄基丁烷类	(256)
二、二苄基丁内酯类	(258)
三、呋喃类	(260)
四、呋喃骈呋喃类	(264)
五、芳基萘类	(267)
六、芳基萘内酯类	(270)
七、芳基己烷类	(274)
第三节 新木脂素类.....	(275)
一、(8,3')新木脂素	(275)
二、(8,3',7-O-4')新木脂素、丙烯苯骈呋喃环类	(275)
三、(8,1',7-O-2'),1'-丙烯环己烯酮骈呋喃木脂素类	(278)
四、(8,1',7,3')新木脂素	(279)
五、(8-O-4')新木脂素	(281)
六、(8-O-4',7-O-3')苯骈二氧六环	(281)
七、其他类新木脂素	(282)
第四节 混杂木脂素.....	(283)
一、黄酮木脂素	(283)
二、二氢黄酮醇木脂素	(285)
三、香豆素木脂素	(286)
四、吡酮木脂素	(286)
五、其他杂木脂素	(287)
第五节 联苯类木脂素.....	(288)
一、厚朴酚类	(288)
二、联苯醚类	(289)
三、五味子素类	(289)
第六节 多聚体木脂素.....	(293)
第七节 降木脂素.....	(297)

第八节 木脂素苷·····	(299)
第九节 木脂素的提取·····	(302)
第十节 木脂素的理化性质·····	(303)
一、一般理化性质·····	(303)
二、立体化学及不对称碳的合成·····	(304)
三、光谱性质·····	(309)
第十一节 木脂素的生物活性·····	(312)
第七章 黄酮类化合物 ·····	(323)
第一节 概述·····	(323)
一、黄酮类化合物的性质、提取、分离、检识和结构测定·····	(323)
二、黄酮类化合物在中草药和植物界的分布·····	(324)
三、黄酮类化合物的生物活性·····	(328)
第二节 黄酮类新成分·····	(330)
一、黄酮类·····	(331)
二、黄酮醇类·····	(338)
三、二氢黄酮类·····	(344)
四、异黄酮类·····	(349)
五、查耳酮类·····	(355)
六、噢哢类·····	(358)
七、山酮类·····	(358)
八、色原酮类·····	(361)
九、花色素和黄烷类·····	(362)
十、双黄酮类似物·····	(366)
第三节 含黄酮类新成分的原植物·····	(376)
第八章 强心苷 ·····	(396)
第一节 强心苷的波谱特征·····	(397)
一、紫外光谱·····	(397)
二、红外光谱·····	(398)
三、核磁共振谱·····	(398)
第二节 心甾烯内酯类强心苷及其结构研究·····	(400)
第三节 从植物中分得的蟾蜍双烯内酯类强心苷·····	(421)
第四节 蟾蜍双烯内酯类化合物的结构研究·····	(426)
第五节 蟾蜍毒成分及其结构研究·····	(438)
一、蟾毒配基的化学·····	(441)
二、蟾蜍毒以及蟾毒配基的结构研究·····	(449)
第九章 皂苷类 ·····	(465)
第一节 概述·····	(465)
第二节 三萜皂苷·····	(466)
一、四环三萜类皂苷·····	(467)
二、五环三萜类皂苷·····	(486)
第三节 甾体皂苷·····	(541)

第四节 皂苷的提取和分离·····	(555)
一、皂苷的提取·····	(555)
二、皂苷的分离·····	(556)
三、提取分离实例·····	(557)
第五节 皂苷的化学结构测定·····	(560)
一、分子式的确定·····	(560)
二、皂苷的水解·····	(560)
三、构成皂苷的糖的种类和分子数测定·····	(561)
四、苷元结构的推定·····	(561)
五、单糖相互结合位置和连接顺序·····	(572)
六、苷元与糖连接位置的确定·····	(573)
七、苷键构型的测定·····	(574)
八、结构测定实例·····	(574)
第六节 皂苷的生物活性·····	(578)
一、溶血作用·····	(578)
二、抗菌、抗病毒作用·····	(578)
三、抗肿瘤作用·····	(579)
四、杀精及抗生育作用·····	(579)
五、免疫调节作用·····	(580)
六、对心血管系统的作用·····	(580)
七、对肾上腺皮质系统的作用·····	(581)
八、对酶活性的影响·····	(581)
九、对中枢神经系统的作用·····	(582)
十、其他作用·····	(582)
 第十章 甾体化合物·····	(589)
第一节 甾醇·····	(589)
一、普通甾醇·····	(590)
(一)C-4 位上含二个甲基的甾醇·····	(590)
(二)C-4 位上含一个甲基的甾醇·····	(590)
(三)C-4 位上不含甲基的甾醇·····	(591)
二、含氧甾醇·····	(594)
第二节 甾苷·····	(597)
第三节 特殊甾体化合物·····	(611)
第四节 昆虫变态激素·····	(621)
第五节 海洋甾体化合物·····	(626)
 第十一章 挥发油·····	(635)
第一节 概述·····	(635)
第二节 挥发油的理化性质·····	(638)
第三节 挥发油的提取与分离·····	(638)
一、挥发油的提取法·····	(638)
二、挥发油的分离·····	(639)
第四节 中草药中的挥发油类成分·····	(641)

第十二章 萜类化合物	(703)
第一节 单萜类	(705)
一、单萜类化合物	(706)
二、环烯醚萜类	(718)
第二节 倍半萜类	(732)
一、无环倍半萜类	(733)
二、单环倍半萜类	(735)
三、双环倍半萜类	(742)
四、三环倍半萜类	(757)
五、倍半萜内酯类	(759)
第三节 二萜及二倍半萜类	(769)
一、无环二萜	(769)
二、单环二萜	(770)
三、双环二萜	(770)
四、三环二萜	(777)
五、四环二萜	(788)
第四节 三萜类及四萜类	(796)
一、三萜类	(796)
二、四萜类	(796)
第十三章 生物碱	(805)
第一节 生物碱的定义	(805)
第二节 生物碱的来源	(805)
一、天然生物碱的分布	(805)
二、仿天然生物碱的研究	(813)
三、化学合成与半合成生物碱	(813)
第三节 生物碱的分类及主要中草药中的新成分	(814)
一、有机胺类	(814)
二、异喹啉类生物碱	(823)
三、苄基苯乙胺类生物碱	(849)
四、喹啉类生物碱	(853)
五、吲哚类生物碱	(856)
六、吡咯烷类生物碱	(886)
七、吡啶和哌啶类生物碱	(904)
八、喹诺里西啶类生物碱	(915)
九、肽类生物碱	(927)
十、二萜类生物碱	(936)
十一、甾体类生物碱	(948)
十二、美登木碱类生物碱	(961)
第四节 生物碱的碱性	(964)
一、碱性的由来及碱度的表示方法	(964)
二、碱度与分子结构的关系	(965)
三、结合质子方式与分子结构的关系	(974)

第五节 生物碱的提取与分离	(976)
一、提取	(976)
二、分离	(977)
三、提取分离中常用的检识反应——沉淀反应	(1003)
第六节 生物碱的结构鉴定	(1004)
一、概述	(1004)
二、紫外光谱的应用	(1007)
三、质谱的应用	(1010)
四、核磁共振谱的应用	(1031)
五、晶体 X-射线衍射法的应用	(1049)
 第十四章 微量元素	(1061)
第一节 概论	(1061)
一、微量元素的概念	(1061)
二、微量元素在中草药研究中的重要性	(1062)
第二节 微量元素的生理功能	(1062)
一、铁	(1062)
二、碘	(1063)
三、铜	(1063)
四、锰	(1063)
五、锌	(1063)
六、钴	(1064)
七、钼	(1064)
八、硒	(1064)
九、铬	(1065)
十、锡	(1065)
十一、钒	(1065)
十二、氟	(1065)
十三、硅	(1065)
十四、镍	(1066)
十五、锗	(1066)
第三节 中药中微量元素的分析测定	(1066)
第四节 中药中微量元素的研究	(1067)
一、单味药微量元素含量的测定	(1067)
二、异地同种及不同品种中药微量元素的研究	(1068)
三、矿物类和动物类中药微量元素的研究	(1068)
四、中药中不同药用部位微量元素的研究	(1068)
五、栽培与野生、人工合成与天然中药微量元素的研究	(1115)
六、微量元素在中药鉴定方面的研究	(1117)
第五节 中药功效与微量元素的关系	(1117)
第六节 中药微量元素研究展望	(1118)
 索引	
中文索引	(1122)
英文索引	(1195)
拉丁名索引	(1252)

第一章 多 糖

第一节 概 论

多糖作为药物始于1943年^[1],但从20世纪60年代以来逐渐发现多糖对肿瘤、肝炎、心血管、抗衰老等方面有独特的生物活性,且细胞毒性极低。作为药物多糖的研究已给肿瘤的化疗开辟了新领域^[2]。越来越多的研究证明:多糖不但能治疗机体免疫系统受到严重损伤的肿瘤,还能治疗多种免疫缺损疾病如慢性病毒性肝炎和某些耐药细菌或病毒引起的慢性疾病等。有的多糖可诱生干扰素。近年应用多糖治疗代谢、感染及肿瘤等方面的疾病在不断的增加。因此多糖作为生物反应调节剂将有更广阔的前景。

多糖在自然界高等植物、低等植物和动物体内广泛存在。至今研究最多的是从细菌中得到各种荚膜多糖,它们在医药上主要用于免疫治疗的疫苗^[3]。近年,研究发现多糖可作为生命活动中起核心作用的遗传物质。它能控制细胞分裂和分化,调节细胞的生长与衰老等有多种复杂的功能。目前世界各国,尤其是日本、美国、前苏联等国对多糖还进行大量深入的研究。20世纪70年代以来,我国在芸芝多糖、银耳多糖、刺五加多糖、竹黄多糖和黄芪多糖的研究中取得了很大进展,近年来我国对多糖的研究更加广泛深入,为多糖的开发做出了应有的贡献。

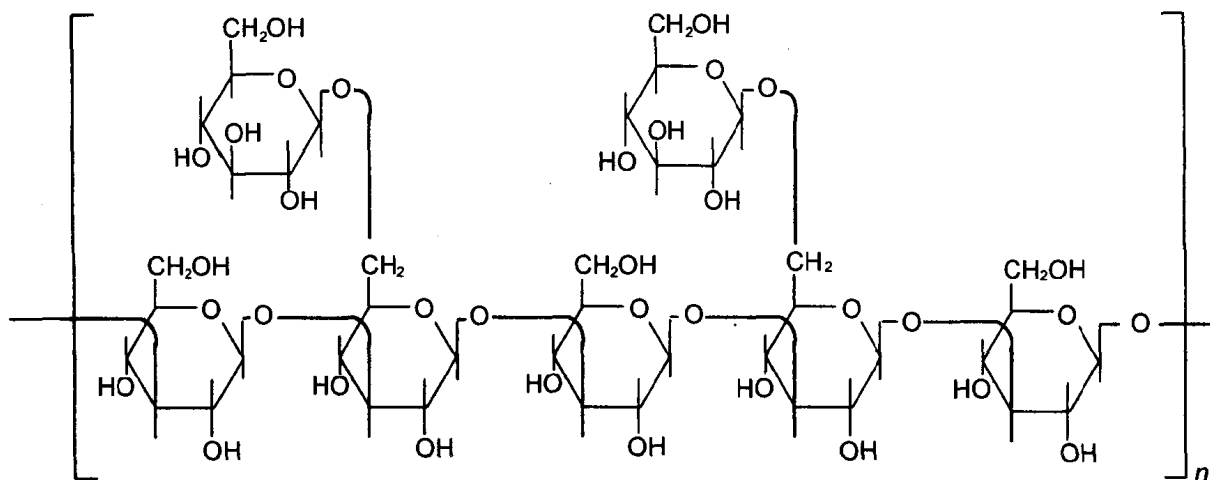
大多数多糖为无定形粉末、无甜味,除了由于链端可能有自由还原基,而具有微少还原力外,一般不具还原性。多糖有旋光活性,但不呈变旋作用,经某些酶或酸作用,可以水解生成寡糖或单糖,有些还产生各种单糖的衍生物,如葡萄糖醛酸或半乳糖醛酸、己糖胺等,甚至还有乙醇、硫酸等非糖化合物。多糖的分子量常随来源不同而异,在水中溶解度通常随分子量的增大而降低,不溶于有机溶剂中。多糖按在生物体内的功能分为两类:一类为水不溶的,主要是形成动植物的支持组织,如组成植物细胞壁的纤维素、甲壳类动物的甲壳素等,分子呈直糖链型。另一类为动植物的贮存养料,可溶于热水成胶体溶液,可经酶催化水解释放单糖以供应能量,如淀粉、肝糖元等,多数为支糖链型分子。多糖按组成分:由一种单糖组成的多糖为均多糖,如葡聚糖、甘露聚糖、果聚糖、木聚糖等。由两种以上的单糖组成的多糖为杂多糖,如魔芋葡甘聚糖是由D-葡萄糖和D-甘露糖按1:1.6摩尔比以 $\beta-(1\rightarrow4)$ 糖苷键连接的杂多糖。

要测定多糖的完整结构是困难的。常用酶或酸部分水解,完全水解,过碘酸氧化,乙酰化,甲基化后水解,及测定分子量等方法来确定结构的重复单位。近二十多年来,随着红外光谱的应用使多糖结构测定有了很大发展。应用红外光谱^[4]技术识别吡喃糖和呋喃糖,确定多糖中各种吡喃糖的糖苷键的构型等;不论是杂多糖还是均多糖在多糖组分中若存在甘露糖组分,则有810及870 cm^{-1} 的特征吸收峰。特别是GC-MS和HPLC-MS联用在多糖的研究中将起到越来越重要的作用。另外,应用HNMR解决多糖结构中糖苷键构型问题。特别是¹³CNMR的应用对多糖结构研究起到了重要的推动作用,它不但能确定各种碳的位置^[5,6],而且还能区别分子的构型和构象。随着现代仪器的应用和发展使碳水化合物研究将向纵深发展。

第二节 多糖的分类

一、聚糖类

香菇多糖(Lentinan)^[7-9]是从侧耳科植物香菇(*Lentinus edodes*)子实体中提取,纯化的抗肿瘤多糖,为白色至淡灰白色粉末,无臭或略带特殊气味,无味。香菇多糖几乎不溶于水、甲醇、乙醇或丙酮,但可溶于0.5mol/L 氢氧化钠溶液中,具有吸湿性。分子量约500,000,基本结构为每5个 β -(1 $\rightarrow$ 3)结合的葡萄糖直链上有两个 β -(1 $\rightarrow$ 6)结合侧链的高分子葡聚糖,其化学结构如下:



香菇多糖的化学结构

香菇多糖可使多种实验性肿瘤明显缩小及带瘤动物生存时间显著延长^[10,11]。在人体中,香菇多糖能增加DNA的合成和外周单核细胞免疫球蛋白的产生^[12]。

裂褶菌(*Schizophyllum commune*)是担子菌亚门,层菌纲、伞菌目、口蘑科、裂褶菌属的真菌。裂褶菌水提经丙酮或乙醇分级沉淀得一种多糖命名为裂褶菌素(schizophyllan,简称SPG)^[13],主链为 β -(1 $\rightarrow$ 3)吡喃糖,每3个糖基与 β -(1 $\rightarrow$ 6)吡喃糖连接,分子量为 $5 \times 10^6 \sim 7 \times 10^6$ 。SPG溶于水,成为由3条长度相仿的糖链组成的棒状刚性三螺旋结构的三聚体。SPG能促进细胞和体液免疫作用及阻止动物肿瘤肺转移^[14,15]。裂褶多糖(schizophyllan,SP)^[16],是从裂褶菌(*Schizophyllum commune*)的培养液中提取的水溶性多糖,分子量400000,为6位有分支的 β -(1 $\rightarrow$ 3)葡聚糖。

从裂褶菌(*Schizophyllum commune*)水提液中分出一种水溶性多糖,简称S^[17],分析确定为均一葡聚糖,其主链为1 $\rightarrow$ 3糖苷键连接,平均3个主链残基有一个在6位带一个残基的侧链。并进一步确定为 β 构型。在15~20℃之间, η_{sp} 和 $[\alpha]$ 可明显变化。分子量约190万。从裂褶菌(*Schizophyllum commune*)的人工培养的菌丝体提取的孢内多糖(SPG₁)和发酵液提取的孢外多糖(SPG₂)^[18],均为黄褐色粉末,分子量分别为10万和7万。化学结构均为 β -(1 $\rightarrow$ 3)结合为主链,支链为 β -(1 $\rightarrow$ 6)结合的葡聚糖。易溶于水,呈粘稠透明状。

猪苓系真菌纲担子菌亚纲多孔菌科多孔菌属植物[*Polyporus umbellatus* (Pers)]。猪苓多糖,是从猪苓[*Polyporus umbellatus* (Pers)Fr.]菌核提取的葡聚糖。其比旋度: $[\alpha]_D^{25} = -5 \sim -15^\circ (c=1, H_2O)$,是由 β -(1 $\rightarrow$ 3)、 β -(1 $\rightarrow$ 4)、 β -(1 $\rightarrow$ 6)苷键缩合而成,分子量146万^[19]。

自*Grifola umbellata*的菌核^[20]得到Gu-2、Gu-3和Gu-4,均为(1 $\rightarrow$ 3)、(1 $\rightarrow$ 4)、(1 $\rightarrow$ 6)结合的葡聚糖。从*Grifola frondosa*的子实体中得到F-Ia- β 、F_A-Ia- β ,均为葡聚糖^[21]。

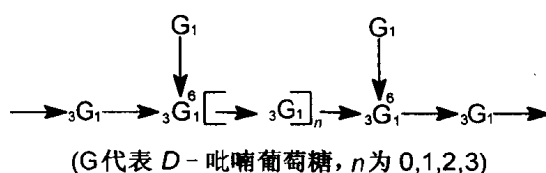
从猪苓菌(*Grifola frondosa*)的子实体中用热水、热碱、冷碱、提出一种只溶于碱水中的多糖,主要为 β -(1 $\rightarrow$ 3)的葡聚糖^[22],对小鼠移植性肉瘤S180有显著抑制作用。

从茯苓(*Poria cocos* Wolf)体内提取的多糖统称茯苓聚糖。茯苓聚糖是 β -(1 $\rightarrow$ 3)为主链和

β -(1→6)支链结合而成的葡聚糖(pachyman),由于分子量过大,水中不溶。Hamuro 等^[23]使茯苓聚糖与卤代短链脂肪酸反应,生成羧烷基 α -(1→6)葡聚糖(Ⅰ)和羧烷基 β -(1→3)葡聚糖(Ⅱ),它们对小鼠肉瘤 S180、艾氏腹水癌、腺癌具有抗癌活性。陈春霞^[24]等采用液相不振荡半合成工艺制备成新羧甲基茯苓多糖,在 30℃ 时每 100ml 水中溶解羧甲基茯苓多糖钠盐 7.5g。

从长白山针裂蹄[*Phellinus linleus* (Berk. et Curt) Aoshima]子实体,经热水提取,纯化得针裂蹄葡聚糖(Pc-2)^[25],分子量约为 13000。Pc-2 不溶于有机溶剂,易溶于水,不与菲林试剂或碘反应。气-质联用分析证明针裂蹄葡聚糖(Pc-2)为分支结构。分子主链由 β -(1→3)-D-葡萄糖基组成。侧链糖基以 β -(1→6)键连结,平均每 3 个主干糖基带有一条侧链,分支点在 C₆ 位,分支或末端存在少量 β -(1→4)连接键。(1→3)、(1→6)、(1→4)3 种糖苷键比约为 3:2:1:0.3。

以斜顶菌(*Clitopilus caespitosus*. PK)为原料^[26],从其中提取出水溶性多糖。在甲醇分级沉淀试验中得到单一葡聚糖 CS₁。其比旋度 $[\alpha]_D = 43^\circ (c = 0.11, \text{H}_2\text{O})$,CS₁ 在冷水中膨胀,在热水中可溶,水溶液有很高的粘性, $\eta_{sp} = 0.72 (c = 0.11, \text{H}_2\text{O})$,它对 I₂-KI 试液和菲林试液均为阴性,且具有低比例的还原端,纸层析与气相层结果仅含葡萄糖。结构分析结果为 β 型糖苷键并证明:CS₁ 结构中仅存在 6 位分支点,且主干中平均每 5 个残基有 2 个 6 位分支点。每个分支点只连有 1 个以 1 位与其相连的葡萄糖残基,少量的 1→4 连接的残基不是以分支形式与主干相连,而是处于结构的边缘区。根据以上各项分析可提出 CS₁ 的可能基本结构单位如下:



多糖 CS₁ 的动物试验表明有一定抑瘤作用。

从市售鲜酵母(*Saccharomyces cerevisiae*)中分离出多糖^[27]。 $[\alpha]_D^{20} = +87^\circ (c = 0.23, \text{H}_2\text{O})$,分子量 8 万,经水解产物单糖分析,证明完全是由 D-甘露糖组成的甘露聚糖。

从酿酒酵母(*Candida utilis*, *Saccharomyces cerevisiae*)的细胞壁提取的酵母多糖(Zymosan)^[28]分子量约为 50000~120000,其结构为 2 位分支 α -(1→6)甘露聚糖。

雷丸(*Polyporus mylittae* Cook at Mass)为多孔菌科植物雷丸菌的干燥菌核。中医主要用其驱除绦虫,钩虫及蛔虫等寄生虫。雷丸菌核粉碎,以丙酮去脂后用水提取,再用乙醇沉淀,制得雷丸粗提物(PE)^[29],经过分离,纯化得雷丸多糖(S-4001)。其化学结构是以 β -(1→3)葡萄糖为主链,带有(1→6)支链的葡聚糖,平均分子量 1183000。雷丸多糖(S-4001)是雷丸中分离出的活性成分之一。

黄芪(*Astragalus mongholicus* Bunge)为豆科植物黄芪的根、为传统的补益中药。从黄芪的水提液中分得两种葡聚糖 AG-1、AG-2 和两种杂多糖 AH-1、AH-2^[30]。

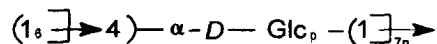
AG-1 白色粉末,易溶于水 $[\alpha]_D^{15} = +171.7^\circ (c = 0.4, \text{H}_2\text{O})$,在水中特性粘度为 18.0,元素分析不含氮。红外光谱 cm^{-1} 1050、930、840、760。其结构确定为 α -(1→4)(1→6)葡聚糖, α -(1→4)与 α -(1→6)苷键糖基的组成比例为 5:2。

AG-2 白色粉末,不溶于水,溶于稀碱液, $[\alpha]_D^{15} = +137.2^\circ (c = 0.4, 0.5\text{mol/L}, \text{NaOH})$,在 0.5mol/L 氢氧化钠溶液中特性粘度 49.6。其结构确定为 α -(1→4)葡聚糖。

AG-1 有免疫促进作用。

方积年^[31]从黄芪(*Astragalus mongholicus* Bunge)根的碱性水提液中分得一水溶性黄芪葡聚糖。分子量为 5×10^4 。 $[\alpha]_D^{16} = +192^\circ (c = 1, \text{H}_2\text{O})$ 。元素分析表明既不含氮也不含灰分。推定黄芪葡聚糖是 α -(1→4)葡萄糖为主链,并且每 10 个重复单元有一个 6-O 位分支的葡聚糖其结构见下页。

从膜荚黄芪(*Astragalus membrane* Ceus)干燥根水提液中分离得到膜荚黄芪多糖^[32],灰白色粉末,确定其结构为 α -(1→4)葡聚糖。



当归(*Angelica acutiloba*)为伞形花科当归的根,中医用其补血、和血、调经止痛等,Yamada H, et al^[34],从当归根水提液中分离得的当归多糖,为白色粉末,其结构定为6位有分支的 α -(1 $\rightarrow$ 4)葡聚糖。

$$\left[\left(\alpha\text{-D-}\underset{\text{1}}{\text{Glc}}_4 \right) \text{---}_{12\text{-a}} \alpha\text{-D-}\underset{\text{1}}{\text{Glc}}_4 \right]_n$$

$$\begin{array}{c} \text{6} \\ | \\ (\alpha\text{-D-}\underset{\text{4}}{\text{Glc}})_8 \\ | \\ \text{1} \\ \text{Glc} \end{array}$$

$a=0, 1\text{或}2$

$$\alpha\text{-D-Glc}_p\text{---}(1\rightarrow4)\text{---}\alpha\text{-D-Glc}_p\text{---}(1\rightarrow4)\text{---}\alpha\text{-D-Glc}_p$$

卫矛科植物黑蔓(东北雷公藤)(*Tripterygium regelii* Sprague et Tak)根和茎入药,有大毒。民间用其茎叶,治疗膨胀,水肿,痞积,黄疸,疮毒,瘰疬等,具有消积,利水,活血解毒之功效。黑蔓水提醇沉制取的多糖,分离纯化得2种多糖。THP为杂多糖和TGP为葡聚糖^[37],比旋度为 $[\alpha]_D^{20} = +154^\circ (c = 0.22, H_2O)$,平均分子量为8900。TGP的水解产物经纸层析和气相层析证明仅含葡萄糖。表明TGP为葡聚糖。分析其化学结构的重复结构中含有下列葡萄糖的各种键型: