

蚕粪果胶的研究 (I)

—提取与分析*

容天雨 李江中

(基础部)

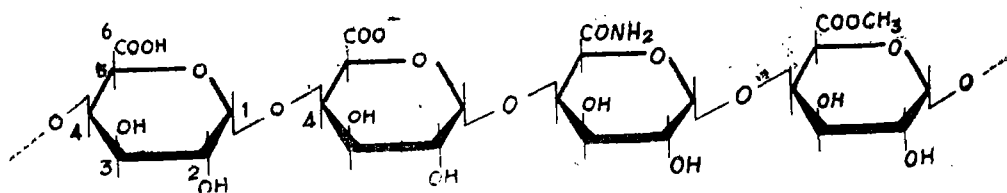
提 要

果胶是一具有生理活性的多糖衍生物。其活性的大小随来源及结构的不同而有差异。本文报道了从蚕粪中提取果胶的方法。我们对蚕粪果胶的分析表明,其羧基的游离及成盐程度、酰胺化程度、酯化程度分别为85.1%、1.1%和13.8%,甲氧基含量、半乳糖醛酸含量(均以无灰物计算)分别为1.79%和81.5%;特性粘度为267。目前,蚕粪中存在着果胶以及有关蚕粪果胶的化学分析,尚未曾见报道。

前 言

关于天然物中多糖及其衍生物的研究,近年来引起了各国学者广泛的注意和兴趣。对柑桔、苹果等果胶的研究表明,果胶是具有生理活性的多糖衍生物,它们具有较好的降脂作用,可使喂以果胶及胆固醇的小鼠的血清总脂、肝脂、血清胆固醇及肝胆固醇显著降低^{[4][5]}。另外它们对某些细菌,特别是革兰氏阴性细菌比较敏感,1%浓度接触2小时后即可大部以至全部杀灭^{[6][7]}。它们在临床上还用以治疗肠道失常症并有止血的作用。

从化学的角度来看,果胶是一大类高分子聚合物,属于多糖的衍生物,其平均分子量为2~40万。在它的分子组成中含有大量的 α -D-半乳糖醛酸单位,它们以 α -1, 4-苷键相连接成为线型的长链,构成了果胶分子的基本结构。其中半乳糖醛酸单位中C₆的羧基可以以游离状态—COOH存在,也可以以成盐状态—COO⁻、酰胺状态—CONH₂及甲酯状态—COOCH₃存在。这些不同状态之间的相互比例随植物来源的不同以及同一植物组织的不同发育时期而发生变化,直接影响着其生理活性。聚 α -D-半乳糖醛酸的长链可表示如下:



* 本文承梁继健副教授审阅,潘观清同志参加部分工作,谨致谢忱。

在有些植物(油菜籽、甜菜)的果胶中, C_2 和 C_3 上的羟基也有一部分与乙酸成酯。

组成果胶的单位除了大部分是 α -D-半乳糖醛酸外, 还有比较多的D-半乳糖, L-阿拉伯糖、L-鼠李糖、和D-木糖。此外, 在个别来源(柿子)的果胶中还发现有D-葡萄糖、2-O-甲基-L-岩藻糖和2-O-甲基-D-木糖等。这些非半乳糖醛酸单位的总含量, 可以从百分之几到百分之几十, 视来源的不同而异。

蚕沙是以桑叶为食物的昆虫家蚕(*Bombyx mori* L.)幼虫的干燥粪便, 其作为中药早在《本草纲目》、《本草拾遗》等均有记载。功能祛风除湿, 活血定痛。对心气痛、半身不遂等有疗效^[1], 在近代临床上有用于治疗胃腹痛及止血崩^[2]。可见蚕沙的某些药理功用与柑桔、苹果果胶的药理功用是一致的。从蚕体代谢的角度考虑, 是否意味着桑叶中的果胶未被蚕儿吸收利用而富集到其粪便中; 从药物的角度考虑, 在蚕沙的药理功用中是否有着蚕粪果胶的作用。由于不同来源的果胶因结构的差异而导致生物活性的不同, 究竟蚕粪果胶与柑桔等果胶在结构上存在哪些差异。解决这些问题无疑对于进一步了解家蚕幼虫的代谢, 了解中药蚕沙的有效成份都是很有意义的。目前, 有关蚕粪果胶的存在及其结构尚未见报道。本文提出了蚕粪果胶的提取方法并对其结构细节进行初步分析。

提取方法和分析数据

我们使用草酸——草酸盐溶液作溶剂, 从蚕沙(本院蚕桑系提供)中提取分离到蚕粪果胶。步骤如下: 取精心除去杂质并经磨碎的蚕沙1000克, 用95%乙醇回流3次, 每次200毫升, 回流时间半小时, 以除去叶绿素等色素以及醇溶性的低分子杂质。残留物每次用400毫升含0.25%草酸及0.25%草酸铵的水溶液在不断搅拌下于85°C^[8]提取2次, 提取时间40分钟。合并提取液, 静置后用硅藻土进行助滤, 得淡橙黄色的滤液。在滤液中加入4升95%乙醇, 并用盐酸调节pH为1.6~1.7^[9], 充分搅拌使果胶析出。置冰箱中静置1小时使沉淀更完全。然后用涤纶细布压滤, 滤饼用60%乙醇洗涤3次, 至洗出液为无色。最后用乙醇洗涤并在40°C以下进行干燥, 得淡黄色疏松状固体1.74克, 测其灰分含量为3.4%。以无灰物计算, 蚕粪果胶的含量为16.8%。

由于果胶的活性与其组成结构有着密切的联系, 为此, 我们对蚕粪果胶进行了分析, 见表1、表2。

表1 羧基的各种存在状态的相互比例

游离及成盐状态的羧基(%)	甲酯状态的羧基(%)	酰胺状态的羧基(%)
85.1	13.8	1.1

表2 甲氧基及半乳糖醛酸含量

甲氧基含量(%)	半乳糖醛酸含量(%)
1.79	81.5

(均以无灰物计算)

表1中的各项数据, 是用容量法测定的^[10]。表2中甲氧基含量是指甲酯状态中的甲氧基—OCH₃在果胶中的含量。半乳糖醛酸含量是指半乳糖醛酸单位在果胶中的含量。两者均用容量法测定^[11]。

此外,为了观察蚕粪果胶的平均分子量以及果胶在蚕体中的变化情况,我们测定了它的特性粘度,其数值为267。是用乌氏(Ubbelohde)粘度计于30℃时测得^[8]。

结 论 和 讨 论

(一) 蚕粪果胶是蚕沙的有效成分。由于它的含量较多(16.8%),且可溶于水,特别易溶于热水中,因此,它的生理活性对蚕沙的药理功能有着不可忽视的作用。

(二) 蚕粪果胶的酯化程度(13.8%)和酰胺化程度(1.1%)都较低,其C₆的羧基大部分(85.1%)以游离状态及成盐状态的形式存在。蚕粪果胶的酯化程度比一般的商品果胶如苹果果胶,柑桔果胶,甜菜果胶等的酯化程度要低得多,而酯化程度低的果胶具有更强的抗菌作用^[7]。这与蚕沙的某些药理功能是一致的。

(三) 蚕粪果胶中半乳糖醛酸单位与非半乳糖醛酸单位的比例大约为4:1,后者的数目不少。这是否含有某些稀有的糖单位,或者从整体来看存在着某些特殊的排列顺序,由此引起一定的空间构型而左右着蚕粪果胶的活性。这确是一个饶有趣味而有待进一步探讨的问题。

(四) 蚕粪果胶的分析数据将从理论上探讨果胶的活性与结构的关系提供了一定的依据。

参 考 文 献

- [1] 江苏新医学院, 1977, 《中药大辞典》下册, 1830—1, 上海人民出版社。
- [2] 林寿山等, 1979, 《中药研究文献摘要》1962—1974, 605—6, 科学出版社。
- [3] 《中华人民共和国药典》, 1977年版, 二部, 附录24—26。
- [4] Karvinen E., et al., Acta physiol. scand., 72, 62-4, 1968.
- [5] Anderson T. A., et al., Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 130, 665, 1969.
- [6] El-Nakeeb M. A., et al., Planta Medica, 18(3): 201-9, 1970; 18(4): 295-302, 1970.
- [7] Каминская ф.Н., и.Др., Консервная и Овщесушильная Промышленность, 4, 35—7, 1975.
- [8] Mohammad A. S., et al., J. Agric. Food Chem., 24(2), 348-50, 1976.
- [9] U. S. Patent, 3761463.
- [10] National Research Council, "Food Chemicals Codex", 2nd ed., National Academy of Sciences, Washington, 579, 1972.
- [11] "National Formulary XIV", 534-5, 1975.

A STUDY OF THE PECTIN IN FECES OF SILKWORM(I)

-- Extraction and Analysis

Rong Tian-yu

Li Jiang-zhong

ABSTRACT

Pectin is a derivative of polysaccharides, presenting some physiological activities. Degree of the activity changes with its source and structure. The extraction procedure of the pectin contained in feces of silkworm larvae reared on mulberry leaves is reported in this paper for the first time. The results of the analysis of the pectin extracted showed that the degree of free and Salted forms, the degree of amide substitution, and the degree of esterification of carboxy groups were 85.1%, 1.1%, and 13.8% , respectively, that the content of methoxyl groups and the content of galacturonic acid (on ash-free basis) 1.79%, and 81.5%, respectively, and that the intrinsic viscosity 267.