·基础研究·

黄乳牛肝菌化学成分分析△

马帅，张金秀，赵立强，王立安*

河北师范大学 生命科学学院，河北　石家庄　050024

［摘要］　**目的：**研究黄乳牛肝菌子实体的主要化学成分。**方法：**采用硅胶柱色谱、薄层色谱和高效液相色谱等技术对黄乳牛肝菌中化合物进行分离，通过谱学数据和理化常数鉴定化合物的结构。**结果：**从黄乳牛肝菌子实体中分离出 17 个化合物，分别鉴定为棕榈酸（**1**）、油酸（**2**）、棕榈酸甘油酯（**3**）、麦角甾醇过氧化物（**4**）、麦角甾-5，22-二烯-3*β*-醇（**5**）、1，3-二油酰甘油酯（**6**）、异牛肝菌素（**7**）、麦角甾醇-3-*O*-*β*-*D*-葡萄糖苷（**8**）、亚油酸（**9**）、邻苯二甲酸-二-2-乙基-己酯（**10**）、邻苯二甲酸二丁酯（**11**）、3，4-二羟基苯甲醛（**12**）、麦角甾醇（**13**）、对羟基苯甲酸（**14**）、腺苷（**15**）、尿嘧啶（**16**）、*D*-阿拉伯糖醇（**17**）。其中化合物 **1**、**3**、**5**、**6**、**8**、**10~12**、**14~17** 是首次在黄乳牛肝菌中分离得到。**结论：**黄乳牛肝菌中含有多种天然小分子化合物，具有较好的药理活性，有必要对其进行更深入的研究。

［关键词］　黄乳牛肝菌；麦角甾-3-*O*-*β*-*D*-葡萄糖苷；异牛肝菌素

［中图分类号］　R284　　［文献标识码］　A　　［文章编号］　1673-4890(2021)08-1357-06

doi：10. 13313/j. issn. 1673-4890. 20200611002

Analysis of Chemical Constituents in Fruiting Body of *Suillus luteus*

MA Shuai, ZHANG Jin-xiu, ZHAO Li-qiang, WANG Li-an*

College of Life Sciences, *Hebei Normal University*, *Shijiazhuang* 050024, *China*

[**Abstract**]　**Objective**: To study the chemical constituents in fruiting bodies of *Suillus luteus.* **Methods**: The natural compounds were separated by silica gel column chromatography, thin layer chromatography, and high performance liquid chromatography, and their structures were identified based on spectral data and physical and chemical constants. **Results**: Seventeen compounds were isolated from the fruiting body of *S. luteus*: palmitic acid (**1**), oleic acid (**2**), palmitin (**3**), ergosterol peroxide (**4**), ergosta-5,22-diene-3*β*-ol (**5**), 1,3-dioleoylglyceride (**6**), *iso*-suillin (**7**), ergosterol-3-*O*-*β*-*D*-glucoside (**8**), linoleic acid (**9**), bis(2-ethylhexyl) phthalate (**10**), dibutyl phthalate (**11**), 3,4-dihydroxybenzaldehyde (**12**), ergosterol (**13**), *p*-hydroxybenzoic acid (**14**), adenosine (**15**), uracil (**16**), *D*-arabinol (**17**). Compounds **1**, **3**, **5**, **6**, **8**, **10-12**, **14-17** were isolated from *S. luteus* for the first time. **Conclusion**: *Suillus luteus* contains a variety of natural small molecular compounds, which have good pharmacological activities, and it is necessary to conduct more in-depth research on them.

[**Keywords**]　*Suillus luteus*; ergosterol-3-*O*-*β*-*D*-glucoside; iso-suillin

黄乳牛肝菌 *Suillus luteus* 又称褐环粘盖牛肝菌、土色牛肝菌、褐环乳牛肝菌，为牛肝菌科（Boletaceae）、粘盖牛肝菌属（*Suillus*）真菌。其主要分布于河北、黑龙江、吉林、辽宁、山东、江苏、湖南、广西、广东、四川、云南、甘肃、陕西、西藏等地。该菌为群生，多生长于夏、秋季松林或混交林内地上。黄乳牛肝菌不仅是一种美味的食用菌，而且还具有很高的经济价值，与落叶松、云杉和冷杉等树木形成外生菌根。该菌含有胆碱及腐胺等生物碱，在抗癌实验中，其对小鼠肉瘤-180 和艾氏癌的细胞增殖抑制率分别为 90% 和 80%。目前，已报道的黄乳牛肝菌的化学成分共有 11 种[1-2]，化合物类

△［基金项目］　河北省技术创新引导计划项目（20827102D）；河北省现代农业产业技术体系创新团队建设项目（HBCT2018050207）

*［通信作者］　王立安，教授，研究方向：食用菌菌种选育及大型真菌天然产物研究与开发；Tel：（0317）80787571，E-mail：wlian1965@126.com

型主要包括麦角甾醇类和脂肪酸。为了进一步研究黄乳牛肝菌属真菌的化学成分，本研究利用硅胶柱色谱及高效液相色谱对黄乳牛肝菌中的化学成分进行研究，从黄乳牛肝菌子实体中分离得到17个化合物，分别为棕榈酸（palmitic acid，**1**）、油酸（oleic acid，**2**）、棕榈酸甘油酯（palmitin，**3**）、麦角甾醇过氧化物（ergosterol peroxide，**4**）、麦角甾-5，22-二烯-3*β*-醇（ergosta-5,22-dien-3*β*-ol，**5**）、1，3-二油酰甘油酯（1,3-dioleoylglyceride，**6**）、异牛肝菌素（*iso*-suillin，**7**）、麦角甾醇-3-*O*-*β*-*D*-葡萄糖苷（estigmasterol-3-*O*-*β*-*D*-glucoside，**8**）、亚油酸（linoleic acid，**9**）、邻苯二甲酸-二-2-乙基-己酯［bis(2-ethylhexyl) phthalate，**10**］、邻苯二甲酸二丁酯（dibutyl phthalate，**11**）、3，4-二羟基苯甲醛（3,4-dihydroxybenzaldehyde，**12**）、麦角甾醇（ergosterol，**13**）、对羟基苯甲酸（*p*-hydroxybenzoic acid，**14**）、腺苷（adenosine，**15**）、尿嘧啶（uracil，**16**）、*D*-阿拉伯糖醇（*D*-arabitol，**17**）。其中化合物**1**、**3**、**5**、**6**、**8**、**10**~**12**、**14**~**17**是首次在黄乳牛肝菌中分离得到。

1 材料

1.1 试药

黄乳牛肝菌*Suillus luteus*子实体采自河北省平泉市马盂山，由河北师范大学张金秀副教授通过内转录间隔区（ITS）方法鉴定。色谱级石油醚、乙酸乙酯、三氯甲烷购于北京索莱宝科技有限公司；色谱级磷钼酸购于天津大茂化学试剂厂；色谱级乙腈和甲醇购于Thermo Fisher Scientific公司。

1.2 仪器

HSGF254型分析薄层色谱板、PLC-HSGF254型制备薄层色谱板（烟台市化学工业研究所）；R-210型旋转蒸发仪（瑞士Buchi公司）；AVANCE NEO 500M型核磁共振仪、Apex 7.0t型高分辨傅里叶变换质谱仪（德国Bruker公司）；600-2489型半制备高效液相色谱仪（美国Waters公司）；BSA224S型电子天平（德国赛多利斯股份公司）。

2 提取与分离

黄乳牛肝菌子实体3 kg，粉碎，用80%乙醇浸提4～5次，浓缩至无醇味，依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取。将得到的各个组分浓缩，得到石油醚萃取物72.63 g、三氯甲烷萃取物32.10 g、正丁醇萃取物34.91 g。对石油醚萃取物进行正相硅胶柱色谱分离，石油醚-二氯甲烷梯度洗脱，得到9个组分（Fr. 1～9）：石油醚-二氯甲烷（100∶1）洗脱得到白色油状液体为化合物**1**（52 mg，收率为0.072 3%）；石油醚-二氯甲烷（50∶1）洗脱部分经反复硅胶柱色谱分离得到化合物**2**（41 mg，收率为0.057 3%）、**3**（25 mg，收率为0.035 1%）和**4**（26 mg，收率为0.003 1%）；石油醚-二氯甲烷（5∶1）洗脱部分析出无色针状晶体化合物**5**（62 mg，收率为0.008 6%）、白色固体为化合物**6**（35 mg，收率为0.004 8%）；石油醚-二氯甲烷（3∶1）洗脱部分经反复硅胶柱色谱分离得到黑色油状液体为化合物**7**（40 mg，收率为0.006 7%）；石油醚-二氯甲烷（1∶1）洗脱部分经反复经硅胶柱色谱分离得到化合物**8**（24 mg，收率为0.003 4%）和**9**（57 mg，收率为0.007 9%）。对三氯甲烷萃取物进行正相硅胶柱色谱分离，三氯甲烷-甲醇梯度洗脱，得到8个组分（Fr. 10～17）：三氯甲烷-甲醇（100∶1）洗脱部分得到无色油状液体为化合物**10**（21 mg，收率为0.001 2%）和**11**（32 mg，收率为0.000 9%）；三氯甲烷-甲醇（40∶1）洗脱部分经反复硅胶柱色谱分离得到化合物**12**（21 mg，收率为0.000 8%）和**13**（25 mg，收率为0.002 3%）；三氯甲烷-甲醇（20∶1）洗脱部分经反复硅胶柱色谱分离得到化合物**14**（21 mg，收率为0.002 9%）；三氯甲烷-甲醇（4∶1）洗脱部分析出白色晶体粉末为化合物**15**（31 mg，收率为0.001 2%）；三氯甲烷-甲醇（2∶1）洗脱部分析出白色晶体粉末为化合物**16**（24 mg，收率为0.003 7%）；三氯甲烷-甲醇（1∶1）析出白色针状物为化合物**17**（12 mg，收率为0.001 9%）。

3 结构鉴定

化合物**1**：白色油状液体（三氯甲烷），分子式为$C_{16}H_{32}O_2$；电子轰击质谱（EI-MS）*m/z*: 256 $[M]^+$；^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 2.31 (2H, t, *J*=7.7 Hz, H-2), 1.63 (2H, m, H-3), 1.37 (24H, m, H-4~15), 0.81 (3H, m, *J*=7.0 Hz, H-16)；^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 183.1 (C-1), 34.8 (C-2), 32.9 (C-14), 29.3~30.3 (C-4~13), 24.8 (C-3), 22.5 (C-15), 14.1 (C-16)。以上波谱数据与文献报道基本一致，故鉴定化合物

1 为棕榈酸[3]。

化合物 **2**：无色油状液体（三氯甲烷），分子式为 $C_{18}H_{34}O_2$；EI-MS *m/z*: 282 $[M]^+$；^{1}H-NMR (500 MHz, methanol-d_4) δ: 5. 31 (2H, m, H-9, 10), 2. 23 (2H, t, *J*=7. 5 Hz, H-2), 2. 03 (4H, m, H-8, 11), 1. 65 (2H, m, H-3), 1. 24~1. 31 (20H, brs, H-4~7, 12~17), 0. 92 (3H, t, *J*=6. 7 Hz, H-18)；^{13}C-NMR (125 MHz, methanol-d_4) δ: 177. 9 (C-1), 131. 9 (C-10), 130. 4 (C-9), 35. 6 (C-2), 33. 1 (C-16), 30. 0~31. 0 (C-4~7, 12~15), 28. 4 (C-8, 11), 26. 3 (C-3), 23. 4 (C-17), 14. 6 (C-18)。以上波谱数据与文献报道基本一致，故鉴定化合物 **2** 为油酸[4]。

化合物 **3**：淡黄色油状液体（三氯甲烷），分子式为 $C_{19}H_{38}O_4$；EI-MS *m/z*: 330 $[M]^+$；^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ: 4. 23 (1H, m, *J*=11. 9, 4. 2 Hz, H-3a), 4. 12 (1H, dd, *J*=11. 9, 6. 2 Hz, H-3b), 3. 73 (1H, m, H-2), 3. 65 (1H, m, *J*=11. 9, 4. 1 Hz, H-1a), 3. 58 (1H, dd, *J*=11. 3, 5. 3 Hz, H-1b), 2. 45 (2H, t, *J*=7. 1 Hz, H-5), 1. 62 (2H, m, H-6), 1. 24~1. 31 (24H, brs, H-4′-15′), 0. 83 (3H, t, *J*=7. 4 Hz, H-19)；^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6) δ: 174. 0 (C-4), 69. 9 (C-2), 65. 4 (C-3), 62. 1(C-1), 33. 7 (C-5), 31. 4 (C-17), 28. 1~29. 9 (C-7~16), 24. 4 (C-6), 22. 4 (C-18), 13. 7(C-19)。以上波谱数据与文献报道基本一致，故鉴定化合物 **3** 为棕榈酸甘油酯[5]。

化合物 **4**：无色针状结晶（三氯甲烷），分子式为 $C_{28}H_{44}O_3$；EI-MS *m/z*: 427 $[M-H]^-$；^{1}H-NMR (500 MHz, pyridine-d_5) δ: 6. 58 (1H, d, *J*=8. 5 Hz, H-7), 6. 27 (1H, d, *J*=8. 5 Hz, H-6), 5. 42 (1H, m, H-11), 5. 24 (1H, dd, *J*=15. 3, 7. 4 Hz, H-23), 5. 18 (1H, dd, *J*=15. 4, 8. 1 Hz, H-22), 3. 93 (1H, m, H-3), 1. 07 (3H, s, H-19), 0. 99 (3H, d, *J*=6. 7 Hz, H-21), 0. 91 (3H, d, *J*=6. 8 Hz, H-28), 0. 81 (9H, d, *J*=6. 2 Hz, H-18, 26, 27)；^{13}C-NMR (125 MHz, pyridine-d_5) δ: 136. 5 (C-6), 136. 2 (C-22), 135. 8 (C-23), 131. 0 (C-7), 82. 3 (C-5), 79. 4 (C-8), 66. 0 (C-3), 56. 6 (C-17), 52. 4 (C-14), 52. 1 (C-19), 45. 6 (C-13), 43. 3 (C-24), 40. 3 (C-20), 39. 9 (C-12), 38. 2 (C-10), 37. 6 (C-4), 35. 6 (C-1), 33. 6 (C-25), 31. 2 (C-2), 29. 3 (C-16), 23. 9 (C-11), 21. 4 (C-21), 21. 3 (C-15), 20. 5 (C-27), 20. 2 (C-26), 18. 2 (C-28), 13. 3 (C-18)。以上波谱数据与文献报道基本一致[6]，故鉴定化合物 **4** 为麦角甾醇过氧化物。

化合物 **5**：无色针状结晶（三氯甲烷），分子式为 $C_{28}H_{46}O$；EI-MS *m/z*: 396 $[M]^+$；^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 5. 45 (1H, d, *J*=5. 4 Hz, H-6), 5. 19~5. 27 (2H, m, *J*=8. 6 Hz, H-22, 23), 3. 71 (1H, m, H-3), 1. 03 (1H, d, *J*=6. 5 Hz, H-21), 0. 92 (3H, d, *J*=6. 8 Hz, H-27), 0. 81 (3H, s, H-19), 0. 72 (3H, d, *J*=6. 9 Hz, H-26), 0. 65 (3H, s, H-18)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 72. 8 (C-3), 50. 6 (C-9), 124. 9 (C-6), 21. 1 (C-21), 40. 8 (C-12), 56. 2 (C-17), 37. 1 (C-1), 31. 6 (C-2), 42. 9 (C-24), 42. 1 (C-4), 42. 7 (C-13), 141. 9 (C-5), 32. 6 (C-7), 137. 9 (C-22), 33. 3 (C-8), 36. 9 (C-10), 20. 0 (C-27), 21. 1 (C-11), 55. 9 (C-14), 24. 6 (C-15), 33. 6 (C-25), 28. 7 (C-16), 12. 2 (C-18), 20. 7 (C-19), 40. 7 (C-20), 132. 8 (C-23), 19. 7 (C-26), 17. 4 (C-28)。以上波谱数据与文献报道基本一致[7]，故鉴定化合物 **5** 为麦角甾-5，22-二烯-3β-醇。

化合物 **6**：白色固体（三氯甲烷），分子式为 $C_{39}H_{72}O_5$；EI-MS *m/z*: 621 $[M]^+$；^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 5. 44 (4H, m, H-9, 10, 9′, 10′), 4. 03~4. 20 (5H, m, H-a, a′, β), 2. 31 (4H, t, *J*=7. 6 Hz, H-2, 2′), 2. 05 (4H, m, H-8, 11, 8′, 11′), 1. 63 (4H, m, H-3, 3′), 1. 21~1. 34 (40H, brs, H-4~7, 12~17, 4′~7′, 12′~17′), 0. 87 (6H, t, *J*=6. 5 Hz, H-18, 18′)；^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 174. 3 (C-1, 1′), 131. 2 (C-10, 10′), 129. 4 (C-9, 9′), 68. 1 (C-β), 65. 6 (C-a, a′), 34. 3 (C-2, 2′), 32. 5 (C-16, 16′), 29. 0~29. 9 (C-4~7, 12~15, 4′~7′, 12′~15′), 27. 3 (C-8, 8′), 27. 1 (C-11, 11′), 25. 1 (C-3, 3′), 22. 4 (C-17, 17′), 14. 2 (C-18, 18′)。以上波谱数据与文献报道基本一致[8]，故鉴定化合物 **6** 为 1，3-二油酰甘油酯。

化合物 **7**：黑色油状液体（甲醇），分子式为 $C_{28}H_{40}O_4$；EI-MS *m/z*: 440 $[M]^+$；^{1}H-NMR (500 MHz, methanol-d_4) δ: 6. 71 (1H, d, *J*=8. 8 Hz, H-3), 6. 32 (1H, d, *J*=8. 8 Hz, H-4), 5. 41(1H, t, *J*=6. 8 Hz, H-8), 5. 25~5. 32 (3H, m, H-12, 16, 20), 3. 24 (2H, d, *J*=6. 7 Hz, H-7), 2. 24 (3H, s, H-28), 1. 76 (3H, s, H-26), 1. 69 (3H, s, H-22), 1. 63~1. 52 (6H, m, H-10, 14, 18), 1. 48~1. 20 (6H, m, H-11, 15, 19), 1. 54 (6H, s, H-24, 25), 1. 54 (3H, d, *J*=1. 1 Hz, H-22)；^{13}C-NMR (125 MHz, methanol-d_4) δ: 171. 9 (C-27), 145. 1 (C-1), 144. 0 (C-2), 143. 6 (C-5), 135. 9 (C-9), 135. 9 (C-17), 135. 2 (C-13), 132. 4 (C-21), 125. 5 (C-20), 125. 8 (C-16), 125. 1 (C-12), 123. 5 (C-8), 122. 5 (C-6), 113. 2 (C-4), 113. 0 (C-3),

40. 9 (C-18), 40. 7 (C-14), 40. 1 (C-10), 28. 6 (C-19), 27. 8 (C-15), 27. 6 (C-11), 25. 8 (C-22), 24. 2 (C-7), 20. 9 (C-28), 17. 7 (C-23), 16. 3 (C-26), 16. 0 (C-25), 14. 4 (C-24)。以上波谱数据与文献报道基本一致[9]，故鉴定化合物**7**为异牛肝菌素。

化合物**8**：白色粉末（二甲基亚砜），分子式为 $C_{34}H_{54}O_6$；EI-MS *m/z*: 558 $[M]^+$；^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ: 5. 55~5. 50 (1H, m, H-6), 5. 33 (1H, dt, *J*=5. 6, 2. 7 Hz, H-7), 5. 23 (1H, dd, *J*=15. 2, 7. 2 Hz, H-23), 5. 17 (1H, dd, *J*=15. 4, 8. 0 Hz, H-22), 4. 24 (1H, t, *J*=8. 6 Hz, H-1′), 3. 64 (1H, d, *J*=11. 5 Hz, H-4′, 5′), 3. 56 (1H, tq, *J*=12. 4, 8. 0, 6. 1 Hz, H-3′), 3. 41 (1H, dd, *J*=11. 6, 5. 8 Hz, H-3), 3. 34 (1H, s, H-11), 3. 12 (1H, q, *J*=6. 9, 5. 1 Hz, H-12), 3. 07 (1H, d, *J*= 5. 7 Hz, H-16), 3. 02 (1H, t, *J*=9. 2 Hz, H-15), 1. 85 (5H, ddt, *J*=16. 5, 10. 2, 6. 0 Hz, H-10), 1. 46 (2H, dq, *J*=13. 0, 7. 6 Hz, H-14), 1. 38~1. 26 (3H, m, H-18), 1. 26~1. 14 (4H, m, H-8, 9), 1. 00 (3H, d, *J*=6. 7 Hz, Me-21), 0. 92~0. 85 (6H, m, Me-21, 29), 0. 80 (6H, t, *J*=6. 8 Hz, Me-26, 27), 0. 58 (3H, s, Me-18)；^{13}C-NMR (126 MHz, DMSO-d_6) δ: 146. 8 (C-8), 140. 4 (C-5), 135. 3 (C-22), 131. 4 (C-23), 119. 2 (C-6), 116. 1 (C-7), 100. 8 (C-1′), 77. 2 (C-5′), 76. 7 (C-3′), 73. 4 (C-2′), 70. 1 (C-4′), 61. 1 (C-6′), 55. 0 (C-17), 53. 8 (C-14), 45. 5 (C-9), 42. 3 (C-13), 42. 2 (C-24), 40. 0 (C-20), 38. 4 (C-25), 37. 7 (C-4), 36. 9 (C-1), 32. 4 (C-25), 29. 6 (C-2), 27. 9 (C-10), 22. 5 (C-16), 20. 9 (C-15), 20. 5 (C-26), 19. 7 (C-11), 19. 4 (C-21), 19. 1 (C-27), 17. 4 (C-28), 15. 91 (C-19), 11. 7 (C-18)。以上波谱数据与文献报道基本一致[10]，故鉴定化合物**8**为麦角甾醇-3-*O*-*β*-*D*-葡萄糖苷。

化合物**9**：与本实验室对照品库对照，进行液相对比完全吻合，故鉴定化合物**9**为亚油酸。

化合物**10**：无色油状液体（甲醇），分子式为 $C_{32}H_{52}O_3$；EI-MS *m/z*: 483 $[M]^+$；^{1}H-NMR (400 MHz, methanol-d_4) δ: 7. 75 (1H, dd, *J*=5. 8, 3. 2 Hz, H-2, 5), 7. 61 (1H, dd, *J*=5. 8, 3. 2 Hz, H-3, 4), 4. 33 (2H, t, H-9, 9′), 1. 74 (2H, m, H-10, 10′), 1. 51~1. 27 (7H, m, -CH_2), 1. 19 (6H, m, H-14, 14′, H -2′, 2″)；^{13}C-NMR (100 MHz, methanol-d_4) δ: 129. 3 (C-1, 6), 132. 6 (C-2, 5), 132. 2 (C-3, 4), 167. 1(C-7, 7′), 67. 3 (C-9, 9′), 38. 5 (C-10, 10′), 31. 1 (C-11, 11′), 28. 5 (C-12, 12′), 22. 4 (C-13, 13′), 13. 4(C-14, 14′), 23. 1 (C-1′, 1″), 10. 6 (C-2′, 2″)。以上波谱数据与文献报道基本一致[11]，故鉴定化合物**10**为邻苯二甲酸-二-2-乙基-己酯。

化合物**11**：无色油状液体（甲醇），分子式为 $C_{28}H_{44}O_3$；^{1}H-NMR (500 MHz, methanol-d_4) δ: 7. 75 (1H, dd, *J*=5. 8, 3. 2 Hz, H-3, 6), 7. 61 (1H, dd, *J*=5. 8, 3. 2 Hz, H-4, 5), 4. 33 (2H, t, *J*=6. 7 Hz, H-8, 8′), 1. 74 (2H, dt, *J*=14. 5, 6. 7 Hz, H-9, 9′), 1. 47 (4H, d, *J*=7. 4 Hz, H-10, 10′), 1. 03 (6H, t, *J*=7. 5 Hz, H-11, 11′)。以上波谱数据与文献报道基本一致[12-13]，故鉴定化合物**11**为邻苯二甲酸二丁酯。

化合物**12**：无色油状液体（甲醇），分子式为 $C_7H_6O_3$；EI-MS *m/z*: 137 $[M-H]^-$；^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ: 9. 68 (1H, s, *J*=8. 4 Hz, CHO), 7. 22 (1H, brs, H-2), 6. 89 (1H, d, *J*=8. 4 Hz, H-3), 7. 25 (1H, brd, *J*=7. 8 Hz, H-4)；^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6) δ: 191. 1 (CHO), 128. 8 (C-1), 115. 5 (C-2), 145. 9 (C-3), 152. 2 (C-4), 114. 3 (C-5), 124. 5 (C-6)。以上波谱数据与文献报道基本一致[14-15]，故确定化合物**12**为3，4-二羟基苯甲醛。

化合物**13**：无色针状结晶（三氯甲烷），分子式为 $C_{28}H_{44}O$；EI-MS *m/z*: 396 $[M]^+$；^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ:3. 64 (1H, m, H-3), 5. 35 (1H, brs, H-6), 5. 53 (1H, d, *J*=3. 2 Hz, H-7), 0. 69 (3H, s, H-18), 0. 98 (3H, s, H-19), 1. 21 (3H, d, *J*=6. 5 Hz, H-21), 5. 46 (1H, dd, *J*=15. 4, 7. 6 Hz, H-22), 5. 27 (1H, dd, *J*=15. 4, 7. 6 Hz, H-23), 0. 83 (3H, d, *J*=7. 1 Hz, H-26), 0. 81 (3H, d, *J*=7. 3 Hz, H-27), 0. 94 (3H, *J*=6. 6 Hz, H-28)；^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 39. 1 (C-1), 32. 5 (C-2), 71. 5 (C-3), 41. 9 (C-4), 139. 6 (C-5), 119. 4 (C-6), 116. 3 (C-7), 141. 2 (C-8), 46. 4 (C-9), 37. 3 (C-10), 21. 4 (C-11), 38. 1 (C-12), 42. 3 (C-13), 54. 8(C-14), 23. 2 (C-15), 28. 5 (C-16), 55. 6 (C-17), 12. 1 (C-18), 16. 4 (C-19), 40. 3 (C-20), 21. 6 (C-21), 132. 7 (C-22), 135. 4 (C-23), 42. 6 (C-24), 33. 1 (C-25), 18. 7 (C-26), 22. 1 (C-27), 15. 7 (C-28)。以上波谱数据与文献报道基本一致[16-17]，故鉴定化合物**13**为麦角甾醇。

化合物**14**：无色油状液体（甲醇），分子式为 $C_7H_6O_3$；EI-MS *m/z*: 138 $[M]^+$；^{1}H-NMR (500 MHz, methanol-d_4) δ: 7. 90 (2H, d, *J*=8. 7 Hz, H-2, 6), 6. 84 (2H, d, *J*=8. 7 Hz, H-3, 5)；^{13}C-NMR (125 MHz, methanol-d_4) δ: 131. 6 (C-2, 6), 114. 6 (C-3, 5), 168. 7

(C-7), 161. 9 (C-4), 121. 3 (C-1)。以上波谱数据与文献报道基本一致[18]，故鉴定化合物**14**为对羟基苯甲酸。

化合物**15**：白色结晶粉末（二甲基亚砜），分子式为 $C_{10}H_{13}N_5O_4$；EI-MS *m/z*: 266 $[M]^+$；^{1}H-NMR (400 MHz, methanol-d_4) δ: 8. 31 (1H, s, H-2), 8. 11 (1H, s, H-8), 7. 32 (2H, s, -NH_2), 5. 23 (1H, d, *J*=4. 6 Hz, H-1), 4. 65 (1H, dd, *J*=11. 3, 6. 3 Hz, H-4), 4. 17 (1H, dd, *J*=7. 6, 4. 6 Hz, H-2), 3. 90 (1H, dd, *J*=6. 3, 3. 4 Hz, H-3), 3. 69 (1H, m, H-5′a), 3. 50 (1H, m, H-5′b)。以上氢谱数据与文献报道基本一致[19]，故鉴定化合物**15**为腺苷。

化合物**16**：白色针状结晶（二甲基亚砜），分子式为 $C_4H_4N_2O_2$；EI-MS *m/z*: 112 $[M^+$, 100], 69 $[M^+ - NHCO]$, 42 [69 – HCN]；^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ: 10. 96 (2H, brs, 1-NH, 3-NH), 7. 39 (1H, dd, *J*= 7. 6, 5. 8 Hz, H-6), 5. 45 (1H, d, *J*=7. 5 Hz, H-5)；^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6) δ: 164. 2 (C-4), 151. 4 (C-2), 142. 1 (C-6), 100. 1 (C-5)。以上波谱数据与文献报道基本一致[20-21]，故鉴定化合物**16**为尿嘧啶。

化合物**17**：白色结晶粉末（水），分子式为 $C_5H_{12}O_5$；EI-MS *m/z* :153 $[M+H]^+$；^{1}H-NMR (400 MHz, methanol-d_4) δ: 3. 86 (1H, m, H-2), 3. 79 (1H, dd, *J*= 11. 2, 3. 5 Hz, H-4), 3. 72 (1H, m, H-3), 3. 59~3. 63 (3H, m, H-1, 5), 3. 52 (1H, m, H-1)；^{13}C-NMR (100 MHz, methanol-d_4) δ: 73. 4 (C-3), 72. 1 (C-2), 72. 0 (C-4), 65. 3 (C-1), 64. 8 (C-5)。以上波谱数据与文献报道基本一致[22]，故鉴定为化合物**17**为*D*-阿拉伯糖醇。

4　讨论

本实验对黄乳牛肝菌子实体的化学成分进行了分析，从中共分离得到17个化合物。其中甾醇类化合物4个，分别为麦角甾醇过氧化物、麦角甾-5，22-二烯-3*β*-醇、麦角甾-3-*O*-*β*-*D*-葡萄糖苷、麦角甾醇；脂肪酸及其甘油酯类化合物5个，分别为棕榈酸、油酸、棕榈酸甘油酯、1，3-二油酰甘油酯、亚油酸；苯环衍生物5个，分别为异牛肝菌素、对羟基苯甲酸、3，4-二羟基苯甲醛、邻苯二甲酸-二-2-乙基-己酯、邻苯二甲酸二丁酯；含氮杂环类化合物2个，分别为尿嘧啶、腺苷；多元醇类化合物1个，为*D*-阿拉伯糖醇。其中棕榈酸、棕榈酸甘油酯、麦角甾-5，22-二烯-3*β*-醇、麦角甾-3-*O*-*β*-*D*-葡萄糖苷、1，3-二油酰甘油酯、对羟基苯甲酸、3，4-二羟基苯甲醛、邻苯二甲酸-二-2-乙基-己酯、邻苯二甲酸二丁酯、尿嘧啶、腺苷、*D*-阿拉伯糖醇首次在黄乳牛肝菌中分离得到。

黄乳牛肝菌中富含脂肪酸、甾醇、含氮杂环等多种类化合物。其中甾醇类化合物、异牛肝菌素在抗肿瘤方面具有良好的活性。麦角甾醇可阻止S-180荷瘤小鼠肿瘤血管生成，过氧麦角甾醇能够显著抑制人卵巢癌A2780S的生长[23]。Zhu等[24]对合成的麦角甾-3-*O*-*β*-*D*-葡萄糖苷活性进行筛选，结果表明，其对小鼠肉瘤-180细胞及肝癌细胞 H_{22} 增殖具有抑制作用。最新研究表明，麦角甾醇衍生物对人宫颈癌细胞HeLa具有较强的体外增殖抑制作用[25]。黄乳牛肝菌中的异牛肝菌素可诱导人胃癌细胞BGC-823凋亡[26]，对人慢性髓系白细胞病细胞K562[27-28]及肺癌细胞H446[29]增殖具有抑制作用。吕品等[30]研究表明，异牛肝菌素还可通过阻断平滑肌22*α*（SM22*α*）泛素化降解抑制血管平滑肌细胞表型转化。除异牛肝菌素外，腺苷在心脑血管疾病中也有较好的药理活性[31]。近年来对脂肪酸类化合物也有了进一步研究。蒋琳[32]研究发现，油酸可以通过诱导凋亡和自噬抑制舌鳞癌细胞增殖；黄聪等[33]研究发现，棕榈酸可促进心肌细胞凋亡。本实验结果表明，黄乳牛肝菌中含有多种单体化合物。通过查阅文献，发现其中多种化合物具有良好的生物学活性，具有价高的药用开发前景。

参考文献

[1]　冯建. CREA、SLEA主要化学成分分析及其生物活性初步研究[D]. 石家庄：河北师范大学，2014.

[2]　任永娜. SLPE的抗氧化、抗肿瘤成分分析及活性检测[D]. 石家庄：河北师范大学，2011.

[3]　尹爱武，黄赛金. 野山楂茎化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发，2012，24(7)：897-899.

[4]　姬志强，唐娜娜，张建民，等. 山风化学成分研究[J]. 中国药师，2015，18(12)：2067-2069.

[5]　王晓岩. 黄伞化学成分及药理活性研究[D]. 长春：吉林农业大学，2015.

[6]　邱玲，李莎，李小华，等. 光炭轮菌菌丝体的化学成分[J]. 应用与环境生物学报，2018，24(2)：347-351.

[7]　ABRAHAM B G，BERGER R G. Higher fungi for generating aroma components through novel biotechnologies [J]. J Agric Food Chem，1994，42(10)：2344-2348.

[8]　SU B N，CHANG L C，PARK E J，et al. Bioactive

constituents of the seeds of *Brucea javanica* [J]. Planta Med, 2002, 68(8): 730-733.

[9] TRINGALI C, GERACI C, NICOLOSI G, et al. An antitutmor principle from *Suillus granulatus* [J]. J Nat Prod, 1989, 52(4): 844-845.

[10] 王清清,图力古尔,包海鹰. 棱柄马鞍菌子实体的化学成分研究[J]. 菌物研究,2016,14(4):239-244.

[11] 何康,伍天苔,范琳琳,等. 大落新妇化学成分的研究[J]. 中成药,43(1):105-110.

[12] 吕建华,李忠民,鲁玉佳,等. 朱红栓菌菌丝体的化学成分研究[J]. 中国现代中药,2017,19(11):1537-1540.

[13] KATADE S R, PAWAR P V, TUNGIKAR V B, et al. Larvicidal activity of bis (2-ethylhexyl) benzene-1, 2-dicarboxylate from *Sterculia guttata* seeds against two mosquito species[J]. Chem Biodivers, 2006, 3(1): 49-53.

[14] 李宏智,艾尼瓦尔·买买提,木合布力·阿布力孜,等. 异甘草素衍生物的合成及结构表征[J]. 中国新药杂志,2009,18(19):1882-1885.

[15] 毕丹,孙云波,宋联强,等. 连花清瘟胶囊化学成分研究(Ⅰ)[J]. 中草药,2018,49(4):795-800.

[16] 李晓芳,田颖超,董乾,等. 红树植物异色拟盘多毛孢内生真菌次级代谢产物及其生物活性[J]. 中成药,2019,41(5):1054-1058.

[17] 李巍,包海鹰,图力古尔. 乳孔硫磺菌的化学成分和抗氧化活性[J]. 菌物学报,2014,33(2):365-374.

[18] 李红霞,邓铁忠,陈玉,等. 灯心草酚性成分的分离与结构鉴定[J]. 药学学报,2007,42(2):174-178.

[19] ZHONG M, NOWAK I, ROBINS M J. 6-(2-alkylimidazol-1-yl)purines undergo regiospecific glycosylation at N_9[J]. Org Lett, 2005, 7(21): 4601-4603.

[20] 杨念云,段金廒,钱士辉,等. 万寿菊花的化学成分研究[J]. 沈阳药科大学学报,2003,20(4):258-259.

[21] 赵余庆,袁昌鲁,李铣,等. 红毛五加化学成分的研究[J]. 中国中药杂志,1991,16(7):421-424.

[22] 王春兰,张集慧,郭顺星,等. 粉红粘帚霉化学成分的研究[J]. 微生物学通报,2001,28(4):24-27.

[23] 郭玮,罗琼,高虹,等. 麦角甾醇对S180荷瘤小鼠肿瘤血管生成和Bax、Bcl-2表达的影响[J]. 营养学报,2015,37(6):569-573.

[24] ZHU Z Y, YAO Q, LIU Y, et al. Highly efficient synthesis and antitumor activity of monosaccharide saponins mimicking components of Chinese folk medicine *Cordyceps sinensis* [J]. J Asian Nat Prod Res, 2012, 14(5): 429-435.

[25] 肖琳,刘明,刘格,等. 麦角甾醇衍生物通过抑制NF-κB通路诱导人宫颈癌HeLa细胞凋亡[J]. 肿瘤药学,2018,8(4):512-518.

[26] 徐彦楠,周晨明,王彦玲,等. 异牛肝菌素诱导人胃癌细胞BGC-823凋亡的分子机制研究[J]. 中药药理与临床,2016,32(6):18-22.

[27] 耿亚松. 异牛肝菌素对人慢性髓系白血病K562细胞增殖抑制的分子机制研究[D]. 石家庄:河北医科大学,2017.

[28] WANG Y, ZHANG Q, ZHAO J, et al. *Iso*-suillin from the mushroom *Suillus flavus* induces cell cycle arrest and apoptosis in K562 cell line[J]. Food Chem Toxicol, 2014, 67: 17-25.

[29] ZHAO J X, ZHANG Q S, CHEN Y, et al. *Iso*-suillin from *Suillus flavus* induces apoptosis in human small cell lung cancer H446 cell line[J]. Chin Med J, 2016, 129(10): 1215-1223.

[30] 吕品,范素芳,宋楠,等. 异牛肝菌素通过阻断SM22α泛素化降解抑制血管平滑肌细胞表型转化[J]. 食品科学,2017,38(15):208-214.

[31] 武丽斐,邢月,关亚兰,等. 冬虫夏草有效成分及其药理作用的研究进展[J]. 中西医结合心脑血管病杂志,2013,11(10):1254-1256.

[32] 蒋琳. 油酸通过诱导凋亡和自噬抑制舌鳞癌细胞增殖机制的研究[D]. 南昌:南昌大学,2018.

[33] 黄聪,姜志龙,姜悦,等. 棕榈酸促进心肌细胞凋亡的作用研究[J]. 湖北科技学院学报(医学版),2019,33(3):185-187.

(收稿日期: 2020-06-11　编辑: 田苗)