

蝼蛄的化学成分分析

魏道智¹, 郭澄¹, 刘皋林¹, 张纯¹, 郑汉臣^{2*}

(1. 第二军医大学长征医院 药学部, 上海 200003 2 第二军医大学药学院, 上海 200433)

蝼蛄是昆虫药物, 药用历史悠久, 但对于其化学成分了解甚少, 本文采用主流药材东方蝼蛄 *Gryl-lotapa orientalis* Brmeister 为试验材料, 分析了其干体内的总氮量、蛋白质、游离氨基酸、组成氨基酸含量, 为蝼蛄的质量评价和资源开发提供实验依据。

1 材料和方法

1.1 试验材料: 东方蝼蛄 *G.orientalis* Brmeister 干体, 购自上海药材公司, 由魏道智博士鉴定。

1.2 总氮量和蛋白质含量的测定: 采用微量凯氏定氮法^[1], 测定东方蝼蛄的总氮量, 再折算出其蛋白质含量。

1.3 脂肪的测定: 采用索氏提取减重法测定^[2]。

1.4 氨基酸分析^[3]

1.4.1 游离氨基酸的测定: ① 样品处理: 称取样品 32.2 mg, 溶于 10 mL, 0.02 mol/L HCl 中, 超声波混匀 2 min, 然后 15 000 r/min 离心 10 min, 取上清液待分析。② 分析条件: 样品分析采用日立 835-50 型氨基酸自动分析仪, 分析柱为 2619 型阳离子交换脂柱 2.6×150 mm, 柱温 55℃, 水浴温度 100℃, 脱氨柱 4×50 mm, 日立 2650 树脂, 层析柱 0.26 cm, 缓冲液泵压力 4.13~4.079 MPa, 流动相为 pH 3.1~4.3, 0.2 mol/L 柠檬酸梯度缓冲液, 流速 0.225 mL/min, 检测用茚三酮显色, 流速 0.3 mL/min, 茚三酮压力为 1.47~3.44 MPa, 柱压为 7.840~12.74 MPa, N₂ 压力 27.44 kPa, 双波长比色计 (570, 44 nm), 分析周期 70 min, 进样量为 0.05 mL, 氨基酸标准品进样量 0.25 mol/L。分析方法的重复性变异系数 ≤ 2.5%, 各种氨基酸的回收率平均为 95%。

1.4.2 组成氨基酸的测定: 称取适量样品, 用 6 mol/L HCl 110℃ 条件下水解 18 h, 离心, 其余步骤同游离氨基酸的测定。

2 结果分析

2.1 总氮量和蛋白质含量: 测定结果表明, 东方蝼蛄的总氮含量为 10.0%, 蛋白质含量为 62.56%。

2.2 脂肪含量: 东方蝼蛄体内的脂肪为 17.95%。

2.3 氨基酸含量: 氨基酸含量结果见表 1 蝼蛄体内的组成氨基酸以鸟氨酸含量最低, 谷氨酸含量最高; 游离氨基酸以胱氨酸含量最低, 以丙氨酸含量最高; 在组成氨基酸中必需氨基酸占 31.68%, 半必需氨基酸占 13.51%, 药用氨基酸占 52.49%; 在游离氨基酸中必需氨基酸占 11.76%, 半必需氨基酸占 12.64%, 药用氨基酸占 55.56%; 由此可见中药蝼蛄具有较高的药用和营养价值。

表 1 东方蝼蛄体内组成和游离氨基酸的含量

Table 1 Content of composed and free amino acid in body of *G. orientalis*

氨基酸	组成氨基酸含量		游离氨基酸含量
	%		
鸟氨酸	0.27	胱氨酸	0.03
胱氨酸	0.30	甲硫氨酸 ^{a,c}	0.03
牛磺酸	0.44	酪氨酸 ^c	0.03
甲硫氨酸 ^{a,c}	1.01	天冬氨酸 ^c	0.04
丝氨酸	1.64	鸟氨酸	0.05
组氨酸 ^b	1.67	组氨酸 ^b	0.05
苯丙氨酸 ^{a,c}	1.74	丝氨酸	0.06
苏氨酸 ^b	1.97	苏氨酸 ^b	0.08
异亮氨酸 ^a	2.58	苯丙氨酸 ^{a,c}	0.08
酪氨酸 ^c	2.72	赖氨酸 ^{a,c}	0.09
赖氨酸 ^{a,c}	2.73	缬氨酸 ^a	0.13
精氨酸 ^{b,c}	3.11	亮氨酸 ^{a,c}	0.14
甘氨酸	3.12	脯氨酸	0.17
缬氨酸 ^a	3.50	精氨酸 ^{b,c}	0.20
天冬氨酸 ^c	4.17	牛磺酸	0.22
亮氨酸 ^{a,c}	4.27	甘氨酸	0.22
丙氨酸	5.57	谷氨酸 ^c	0.36
谷氨酸 ^c	6.48	丙氨酸	0.55

a-人体必需氨基酸 b-人体半必需氨基酸 c-药用氨基酸

a-essential amino acid for human body b-semiessential amino acid for human body c-medicinal amino acid

致谢: 氨基酸含量的测定由上海生物化学研究所陈德明教授代测。

References

- [1] Zhang Z H, Xu G J, Xu L S, et al. Study on medicinal animal of the Syngnathidae [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 1997, 20(3): 140-143.

* 收稿日期: 2002-10-28

作者简介: 魏道智 (1960-), 副教授, 理学博士, 现为第二军医大学药学博士后。

* 通讯作者

[2] Shanghai Institute of Plant Physiology. *Handbook of Plant Physiology Experiment* (植物生理学实验手册) [M]. Shanghai Science and Technology Publishers, 1982.

[3] Wang Q. *Traditional Chinese Medicine Analysis* (中药分析学) [M]. Fuzhou Fujian Science and Technology Publisher, 1997.

从水飞蓟宾快速合成 2, 3-脱氢水飞蓟宾

王 沛¹, 孙铁民^{2*}

(1. 长春中医学院 制药工艺教研室, 吉林 长春 130021; 2. 沈阳药科大学 药物化学教研室, 辽宁 沈阳 110016)

2, 3-脱氢水飞蓟宾是水飞蓟素中的有效成分之一, 具有抗氧化活性, 但报道较少, 日本学者报道了从水飞蓟素分离出该物质^[1], 在 1974年 Halbach报道其半合成方法^[2], 为水飞蓟宾在碱性条件下, 用过氧化氢氧化而得 2, 3-脱氢水飞蓟宾, 但收率只有

12. 6%。孙铁民报道了以吡啶作溶剂^[3], 用空气氧化制备 2, 3-脱氢水飞蓟宾的方法, 本实验以水飞蓟宾为原料, 选用以三乙胺替代吡啶合成 2, 3-脱氢水飞蓟宾, 合成反应见图 1 该法具有收率高达 40%, 溶剂回收方便, 副产物少的特点。

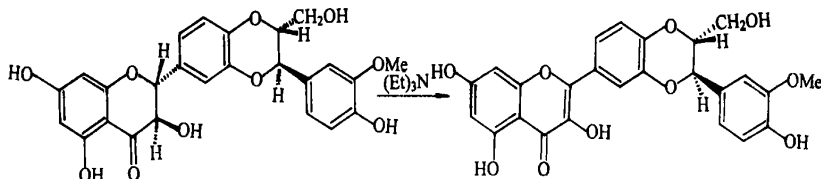


图 1 2, 3-脱氢水飞蓟宾的合成

Fig. 1 Synthesis of 2, 3-dehydrosilybin

1 实验部分

取三乙胺 200 mL, 水飞蓟宾 8 g, 加热回流 20 h, 回收三乙胺, 套用 废物用乙酸乙酯 3× 100 mL 提取, 将提取液放置一夜, 用硅胶 30 g 过滤, 回收乙酸乙酯, 加氯仿析出结晶粉末, 用甲醇重结晶, 得微黄色结晶 3. 2 g mp 272 °C~ 276 °C, IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3 400 (OH), 1 658 (C=O), 1 600, 1 500 (C=C) UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm^{-1} : 253, 264 (肩峰), 304 (肩峰) 368 (AlCl₃) 264, 304, 353, 428 MS 480, 462, 302, 300, 180, 162, 153, 137; ¹HNM R (300 MHz, DMSO-d₆) δ 12. 43 (1H, s, 5-OH), 10. 84 (1H, s, 7-OH), 9. 60 (1H, s, 3-OH), 9. 20 (1H, s, 4''-OH), 7. 77 (1H, d, J= 2 Hz, H-2'), 7. 75 (1H, d, J= 9. 22 Hz, H-6'), 7. 13 (1H, d, J= 9 Hz, H-5'), 7. 05-6. 80 (3H, m, H-2'', 5'', 6''), 6. 46 (1H, d, J= 2 Hz, H-8), 6. 20 (1H, d, J= 2 Hz, H-6), 4. 95 (1H, d, J= 8 Hz, H-C), 4. 29 (1H, m, H-b), 3. 79 (3H, s, H-OCH₃), 3. 34 (2H, m, H- α); ¹³CNMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ 55. 57 (C-OCH₃), 59. 96 (C-T), 75. 78 (C- α), 78. 34 (C- β), 93. 5 (C-8), 98. 1 (C-6), 102. 9 (C-10), 111. 6 (C-2''),

115. 2 (C-2'), 116. 1 (C-5'), 116. 7 (C-5''), 120. 5 (C-2), 121. 2 (C-6'), 123. 6 (C-6''), 127. 0 (C-1''), 136. 2 (C-1'), 143. 3 (C-3'), 144. 9 (C-4'), 145. 6 (C-3), 146. 9 (C-4''), 147. 6 (5-3''), 156. 1 (C-9), 160. 6 (C-5), 163. 4 (C-7), 175. 9 (C-4). 合成品的 ¹HNM R, ¹³CNM R 与天然产物 2, 3-脱氢水飞蓟宾的 ¹HNM R, ¹³CNM R 相同。

2 讨论

水飞蓟宾在三乙胺存在下经空气氧化可以分子脱氢, 由于其碱性大于吡啶, 故收率略高于吡啶。结合文献报道, 进一步证实二氢黄酮醇在有机碱存在下经空气氧化可以分子脱氢生成黄酮醇衍生物。

References

[1] Tsunematsu T, Shigeo I, Kyosuke N. Studies on constituents of *Silybum marianum* (L.) Gaert. I. New flavonolignans named 2, 3-dehydrosilymarin and 2, 3-dehydro silychristin [J]. *Yakugaku Zashi*, 1975, 8: 1017-1021.
[2] Halbach V G, Trost W. Zur Chemie und Pharmakologie des Silymarins untersuchungen an einigen umsetzungsprodukten des silybins [J]. *Arzneim-Forsch* 1974, 24: 866-868.
[3] Sun T. The isolation and synthesis of 2, 3-dehydrosilybin [J]. *Chin J Med Chem* (中国药物化学杂志), 2000, 3: 116-117.