蜈蚣脂肪酸的 GC-MS 分析

魏道智¹, 郭 澄², 刘阜林², 张 纯², 郑汉臣³

(1. 福建农林大学生命科学学院, 福建 福州 350002; 2. 第二军医大学长征医院药学部, 上海 200433;
3. 第二军医大学药学院, 上海 200433)

蜈蚣是一味用药历史悠久的动物类中药, 味咸、性寒, 入大、小肠, 膀胱经。主治各类水肿, 解疮毒、溃痈肿, 除恶疮、去瘰疬。但是对于蜈蚣药用的研究资料很少, 化学成分情况所知更少。近年来随着其在临床上应用的不断增加, 要求在现有研究的基础之上, 对于蜈蚣进行更进一步的深入研究。脂肪是动物机体主要的化学组成成分, 所含脂肪酸量和种类的不同代表了不同种间的区别和特点。对不同蜈蚣种体内脂肪所含脂肪酸的分析, 一是对其化学成分系统的研究, 二是对不同蜈蚣种进行有效地鉴别, 同时也为其临床应用提供实验资料和科学参考。

1 材料和方法

1.1 材料: 东方蜈蚣 *Gryllotalpa orientalis*、华北蜈蚣 *G. unispina* Saussure 药材购自安徽亳州药材市场, 由笔者鉴定。

1.2 仪器: 气相色谱-质谱联用仪(美国 Finnigan Voyager 公司)。

1.3 方法

1.3.1 脂肪酸的提取: 采用索氏提取法^[1]。精确称取药材粗粉 2.0 g, 用滤纸包放入提取器中, 下部回流瓶中加入 150 mL 石油醚, 水浴回流 8 h, 提取液浓缩蒸干, 冷却后精确称量回流瓶, 回流瓶质量的前后之差即为脂肪质量。以等质量滤纸为空白对照。

1.3.2 脂肪酸甲酯化: 取提取的脂肪 1.0 g 与 20% 氢氧化钾乙醇溶液适量, 混匀, 于水浴回流约 3 h, 至完全皂化, 加适量水, 以石油醚除去不皂化物, 再以浓盐酸调 pH 至中性, 分离出总脂肪酸, 干燥, 按文献报道方法^[2]脂肪酸甲酯化。脂肪酸甲酯为供试样品, 用气相色谱-质谱联用仪进行分析。

1.3.3 检测条件: 色谱柱: HP-INNOWax 石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 柱温: 80 ℃(保持 2 min)–250 ℃(保持 10 min); 升温速度: 10 ℃/min; 气化温度: 250 ℃; 进样量: 0.5 μL; 载气

(流量): He(1.0 mL/min); 分流比 30/1; 质谱检测器: EI 电离源、电离电压 70 eV、源温 200 ℃; 质谱标准库: NIST 库; 计算方法: 面积归一化法。

2 结果

东方蜈蚣和华北蜈蚣的脂肪酸结果见表 1、2。

表 1 东方蜈蚣脂肪酸分析

Table 1 Analysis of fatty acid in *G. orientalis*

峰号	化合物	质量分数/%	峰号	化合物	质量分数/%
1	二十一烷	0.6	12	十二烷酸	0.12
2	二十一烷甲酯	0.1	13	十八碳-9,12 二烯酸甲酯	0.34
3	十九烷	0.47	14	十八碳-9,12 二烯酸乙酯	0.09
4	二十二烷	0.04	15	十四烷酸(肉豆蔻酸)	0.96
5	十六烷酸	0.18	16	十六烷酸(棕榈酸)	14.64
6	9-十六烷烯酸甲酯	0.04	17	11-十六碳烯酸	5.66
7	十六烷酸乙酯	0.04	18	十八烷酸	4.34
8	顺-9-二十三烯	0.85	19	9-十八碳烯酸	39.91
9	十八烷酸甲酯	0.08	20	亚油酸	25.85
10	9-十八烷烯酸甲酯	0.29	21	亚麻酸	2.31
11	9-十八烷烯酸乙酯	0.13			

表 2 华北蜈蚣脂肪酸分析

Table 2 Analysis of fatty acid in *G. unispina*

峰号	化合物	质量分数/%	峰号	化合物	质量分数/%
1	丁醇	1.50	11	甘油	3.48
2	丁酸	0.03	12	十二烷酸	1.55
3	3-甲基丁酸	0.20	13	9,12-十八碳二烯酸	0.17
4	戊酸(缙草酸)	0.06	14	十四烷酸	1.92
5	癸二烯-(2,4)	0.07	15	十六烷酸(棕榈酸)	22.30
6	己酸	0.05	16	11-十六碳烯酸	10.91
7	庚酸	0.06	17	十八烷酸(硬脂酸)	4.02
8	辛酸	0.12	18	油酸	36.75
9	癸酸	0.09	19	亚油酸	14.58
10	9-乙基-十六烷	0.12	20	亚麻酸	1.60

3 讨论

从表 1、2 中可以看到东方蜈蚣和华北蜈蚣具有较多不饱和脂肪酸, 东方蜈蚣的不饱和脂肪酸质量分数为 77.77%; 华北蜈蚣为 64.35%。这些不饱和

收稿日期: 2004-12-14

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(C0410014); 福建省教育厅资助课题(JA04188)

作者简介: 魏道智(1960—), 男, 河北景县人, 副教授, 博士, 主要从事生药学研究和新药研发。

Tel: (0591)83788305 E-mail: weidz@mail.china.com

脂肪酸主要包括油酸、亚油酸、亚麻酸。东方蜈蚣中油酸、亚油酸的量稍高于华北蜈蚣，棕榈酸稍低于华北蜈蚣。

在脂肪酸种类上二者具有明显不同，东方蜈蚣具有十九烷、二十一烷、二十二烷、二十三烯；华北蜈蚣的脂肪酸中不具有上述脂肪酸，但具有许多相对小分子质量的醇、酸，如丁醇、丁酸、3-甲基丁酸、戊酸、癸二烯、己酸、庚酸、辛酸、癸酸、甘油。

两种蜈蚣的脂肪酸种类区别，可能与其二者种的特性有关。两者的脂肪酸中都具有较高的不饱和脂肪酸量与其药用功能之间的关系值得深入探讨。

References:

- [1] Plant Physiology Academy. *Handbook of Plant Physiology Experiment* (植物生理学实验手册) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technological Publishers, 1982.
- [2] Zhang J T. *Fatty Acid and its Deep Process* (脂肪酸及其深加工) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.

超临界二氧化碳萃取分析苏合香化学成分

姚发业¹, 邱琴², 刘国鹏¹, 丁玉萍²

(1. 山东省教育学院 化学系, 山东 济南 250013; 2. 山东大学环境科学与工程学院, 山东 济南 250100)

苏合香为金缕梅科植物苏合香树 *Liquidambar orientalis* Mill. 的树干渗出的香树脂经加工制成。苏合香的化学组成含树脂(约36%)、水分(约14%~21%)和油状液体。主产于土耳其、叙利亚、埃及等波斯湾地区。苏合香性温、味辛，归经于心、脾，具有开窍，破秽之功效，用于中风痰厥、卒然昏倒、胸腹冷痛、惊痫、湿疔^[1]。由苏合香和冰片两药组成的苏冰滴丸具有显著的抗心肌缺血的效果^[2]。冠心苏合丸中的苏合香和冰片可使实验性心肌梗死犬的冠脉血流量明显增加，使其恢复正常或接近正常^[3]。有关苏合香树脂和油状液体化学成分已有文献报道^[4,5]，超临界萃取分析苏合香化学成分至今未见报道。本实验采用叙利亚产苏合香，以超临界二氧化碳萃取苏合香化学成分^[6~8]，进行毛细管气相色谱分析，共分离出56个峰，以归一化法计算各个峰的质量分数，用GC-MS法从中共鉴定了38个成分，占萃取油总组分的67%以上。

1 仪器与试剂

日本岛津公司GC-14A型气相色谱仪；美国惠普公司产HP-GC-5890-5970 BMSD型GC-MS联用仪；苏合香，叙利亚进口，经山东省省立医院苏德民高级药剂师鉴定。

2 实验条件

2.1 气相色谱分析条件：色谱柱：SE-54弹性石英毛细管柱(25 m×0.25 mm, 0.25 μm)(中国科学院大连化学物理研究所)；色谱柱程序升温条件：初始

温度50℃，保持6 min后，以5℃/min升温至260℃并保持80 min；载气N₂，柱前压为53.5 kPa；分流比为1:20；气化室和检测器温度均为280℃；进样量0.3 μL。

2.2 气相色谱-质谱分析条件：色谱柱和色谱柱程序升温条件同2.1项。载气He，柱前压为53.5 kPa，分流比为1:20；接口温度270℃，离子源温度200℃；电离电压0.70 kV；质量扫描范围：30~400 amu。

3 超临界二氧化碳萃取条件

取水蒸气萃取后的苏合香6 g，用超临界二氧化碳萃取苏合香化学成分。二氧化碳为流体物质，萃取压力16 MPa，温度50℃，收率为30%，获得相对密度大于1的浅棕色透明油状物。

4 苏合香成分分析

用毛细管气相色谱法从苏合香萃取油中共分离出56个峰，采用气相色谱数据处理系统，以面积归一化法测得萃取油各组分质量分数。按上述GC-MS条件对苏合香萃取油进行分析，对总离子流图中的各峰经质谱扫描后得到质谱图，经过质谱计算机系统检索(质谱数据库：NIST, NBS)，人工谱图解析，按各色谱峰的质谱裂片图与文献核对，查对有关质谱资料^[9~13]，对基峰、质荷比和相对丰度等方面进行直观比较，分别对各色谱峰加以确认，综合分析鉴定，确定出苏合香萃取油中的化学成分，结果见表1。