

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、湿疟^[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, 经过质谱计算机数据系统检索(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。

表1 苏合香萃取油化学成分分析结果

Table 1 Analytical results of chemical constituents of extraction oil from *L. orientalis*

峰号	化 合 物	质量分数/%	峰号	化 合 物	质量分数/%
1	氢化肉桂醛	0.54	20	棕榈酸	0.52
2	肉桂醇	0.42	21	(+)-(Z)-长蒾烯	0.89
3	苯丙基醋酸酯	0.29	22	<i>E,Z</i> -1,3,12-十九碳三烯	2.17
4	丁香酚甲基醚	0.32	23	4,6,7-三乙基-1-甲基-5-乙烯基-苯并环戊烯	0.72
5	长叶烯	0.13	24	1-戊基-4-(4-丙基环己基)-环己烯	0.25
6	乙酸肉桂酯	0.31	25	苜基肉桂酸	8.40
7	石竹烯	0.23	26	1-十八醇	0.68
8	乙基肉桂酸	0.41	27	4-戊基-1-(4-丙基环己基)-环己烯	0.39
9	苯甲酸苄酯	33.84	28	9,12-十八二烯酸甲酯	1.57
10	十七烷	0.08	29	2 β -3 β -环氧-2-甲基-5 α ,17 β -雄甾烷醇	1.76
11	α -甲基苯甲基酯	0.24	30	1-(4-戊基环己基)-4-丙基苯	0.44
12	苯胆烷	0.12	31	乙酸-1-十七烷醇	0.46
13	β ,14 β -雄甾烷	0.16	32	(3 β ,5 α ,12 α ,17 β)-雄甾烷-3,12,17-三-醇	1.58
14	(5 α ,13 α)- <i>D</i> -同雄甾烷	0.21	33	5 β -雄甾烷-3 α ,12 α ,17 β -三醇	0.68
15	5 α ,14 β -雄甾烷	0.52	34	氢化枞醇	8.52
16	丁基邻苯二甲酯	0.46	35	脱氢-4-上松香醇	10.00
17	硬尾醇氧化物	1.27	36	肉桂基肉桂酸	1.58
18	环己羧基苯丙基酯	0.57	37	5 α -17-含氧雄甾烷-16-酮	2.21
19	花生酸	0.84	38	2-葵基十六烷基脱氢-[2,1- α]萘	3.87

由表1可知,已鉴定的化合物占总馏出组分的67%以上,占色谱总馏出峰面积的87%以上。在已鉴定的组分中,乙酸肉桂酯(0.31%)、棕榈酸(0.52%)、苜基肉桂酸(8.40%)、苯甲酸苄酯(33.84%)4种化合物与文献报道^[6]的相同。在检出上述化合物的同时,还鉴定出:硬尾醇氧化物(1.27%)、*E,Z*-1,3,12-十九碳三烯(2.17%)、9,12-十八二烯酸甲酯(1.57%)、2 β -3 β -环氧-2-甲基-5 α ,17 β -雄甾烷醇(1.76%)、(3 β ,5 α ,12 α ,17 β)-雄甾烷-3,12,17-三-醇(1.58%)、氢化枞醇(8.52%)、脱氢-4-上松香醇(10.20%)、肉桂基肉桂酸(1.58%)、5 α -17-含氧雄甾烷-16-酮(2.21%)、2-葵基十六烷基脱氢-[2,1- α]萘(3.87%)、苜酯(2.65%)等34种文献中未曾报道的成分。

5 讨论

在实验条件下,分别采用SE-54、SE-30、OV-17、CBP10-S25-050柱对苏合香萃取油进行了分离条件的选择,经对照发现SE-54柱分离效率较高。在此基础上,又对色谱条件进行了进一步优化,从而确定了本实验分析条件。

References:

- [1] Huang T K. *Handbook of Composition and Pharmacological Action of Commonly-used Chinese Materia Medica* (常用中药成分与药理手册) [J]. Beijing: China Medico-Pharmaceutical Science and Technology Publishing House, 1993.
- [2] Jia Y S, Yan L H, Mo Q Z. Experimental study on mechanism of storax and borneol instilled pills against myocardial ischemia [J]. *Shanghai J Tradit Chin Med* (上海中医药杂志), 1982, (5): 46.
- [3] Jiang W D, Xu D Z, Hu G J. Some pharmacologic effects of the "Styrax Pill For Coronary Disease" and the pharmacological basis of a simplified styrax-borneol preparation [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1979, (11): 655.
- [4] Wu Z Y. *Compendium of New China (Xinhua) Herbal* (新华本草纲要) [J]. Vol II. Shanghai: Shanghai Scientific and Technic Publishers, 1990.
- [5] Luo G M, Gong G F, Liu X M. Progress in studies of *Liquidambar orientalis* Mill [J]. *J Jiangxi Coll Tradit Chin Med* (江西中医学院学报), 1997, 9(1): 43-44.
- [6] King J W. Fundamentals and application of SFE in chromatographic science [J]. *J Chromatogr*, 1989, 27: 355.
- [7] Ma X. Analytical supercritical fluid extraction of Chinese herbal medicine [J]. *Chromatographia*, 1991, 32: 40.
- [8] Ma X Z. Application of analytical SFE technique to determination of chemical constituents in *Cistanche deserticola* [J]. *Chem J Chin Univ* (高等学校化学学报), 1991, 12: 1443.
- [9] Lin Q S. *The Constituent Chemistry of Chinese Herbal Medicine* (中草药成分化学) [M]. Beijing: Science Press, 1977.
- [10] Gong P Z. *The Application of Mass Spectrum in Natural Organic Chemistry* (质谱学在天然有机化学中的应用) [M]. Beijing: Science Press, 1987.
- [11] Masada Y. *Analysis of Essential Oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry* [M]. New York: John Wiley and Sons Inc, 1976.
- [12] Chinese Society for Mass Spectrometry of Organic Speciality Committee. *The Atlas for Mass Spectrometry of Spicery* (香料质谱图集) [M]. Beijing: Chinese Society for Mass Spectrometry of Organic Speciality Committee, 1992.
- [13] Heller S R, Milne C W A. *EPA/NIH Mass Spectral Data Base* [M]. Washington: US Government Printing Office, 1978.