

## 两种药用蜚蠊油脂成分的 GC-MS 分析

罗建蓉\*, 肖怀, 张成桂, 钱金楦

(大理大学 药学与化学学院, 云南省昆虫生物医药研发重点实验室, 云南 大理 671000)

**[摘要]** 目的:分析比较澳洲大蠊与美洲大蠊的油脂成分组成,为合理利用两种蜚蠊资源提供实验依据。方法:采用乙醇回流提取蜚蠊药材,所得醇提液用石油醚萃取得到油脂部位。运用气相色谱-质谱联用技术分析油脂成分,采用 HP-5MS 石英毛细管柱,载气高纯氦,电子轰击电离源,离子源温度 230 °C,质量扫描范围  $m/z$  12 ~ 550,用 NIST11. L 标准库进行质谱检索,并结合峰面积归一化法计算各化学成分相对峰面积。结果:从澳洲大蠊油脂中鉴定 37 个成分,占总成分 90.99%,其中以亚油酸(29.86%),油酸(26.30%),二十六烷(10.57%),硬脂酸(3.94%),十七烷(3.78%)相对峰面积居高,另检出少量花生四烯酸(0.34%);从美洲大蠊油脂中鉴定 35 个成分,占相对总成分 94.14%,以油酸(44.09%),棕榈酸(16.03%),硬脂酸(6.32%),3-二十碳炔(5.31%)较多。结论:澳洲大蠊与美洲大蠊油脂的主要成分类型均为脂肪酸及其酯类和烃类化合物,但在种类与相对峰面积上存在不同程度的差异。有 21 个共有成分,其相对峰面积差别较大。

**[关键词]** 澳洲大蠊;美洲大蠊;油脂成分;气相色谱-质谱联用

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2017)11-0055-04

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2017110055

**[网络出版地址]** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20170309.1013.042.html>

**[网络出版时间]** 2017-03-09 10:13

### Analysis on Oil Components in Two Kinds of Medicinal Blattaria by GC-MS

LUO Jian-rong\*, XIAO Huai, ZHANG Cheng-gui, QIAN Jin-fu

(College of Pharmacy and Chemistry, Dali University, Yunnan Provincial Key Laboratory of Entomological Biopharmaceutical R&D, Dali 671000, China)

**[Abstract]** **Objective:** To analyze chemical ingredients of oils from *Periplaneta australasiae* and *P. americana*, in order to provide experimental basis for reasonable utilization of animal medicines of blattaria. **Method:** Ethanol reflux extraction method was used to extract medicinal materials of blattaria, and petroleum ether was used to extract fat-soluble components. Its oil components were analyzed by GC-MS technique and identified by NIST11. L standard mass spectra library. HP-5MS fused-silica capillary column was adopted, the carrier gas was high-purity helium, electron impact ionization source was at 230 °C, and quality scanning range was between  $m/z$  12-550. Their relative contents were calculated by area normalization. **Result:** Thirty-seven compounds were identified in the oil of *P. australasiae*, accounting for 90.99% of the total weight. The compounds with higher content level included linoleic acid (29.86%), oleic acid (26.30%), hexacosane (10.57%), stearic acid (3.94%), and heptadecane (3.78%). Besides, a small amount of arachidonic acid was found in the oil of *P. australasiae*. Thirty-five compounds were identified in the oil of *P. americana*, accounting for 94.14% of the total weight. The compounds with higher content level included oleic acid (44.09%), palmitic acid (16.03%), stearic acid (6.32%), and 3-eicosyne (5.31%). **Conclusion:** Esters, fatty acids and hydrocarbon compounds were the main compounds in the oils of *P. australasiae* and *P. americana*, but there were varying degrees of differences in the varieties and relative content. Totally 21 common constituents were identified in the oils from the

**[收稿日期]** 20160801(004)

**[基金项目]** 国家自然科学基金项目(81560634);云南省教育厅重点基金项目(2012Z117)

**[通讯作者]** \*罗建蓉, 硕士, 副教授, 从事天然药物化学成分研究, Tel: 0872-2257418, E-mail: ljrrong@sina.cn

two kinds of cockroaches, but there were great differences in the relative content.

[Key words] *Periplaneta australasiae*; *Periplaneta americana*; oil component; GC-MS

蜚蠊俗名蟑螂,泛指昆虫纲蜚蠊目昆虫。蜚蠊药用历史悠久,最早载于《神农本草经》,古代典籍中只记载药名为“蜚蠊”,未明确药材基原。《全国中草药汇编》解释中药蜚蠊为“蜚蠊科昆虫澳洲大蠊或美洲大蠊”。《中国药用动物志》收录的蜚蠊为澳洲大蠊。《云南药品标准》(1996 年版)和《云南省中药材标准》(2005 年版)收录蜚蠊为“美洲大蠊的干燥成虫体”。从众多文献记载来看,中药蜚蠊的入药品种多而混杂,普遍将美洲大蠊、澳洲大蠊等蜚蠊科昆虫视为中药蜚蠊,但这些蜚蠊品种的药用价值并未都得到科学研究证实。澳洲大蠊和美洲大蠊均为蜚蠊科大蠊属昆虫,有关二者药用的研究报道多集中于美洲大蠊,研究发现美洲大蠊具有保肝<sup>[1]</sup>、抗肝纤维化<sup>[2-3]</sup>、抗癌<sup>[4-5]</sup>等药理作用,而澳洲大蠊的药用报道甚少,仅见报道蟑螂油(即澳洲大蠊的油状提取物)对人食管癌小鼠异种移植和小鼠 S180 肉瘤有抑制作用<sup>[6-7]</sup>。而两种蜚蠊的物质基础与药效是否存在差异鲜见报道,本文探讨采用 GC-MS 法分析澳洲大蠊与美洲大蠊的油脂成分组成及差异,比较二者的物质差异,为合理利用蜚蠊资源提供实验依据。

## 1 材料

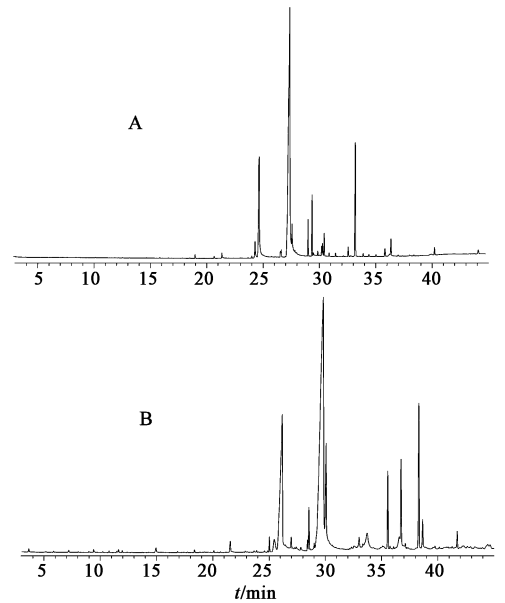
蜚蠊成虫采自云南元江,经大理大学杨自忠教授鉴定分别为澳洲大蠊 *P. australasiae* 和美洲大蠊 *Periplaneta americana* 的干燥成虫体。HP7890A/5975C 型 GC-MS 联用仪(美国 Agilent 公司),HP-5MS 石英毛细管柱(0.25 μm × 250 μm, 30 m),试剂均为国产分析纯。

## 2 方法与结果

**2.1 样品制备** 蜚蠊全虫经干燥、粉碎过筛,分别称取 10 g,用 95% 乙醇索式提取 1 h,浓缩提取液至小体积,石油醚萃取 3 次,萃取液浓缩干,得淡黄色油状提取物,正己烷溶解备用。

**2.2 蜚蠊油脂成分的色谱分析条件** 进样口温度 250 °C,进样 0.4 μL,按 5:1 分流进样,载气高纯 He,恒流 1.0 mL·min<sup>-1</sup>,柱温 80 °C,以 5 °C·min<sup>-1</sup> 程序升温至 280 °C,保持 5 min, EI 离子源,电离能量 70 eV,离子源温度 230 °C,质量扫描范围 *m/z* 12~550。质谱检索用 NIST11.L 标准库(要求相似度 90% 以上),各成分相对百分含量采用峰面积归一化法计算。

**2.3 蜚蠊油脂成分分析** 蜚蠊样品按 2.1 和 2.2 项下方法处理分析,获总离子流,见图 1。从澳洲大蠊和美洲大蠊的油脂中分别鉴定化合物 37 和 35 个,分别占总峰面积 90.99% 和 94.14%,结果见表 1。



A. 澳洲大蠊; B. 美洲大蠊

图 1 两种蜚蠊脂溶性部位总离子流

Fig. 1 Total ion chromatogram of fat-soluble composition in two kinds of blattaria

## 3 讨论

本研究从澳洲大蠊油脂中分离鉴定 37 个化学成分,主要为脂肪酸及其酯和烃类物质。澳洲大蠊油脂中脂肪酸及其酯相对峰面积最高,占 66.02%,其中不饱和脂肪酸占 59.49%,亚油酸和油酸分别高达 29.86% 和 26.30%,并检出少量花生四烯酸;烃类占 23.78%,以长链烷烃为主(20.53%),其次为烯炔(3.25%);此外,还有少量邻苯二甲酸酯类(0.28%),胆固醇(0.48%),二苯胺(0.26%),油酸酰胺(0.12%)等。美洲大蠊的油脂成分同样以脂肪酸及其酯相对峰面积最高,占 74.43%,其中仅油酸占 44.09%;烃类占 15.98%,长链烷烃有 9.59%,烯炔为 6.39%;此外,还有胆固醇(2.78%),少量醛类(0.87%)和二苯胺(0.08%)等。美洲大蠊油脂以烃类和脂肪酸及其酯类成分为主,本实验结论与文献[8-9]报道一致,均可检出棕榈酸、油酸、亚油酸、硬脂酸等脂肪酸及其酯类,还有大量烃类

表 1 澳洲大蠊与美洲大蠊油脂成分分析

Table 1 Oil components in *Periplaneta australasiae* and *P. americana*

No.	化合物	分子式	相对峰面积/%	
			澳洲大蠊	美洲大蠊
1	辛烷 octane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0.05	-
2	己酸 hexanoic acid	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	-	0.13
3	辛酸 octanoic acid	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	-	0.08
4	(E)-2-癸烯醛 (E)-2-decenal	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	-	0.06
5	(E,E)-2,4-癸二烯醛 (E,E)-2,4-decadienal	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	-	0.08
6	邻苯二甲酸二甲酯 dimethyl phthalate	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	0.04	-
7	鲸蜡烯 cetene	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	0.38	1.05
8	十六烷 hexadecane	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0.04	-
9	二苯胺 diphenylamine	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N	0.26	0.08
10	十七烷 heptadecane	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	3.78	0.05
11	邻苯二甲酸甲基丁基酯 phthalic acid, butyl methyl ester	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	0.15	-
12	2-甲基十六烷 2-methylhexadecane	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	-	0.07
13	1-十八烯 1-octadecene	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	-	0.03
14	2-甲基十八烷 2-methyloctadecane	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	-	3.40
15	十八烷醛 octadecanal	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	-	0.73
16	8-己基十五烷 8-hexyl pentadecane	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0.37	-
17	3-二十碳炔 3-eicosyne	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub>	0.77	5.31
18	9-甲基十九烷 9-methylnonadecane	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0.30	-
19	二十烷 eicosane	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	-	0.22
20	9-辛基十七烷 9-octylheptadecane	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	-	0.80
21	肉豆蔻酸 tetradecanoic acid	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	0.50	0.55
22	十五烷酸 pentadecanoic acid	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0.03	0.11
23	邻苯二甲酸二异丁酯 diisobutyl phthalate	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	0.03	-
24	邻苯二甲酸异丁基辛基酯 phthalic acid, isobutyl octyl ester	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	0.06	-
25	棕榈酸甲酯 palmitic acid, methyl ester	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0.13	0.44
26	棕榈油酸 palmitoleic acid	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	2.07	1.37
27	棕榈酸 palmitic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0.04	16.03
28	亚油酸甲酯 linoleic acid, methyl ester	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0.41	0.35
29	油酸甲酯 methyl oleate	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	0.39	1.28
30	(Z)-9-二十三碳烯 (Z)-9-tricosene	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub>	2.10	-
31	硬脂酸甲酯 methyl stearate	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	0.06	0.46
32	二十二烷 docosane	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	1.72	0.33
33	油酸酰胺 oleamide	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> ON	0.12	-
34	十七烷酸 heptadecanoic acid	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	-	0.61
35	亚油酸 linoleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	29.86	0.78
36	油酸 oleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	26.30	44.09
37	反-13-十八碳烯酸 trans-13-octadecenoic acid	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	-	1.09
38	反油酸 elaidic acid	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0.92	0.23
39	硬脂酸 stearic acid	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	3.94	6.32
40	顺-10-十九烯酸 cis-10-nonadecenoic acid	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	-	0.51
41	棕榈酸丁酯 palmitic acid, butyl ester	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	0.31	-
42	花生四烯酸 arachidonic acid	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0.34	-
43	亚油酸丁酯 linoleic acid, butyl ester	C <sub>22</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	0.72	-
44	二十五烷 pentacosane	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	0.78	2.40
45	二十四烷 tetracosane	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	2.66	1.36
46	二十六烷 hexacosane	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	10.57	0.18
47	二十八烷 octacosane	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>	0.09	-
48	三十一烷 hentriacontane	C <sub>31</sub> H <sub>64</sub>	0.17	-
49	1-二十四烷醇 n-tetracosanol-1	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> O	0.05	-
50	1-氯-二十七烷 1-chloroheptacosane	C <sub>27</sub> H <sub>55</sub> Cl	-	0.78
51	胆固醇 cholesterol	C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> O	0.48	2.78

化合物。

由表 1 可知,澳洲大蠮与美洲大蠮油脂的物质组成存在不同程度的差异,共有成分 21 个,为脂肪酸及其酯、烃类、二苯胺和胆固醇等,其相对峰面积分别占 86.05% 和 85.55%;共有成分中,相对峰面积 5% 以上的,澳洲大蠮以亚油酸、油酸、二十六烷(10.57%)峰面积居高,而美洲大蠮以油酸,棕榈酸(16.03%),硬脂酸(6.32%),3-二十碳炔(5.31%)较多。此外,从澳洲大蠮中检出了花生四烯酸、油酸酰胺、邻苯二甲酸酯等物质;不饱和脂肪酸含量以澳洲大蠮较高(59.49%),而美洲大蠮为 48.07%。

蠮油所含的亚油酸和花生四烯酸为人体必需脂肪酸,有降血脂、防止动脉粥样硬化及血栓形成等生理作用<sup>[10]</sup>。美洲大蠮油脂虽无明显急性毒性反应,但对 CCl<sub>4</sub> 所致小鼠急性肝损伤有一定的毒副作用,这与其所含的棕榈酸有一定毒性有关<sup>[11-12]</sup>。棕榈酸(PA)和油酸(OA)是最常见的膳食脂肪酸。OA 刺激肝癌 HepG2 细胞可引起自噬并促进凋亡<sup>[13]</sup>;PA 则刺激引起自噬抗凋亡,提示这两种膳食脂肪酸引起的自噬所发挥的生物学作用可能不同<sup>[14]</sup>。油酸酰胺能诱导动物生理性睡眠,具有大麻拟似物样活性,抑制淋巴细胞增殖,对大麻受体没有亲和性<sup>[15]</sup>。从美洲大蠮中检出的醛类物质是产生特异腥味的物质,具有动物脂肪味及肉的特征香气,通常源自脂肪酸的氧化降解和氨基酸的代谢<sup>[16]</sup>。邻苯二甲酸酯为增塑剂,已渗入土壤等环境中,因其广泛存在并具有一定毒性,已成为一种全球性的有机环境污染物<sup>[17]</sup>。从澳洲大蠮油脂中检出的邻苯二甲酸酯是否为其内源性物质,或是源自环境,有待证实。本实验通过对两种药用蠮油脂的成分组成分析比较,以期为合理利用两种蠮资源提供实验依据。

[致谢] 大理大学分析测试中提供 GC-MS 测试。

[参考文献]

[1] 黄晶,梅明,许润春,等.美洲大蠮提取物抗肝损伤药效比较及工艺评价[J].中国实验方剂学杂志,2013,19(19):46-49.  
[2] 李夸巧,肖培云,黄丽,等.美洲大蠮不同溶剂提取物对肝星状细胞增殖的影响[J].时珍国医国药,

2014,25(4):780-781.

[3] 李春艳,陈衍杰,李树楠,等.美洲大蠮提取物含药血清体外抗肝纤维化的实验研究[J].中药材,2013,36(5):707-711.  
[4] 陈俊雅,耿玲,吴道勋,等.美洲大蠮提取物联合环磷酰胺对 H22 荷瘤小鼠的作用[J].中国实验方剂学杂志,2015,21(23):130-134.  
[5] 乔婷婷,牛春丽,彭芳,等.美洲大蠮逆转肝癌多药耐药性的研究[J].中国生化药物杂志,2015,35(4):35-38.  
[6] 程才芬,林文琴,黄厚聘.蟑螂油对人食管癌小鼠异种移植的抗癌作用[J].中草药,1986,17(6):38.  
[7] 黄厚聘,程才芬,李淑芳.蟑螂油的抗癌作用[J].中草药,1981,12(1):35.  
[8] 梅明,李楠,邹俊波,等.不同前处理方法对美洲大蠮油脂 GC-MS 分析影响[J].现代中药研究与实践,2014,28(2):27-30.  
[9] 罗建蓉,肖怀,董光平,等.昆虫美洲大蠮油脂化合物的 GC-MS 分析[J].中国民族民间医药,2009,18(17):26-27.  
[10] 王萍,张银波,江木兰.多不饱和脂肪酸的研究进展[J].中国油脂,2008,33(12):42-46.  
[11] 王鹏飞,许润春,李江维,等.炮制去油对美洲大蠮主要成分和药效的影响[J].中国实验方剂学杂志,2015,21(21):20-23.  
[12] 李晨晨,熊永爱,谭承佳,等.美洲大蠮对小鼠急性酒精性肝损伤的药理作用研究[J].世界科学技术—中医药现代化,2014,16(4):758-760.  
[13] 刘凯,徐树莹,徐斌,等.晚期自噬在非酒精性脂肪肝中的促凋亡作用[J].北京医学,2011,33(12):950-952.  
[14] 刘芳,刘凯,刘道洁,等.棕榈酸对肝癌 HepG2 细胞自噬和凋亡的影响[J].山东医药,2014,54(12):8-9.  
[15] 杨静玉,吴春福.内源性生物活性物质脂肪酰胺研究进展[J].中国药理学通报,2000,16(1):1-4.  
[16] 彭永佳,王佳堃,林嘉,等.不同羊种及部位对脂肪源挥发性物质组成的影响[J].中国食品学报,2013,13(7):229-235.  
[17] 陈波,倪静.土壤中的邻苯二甲酸酯及其生态毒理学效应[J].广东农业科学,2011,38(2):155-157.

[责任编辑 顾雪竹]