

# 獾子油的化学成分研究

朱琳<sup>1</sup>, 宋起滨<sup>2</sup>, 窦德强<sup>1\*</sup>

(1. 辽宁中医药大学药学院, 辽宁 大连 116600; 2. 中国医科大学附属盛京医院, 沈阳 110032)

**[摘要]** **目的:**研究獾子油的化学成分及 HPLC-ELSD 法测定獾子油与猪油的区别,为獾子油的质量标准研究奠定基础。**方法:**采用硅胶柱色谱,制备薄层色谱法对獾子油进行分离纯化,波谱法进行结构鉴定。采用 HPLC 对獾子油和猪油的指纹图谱进行比较,色谱条件为 Phenomenex Hyper C<sub>18</sub> 色谱柱,流动相 CH<sub>3</sub>CN-CH<sub>2</sub>CL<sub>2</sub> (75:25),流速 1.0 mL·min<sup>-1</sup>,柱温 30 ℃,采用蒸发光散射检测器,漂移管温度 70 ℃,氮气压力 3.5 bar。**结果:**从獾子油中分离得到 2 个甘油酯类化合物。结构鉴定为三油酸甘油酯(1)和 1-亚油酸-2,3-二油酸甘油酯(2)。獾子油与猪油在化学成分上存在差别。**结论:**化合物 1,2 均为首次从该动物油脂中分离得到。

**[关键词]** 獾子油; 化学成分; 甘油酯; 结构鉴定; 高效液相-蒸发光散射检测法

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)22-0108-03

**[doi]** 10.11653/syfy2013220108

## Studies on Chemical Constituents of Badger Oil

ZHU Lin<sup>1</sup>, SONG Qi-bin<sup>2</sup>, DOU De-qiang<sup>1\*</sup>

(1. College of Pharmacy, Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, Dalian 116600, China;

2. Shengjing Hospital of China Medical University, Shenyang 110032, China)

**[Abstract]** **Objective:** To study the chemical constituents of the badger oil for the foundation of the quality standards of the badger oil. **Method:** The compounds were isolated and purified by silica gel column chromatography and preparative layer chromatography methods, and their structures were identified by spectral analysis. HPLC fingerprints of Badger oil and pig oil were compared with the chromatographic conditions as follows: The Phenomenex Hyper C<sub>18</sub> with acetonitrile-dichloromethanol (75:25) as the mobile phase was used. The column temperature was 30 ℃, the flow rate was 1.0 mL·min<sup>-1</sup> and ELSD was used, the tube temperature was 70 ℃, the press of nitrogen was 3.5 bar. **Result:** Two compounds were isolated and identified as glycerol trioleate (1) and glycerol linoleate dioleate (2). HPLC fingerprint showed there is big difference in chemical constituents exists between the badger oil and the pig oil. **Conclusion:** Compounds 1, 2 were obtained for the first time from badger oil.

**[Key words]** badger oil; chemical constituents; glyceride; structural identification; HPLC-ELSD

獾 *Meles meles* Linnaeus 又称狗獾、天狗、狃、狃子、山狗等,食肉目,属鼬类中较大种<sup>[1]</sup>。狗獾的脊

背从头到尾长有长而粗的针毛,颜色是黑棕色与白色混杂,故有“芝麻獾”之称。獾油为狗獾 *Meles meles* Linnaeus 的皮下脂肪加工熬制而成,于秋季捕捉,此时脂肪最厚,宰杀后取其皮下脂肪,置锅内熬炼成油过滤,去渣,放冷,即得淡黄色、气辛凉<sup>[2]</sup>的脂油。獾子油具有药用价值,性平,味甘酸,是我国民间用来治疗烫伤的重要药材之一<sup>[3]</sup>,具清热解毒、消肿止痛、润肠通便<sup>[4]</sup>、补中益气、润肤生肌之功效,主治中气不足、胃溃疡、痔疮、烧烫伤、冻伤、皮肤皲裂、肢体酸痛及无名肿痛等症<sup>[5]</sup>。史书《本草

**[收稿日期]** 20130304(025)

**[基金项目]** 2013 辽宁省高等学校创新团队项目(LT2013020)

**[第一作者]** 朱琳,在读硕士,从事中药化学活性成分的研究, Tel:13842625304, E-mail:z10201988@126.com

**[通讯作者]** \* 窦德强,教授,从事中药化学活性成分的研究与新药研发, Tel: 0411-87406497, E-mail: doudeqiang2003@yahoo.com.cn

纲目》中记载其还有治子宫脱垂、咳血、疥癣、白秃、小儿疳疮等症,且效果很好。本研究从獾子油中分离得到2个甘油酯类化合物,并且利用HPLC-ELSD法测定獾子油与猪油化学成分的区别,为进一步研究獾子油中化学活性成分提供参考。

## 1 材料

RE-85Z型旋转蒸发仪,HH-S型恒温水浴锅,YB-1A型真空干燥箱,ZF1-II型紫外分析仪,KQ-250DE型数控超声波清洗器,Agilent 1260高效液相色谱仪(美国安捷伦公司),Agilent 1260 Infinity蒸发光散射检测器(美国安捷伦公司)。

獾子油购于沈阳市食品厂。柱色谱硅胶(100~200,200~300目),薄层色谱硅胶GF254(青岛海洋化工厂),碘(分析纯,天津市进丰化工有限公司),乙腈(色谱纯,美国Oceanpak Alexative Chemical),其他化学试剂均为分析纯。

## 2 方法与结果

**2.1 分离提纯** 獾子油100 mL,95%乙醇于75℃加热回流提取2次,每次1 h。合并提取液,减压浓缩回收乙醇,得淡黄色透明油状液体。

95%乙醇提取部分:采用正相硅胶柱色谱,石油醚(60~90℃)-乙酸乙酯梯度洗脱得4个组分,其中第一个组分经正相制备薄层色谱法分离纯化,得化合物1(80.2 mg)。

非95%乙醇提取部分:反复利用正相硅胶柱色谱分离,石油醚(60~90℃)-二氯甲烷,石油醚(60~90℃)-乙酸乙酯梯度洗脱,以及正相制备薄层色谱法纯化,得化合物2(80.9 mg)。

**2.2 色谱分析条件** 色谱柱为Phenomenex Hyper C<sub>18</sub>(4.60 mm×250 mm,5 μm),柱温30℃,流速1 mL·min<sup>-1</sup>,流动相乙腈-二氯甲烷(75:25)。ELSD参数:漂移管雾化温度70℃,N<sub>2</sub>压力3.5 bar。

**2.3 样品溶液配制** 分别称取獾子油,猪油各0.5 g,精密称定,用二氯甲烷溶解,乙腈-二氯甲烷定容至10 mL,摇匀,用微孔滤膜(0.45 μm)滤过,取续滤液,进HPLC。

## 3 结构鉴定

化合物1 无色油状液体。ESI-MS(*m/z*):885 [M+H]<sup>+</sup>,605 [M+H-油酸]<sup>+</sup>。<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>,125 MHz)数据显示δ:173.26和δ:172.84显示有羰基信号,δ:62.13和δ:68.92显示有甲氧基信号,δ:129.73和δ:130.04为SP<sup>2</sup>杂化碳原子信号,从图谱上还可以看出一些亚甲基信号δ:27.20~29.79及3个甲基信号δ:14.11,<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>,500 MHz)数

据显示δ:5.34为双键连接的质子,从以上波谱数据初步推断为不饱和酸甘油酯类化合物。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>,500 MHz)δ:2.31(6H,t,J=7.5 Hz,H-2,2',2''),1.61(6H,m,H-3,3',3''),2.03(12H,m,H-8,8',8'',11,11',11''),5.34(6H,m,H-9,9',9'',10,10',10''),0.88(9H,t,J=7.1 Hz,H-18,18',18''),4.29(2H,dd,J=4.3,11.9 Hz,H-a,c),4.15(2H,dd,J=5.95,11.9 Hz,H-a,c),5.26(1H,m,H-b),1.30(60H,m,CH<sub>2</sub>×30)。<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>,125 MHz)δ:173.26(C-1),173.26(C-1''),172.84(C-1'),34.06(C-2),34.06(C-2''),34.22(C-2'),24.89(C-3),24.89(C-3'),24.89(C-3''),31.95(C-8),31.95(C-8'),31.95(C-8''),31.93(C-11),31.93(C-11'),31.93(C-11''),129.73(C-9),129.73(C-9'),129.73(C-9''),130.04(C-10),130.04(C-10'),130.04(C-10''),14.11(C-18),14.11(C-18'),14.11(C-18''),62.13(C-a),62.13(C-c),68.92(C-b),27.20~29.79,22.70,22.59(CH<sub>2</sub>×30)。以上数据与文献[6]报道的三油酸甘油酯数据基本一致,结构鉴定为三油酸甘油酯。

化合物2 无色油状液体。ESI-MS(*m/z*):883 [M+H]<sup>+</sup>,603 [M+H-亚油酸]<sup>+</sup>,601 [M+H-油酸]<sup>+</sup>。<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>,125 MHz)数据显示δ:173.29,δ:172.85和δ:173.26显示有羰基信号,δ:62.13和δ:68.92显示有甲氧基信号,SP<sup>2</sup>杂化碳原子信号(δ:129.73,130.04,128.11,127.92,130.25),从图谱上还可以看出一些亚甲基信号δ:29.01-31.93及3个甲基信号δ:14.11,<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>,500 MHz)数据显示:δ:5.34为双键连接的质子,从以上波谱数据初步推断为不饱和酸甘油酯类化合物。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>,500 MHz)δ:2.31(6H,t,J=7.55 Hz,H-2,2',2''),1.61(6H,m,H-3,3',3''),2.77(2H,m,H-11),2.03(12H,m,H-8,8',8'',11',11'',14),5.34(8H,m,H-9,9',9'',10,10',10'',12,13),0.88(9H,t,J=7.1 Hz,H-18,18',18''),4.29(2H,dd,J=4.3,11.85 Hz,H-a,c),4.15(2H,dd,J=6.0,11.9 Hz,H-a,c),5.26(1H,m,H-b),1.30(54H,m,CH<sub>2</sub>×27)。<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>,125 MHz)δ:173.29(C-1),172.85(C-1'),173.26(C-1''),34.06(C-2),34.06(C-2''),34.22(C-2'),24.87(C-3),24.90(C-3'),24.90(C-3''),25.65(C-11),27.22(C-8),27.22(C-14),27.20(C-8'),27.20(C-8''),27.25(C-11'),27.25(C-11''),130.04(C-9),130.04(C-9'),130.04(C-9''),128.11(C-10),

129.73 (C-10'), 129.73 (C-10''), 127.92 (C-12), 130.25 (C-13), 14.11 (C-18), 14.11 (C-18'), 14.11 (C-18''), 62.13 (C-a), 62.13 (C-c), 68.92 (C-b), 29.01-31.93, 22.70, 22.59 (CH<sub>2</sub> × 27)。参照文献[7-9]结构鉴定为 1-亚油酸-2,3-二油酸甘油酯。

#### 4 讨论

獐子油治疗烫伤烧伤效果明显(愈合得快、疤痕不明显)，“愈合得快”说明其有杀菌、消毒功能；“疤痕不明显”说明其能促进细胞再生。临床上多用于治疗烫伤及皮肤肿痛；与麝香、冰片、乳香、没药、地榆、熟地黄、凡士林等中药组方，具有止痛快、抗感染性强等特点<sup>[10]</sup>。李时珍在《本草纲目》中写到“其效有起死回生之功效”。根据史书记载及现代临床用药效果来看，说明獐子油在治疗疾病，特别是在治疗烧烫伤方面确实有很好的效果。有研究表明：獐子油是由与人类皮肤的脂肪有着极为相似的脂肪酸组成，具有很强的渗透力<sup>[11]</sup>，油酸可通过微扰角质层脂质双分子层和形成裂隙而促进渗透<sup>[12]</sup>，油酸、亚油酸能促进创面的闭合，抑制创面组织一氧化氮的产生<sup>[13]</sup>，具体的药理机制及活性成分有待于进一步深入研究。

由于獐子油对皮肤干裂、皲裂、粗糙、冻伤及烧伤、烫伤有特效，可以将其精华提取出来应用于化妆品之中。且獐子油具有脂肪酸所含碳原子数偏低、不饱和度很低、渗透性较强<sup>[14]</sup>等优势，可用于制作降低血脂、防止动脉硬化的保健品。因此，獐子油不仅可以作为医药资源，而且可以作为化妆品及营养保健品资源被开发利用，均具有广阔的开发前景，需要进一步开发利用。

由于獐子油在治疗疾病，特别是在治疗烧烫伤方面有很好的效果，但猪油却无此作用，因此笔者利用 HPLC-ELSD 测定对比獐子油与猪油化学成分的差别，从獐子油和猪油的 HPLC 图谱来看，獐子油和猪油在化学成分上存在差别，獐子油中不同于猪油的化学成分可能为獐子油中起到药理活性的有效成分。目前对獐子油中特有的化学活性成分研究未见报道，需要进一步的研究。

#### [参考文献]

- [1] 南京中医药大学. 中药大辞典[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2006: 3854.
- [2] 拉布登, 达布希拉图, 杨晓春. 用蒙医紫勒獐子油治疗强碱汤伤的探讨[J]. 中国民族民间医药杂志, 1997(24): 17.
- [3] 陈庆国, 鲁云峰. 紫黄獐油膏治疗烧烫伤[J]. 中医外治杂志, 2001, 10(1): 51.
- [4] 鲍俊英, 姚忠文, 芦大明. 狗獐油脂肪酸色质(GC/MS)及核磁共振(NMR<sup>13</sup>C)分析[J]. 林业科技, 1989(4): 25.
- [5] 陈恒冲, 罗晶, 李景辉, 等. 獐油质量标准研究[J]. 中国民族民间医药杂志, 2009, 18(19): 21.
- [6] 陈国庆, 刘艳丽, 谢茜, 等. 苈麻根化学成分研究[J]. 中草药, 2009, 4(5): 683.
- [7] 王绪甲, 周先礼, 朱红枚, 等. 舒城贝母的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2008(20): 11.
- [8] 靳林溪, 谢建春, 王石, 等. RP-HPLC-APCIMS 和 RP-HPLC-ELSD 法分析鸡脂甘油酯组成及结构[J]. 食品科学, 2012, 33(18): 149.
- [9] 刘大有, 王晓颖, 夏忠庭, 等. 两头尖化学成分研究[J]. 长春中医药大学学报, 2003, 19(3): 71.
- [10] 孙冬英, 孙秀英, 王瑗. 獐油外敷防治头颈部肿瘤放射性皮肤损伤 30 例疗效观察[J]. 经验交流, 2010, 50(35): 64.
- [11] Jiang S J, Zhou X J. Examination of the mechanism of oleic acid-induced percutaneous penetration enhancement: an ultrastructural study [J]. Biol Pharm Bull, 2003, 26(1): 66.
- [12] Cardoso C R, Souza M A, Ferro E A, et al. Influence of topical administration of n-3 and n-6 essential and n-9 nonessential fatty acids on the healing of cutaneous wounds [J]. Wound Repair Regener, 2004, 12(2): 235.
- [13] 吴迪, 魏斌, 魏序格, 等. 獐油促进深 II 度烫伤小鼠创面愈合作用的研究[J]. 现代生物医学进展, 2010, 10(12): 2247.
- [14] 王聪, 刘慧. 獐油纯化的初步研究[J]. 湖北农业科技, 2011, 50(15): 3168.

[责任编辑 邹晓翠]