

复齿鼯鼠尿液干燥物正己烷提取成分 GC-MS 研究

杨昆¹, 杨健², 杨立新², 王宏洁², 格小光², 程明^{2*}

(1. 天津医科大学, 天津 300070; 2. 中国中医科学院中药研究所, 北京 100700)

[摘要] 目的: 分析陕西商州产复齿鼯鼠尿液干燥物成分组成。方法: 正己烷萃取提取成分, 浓缩制备样品, 进行 GC-MS 分析。结果: 共鉴定出角鲨烯(15.25%)、胆固醇(2.68%)和烷烃等 42 个成分。结论: 尿液干燥物中成分和新鲜尿液以及当地野生药材中部分成分相同, 其主要成分均为已经报道过的五灵脂药材中的成分, 尿液干燥物应该作为药材收集, 但干燥工艺需要进一步研究和规范化。

[关键词] 复齿鼯鼠; 尿液干燥物; 正己烷提取物; 气质联用

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)12-0073-03

[doi] 10.11653/syjf2013120073

GC-MS Analysis on N-hexane Extract Components of Dried Urine of Troglodytes

YANG Kun¹, YANG Jian², YANG Li-xin², WANG Hong-jie², GE Xiao-guang², CHENG Ming^{2*}

(1. Tianjin Medical University, Tianjin 300070, China;

2. Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China)

[Abstract] **Objective:** To study the N-hexane extract components of dried urine of Troglodytes.

Method: Troglodytes dried urine was extracted by N-hexane and analyzed by GC-MS. **Result:** 42 components of dried urine of Troglodytes were identified and the main components were squalene (15.25%) and cholesterol (2.68%). **Conclusion:** Some of the ingredients in the composition of the dried urine are same compared with fresh urine and local wild-collected feces. Its main ingredients are reported ingredients of Faeces Troglodyterori. The dried urine product should be collected but the drying process needs further research and standardization.

[Key words] *Troglodytes xanthipes*; dried urine of Troglodytes; N-hexane extract components; GC-MS

五灵脂为鼯鼠科动物复齿鼯鼠的干燥粪便^[1], 用于行血止痛, 治疗心腹血气诸痛, 妇女经闭, 产后瘀血作痛; 外治蛇、蝎、蜈蚣咬伤。复齿鼯鼠主要分布在山西、河北、陕西、河南、湖北, 北京、甘肃、辽宁、吉林、重庆、云南等地^[2]。五灵脂药材有灵脂米和糖灵脂两个商品药材规格, 灵脂米为单个的粪便干燥颗粒, 糖灵脂为粪便和尿液的干燥团块, 经验认为糖灵

脂药效更佳。《本草纲目》禽部第 48 卷寒号虫下记载“其屎恒集一处, 气甚臊恶, 粒大如豆。采之有如糊者, 有粘块如糖者”。同时李时珍提出: “凡用以糖心润泽者为真”^[3]。由于环境和资源的破坏, 野生糖灵脂罕见, 尚未见相关糖灵脂药材的成分报道。本实验采集人工饲养条件下复齿鼯鼠兽舍内干燥的尿液块, 采用正己烷萃取后, 利用 GC-MS 分析其成分从而为分析糖灵脂成分组成提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 材料 样品采集自陕西商洛北宽平人工饲养复齿鼯鼠兽舍, 复齿鼯鼠食料为侧柏叶。程明副研究员鉴定为 *Troglodytes xanthipes* Milne-Edwards 的干燥尿块。

1.2 样品制备 取经过粉碎并过 60 目筛的药材粉

[收稿日期] 20130227(012)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(30873382)

[第一作者] 杨昆, 副研究员, 从事中药化学研究, Tel: 022-83336000, E-mail: tmu@tmu.edu.cn

[通讯作者] *程明, 副研究员, 从事中药鉴定、炮制研究, Tel: 010-64014411-2983, E-mail: goodoctor@163.com

末 3 g, 置 100 mL 量瓶中, 正己烷 100 mL 定容, 超声 20 min, 静置过夜, 滤过, 水浴上 70 °C 挥去正己烷至 1 mL, 备用。

1.3 GC-MS 条件 日本岛津公司 GC-2010 气相色谱-质谱联用仪, DB-5 MS 色谱柱(0.25 μm × 30 m × 0.25 mm), 程序升温: 起始温度 100 °C, 然后以 3 °C · min⁻¹ 升至 250 °C, 保持 3 min。进样口温度 250 °C, 不分流进样, 进样量 1 μL。接口温度 250 °C, 电离方式 EI, 电子能量 70 eV, 发射电流 150 μA, 离子源温度 200 °C。扫描范围 *m/z* 35 ~ 500, 扫描周期 0.3 s, 数据处理系统 GC-MS solution, 图谱库 NIST08, 采用面积归一化法定量。样品制备和色谱条件均为作者考察。样品挥发性成分 GC-MS 总离子流图见图 1。

2 结果

经过分析鉴定出 42 个成分, 占全部峰面积的

74.58%, 其中相对含量 > 1% 的成分为角鲨烯 15.25%、1,5-二甲基萘烷 5.42%、1,1-二甲基萘烷 4.72%、2,3-二甲基萘烷 1.03%、二十六烷醇 5.61%、二十八烷 4.82%、二十五烷 4.78%、十八烷酸 4.42%、二十九烷 3.80%、胆甾醇 2.68%、二十四烷 3.68%、二十三烷 2.00%、双(2-甲基丙基)酯 1,2-苯二甲酸 1.66%、2-乙基己基戊酯邻苯二甲酸 1.39%、油酸 1.28%、*N*-苯基-1-萘胺 1.04%。结果见表 1。

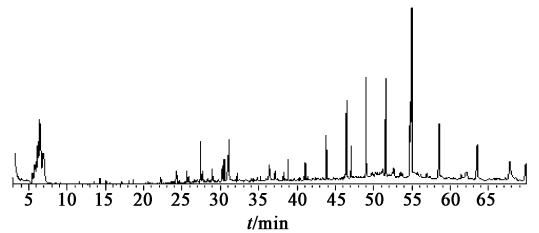


图 1 复齿鼯鼠尿液干燥物正己烷提取成分 GC-MS 总离子流图

表 1 复齿鼯鼠尿液干燥物正己烷提取成分 GC-MS 分析

No.	<i>t_R</i> /min	英文名	中文名	分子式	相对分子质量	相对含量/%
1	5.445	decahydro-2,6-dimethyl-naphthalene	2,6-二甲基萘烷	C ₁₂ H ₂₂	166	0.36
2	5.549	decahydro-1,6-dimethyl-naphthalene	1,6-二甲基萘烷	C ₁₂ H ₂₂	166	0.63
3	5.772	decahydro-2,3-dimethyl-naphthalene	2,3-二甲基萘烷	C ₁₂ H ₂₂	166	1.63
4	6.515	decahydro-1,5-dimethyl-naphthalene	1,5-二甲基萘烷	C ₁₂ H ₂₂	166	5.42
5	7.000	decahydro-1,1-dimethyl-naphthalene	1,1-二甲基萘烷	C ₁₂ H ₂₂	166	4.72
6	14.29	4-acetoxy-3-methoxyacetophenone	4-羟基-3-甲氧基-苯乙酮	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	208	0.31
7	15.097	2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-phenol	2,6-双(1,1-二甲基乙基)-4-甲基-苯酚	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.13
8	18.08	1-propylpentyl ester butyric acid	1-丙基戊酯丁酸	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	0.11
9	18.619	hexadecane	十五烷	C ₁₅ H ₃₂	212	0.15
10	22.166	heptadecane	十六烷	C ₁₆ H ₃₄	226	0.24
11	22.304	2,6,11-trimethyldodecane	2,6,11-三甲基十二烷	C ₁₅ H ₃₂	212	0.25
12	24.305	tetradecanoic acid	十四烷酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	0.63
13	25.628	octadecane	十七烷	C ₁₇ H ₃₆	240	0.41
14	25.852	2,6,10,14-tetramethylpentadecane	2,6,10,14-四甲基十五烷	C ₂₀ H ₄₂	268	0.38
15	27.427	bis(2-methylpropyl) ester 1,2-benzenedicarboxylic acid	双(2-甲基丙基)酯 1,2-苯二甲酸	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	1.66
16	27.658	hexadecanoic acid	十六烷酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	0.41
17	28.962	mono-(2-ethylhexyl) ester phthalic acid	单(2-乙基己基)酯邻苯二甲酸	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	0.51
18	30.266	6-octadecenoic acid	6-十八烯酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	0.88
19	30.513	dibutyl phthalate	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	0.98
20	31.155	octadecanoic acid	十八烷酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	4.42
21	31.27	nonadecane	十九烷	C ₁₉ H ₄₀	268	0.14
22	34.241	1-nonadecanol	正十九醇	C ₁₉ H ₄₀ O	210	0.11
23	35.275	eicosane	二十烷	C ₂₀ H ₄₂	282	0.22
24	36.396	oleic acid	油酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	1.28

续表 1

No.	t_R /min	英文名	中文名	分子式	相对分子质量	相对含量/%
25	37.137	nonadecanoic acid	十九烷酸	$C_{19}H_{38}O_2$	298	0.55
26	38.239	heneicosane	二十一烷	$C_{21}H_{44}$	296	0.46
27	38.836	n-phenyl-1-naphthalenamine	N-苯基-1-萘胺	$C_{16}H_{13}N$	219	1.04
28	40.294	1-heneicosanol	二十一烷醇	$C_{21}H_{44}O$	312	0.16
29	41.087	docosane	二十二烷	$C_{22}H_{46}$	310	0.77
30	41.401	ferruginol	弥罗松酚	$C_{20}H_{30}O$	286	0.19
31	43.831	tricosane	二十三烷	$C_{23}H_{48}$	324	2.00
32	46.479	tetracosane	二十四烷	$C_{24}H_{50}$	338	3.68
33	47.062	2-ethylhexyl neopentyl ester phthalic acid	2-乙基己基戊酯邻苯二甲酸	$C_{21}H_{32}O_4$	348	1.39
34	49.026	pentacosane	二十五烷	$C_{25}H_{52}$	352	4.78
35	50.18	sulfurous acid octadecyl 2-propyl ester	亚硫酸十八烷基-2-丙基酯	$C_{21}H_{44}O_3S$	376	0.57
36	51.583	hexacosane	二十六烷	$C_{26}H_{54}$	366	5.61
37	54.745	heptacosane	二十七烷	$C_{27}H_{56}$	380	0.43
38	54.980	squalene	角鲨烯	$C_{30}H_{50}$	410	15.25
39	58.554	octacosane	二十八烷	$C_{28}H_{58}$	394	4.82
40	63.503	nonacosane	二十九烷	$C_{29}H_{60}$	408	3.80
41	67.772	cholesterol	胆固醇	$C_{27}H_{46}O$	386	2.68
42	69.919	triacontane	三十烷	$C_{30}H_{62}$	422	0.42

3 讨论

五灵脂为中医临床常用中药,随着环境的变化,野生资源越来越少,致使五灵脂药材供不应求。近年来在陕西商洛地区大批农户养殖复齿鼯鼠收集粪便作为商品五灵脂药材。由于养殖行为多为个人行为,存在的养殖饲料不规范,药材采收不规范等问题。一方面五灵脂市场供求不足,一方面养殖户把复齿鼯鼠尿液作为废弃物废弃掉,造成资源的巨大浪费,也不符合尿液和粪便干燥物作为优质药材糖灵脂的传统用药习惯。系统的研究复齿鼯鼠尿液的干燥物成分可为合理的使用五灵脂药材资源提供必要的理论基础和药材质量控制方法,从而指导五灵脂药材的生产。

样品采集自复齿鼯鼠养殖场兽舍内的尿块干燥物。对比新鲜尿液成分,较小相对分子量物质已经挥发,部分成分也发生转变,但一些较大相对分子量的成分如二甲基萘烷类物质、4-羟基-3-甲氧基-苯乙酮、弥罗松酚及烷烃类成分和新鲜尿液成分^[4]一致,样品中检测到的角鲨烯和胆固醇类物质和文献^[5]报道的陕西山阳野生五灵脂成分一致。实验发现样品中的主要成分和已经报道的五灵脂药材成分相同^[6],提示复齿鼯鼠尿液一并收集更符合中药传统用药习惯,在目前没有五灵脂用药国家标准情况下,尿液干燥的方法和工艺应进一步进行研究。

[参考文献]

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京: 化学工业出版社, 1985: 47.
- [2] 李捷. 五灵脂研究进展[J]. 医学信息, 2009, 22(9): 2258.
- [3] 李时珍. 本草纲目[M]. 北京: 中医古籍出版社, 1994: 1094.
- [4] 程明, 杨连菊, 杨立新. 灵脂米和复齿鼯鼠尿液正己烷提取成分 GC-MS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(15): 42.
- [5] 程明, 王宏洁, 杨连菊. 山西山阳野生五灵脂挥发性成分 GC-MS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(19): 97.
- [6] 程明, 杨立新, 杨连菊, 等. 河北涞水野生五灵脂挥发性成分 GC-MS 研究[J]. 中国中药杂志, 2011, 36(24): 3480.
- [7] 李强, 陆蕴如, 鲁学照. 五灵脂化学成分的研究[J]. 中国药学杂志, 1999, 34(8): 514.
- [8] 陈月开, 陈少松, 王美素, 等. 五灵脂中黄酮类成分研究[J]. 山西大学学报: 自然科学版, 2005, 28(1): 98.
- [9] 焦玉, 王荣荣, 史超, 等. HPLC 法同时测定中药五灵脂中 3 种成分的含量[J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(7): 574.
- [10] 焦玉, 李丹艺, 刘晓秋, 等. 五灵脂中 2 个黄酮成分的提取分离与薄层色谱鉴别[J]. 中药材, 2009, 32(7): 1039.

[责任编辑 顾雪竹]