

尖海龙中脂溶性成分的 GC/MS 分析

张朝晖¹ 徐国钧 徐珞珊 王 强 难波恒雄² 门田重利²(中国药科大学生药学研究室, 南京 210038; ²日本富山医科药科大学)

摘 要 对尖海龙 *Syngnathus acus* Linnaeus 化学成分进行了 GC/MS 分析, 共检索出 26 个甾体类化合物, 主要有胆甾酮类、胆甾烯醇类、麦角甾醇类及雄甾酮激素类; 31 个其它类化合物, 多为高级脂肪酸、不饱和脂肪酸及其脂, 并含有鲨烯。

关键词 尖海龙; GC/MS; 甾体类化合物

海龙为常用名贵中药材, 具温肾壮阳、散结消肿之功效。中国药典历版均收载海龙为海龙科动物刁海龙 *Solenognathus hardwickii* (Gray)、拟海龙 *Syngnathoides biaculeatus* (Bloch)、尖海龙 *Syngnathus acus* Linnaeus 三种海龙的干燥体。我国海龙科药用动物资源丰富, 其中尖海龙为我国沿海广布种, 产量很高, 我们对其化学成分和药理作用进行了较系统的研究, 本文报道在对尖海龙脂溶性化学成分进行柱层析分离过程中, 采用 GC/MS 法分析了可能含甾体类化合物的部分, 共检索出 26 个甾体化合物, 31 个其它类化合物。为研究尖海龙的化学成分、药理作用及鱼类体内甾体化合物的生源途径提供了一定的参考依据。

1 材料和方法

尖海龙 15 kg (1995 年 8 月购自青岛药材采购站, 经鉴定无误, 药材标本现存放于中国药科大学标本馆), 经 95% 乙醇提取, 回收乙醇近干, 用石油醚多次萃取, 得脂溶性部分, 上硅胶层析柱, 正己烷-醋酸乙酯梯度洗脱, 用 TLC 法检测, 对不同极性部分进行 GC/MS 检测。

Finnigan Mat TSQ-7000 GC/MS 分析仪 (日本岛津公司), 离子化电流 1300 μ A; 离子化电压 70 eV。柱: DB-GMC (日本 JIW 公司), 30 m $\times$ 0.25 mm, 膜厚 0.25 μ m, 柱温: 100 $\rightarrow$ 300 $^{\circ}$ C, 15 $^{\circ}$ C/min。载气: 氦气; 流速: 1 ml/min; 进样温度: 250 $^{\circ}$ C。

2 结 果

经 GC/MS 测定, 共检出 26 个甾体化合物, 31 个非甾体化合物 (GC/MS 图略), 见表 1 表 2。

Tab 1. The steroids in *Syngnathus acus*

No.	Name	Formula
1	Cholest-4-ene-3-one	C ₂₇ H ₄₄ O
2	Cholest-5-ene-3-one	C ₂₇ H ₄₄ O
3	Cholest-4, 6-diene-3-one	C ₂₇ H ₄₂ O
4	Cholest-7-ene-3-one	C ₂₇ H ₄₄ O
5	Cholest-8(14)-ene-3-one	C ₂₇ H ₄₄ O
6	Cholest-3, 5-diene-7-one	C ₂₇ H ₄₂ O
7	Cholest-3-one, 2 α -methyl	C ₂₈ H ₄₈ O
8	Cholestane-3, 6-dione	C ₂₇ H ₄₄ O
9	Cholesterol	C ₂₇ H ₄₆ O
10	Cholest-5, 20(22)-diene-3-ol	C ₂₇ H ₄₄ O
11	Cholest-4, 6-diene-3-ol	C ₂₇ H ₄₄ O
12	Cholest-5, 22-diene-3-ol	C ₂₇ H ₄₄ O
13	Cholecalciferol	C ₂₇ H ₄₄ O
14	Cholest-5, 7-diene-3-ol	C ₂₇ H ₄₄ O
15	Cholest-7, 9(11)-diene-3-ol	C ₂₇ H ₄₄ O
16	Cholestane, 4-methylene	C ₂₈ H ₄₈ O
17	Cholesterol benzoate	C ₃₄ H ₅₀ O ₂
18	Cholest-4, 6-diene-3-ol, benzoate	C ₃₄ H ₄₈ O ₂
19	Cholest-5, 7-diene-3-ol, acetate	C ₂₉ H ₄₈ O ₂
20	26, 26-Dimethyl-5, 24(28)-ergostadien- β -ol	C ₃₀ H ₅₀ O
21	26, 27-Dinoregosta-5, 22-diene-3-ol	C ₂₆ H ₄₃ O
22	Cholesten- β -ol-7-one	C ₂₇ H ₄₄ O ₂
23	26-Nor-5-cholesten- β -ol, 25-one	C ₂₇ H ₄₄ O ₂
24	Cholest- β , β -diol	C ₂₇ H ₄₆ O ₂
25	Androsta-4-ene-3, 17-dione	C ₁₉ H ₂₆ O ₂
26	Androstane- β , 1 β -diol	C ₁₉ H ₃₀ O ₂

Tab 2 The other compounds in *Syngnathus acus*

No.	Name	Formula	No.	Name	Formula
1	Tetradecanoic acid	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	17	9-Hexadecenoic acid, Octadecyl ester	C ₃₄ H ₆₆ O ₂
2	Oxacycloheptadecan-2-one	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	18	Hexadecenoic acid, 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl) ethyl ester	C ₁₉ H ₃₈ O ₄
3	Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	19	Oleic acid, 3-hydroxypropyl	C ₂₁ H ₄₀ O ₃
4	Oleic acid	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	20	Octadecanoic acid, 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl) ethyl ester	C ₂₁ H ₄₂ O ₃
5	Octadecanoic acid	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	21	4-Hexadecanol	C ₁₆ H ₃₄ O
6	Tetradecanoic acid, methyl ester	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	22	Heptadecanoic acid	C ₁₇ H ₃₄ O ₂
7	13-Octadecenoic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	23	Hexadecenoic acid, 14-methyl-, methyl ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
8	9-Octadecenoic acid (Z)-2, 3-dihydroxypropyl ester	C ₂₁ H ₄₀ O ₄	24	9-Octadecenoic acid, (Z)-, Octadecyl ester	C ₃₆ H ₇₀ O ₂
9	Octadecanoic acid, 2, 3-dihydroxypropyl ester	C ₂₁ H ₄₂ O ₄	25	11-Eicosenoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₄₀ O ₂
10	Methyl eicosa-5, 8, 11, 14, 17-pentaenoate	C ₂₁ H ₃₂ O ₂	26	(Z), 14-Tricosenyl formate	C ₂₁ H ₄₆ O ₂
11	N-(N'-benzoyl-S-phenylalaninyl)-S-phenylalaninol	C ₂₅ H ₂₆ N ₂ O ₃	27	Squalene	C ₃₀ H ₅₀
12	Undecanone, 2-methyl, oxime	C ₁₂ H ₂₅ NO	28	(R)-(-)-(Z)-14-methyl-8-hexadecen-1-ol	C ₁₇ H ₃₂ O
13	5-Hexadecenoic acid, 2-methoxy-, methyl ester	C ₁₈ H ₃₄ O ₃	29	13-Octadecenal, (Z)	C ₁₈ H ₃₄ O
14	9-Octadecenamide, N, N-dimethyl-	C ₂₀ H ₃₉ NO	30	(R)-(-)-14-Methyl-8-hexadecen-1-ol	C ₁₇ H ₃₂ O
15	Decane, 1, 1-diethoxy-	C ₁₄ H ₃₀ O ₂	31	L-Dotriacontanol	C ₃₂ H ₆₆ O
16	Tetradecanoic acid, 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl) ethyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₄			

从以上结果可知,海龙中甾体化合物主要有胆甾酮类、胆甾烯醇类、麦角甾醇类及雄甾酮激素类,这些化合物具有广泛的生理活性,可能为海龙类药材补肾壮阳的物质基础。除 26 种甾体化合物外,尚检出 30 余种其它类化合物,其大多为高级脂肪酸

不饱和脂肪酸及其脂,并证实亦含有哺乳类动物合成类固醇的中间体鲨烯(squalene),但鱼类的类固醇生物合成是否同哺乳类动物相一致尚待进一步研究

Analysis of Lipophilic Compounds in *Syngnathus acus* L. by GC/MS

Zhang Zhaohui, Xu Guojun, Xu Luoshan, Wang Qiang, Namba Tsuneo¹, Kadota Shigetoshi¹

Division of Pharmacognosy, China Pharmaceutical University, Nanjing 210038; ¹ Toyama Medical and Pharmaceutical University, Japan

Abstract Based on the GC/MS analysis, 26 steriods and 31 other compounds were detected in lipophilic portion of *Syngnathus acus* L.

Key words *Syngnathus acus* L.; GC/MS; Steriods