

GC-MS 分析麦冬中脂溶性成分

沈宏林^{a,b} 向能军^b 许永^{a,b} 高茜^{a,b} 缪明明^b 李晋明^b

^a(昆明理工大学化学工程学院 昆明市白龙寺 269 号 650224)

^b(红塔烟草集团有限责任公司技术中心 云南省玉溪市红塔大道 118 号 653100)

摘 要 用索氏提取法提取中药麦冬块根的脂溶性成分, 经甲酯衍生化处理后采用气相色谱-质谱-计算机联用技术, 分离鉴定其组成; 运用峰面积归一化法定量分析。共鉴定出 41 种成分, 占总成分的 81.72%。其中脂肪酸成分的量占 46.133%。含量较高的化合物为亚油酸(24.648%), 棕榈酸(10.829%), 6-十八碳烯酸(6.367%), 愈创醇(6.757%)等。

关键词 气相色谱-质谱; 脂溶性成分; 麦冬。

中图分类号: O 657.63

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2008)04-0669-04

1 引言

麦冬(*Ophiopogon japonicus*)为百合科植物, 其干燥块根, 具有养阴生津、润肺清心之功效, 用于肺燥干咳, 虚痨咳嗽, 津伤口渴, 心烦失眠等症。国内外研究表明, 麦冬主要化学成分为甾体皂苷、高异黄酮类、多糖、氨基酸等; 麦冬的主要药理作用, 表现为抗心肌缺血、抗心律失常、抗疲劳、抗衰老、降血糖等^[1]。有关麦冬临床应用和药理药效的报道较多, 但对其化学成分的报道较少^[2,3], 本文利用甲醇作为溶剂进行索氏提取, 得到麦冬块根挥发油, 再进行甲酯衍生化处理, 进气相色谱质谱分析, 得到了 41 种脂溶性成分, 为进一步研究其药理和活性奠定了基础。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

美国 Perkin Elmer 公司 Clarus500 气相色谱仪和 Clarus500 四极杆质谱仪; 瑞士 Buchi 公司 R-200 型旋转蒸发仪; 瑞士 Mettler 公司 PG503-S 电子天平; 云南瑞升科技索氏提取装置。

乙醚, 甲醇, 正己烷, 氢氧化钾, 氯化钠, 无水硫酸钠(分析纯, 均由天津试剂三厂提供), 实验用水为二次蒸馏水。

2.2 实验方法

准确称取麦冬粗粉 20.0g(过 20 目筛)置于索氏提取装置中, 用 150mL 甲醇 80℃ 恒温水浴提取 8h, 得到黄色透明萃取液, 减压蒸馏回收溶剂得到麦冬油粗品。准确称取麦冬油 0.500g 置于 50mL 圆底烧瓶中, 加入乙醚、正己烷混合溶液($V_1: V_2 = 2: 1$)3mL 和 0.8mol/L 氢氧化钾甲醇溶液 3mL, 在 40℃ 下恒温回流 30min, 取出冷却, 加入饱和的氯化钠水溶液 10mL, 超声 5min, 倒入分

联系人, 手机: (0)13708697185; E-mail: xnj3511@sohu.com

作者简介: 向能军(1973—), 男, 湖南省古丈县人, 博士, 工程师, 主要从事烟用添加剂工作。

收稿日期: 2008-03-12; 接受日期: 2008-03-31

液漏斗中静置分层, 取上清液加无水硫酸钠干燥, 待进行 GC-MS 分析 (MS 溶剂延迟 2 min)。

2.3 色谱质谱条件

色谱条件: PE-5MS 毛细管柱 (30m × 0.25mm × 0.25 μ m); 进样口温度: 250 ; 载气: 高纯 He; 流速: 1.0mL/min (恒流); 进样量: 1 μ L; 分流比: 50 : 1; 程序升温: [50 (1min)—3 /min—250 (5min)]。

质谱条件: 离子源: EI 电离能量: 70eV; 离子源温度: 190 ; 传输线温度: 250 ; 扫描范围: 35—450amu; 谱图检索: WILEY 谱库和 NIST2005 谱库。

3 结果与讨论

按照上述条件, 测得麦冬脂溶性成分 GC-MS 总离子流色谱图 (TIC), 如图 1 所示。成分分析是在扣除溶剂峰后, 根据 GC-MS 标准质谱数据库 WILEY 谱库和 NIST2005 谱库结合人工检索定性分析, 按峰面积归一化法进行定量, 分别求得各组分的相对含量。分析结果如表 1 所示。

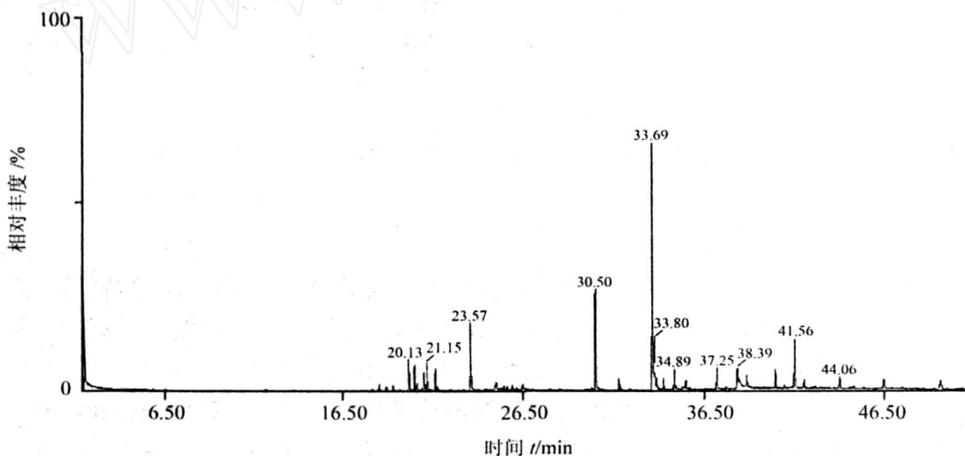


图 1 脂溶性成分 GC-MS 总离子流图

从麦冬气相色谱-质谱图中, 共检测出 74 个峰, 鉴定了其中的 41 个峰, 占样品总量的 81.72%, 其中脂肪酸成分的量占 46.133%, 饱和脂肪酸 7 种占 13.479%, 分别为棕榈酸 (10.829%), 十七酸 (0.116%), 硬脂酸 (1.202%), 11-甲基-十八酸 (0.212%), 二十二酸 (0.294%), 二十三酸 (0.283%) 和二十四酸 (0.543%); 不饱和脂肪酸 4 种占 32.654%, 分别为 (Z)-十六碳烯酸 (0.306%), 亚油酸 (24.648%), 6-十八碳烯酸 (6.367%) 和 9-十八碳烯酸 (1.333%)。

从表 1 可以看出, 麦冬脂肪酸中不饱和脂肪酸占绝对优势, 不饱和脂肪酸具有多种有益于人体健康的生理活性, 是人体必需的, 具有抗氧化、抗自由基、抗肿瘤和增强免疫力的作用, 可明显降低高密度脂蛋白血清胆固醇含量, 进而降低高血压、心脏病及中风等疾病的发病率^[4]。麦冬中含有较高的亚油酸, 现代医学研究表明: 亚油酸是人体不能合成, 必须每天补充的不饱和脂肪酸, 亚油酸与其他维生素共同作用下, 有明显的抗癌作用, 能明显抑制淋巴癌、腹水癌、乳腺癌的生长; 降低血液和肝脏胆固醇的浓度, 抑制动脉粥样硬化; 预防高血压; 抗氧化和改善肉品质; 强化免疫功能; 抑制脂肪沉积, 减肥赠肌等作用^[5]。

另外脂溶性成分中还含有 18 种烯烃类物质, 占总量的 15.735%, 9 种烷烃类物质, 占总量的 12.692%, 3 种醇类物质占总量的 7.16%。这些烯烃类和醇类化合物大多具有生物活性, 如 β -榄香烯经动物实验, 对小鼠艾氏腹水癌、网织组织细胞肉瘤腹水型等肿瘤有明显的抑制作用, 具有较强的

抗肿瘤活性^[6]; β -桉叶醇对神经系统具有多种独特的生理作用; 愈创醇具有镇咳、祛痰作用, 用于治疗支气管炎。

麦冬在该科植物资源的综合利用和医疗保健产品的开发方面具有非常大的潜力, 值得进一步深入探讨。

表1 脂溶性成分鉴定结果

序号	保留时间 t_R (min)	化合物	分子式	分子量	相对含量 (%)	相似度 (%)
1	5.813	3-Carene / β -萜烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.108	95
2	6.479	Camphene /蒜烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.134	96
3	18.092	α -Cubebene/ α -葑烯茄烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.187	97
4	18.471	β -Elemene/ β -榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.597	99
5	18.865	trans-Caryophyllene/反式石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.364	92
6	19.239	Caryophyllene/石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.399	93
7	20.127	α -Ylangene/ α -衣兰烯	C ₁₅ H ₂₄	204	2.889	85
8	20.456	α -Guaiene/ α -愈创烯	C ₁₅ H ₂₄	204	2.475	90
9	20.583	α -Selinene/ α -芹子烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.064	97
10	20.871	β -Selinene/ β -芹子烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.112	90
11	20.967	Junipene β -榄香素	C ₁₅ H ₂₄	204	1.731	93
12	21.149	γ -Selinene/ γ -芹子烯	C ₁₅ H ₂₄	204	2.663	91
13	21.721	Selina-3,7-(11)-diene/ γ -芹子烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.304	90
14	23.567	Guaiol/愈创醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	6.757	90
15	23.931	β -Eudesmol/ β -桉叶醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.104	84
16	24.422	δ -Guaiene/ δ -愈创烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.296	85
17	24.988	Ledene/喇叭烯	C ₁₅ H ₂₄	204	1.508	87
18	25.418	β -Guaiene/ β -愈创烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.373	89
19	25.606	γ -Gurjunene/ γ -古云烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.372	85
20	25.874	α -Gurjunene/ α -古云烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.583	84
21	28.469	α -Eudesmol/ α -桉叶醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.299	87
22	30.301	Methyl palmitoleate/(Z)-十六碳烯酸甲酯	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	268	0.306	88
23	30.503	Methyl palmitate/棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	10.829	94
24	31.895	Eicosane/正二十烷	C ₂₀ H ₄₂	282	0.253	91
25	32.441	Methyl margarate/十七酸甲酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	0.116	82
26	33.686	Methyl linoate/亚油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	294	24.648	92
27	33.802	Methyl 6-octadeceno/6-十八碳烯酸甲酯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296	6.367	84
28	33.903	Methyl oleate/9-十八碳烯酸甲酯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296	1.333	92
29	34.293	Methyl stearate/硬脂酸甲酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298	1.202	98
30	35.532	Heneicosane/正二十一烷	C ₂₁ H ₄₄	296	1.022	94
31	37.253	Docosane/正二十二烷	C ₂₂ H ₄₆	310	1.946	96
32	37.769	Octadecanoic 11-methyl methyl ester/11-甲基-十八酸甲酯	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312	0.212	91
33	38.902	正二十三烷	C ₂₃ H ₄₈	325	1.444	87
34	39.889	Tetracosane/正二十四烷	C ₂₄ H ₅₀	339	0.115	84
35	40.481	Pentacosane/正二十五烷	C ₂₅ H ₅₂	352	1.741	84
36	40.987	Methyl behenate/二十二酸甲酯	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	354	0.294	82
37	42.697	Tricosanoic acid methyl ester/二十三酸甲酯	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368	0.283	82
38	44.058	Octacosane/正二十八烷	C ₂₈ H ₅₈	394	1.933	82
39	44.827	Methyl lignocerate/二十四酸甲酯	C ₂₅ H ₅₀ O ₂	382	0.543	85
40	46.502	Pentatriacontane/正三十五烷	C ₃₅ H ₇₂	492	1.903	84
41	49.638	Hexatriacontane/正三十六烷	C ₃₆ H ₇₄	507	2.335	83

参考文献

[1] 刘军锋, 眭俊峰, 陈家春等. 麦冬化学成分及药理作用的研究现状[J]. 湖北中医学院学报, 2006, 8(3): 29—31.

- [2] 程志红, 吴晔, 李林洲等 中药麦冬脂溶性化学成分的研究[J]. 中国药学杂志, 2005, 40(5): 337—341.
- [3] 张小燕, 张志杰, 武露凌等 麦冬脂溶性成分的 GC-MS 研究[J]. 中国新药杂志, 2006, 15(15): 1281—1282
- [4] 白成科, 张媛, 王喆之 莱菔子脂肪酸成分的 GC-MS 分析[J]. 热带亚热带植物学报, 2006, 14(5): 409—412
- [5] 杨继红, 李元瑞, 蒋晶 苹果籽油的超临界 CO₂ 萃取及其脂肪酸含量分析[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2007, 35(3): 195—199.
- [6] 李翔, 邓赟, 唐灿等 GC-MS 分析白鲜皮的挥发油成分[J]. 华西药学杂志, 2006, 21(6): 556—558

Analysis of Fat-Soluble Components of *Ophiopogon Japonicus* by GC-MS

SHEN Hong-Lin^{a,b} XIANG Neng-Jun^b XU Yong^{a,b} GAO Qian^{a,b}

MIAO Ming-Ming^b LI Jin-Ming^b

^a(School of Chemical Engineering of Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, P. R. China)

^b(R&D Center of Hongta Tobacco Group Co., Ltd., Yuxi, Yunnan 653100, P. R. China)

Abstract The fat-soluble components in *Ophiopogon japonicus* were extracted by Soxhlet extraction, esterified, and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry with the accuracy of area percent method. Forty-one fat-soluble components were identified, accounting for 81.72% of the total fat-soluble components with 46.133% of fatty acids, 9, 12-octadecadienoic acid, hexadecanoic acid, 6-octadecenoic acid and guaicol were the chief components and their relative contents were 24.648%, 10.829%, 6.367% and 6.757%, respectively.

Key words Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS), Fat-Soluble Components, *Ophiopogon Japonicus*

这真是令人啼笑皆非——重大发明创造竟被视为“旧货”!

欢迎作者将被退稿佳作, 再投本刊

在 20 世纪的科技成就中, 激光可算是重大发明创造之一。第一台激光器是 1960 年由美国物理学家梅曼(见《邮票上的科学家——佼佼者之路》中之 M4) 研制出来的。然而《物理评论快报》却拒绝刊登梅曼的论文, 理由是: 这是微波激光物理学方面的文章, 对快速出版物不再有价值。这真是令人啼笑皆非!

接着, 梅曼将论文寄到了英国《自然》杂志, 这篇 300 字的简短文章立即被接受。发表后引起全世界轰动。后来, 梅曼被列入了美国发明家名人堂。

为了吸取历史教训, 本刊收到的论文, 即使其观点与审稿人有尖锐的意见冲突, 只要是言之有理, 也给予发表。因为“仁者见之谓之仁, 智者见之谓之智”(《周易·系辞上》), 不同人从不同角度看问题, 难免不同。我们欢迎作者将被退稿佳作, 再投本刊。

《光谱实验室》编辑部