

# 凤党脂溶性成分的 GC-MS 分析<sup>①</sup>

陈克克<sup>②a, b</sup> 曹晓燕<sup>a</sup> 王吉吉<sup>a</sup>

a(陕西师范大学教育部药用植物资源与天然药物化学重点实验室 西安市长安南路 199 号 710062)

b(西安文理学院生命科学系 西安市太白南路 168 号 710065)

**摘要** 采用索氏提取法提取凤党脂溶性成分, 甲酯化后, 气相色谱-质谱联用(GC-MS)进行分析, 计算机检索结合人工解析进行成分分析和鉴定, 共分离得到 48 个峰, 鉴定了其中 39 种成分。在凤党脂溶性成分中主要含有亚油酸(29.73%)、棕榈酸(12.94%)、油酸(3.14%)、亚麻酸(1.83%)、硬脂酸(1.64%)和角鲨烯(12.00%)等。

**关键词** 凤党; 脂溶性成分; 气相色谱-质谱

中图分类号: O 657. 63

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2009)06-1560-04

## 1 前言

党参是我国传统名贵中药材, 具有补中益气, 健脾益肺之功效。主治脾肺虚弱, 气短心悸, 食少便溏, 虚喘咳嗽, 内热消渴等症。《中华人民共和国药典》2005 版收载党参 [*Codonopsis pilosula* (Franch.) Nannf.]、素花党参 [*Codonopsis pilosula* Nannf. var. *modesta* (Nannf.) L. T. Shen] 和川党参 (*Codonopsis tangshen* Oliv.) 三种为正品。

凤党, 又称西党, 为陕西凤县素花党参的干燥根, 素以地道质优著称<sup>[1,2]</sup>。据《药材志》记载: “西潞党, 产地以陕西的凤县为中心, 称之为混党、凤党, 此为正品”。其皮松肉紧, 质地柔润, 富有弹性, 为党参中上品, 入药服用效同人参, 久为医家珍贵药材。凤党资源丰富, 种植历史悠久, 远销于东南亚、日韩、港澳等地<sup>[2,3]</sup>。目前有关凤党的研究较少, 亦未见凤党脂溶性成分的相关报道。本实验利用 GC-MS 联用技术首次系统分析并鉴定了凤党中的脂溶性成分, 为进一步合理开发和综合利用凤党资源提供科学依据。

## 2 实验部分

### 2.1 材料与试剂

凤党采自陕西凤县高桥铺, 经植物学分类教研室鉴定为桔梗科(Campanulaceae)植物素花党参 [*Codonopsis pilosula* Nannf. var. *modesta* (Nannf.) L. T. Shen] 的根。

氢氧化钾(西安化学试剂厂); 石油醚(沸程 60—90℃)(西安化学试剂厂); 甲醇(西安化学试剂厂); 苯(天津市津东天正精细化学试剂厂); 丙酮(天津市河东区红岩试剂厂); 以上试剂均为分析纯。实验用水为超纯水。

① 国家科技支撑计划项目(2006BAJ06A15)

② 联系人, 手机: (0) 13060378807; E-mail: happychkk@yahoo.com.cn

作者简介: 陈克克(1981—), 女, 山东省青岛市人, 助教, 硕士, 主要从事天然产物成分分析研究工作。

收稿日期: 2008-12-29; 接受日期: 2009-06-29

© 1994-2010 Chinese Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cjonline.org

## 2.2 仪器

GC-MS-QP2010 型气相色谱-质谱联用仪(日本 Shimadzu 公司); KDF-2513 粉碎机(天津市达康电器有限公司); Q/BKY Y31-2000 型电热恒温鼓风干燥箱(上海跃进医疗器械厂); SL202N 型药物电子天平(上海明桥精密科学仪器有限公司); HH-6B 数显恒温水浴锅(国华电器有限公司); RE-52AA 旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂); MILLI-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司); 索氏提取装置等。

## 2.3 凤党脂溶性成分的提取

将凤党粉碎,准确称取 10.03g 置于索氏提取器中,以石油醚为溶剂 80℃回流提取 6h, 旋转蒸发回收溶剂,得淡黄色油状液体。

## 2.4 脂溶性成分的氢氧化钾-甲醇甲酯化

取凤党脂溶性成分提取物 50mg 置于试管中,加入 8mL 苯-石油醚(1:1/V:V)混合溶剂使之溶解,再加入 0.5mol/L 氢氧化钾-甲醇溶液 8mL,振荡混匀,40℃温浴 30min 后加入 10mL 超纯水,静置,完全分层后取上清液,丙酮稀释 100 倍作为色谱分析试样。

## 2.5 GC-MS 条件

GC 条件: RT X-5MS 弹性石英毛细管柱( $0.25\text{mm} \times 30\text{m}$ ,  $0.25\mu\text{m}$ ); 柱前压 75.4kPa; 载气为高纯度氦气(99.999%); 柱内载气流量 1.30mL/min; 分流比 20:1; 升温程序: 从 50℃开始,先以 10℃/min 升至 200℃,再以 1℃/min 升至 220℃,保留 2min,最后以 5℃/min 升至 280℃,保留 2min; 汽化室温度为 250℃; 进样量 2μL。

MS 条件: 电子轰击(EI)离子源; 离子源温度 200℃; 接口温度 250℃; 电子能量 70eV; 倍增器电压 0.9kV; 溶剂延时 4.5min; 扫描范围  $m/Z$  40—350。

## 3 结果与讨论

### 3.1 结果

按照上述实验条件对样品进行分析,得到的凤党脂溶性成分的总离子流图如图 1 所示。各色谱峰相应的质谱图经人工解析及 NIST 谱库检索定性、定量分析,并采用面积归一化法计算出各成分的相对百分含量,结果见表 1。在凤党脂溶性成分中共分离得到 48 个峰,鉴定了 39 种化合物,占色谱总馏出峰面积的 88.2%。经进一步分析表明,脂肪酸甲酯化衍生物 11 种,占色谱总馏出峰面积的 53.86%,不饱和脂肪酸甲酯化衍生物 4 种,峰面积相对含量为 35.2%,对应的不饱和脂肪酸分别是亚油酸(29.73%)、油酸(3.14%)、亚麻酸(1.83%)和鲨油酸(0.50%)。在凤党脂溶性成分中还含有角鲨烯(12.00%)和微量柏木脑(0.67%),同时还检测到两种奇数碳脂肪酸二十一烷酸和二十五烷酸。

### 3.2 讨论

凤党脂溶性成分中含有较高含量的不饱和脂肪酸。不饱和脂肪酸有单不饱和脂肪酸和多不饱和脂肪酸两类。油酸和鲨油酸属单不饱和脂肪酸。研究发现单不饱和脂肪酸能够正向调节血脂代谢,降低低密度脂蛋白胆固醇的氧化敏感性,保护血管内皮和降低血液高凝状态<sup>[4]</sup>。亚油酸和亚麻酸是人体必需的多不饱和脂肪酸,在人体内可进一步衍化成具有不同功能作用的高度不饱和脂肪酸,如花生四烯酸、二十碳五烯酸、二十二碳六烯酸等<sup>[5]</sup>。

凤党脂溶性成分中还含有其他的生理活性物质,如角鲨烯和柏木脑。角鲨烯有很好的富氧能力,具有增强体质抗疲劳、抗缺氧等作用,可用于肝病治疗,并具有一定的防癌、抗癌及提高人体免

疫力和增进胃肠道吸收功能的作用<sup>[6,7]</sup>。柏木脑(Cedrol)是柏木油的主要成分之一,具有甜的木香和柏木特征香气<sup>[8]</sup>。叶舟<sup>[9]</sup>等研究证实柏木脑为非水溶性倍半萜类物质,具有很强的抑菌作用。张上镇<sup>[10]</sup>等对杉木精油生物活性的研究表明,杉木精油中的柏木脑是杉木精油抗蚊、抗螨、抗菌的主要活性成分。

目前,徐韧柳等<sup>[11]</sup>采用薄层扫描法测定了山西党参中植物甾醇葡萄糖苷、植物甾醇、蒲公英萜醇乙酸酯和蒲公英萜醇等脂溶性成分的含量。谢君等<sup>[12]</sup>报道了GC-MS技术对山西党参脂溶性成分的研究结果,鉴定出67种化合物,包括醛、醇、脂肪酸、脂肪酸酯、烷烃、烯烃和含氮化合物。我们将实验结果与文献[11]和[12]相比较,发现凤党脂溶性成分的组成和含量与山西党参的差异较大。在凤党脂溶性成分中,脂肪酸甲酯化衍生物占53.86%,远高于文献[11]和[12]的报道,同时还含有角鲨烯和柏木脑等生理活性物质,这在文献[11]和[12]中未见报道。凤党脂溶性成分的独特性,可能是使其较国内各地其他党参别具一格、地道质优的重要原因之一。

表 1 凤党脂溶性成分的分析结果

峰号	保留时间 (min)	化合物	分子式	分子量	相对含量 (%)	相似度 (%)
1	5.828	2, 2, 5-三甲基己烷	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O	128	0.05	92
2	5.982	2-甲基-3-己酮	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114	0.11	94
3	6.099	2, 2, 6-三甲基癸烷	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	184	0.18	92
4	8.357	1, 1-二甲基丁基苯	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	162	1.05	94
5	8.463	2, 3-二甲基萘烷	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub>	166	2.65	92
6	9.793	4, 6-二甲基十二烷	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	198	0.22	90
7	10.895	1, 4-二甲基-1, 2, 3, 4-四氢萘	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	160	1.20	84
8	11.157	2-甲基-3-羟基-2, 4, 4-三甲基戊基丙酸酯	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	216	1.67	93
9	12.885	反式十三醇	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> O	200	1.06	82
10	13.152	柏木脑	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.67	85
11	14.242	2, 4-二叔丁基苯酚	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	206	0.66	95
12	14.989	正十六烷	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226	0.74	89
13	15.052	2, 6, 10-三甲基十五烷	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	254	0.95	93
14	15.127	2-甲基十六烷	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	240	0.81	81
15	15.483	2, 6, 10, 14-四甲基十五烷	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	268	0.79	82
16	15.636	2, 6, 10, 14-四甲基十六烷	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	282	1.03	85
17	15.824	2-己基-1-癸醇	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O	242	0.90	81
18	15.945	五氟丙酸十七烷基酯	C <sub>20</sub> H <sub>35</sub> F <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	402	0.69	86
19	17.380	棕榈酸甲酯	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	12.94	96
20	18.142	邻苯二甲酸二异丁基酯	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278	0.76	93
21	18.848	3, 7, 11, 15-四甲基-1-棕榈醇	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> O	298	0.77	84
22	19.007	正二十烷	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	282	0.90	89
23	19.145	9-十八烯-1-醇	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	268	0.78	84
24	19.312	硬脂酸甲酯	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	298	1.64	93
25	21.890	油酸甲酯	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	296	3.14	83
26	21.937	亚油酸甲酯	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	29.73	97
27	22.530	亚麻酸甲酯	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	292	1.83	94
28	22.860	正二十一烷	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	296	1.04	85
29	23.614	乙酸十八基酯	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	312	0.79	89
30	23.923	花生酸甲酯	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	326	0.34	90
31	24.947	二十一烷酸甲酯	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	340	0.68	83
32	29.166	邻苯二甲酸丁基辛基酯	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	334	0.83	90
33	38.194	山嵛酸甲酯	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>	354	1.15	90
34	39.018	鲨油酸甲酯	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	380	0.50	80
35	43.886	邻苯二甲酸二异辛基酯	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	390	0.74	90
36	44.495	二十五烷酸甲酯	C <sub>26</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub>	396	0.98	69
37	46.563	角鲨烯	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	410	12.00	98
38	48.528	2, 6, 10, 15, 19, 23-六甲基-1, 6, 10, 14, 18, 22-二十四碳六烯-3-醇	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O	426	0.30	86
39	48.769	蜂花酸甲酯	C <sub>31</sub> H <sub>62</sub> O <sub>2</sub>	466	0.93	90

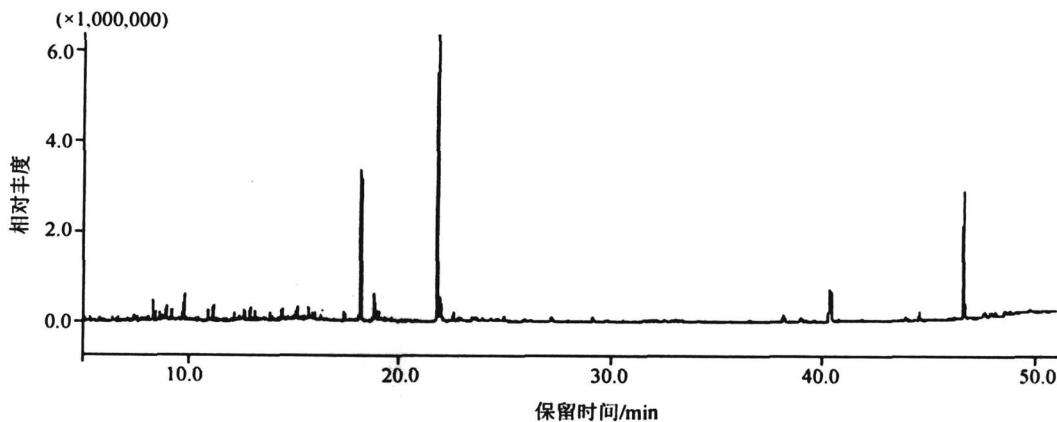


图1 凤党脂溶性成分的总离子流图

## 参考文献

- [1] 张志勤, 王喆之, 马峰旺等. 凤党种子发芽特性的研究[J]. 陕西农业科学, 2007, 53(1): 53—55.
- [2] 董雅. 出口凤党的传统炮制法[J]. 中国中药杂志, 1989, 14(1): 27.
- [3] 张志勤, 王喆之, 张海宽等. 陕西凤党高产栽培技术[J]. 陕西农业科学, 2005, 51(5): 138—140.
- [4] 刘跟生, 徐贵发. 单不饱和脂肪酸对心血管的保护作用[J]. 卫生研究, 2006, 35(3): 357—359.
- [5] 鲍建民. 多不饱和脂肪酸的生理功能及安全性[J]. 中国食物与营养, 2006, 76(1): 45—46.
- [6] 周金煦, 李晓玉, 汤宝娣等. 角鲨烯的抗肿瘤和免疫调节作用[J]. 中国药理学与毒理学杂志, 1990, 4(2): 151—152.
- [7] 曾虹燕, 李昌珠, 蒋丽娟. 用GC-MS分析不同方法提取的茶油脂肪酸[J]. 热带亚热带植物学报, 2005, 13(3): 271—274.
- [8] 孙震, 赵振东, 李冬梅等. 高纯度 $\alpha$ -柏木烯的制备研究[J]. 林产化工通讯, 2002, 36(2): 10—12.
- [9] 叶舟, 林文雄, 陈伟等. 杉木心材精油抑菌活性及其化学成分研究[J]. 应用生态学报, 2005, 16(12): 2394—2398.
- [10] 张上镇, 吴季玲, 王升阳等. 台湾杉心材精油抑菌化学成分研究[J]. 林产工业, 1998, 17(2): 287—303.
- [11] 徐韧柳, 韩桂茹, 冯丽等. 台党参与潞党参脂溶性成分的含量测定[J]. 中国药学杂志, 1994, 29(6): 358—360.
- [12] 谢君, 张义正, 顾永祚. 党参挥发油及脂溶性化学成分的研究[J]. 中国药学杂志, 2000, 35(9): 583—586.

## Analysis of Lipsoluble Components in *Codonopsis Pilosula* by GC-MS

CHEN Ke-Ke<sup>a,b</sup> CAO Xiao-Yan<sup>a</sup> WANG Zhe-Zhi<sup>a</sup>

*a*(Shaanxi Normal University, Key Laboratory of Ministry of Education for Medicinal Plant Resource and Natural Pharmaceutical Chemistry, Xi'an 710062, P. R. China)

*b*(Department of Life Science, Xi'an University of Arts and Science, Xi'an 710065, P. R. China)

**Abstract** The sample was extracted by Soxlet extraction, derivated by methyl esterification and identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Thirty-nine chemical constituents were identified. The principal lipsoluble chemical components are cis, cis-9, 12-octadecadienoic acid (29.73%), hexadecanoic acid (12.94%), cis-9-octadecenoic acid (3.14%), all cis-9, 12, 15-octadecatrienoic acid (1.83%), octadecanoic acid (1.64%) and squalene (12.00%).

**Key words** *Codonopsis Pilosula*; Lipsoluble Components; GC-MS