

凤党脂溶性成分的 GC-MS 分析^①

陈克克^{②a, b} 曹晓燕^a 王吉之^a

^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: O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-8138(2009)06-4560-04

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^[1,2]。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^[2,3]。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

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/BKYY31-2000 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: RTX-5MS 弹性石英毛细管柱(0.25mm×30m, 0.25μm); 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, 占色谱总馏出峰峰面积的 53.86%, 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^[4]。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^[5]。

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^[6,7]。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^[8]。叶舟^[9]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^[10]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蚁、抗螨、抗菌的主要活性成分。

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

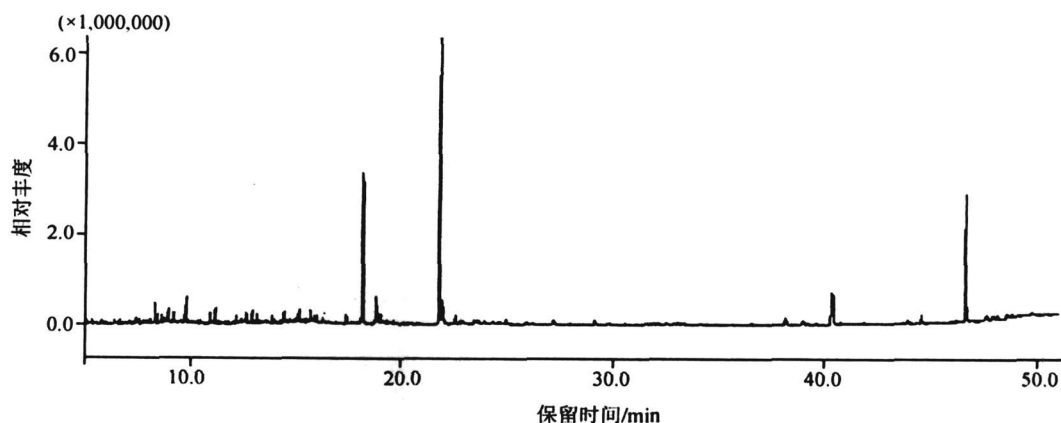


图 1 凤党脂溶性成分的总离子流图

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 α -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] 徐仝柳, 韩桂茹, 冯丽等. 党参参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^{a, b} CAO Xiao-Yan^a WANG Zhe-Zhi^a

^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 Soxhlet 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