

GC-MS 法分析中药索骨丹中脂肪酸成分

张辰露, 吴三桥*, 秦文娟, 刘孝安, 孙娟, 张红涛, 何旭龙, 周宏武
(陕西理工学院 生物科学与工程学院, 陕西 汉中 723000)

[摘要] 目的:分析秦岭南坡中药材索骨丹中脂肪酸成分。方法:采用乙醚索氏抽提法提取中药材索骨丹中的脂肪油,经 BF₃-CH₃-OH 甲酯化处理,用气相色谱-质谱连用法(GC-MS)测定脂肪酸的组成。结果:索骨丹的脂肪酸含量为 1.686%,试验共分出 24 个峰,确定了索骨丹所含有的 24 种脂肪酸成分主要为亚油酸(41.539%)、α-亚麻酸(23.191%)、棕榈酸(18.824%)、硬脂酸(3.408%)、芥酸(1.506%)、油酸(1.388%)和二十四烯酸(1.036%),不饱和脂肪酸总含量高达 70.314%。结论:秦岭南坡产索骨丹药材中含有多种重要脂肪酸成分,结果为进一步完善索骨丹的系统研究提供了科学依据。

[关键词] 索骨丹;脂肪酸;化学成分;气相色谱-质谱法

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2012)03-0100-03

Analysis Fatty Acids Components in Rhizome
of *Rodgersia aesculifolia* by GC-MS

ZHANG Chen-lu, WU San-qiao*, QIN Wen-juan, LIU Xiao-an, SUN Juan,
ZHANG Hong-tao, HE Xu-long, ZHOU Hong-wu

(School of Biological Science & Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China)

[Abstract] **Objective:** The fatty acid components from the rhizome of *Rodgersia aesculifolia* which were produced in Liuba of the Qinling-Daba mountains in Shaanxi province. **Method:** The contents and chemical compositions of the fatty acids in rhizome of *R. aesculifolia* have been investigated and determined in this paper. Fatty oil was extracted with petroleum ether. The oil was determined by GC-MS after the preparation of the methyl esters with BF₃-CH₃-OH. **Result:** The experimental results showed that there were 24 components of fatty acids in the oil of *R. aesculifolia* by GC-MS. There are linoleic acid(41.539%), α-linolenic acid(23.191%), pamic acid(18.824%), stearic acid(3.408%), erucic acid(1.506%), oleic acid(1.388%) and nervonic acid(1.036%). The unsaturated fatty acids accounted for 70.314%. **Conclusion:** The exepriement reveals were some impotent fatty acids in *R. aesculifolia*. These results provide theoretical basis for chemical constituent research of *R. aesculifolia* and future extent research.

[Key words] *Rodgersia aesculifolia*; fatty acid; chemistry composition; GC-MS

索骨丹为虎耳草科鬼灯檠属植物老蛇盘的根

茎,别名鬼灯檠、老蛇盘、秤杆七、天蓬伞、黄药子(陕西),岩陀(丽江)、老蛇莲(湖北)、水五龙(四川),山藕(河南),作合山、红药子、撮合扇(甘肃),牛角七(陕西、湖南)等,生长于海拔1 200 ~ 2 600 m 的阴坡或半坡的疏松林下或林缘地带。陕西秦巴山区各县均产,在甘肃、河南、湖北、四川、云南等省都有分布^[1]。索骨丹是 20 世纪 70 年代初期自陕西和云南发掘的民间中草药,收载于 1977 年版《中国药典》一部,具有镇咳、祛痰、平喘、清热解毒、止血生肌等功效。该药抗菌、抗病

[收稿日期] 20110714(003)
[基金项目] 陕西省科技厅“13115”科技创新工程工程技术研究中心项目(2009ZDGC-03);陕西理工学院 2010 年大学生创新实验项目(UIRP1039)
[第一作者] 张辰露,讲师,硕士,从事中药资源开发利用研究, E-mail: chenluzhang@126.com
[通讯作者] * 吴三桥,教授,从事天然产物开发及油脂加工研究, E-mail: wsq800318@126.com

毒效果明显,且对人体细胞无杀伤作用^[2-3]。近年来对索骨丹的研究主要集中于对其地理分布、种质资源、化学成分和药理药效的研究分析,而对于索骨丹的脂肪酸组成的研究尚未见文献报道^[3-9]。本实验首次采用气相色谱-质谱联用技术(GC-MC),对陕西秦巴山区产索骨丹的脂肪酸种类和含量进行了分析测定,为完善中药索骨丹资源的系统研究提供科学依据。

1 材料

索骨丹于2010年7月采自陕西省留坝县,经陕西省资源生物重点实验室杨培君教授鉴定,确认其为虎耳草科鬼灯檠属植物老蛇盘 *Rodgersia aesculifolia* Batal. 的根。乙醚、甲醇、三氟化硼、氢氧化钾、正己烷等均为国产分析纯,水为纯净水。

美国 Agilent GC 6890-MS 5973N 型 GC-MS 联用仪,RE-3000 型真空旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器

厂),FA2004NDAI 型电子天平(上海分析仪器有限公司),HH-6 型数显恒温水浴锅(国华电器有限公司),DZF-6051 型真空干燥箱(上海一恒科技有限公司),101-2 型电热鼓风干燥箱(北京科伟永兴仪器有限公司),索氏脂肪提取器等。

2 方法

2.1 处理方法 将新鲜索骨丹切片后置于 55 ℃ 的烘箱中 8 h,粉碎,过 60 目筛,制得实验样品。

2.2 脂肪酸的抽提 准确称取 10 g 实验样品,包成滤纸包,放入索氏提取器的提取管中,然后在接受瓶中加入 2/3 容积的无水乙醚,用乙醚按 GB/T14488.1-93 的操作规程进行回流萃取 6 h,所得提取液用真空旋转蒸发仪浓缩,然后将油脂放置于真空干燥器中至恒重,制得浅棕色透明的脂肪油,计算得率。

2.3 脂肪酸甲酯化 准确称取0.500 g脂肪油,加

表 1 索骨丹脂肪酸成分分析(极性馏分化合物)

No.	分子式	相对分子质量	化合物	保留时间/min	含量/%
1	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242	正十四烷酸甲酯 tetradecanoic acid, methyl ester	24.711	0.814
2	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254	异构-十五烯酸甲酯 iso-pentadecenoic acid, methyl ester	26.608	0.313
3	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254	反异构-十五烯酸甲酯 transiso-pentadecenoic acid, methyl ester	26.908	0.733
4	C ₁₆₃ H ₃₂ O ₃	256	正十五烷酸甲酯 pentadecanoic acid, methyl ester	27.334	0.683
5	C ₁₇ H ₃₂ O	268	十六烯(9)酸甲酯 9-hexadecenoic acid, methyl ester	29.318	0.367
6	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	正十六烷酸甲酯 hexadecanoic acid, methyl ester	29.882	18.824
7	C ₁₈ H ₂₈ O ₃	292	4-羟基-3,5-二特丁基-苯丙酸甲酯 benzopropanoic acid,35-bis(1.1-dimethylethyl)-4-hydroxy, methyl ester	30.220	1.073
8	C ₁₈ H ₂₈ O ₃	282	十七烯(11)酸甲酯 11-heptadecenoic acid, methyl ester	31.628	0.982
9	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	正十七烷酸甲酯 heptadecanoic acid, methyl ester	32.262	0.370
10	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294	亚油酸甲酯 9,12-octadecadienoic acid, methyl ester	33.881	41.539
11	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	392	α-亚麻酸甲酯 9,12,15-octadecatrienoic acid, methyl ester	34.012	23.191
12	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296	油酸甲酯 9-octadecenoic acid, methyl ester	34.101	1.388
13	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298	正十八烷酸甲酯 octadecanoic acid, methyl ester	34.567	3.408
14	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312	正十九烷酸甲酯 nonadecanoic acid, methyl ester	36.761	0.174
15	C ₂₂ H ₄₄ O ₅	388	9,10,12-三甲氧基-十八烷酸甲酯 9,10,12-trimethoxy octadecanoic acid, methyl ester	36.971	0.802
16	C ₂₁ H ₄₂ O ₄	358	8,10-二甲氧基-十八烷酸甲酯 8,10-dimethoxy, octadecanoic acid, methyl ester	37.446	0.665
17	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	426	正二十烷酸甲酯 eicosanoic acid, methyl ester	38.883	0.260
18	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	440	正二十一烷酸甲酯 heneicosanoic acid, methyl ester	40.923	0.187
19	C ₂₃ H ₄₄ O ₃	352	芥酸甲酯 13-docosenoic acid, methyl ester	42.386	1.506
20	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	454	正二十二烷酸甲酯 docosanoic acid, methyl ester	42.877	0.299
21	C ₂₄ H ₄₆ O ₃	466	二十三烯(14)酸甲酯 14-tricosenoic acid, methyl ester	44.308	0.761
22	C ₂₄ H ₄₈ O ₃	468	正二十三烷酸甲酯 tricosanoic acid, methyl ester	44.774	0.232
23	C ₂₅ H ₄₈ O ₂	480	二十四烯(15)酸甲酯 15-tetracosenoic acid, methyl ester	46.212	1.036
24	C ₂₅ H ₅₀ O ₂	482	正二十四烷酸甲酯 tetracosanoic acid, methyl ester	46.602	0.345

2% 氢氧化钾-甲醇溶液 4 mL,溶液振荡摇匀,60 ℃ 恒温水浴 30 min,取出冷却至室温。加入 30% 的三氟化硼-甲醇溶液 4 mL,于 60 ℃ 恒温水浴 3 min,冷却后,加蒸馏水 6 mL,加 4 mL 正己烷,充分振荡,上清液上 GC-MS 分析^[10-11]。

2.4 GC-MS 测定条件 GC 汽化室温度 250 ℃,美国 J&W. HP-5 (0.25 μm × 0.25 mm × 30 m) 弹性石英毛细管柱,以 4 ℃ · min⁻¹ 的升温速率由 80 ℃ 程序升温至 290 ℃,恒温 30 min,载气为 99.999% 高纯氮。MSD 离子源为 EI 源,离子源温度 230 ℃,电子能量 70 eV。

3 结果与讨论

样品采用上述方法处理后得到脂肪油 0.168 6 g,计算可知索骨丹的脂肪酸含量为 1.686%。按前述实验步骤采用 GC-MS 联用仪,由化学工作站给出索骨丹脂肪酸组分的 GC-MS 甲酯总离子流图。各色谱峰分析根据 GC-MS 联用所得质谱信息,经计算机检索美国 NIST02 标准谱库,再结合有关文献进行人工解析,确定其各化学成分。并用气质联用的总离子流面积归一化法测定其相对百分含量,结果列于表 1。

经过本实验索骨丹的脂肪酸成分及其含量首次被确定。由表 1 的数据可知,本实验共分出 24 个峰,不饱和脂肪酸共检出 9 种,共占 70.314%。索骨丹中主要的脂肪酸是亚油酸 (41.539%)、α-亚麻酸 (23.191%)、棕榈酸 (18.824%)、硬脂酸 (3.408%)、芥酸 (1.506%)、油酸 (1.388%)、和二十四烯酸 (1.036%),以及一些微量脂肪酸成分。索骨丹中还含有 9 种奇数碳原子脂肪酸 (十五碳酸、十七碳酸、十九碳酸、二十一碳酸、二十三碳酸),这类物质含量总量的 4.435%。

秦岭南坡产的中药材索骨丹含有多种重要的脂肪酸成分,尤其是亚油酸占到总脂肪酸的 41.539%,亚油酸具有抗癌、降低胆固醇、抗氧化、预

防血栓和动脉粥样硬化等功效,同时还是人体合成前列腺素的主要物质^[12]。该结果为进一步认识索骨丹的活性成分和研究其药理药效作用提供了理论依据。

[参考文献]

[1] 中国科学院西北植物研究所. 秦岭植物志. 第 1 卷. 第 2 分册[M]. 北京:科学出版社,1976:439.

[2] 史彦斌,胡振英,董鹏程,等. 中草药鬼灯檠的现代研究进展[J]. 时珍国医国药,2004,15(9):621.

[3] 郑尚珍,余建华,沈序维. 鬼灯檠素的结构分析[J]. 结构化学,1989,8(4):305.

[4] 张小燕,李多伟,王义潮,等. 鬼灯檠的资源分布、药用价值及开发利用[J]. 亚热带植物科学,2005,34(2):60.

[5] 黄慧,王喆之. 七叶鬼灯檠种质资源遗传多样性的 ISSR 分析[J]. 中药材,2010,33(8):1217.

[6] 李涛,郭耀武,罗定强,等. 鬼灯檠鲜品不同溶剂提取液中挥发性成分的研究[J]. 中医药学报,2011,39(1):87.

[7] 胥道宝,张转平. HPLC 法测定索骨丹根中岩白菜素含量[J]. 西北药学杂志,2007,22(1):6.

[8] 闵红,范智超,张志琪. 七叶鬼灯檠中多酚类化合物提取工艺研究与含量测定[J]. 西北林学院学报,2007,22(3):138.

[9] 蔡正军,但飞君,王威,等. 超声提取鬼灯檠中岩白菜素的最佳工艺研究[J]. 中国现代应用药学杂志,2009,26(7):559.

[10] 范铮,宋庆宝,强根荣,等. 荞麦籽油脂脂肪酸的气相色谱/质谱法分析[J]. 食品科学,2004,25(10):267.

[11] 纳智. 滇南红厚壳种子油的脂肪酸成分[J]. 热带亚热带植物学报,2005,13(6):505.

[12] 汪晓莉,王祝举,唐力英,等. 天南星中脂肪酸成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2010,16(7):33.

[责任编辑 邹晓翠]