

陕西山阳野生五灵脂挥发性成分 GC-MS 研究

程明, 王宏洁, 杨连菊*, 冯学锋, 杨立新, 张永欣, 格小光, 张小波
(中国中医科学院中药研究所, 北京 100700)

[摘要] 目的: 分析陕西山阳野生五灵脂的挥发性成分组成, 研究野生状态下复齿鼯鼠取食情况。方法: 水蒸气蒸馏法提取五灵脂挥发性成分进行 GC-MS 分析。结果: 共鉴定出全反式角鲨烯(12.14%)、棕榈酸(8.27%)、单(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯(8.25%)、苯二甲酸二丁酯(3.80%)、十四烷酸(3.04%)等 66 个成分。结论: 陕西商洛市山阳县产野生五灵脂中挥发性成分多为来自主要食料中的成分或者主体结构相同的物质。野生五灵脂采集时期的主要食料为青麸杨叶。

[关键词] 复齿鼯鼠; 五灵脂; 挥发性成分; 陕西山阳; 气质联用

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)19-0097-04

GC-MS Analysis on Volatile Components of Wild Trogopteris Feces from Shanyang County of Shaanxi Province

CHENG Ming, WANG Hong-jie, YANG Lian-ju*, FENG Xue-feng,
YANG Li-xin, ZHANG Yong-xin, GE Xiao-guang, ZHANG Xiao-bo

(Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze the volatile components of Feces Trogopteris. **Method:** The volatile components of Feces Trogopteris were extrabtel by steam distillation and analyzed by GC-MS. **Result:** Sixty-six components of Feces Trogopteris were Identified and the main components are all-trans-squalene (12.14%), hexadecanoic acid (8.27%), mono (2-ethylhexyl) phthalate (8.25%), dibutyl phthalate (3.80%), tetradecanoic acid (3.04%). **Conclusion:** The volatile components of the sample are the ingredients with same basic structure and chemical compositions of the foods. The main food of the animal is Rhus leaf at gathering time.

[Key words] *Trogopteris xanthipes*; feces; volatile components; Shanyang county of shanxi province; GC-MS

[收稿日期] 2011-05-03

[基金项目] 国家自然科学基金项目(30873382)

[第一作者] 程明, 副研究员, 从事中药鉴定研究, Tle: 010-64014411-2983, E-mail: goodoctor@163.com

[通讯作者] * 杨连菊, 副研究员, 研究方向: 中药资源与质量标准, Tle: 010-64014411-2983, E-mail: ylj0705@yahoo.com.cn

量均 < 1.0%。

根据化学药品杂质研究指导原则的要求, 需对含量大于 0.10% 的杂质进行限量, 丹酚酸 A 中有关物质为酚酸类化合物, 紫外吸收与丹酚酸 A 相近, 因此本文用不加校正因子的主成分自身对照法对其他杂质进行限量。由测定结果可以看出, 3 批中试样品其他杂质的峰面积和均 < 对照液主峰面积的 3 倍

(3.0%)。

[参考文献]

[1] 杜冠华, 张均田. 丹参现代研究概况与进展[J]. 医药导报, 2004, 23(6): 355.

[责任编辑 蔡仲德]

五灵脂为鼯鼠科动物复齿鼯鼠 *Trogopterus xanthipes* 的干燥粪便,为临床较常用中药。用于行血止痛,治疗心腹血气诸痛,妇女经闭,产后淤血作痛;外治蛇、蝎、蜈蚣咬伤。复齿鼯鼠主要分布在山西、陕西、河南、湖北,北京、甘肃、辽宁、吉林、重庆、云南等地。近年来陕西商洛地区养殖品成为药材市场五灵脂的主流产品。但是对养殖品并没有进行系统的质量评价研究。经调查陕西商洛地区复齿鼯鼠的食料主要为侧柏叶、青麸杨叶、苦胆叶、黄栌叶、荆条叶、苦李叶、山杏等。本实验采用水蒸气蒸馏法提取陕西商洛市山阳县野生五灵脂挥发性成分,利用气质联用分析五灵脂药材挥发性成分组成以了解野生五灵脂的成分组成,为研究养殖五灵脂质量提供实验依据。

1 材料

野生五灵脂 2010 年 6 月采集于陕西省山阳县伍竹乡寨子沟,经陕西动物研究所刘文华副研究员鉴定为鼯鼠科动物复齿鼯鼠 *T. xanthipes* Milne-Edwards 的干燥粪便。

2 方法

2.1 样品制备 取 50 g 药材,水蒸气蒸馏提取挥发性成分,正己烷收集,浓缩至至 1 mL,备用。

2.2 GC-MS 条件 美国 Finnigan 公司 TRACE 气相

色谱-质谱联用仪, DB-5 MS 色谱柱 (0.25 mm × 30 m × 0.25 μm),程序升温:起始温度 100 °C,然后以 3 °C · min⁻¹ 升至 280 °C,保持 10 min。进样口温度 250 °C,进样量 1 μL,分流比 20:1。接口温度 250 °C,电离方式 EI,电子能量 70 eV,发射电流 150 μA,离子源温度 200 °C。扫描范围 *m/z* 25-455,扫描周期 0.4 s。数据处理系统 Xcalibur 1.2,图谱库 NIST Version 1.7,采用面积归一化法定量。样品挥发性成分 GC-MS 总离子流图见图 1。

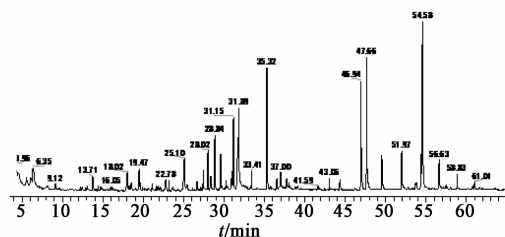


图 1 陕西山阳野生五灵脂药材挥发性成分 GC-MS 总离子流图

3 结果

经过分析鉴定出 65 个成分,占全部峰面积的 82.72%,其中主要成分为全反式角鲨烯 (12.14%)、棕榈酸 (8.27%)、单 (2-乙基己基) 邻苯二甲酸酯 (8.25%)、苯二甲酸二丁脂 (3.80%)、十四烷酸 (3.04%)、十六醇 (2.94%) 等。详细结果见表 1。

表 1 陕西山阳野生五灵脂挥发性成分 GC-MS 分析

No.	t/min	英文名	中文名	分子式	相对分子量	相对含量/%
1	5.53	alcanfor	樟脑	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.93
2	5.98	borneol	龙脑	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.93
3	6.35	naphthalene	萘	C ₁₀ H ₈	128	1.83
4	6.75	verbenone	马鞭草烯酮	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.06
5	7.02	β-cyclocitral	β-环化枸橼醛	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.16
6	7.28	2,3-dimethoxytoluene	2,3-二甲氧基甲苯	C ₉ H ₁₂ O ₂	152	0.20
7	8.16	6-methyl-1-heptanol	6-甲基-1-庚醇	C ₈ H ₁₈ O	130	0.29
8	9.12	α-methylnaphthalene	α-甲基萘	C ₁₁ H ₁₀	142	0.54
9	9.59	1,6-methano[10]annulene	1,6-桥亚甲基[10]环轮烯	C ₁₁ H ₁₀	142	0.16
10	11.61	biphenyl	联苯	C ₁₂ H ₁₀	154	0.07
11	12.17	hexahydropseudoionone	六氢伪紫罗酮	C ₁₃ H ₂₆ O	198	0.26
12	12.44	tridecanal	十三醛	C ₁₃ H ₂₆ O	198	0.24
13	12.89	α-lonone	α-紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₀ O	192	0.16
14	13.06	cis-geranylacetone	顺式香叶基丙酮	C ₁₃ H ₂₂ O	194	0.25
15	13.71	trans-geranyl acetone	反式香叶基丙酮	C ₁₃ H ₂₂ O	194	0.88
16	14.4	5-methoxy-6,7-dimethylbenzofuran	5-甲氧基-6,7-二甲基苯并呋喃	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	176	0.30

续表

No.	<i>t</i> / <i>min</i>	英文名	中文名	分子式	相对分子量	相对含量/%
17	14.82	trans- β -lonone	反式- β -紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₀ O	192	0.19
18	14.93	β -lonon-5,6-epoxide	β -紫罗兰-5,6-环氧化物	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	208	0.15
19	15.54	α -muurolene	α -衣兰油烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.10
20	16.21	δ -amorphene	δ -紫穗槐烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.27
21	16.35	cis-calamenene	顺式菖蒲烯	C ₁₄ H ₁₈ O	202	0.01
22	18.02	dodecanoic acid	十二烷酸	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	1.64
23	18.51	oxide caryophyllene	氧化石竹烯	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.50
24	19.47	cedrol	雪松醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1.10
25	19.92	junenol	桧醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.22
26	20.09	epi-cubenol	表-葎澄茄油烯醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.13
27	20.45	caryophylla-4,8-dien-5- α -ol	石竹-4,8-二亚乙基三胺-5- α -醇	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.05
28	20.76	α -muurolol	α -依兰油醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.31
29	21.07	α -cadinol	α -杜松醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.47
30	22.78	butyl 6-ethoxy-3,6-dihydro-2H-pyran-2-carboxylate	丁基 6-乙氧基-3,6-二氢-2H-吡喃-2-羧酸酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₄	228	0.74
31	23.17	tetradecanal	十四碳醛	C ₁₄ H ₂₈ O	212	0.50
32	25.1	tetradecanoic acid	十四烷酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	3.04
33	26.68	pentadecanal	十五醛	C ₁₅ H ₃₀ O	226	0.50
34	27.12	5,9,13-trimethyl-4,8,12-tetradecatrienal	5,9,13-三甲基-4,8,12-十八碳三烯醛	C ₁₇ H ₂₈ O	248	0.18
35	27.34	myristic acid	肉豆蔻酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	0.33
36	27.48	hexahydrofarnesyl acetone	六氢合金欢丙酮	C ₁₈ H ₃₆ O	268	1.01
37	28.02	phthalic acid diisobutyl ester	邻苯二甲酸二异丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	1.84
38	28.35	pentadecanoic acid	十五烷酸	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242	1.06
39	28.84	hexadecanol	十六醇	C ₁₆ H ₃₄ O	242	2.94
40	29.58	phthalic acid, diisobutyl ester	邻苯二甲酸二异丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	1.79
41	30.28	methyl hexadecanoate	十六酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	0.81
42	30.94	hexadecenoic acid	十六烯酸	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254	1.53
43	31.15	dibutyl phthalate	苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	3.80
44	31.89	hexadecanoic acid	棕榈酸	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	256	8.27
45	33.41	isopropyl palmitate	异丙基棕榈酸酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298	1.02
46	35.32	octadecene	十八烯	C ₁₈ H ₃₆	252	6.70
47	35.77	octadecane	十八烷	C ₁₈ H ₃₈	254	0.23
48	36.53	labd-14-ene,8,13-diol	赖百当-14-烯-8,13-二醇	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	308	0.59
49	37	oleic Acid	十八烯酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	1.16
50	37.74	octadecanoic acid	十八烷酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	0.68
51	38.06	pimara-7,15-dien-3-one	海松-7,15-二亚乙基三胺-3-酮	C ₂₀ H ₃₀ O	286	0.29
52	38.74	nonadecane	十九烷	C ₁₉ H ₄₀	268	0.10
53	39.1	pimara-7,15-dien-3-one	海松-7,15-二亚乙基三胺-3-酮	C ₂₀ H ₃₀ O	286	0.22
54	41.59	eicosane	二十烷烃	C ₂₀ H ₄₂	282	0.23

续表

No.	t/tim	英文名	中文名	分子式	相对分子量	相对含量/%
55	43.06	butanedioic, 1-cyclohexen-1-yl-, 1-ethyl ester	正丁酸-1-环己烯-1-基-1-乙酯	C ₁₂ H ₁₈ O ₄	226	0.61
56	44.33	heneicosane	二十一烷	C ₂₁ H ₄₄	296	0.58
57	47.66	mono(2-ethylhexyl) phthalate	单(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	8.25
58	49.53	docosane	二十二烷	C ₂₂ H ₄₆	310	1.99
59	51.97	tricosane	二十三烷	C ₂₄ H ₄₈	324	2.25
60	53.68	tetracosane	二十四烷	C ₂₄ H ₅₀	338	0.27
61	54.39	pentacosane	二十五烷	C ₂₅ H ₅₂	352	1.68
62	54.58	all-trans-Squalene	全反式角鲨烯	C ₃₀ H ₅₀	410	12.14
63	56.63	hexacosanen	二十六烷	C ₂₆ H ₅₄	366	1.56
64	58.83	heptacosane	二十七烷	C ₂₇ H ₅₆	380	0.80
65	60.78	cholesterol	胆固醇	C ₂₇ H ₄₆ O	386	0.20
66	61.01	octacosane	二十八烷	C ₂₈ H ₅₈	394	0.43

3 讨论

实验发现 δ-紫穗槐烯、雪松醇、桉醇、α-杜松醇、赖百当-14-烯-8,13-二醇、海松-7.15-二亚乙基三胺-3-酮、二十七烷、二十八烷与作者报道^[1]的商洛养殖鼯鼠食料为单纯侧柏叶的粪便正己烷提取物中成分相同,龙脑、十九烷、二十一烷、二十二烷、二十三烷、二十四烷、二十五烷、二十六烷、马鞭草烯酮与养殖复齿鼯鼠尿液中成分相同。检出的氧化石竹烯来源是侧柏叶^[2]。

野生五灵脂中挥发性成分中含量最高的成分为全反式角鲨烯,其相对峰面积占 12.14%。角鲨烯对于肿瘤的治疗具有一定的生物活性^[3],可以抑制肿瘤细胞的生长,并增强机体的免疫力,从而增强对肿瘤的抵抗力。角鲨烯对人体和动物体有解毒作用,治疗皮炎、和皮肤烫伤等作用。

棕榈酸为商洛产野生五灵脂药材的主要成分,商洛地区青麸杨叶又名五倍叶是复齿鼯鼠的主要食料之一。青麸杨是中药五倍子蚜虫的寄主,叶子上囊状聚生物虫瘿即中药五倍子。研究发现棕榈酸是五倍子油^[4]的主要成分,样品中的棕榈酸可能来源

青麸杨。样品分析结果中黄栌叶^[5],荆条叶^[6]中的特征成分未检出,来源于侧柏叶中的雪松醇含量并不是很高,棕榈酸含量较高,提示实验样品采集时期商洛野生鼯鼠的主要食料可能为青麸杨叶。

[参考文献]

- [1] 程明,杨连菊,杨立新. 灵脂米和复齿鼯鼠尿液正己烷提取成分 GC-MS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010,16(15):42.
- [2] 魏刚,王淑英. 侧柏叶挥发油化学成分气质联用分析[J]. 时珍国医国药,2001,12(1):18.
- [3] 赵振东,孙震. 生物活性物质角鲨烯的资源及其应用研究进展[J]. 林产化学与工业,2004,24(3):107.
- [4] 蒲旭峰,雷绍荣,侯世祥. 用气相色谱法同时测定五倍子油中 3 种主要脂肪酸含量的研究[J]. 中国药杂志,2005,40(20):1581.
- [5] 李惠成,田瑄. 毛黄栌枝叶挥发性化学成分研究[J]. 河南师范大学学报:自然科学版,2006,34(4):113.
- [6] 余敏,谢建春,孙宝国. 荆条叶挥发油成分分析[J]. 中草药,2005,36(S):78.

[责任编辑 蔡仲德]