

硬毛地笋脂溶性成分 GC-MS 分析

彭涛^{1,2}, 尹震花², 康文艺², 张前军^{1*}

(1. 贵州大学精细化工研究开发中心, 贵阳 550025;
2. 河南大学药学院中药研究所, 河南 开封 475004)

[摘要] 目的:对硬毛地笋的脂溶性成分进行研究。方法:冷浸法提取硬毛地笋中脂溶性成分,气相色谱-质谱联用技术检测其化学成分。结果:在硬毛地笋中分离得到 29 个化学成分,鉴定了其中的 22 个,占色谱总馏分出峰面积的 75.19%。结论:硬毛地笋脂溶性成分主要为酯类(38.67%),其次为倍半萜类(26.58%)。

[关键词] 硬毛地笋;脂溶性成分;气相色谱-质谱

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)16-0100-03

Analysis of Fat-soluble Components in *Lycopus lucidus* by GC-MS

PENG Tao^{1,2}, YIN Zhen-hua², KANG Wen-yi², ZHANG Qian-jun^{1*}

(1. Research and Development Center of Fine Chemicals of Guizhou University, Guiyang 550025, China;
2. Institute of Chinese Materia Medica, Pharmaceutical College, Henan University, Kaifeng 475004, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze the fat-soluble components of *Lycopus lucidus*. **Method:** The fat-soluble components were extracted by cold-soak extraction, and GC-MS was used to analyze their components. **Result:** Twenty compounds were extracted from the *L. lucidus*. 22 compounds were identified, amounting for 75.19% of the total constituents. **Conclusion:** The esters were the main components, amounting for 38.67% of the total, followed by sesquiterpene amounting for 26.58%.

[Key words] *Lycopus lucidus*; fat-soluble components; GC-MS

硬毛地笋 *Lycopus lucidus* var. *Hirtus* 为唇形科地笋属多年生草本植物,又名硬毛地瓜儿苗,广泛分布于我国大部分地区,生于海拔 320 ~ 2 100 m 沼泽地、水边、沟边等潮湿处。其味甘、辛、性平,全草入药,是用于活血化瘀的传统草药,根茎可食,也可用于妇女闭经、痛经、产后瘀滞腹痛、身面浮肿等的治疗^[1-2]。

目前国内外对该属植物的化学成分及活性研究仅局限地笋 *L. lucidus* Turcz.、欧地笋 *L. europaeus* Linn. 等少数品种。已有的研究表明该属植物的主

要成分有挥发油、黄酮类、酚类、三萜类、糖类及酸类化合物^[3],具有抗菌、抗氧化、抗炎、抗肿瘤、抗 HIV 和免疫调节^[4-7]等多种生理活性。硬毛地笋中含有挥发油和单宁,未见其化学成分和药理作用的相关报道^[8]。作者首次对硬毛地笋脂溶性成分进行 GC-MS 分析,扩大地笋属植物研究品种范围,为进一步研究硬毛地笋的化学成分以及其生物活性,利用该药用植物资源提供依据。

1 仪器与材料

GC 6890 N 型气相色谱仪(美国安捷伦公司), 5975 型质谱仪(美国安捷伦公司), 40 ~ 60 目和 200 ~ 300 目硅胶(青岛海洋化工厂产品),石油醚、乙酸乙酯、甲醇均为工业试剂经重蒸处理,其余均为分析纯试剂。

硬毛地笋于 2010 年 6 月采于湖北地区,由河南大学药学院李昌勤副教授鉴定为唇形科地笋属植物

[收稿日期] 20110318(010)

[基金项目] 河南省科技厅重点项目(102102310019)

[第一作者] 彭涛, 硕士研究生, 从事天然有机化学研究, E-mail: edifcztony@126.com

[通讯作者] * 康文艺, Tel: 0378-3880680, E-mail: kangweny@hotmai.com

硬毛地笋 *L. lucidus*, 标本存放于河南大学中药研究所。

2 方法与结果

2.1 脂溶性成分提取 硬毛地笋全草自然晾干, 粉碎为 2~3 cm 长的寸段得 18 kg, 室温下用 200 kg 甲醇浸泡 3 次, 每次 3 d, 减压回收甲醇, 得甲醇总浸膏 1 370 g。将浸膏溶解与 40~60 目硅胶按 1:1 比例(质量比)拌样装柱, 以石油醚洗脱, 得到石油醚部位 170 g。将该部位溶解与 40~60 目硅胶按 1:1 比例拌样进行硅胶柱色谱(装入 8 500 g 200~300 目硅胶), 以石油醚-乙酸乙酯(100:1)的梯度洗脱 5 个柱体积, 收集洗脱液, 回收溶剂, 得到黄色油状物 7.56 g, 得率为 0.42%。

2.2 气相色谱-质谱联用(GC-MS)分析条件 气相色谱条件: HP-5 MS 石英弹性毛细管柱(0.25 $\mu\text{m} \times 250 \mu\text{m} \times 30.0 \text{ m}$), 载气为高纯氦气(99.999%), 流速 1.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$; 色谱柱初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$ (保持 3.0 min), 以 5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 180

$^{\circ}\text{C}$ (保持 2 min), 最后以 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 250 $^{\circ}\text{C}$ (保持 10 min), 进样量 1 μL 。质谱条件: 电离源为 EI, 电离能量 70 eV, 离子源温度为 250 $^{\circ}\text{C}$, 传输线温度为 280 $^{\circ}\text{C}$, 四级杆温度为 150 $^{\circ}\text{C}$, 电子倍增器电压 1 765 V。质量扫描范围 m/z 30~440, 分流进样, 分流比 20:1。

2.3 成分鉴定 按上述实验方法和条件, 对硬毛地笋脂溶性成分进行 GC-MS 分析, 计算机质谱数据系统检索(RTLPEST 3. L 和 NIST0 8. L), 面积归一化法确定各成分的质量分数, 各组分按照从气相色谱 HP-5MS 柱中流出的顺序, 结果表 1。并查对有关质谱资料和相关文献^[9], 从中共分离得到 29 个化学成分, 鉴定了 22 个, 占色谱总馏分出峰面积的 75.19%, 其中棕榈酸甲酯(18.70%)和石竹烯氧化物(17.96%)含量最高, 其次是 8,11-十八烷二烯酸甲酯(4.69%)、亚麻酸甲酯(4.17%)、3,4-二甲基-3-环己烯-1-甲醛(3.66%)、硬脂酸甲酯(3.55%)、(-)- α -人参烯(2.90%)等。

表 1 硬毛地笋脂溶性成分($\bar{x} \pm s, n=12$)

No.	t_R/min	化合物	相似度/%	质量分数/%
1	13.953 6	caryophyllene 石竹烯	99	1.590 9
2	14.987 9	Z,Z,Z-1,5,9,9-tetramethyl-1,4,7,-cycloundecatriene Z,Z,Z-1,5,9,9-四甲基-1,4,7,-环十一碳三烯	98	0.559 4
3	15.975 2	β -selinene β -瑟林烯	99	1.081 8
4	16.097 5	(+)-valencene (+)-巴伦西亚橘烯	99	1.629 4
5	16.840 3	(-)- α -panasinsen (-)- α -人参烯	95	2.898 0
6	18.673 9	caryophyllene oxide 石竹烯氧化物	94	17.959 8
7	19.444 9	3,4-dimethyl-3-cyclohexen-1-carboxaldehyde 3,4-二甲基-3-环己烯-1-甲醛	94	3.657 7
8	22.181 2	1,2,3-trimethyl-4-[(E)-propenyl] naphthalene 1,2,3-三甲基-4-[(E)-丙烯基]萘	83	0.859 1
9	23.864 4	anthracene 蒽	95	0.348 7
10	25.914 2	6,6-dimethylbicyclo[3.1.1]heptane-2-carbaldehyde 6,6-二甲基双环[3.1.1]庚烷-2-甲醛	96	0.694 1
11	26.0459	6,10,14-trimethyl-2-pentadecanon 植酮	99	2.317 0
12	28.218 0	hexadecanoic acid methyl ester 棕榈酸甲酯	98	18.697 3
13	32.035 6	8,11-octadecadienoic acid methyl ester 8,11-十八烷二烯酸甲酯	99	4.696 7
14	32.148 4	methyl linolenate 亚麻酸甲酯	98	4.168 7
15	32.214 3	(Z)-9-octadecenoic acid methyl ester 油酸甲酯	99	2.001 0
16	32.402 3	3-(2,2,6-trimethylbicyclo[4.1.0]hept-1-yl)-3-hydroxypropanoic acid ethyl ester 3-(2,2,6-三甲基双环[4.1.0]庚烯-1-基)-3-羟丙基酸乙酯	89	1.262 7
17	32.891 3	octadecanoic acid methyl ester 硬脂酸甲酯	98	3.548 7
18	36.614 9	ferruginol 弥罗松酚	83	1.545 9
19	36.840 6	methyl dehydroabietate 脱氢枞酸甲酯	97	0.945 3
20	37.188 5	methyl 18-methylnonadecanoate 19-甲基十九烷酸甲酯	99	1.904 4
21	37.320 1	dehydro-4-epiabietol 脱氢-4-上松香醇	98	1.373 1
22	41.166 0	docosanoic acid methyl ester 山嵛酸甲酯	97	1.448 0

3 讨论

表 1 显示,硬毛地笋脂溶性成分中含有 9 个脂肪酸酯类(38.67%),7 个倍半萜类(26.58%),2 个醛类(4.35%)。此外,还含 1 个芳香烃(0.35%),1 个酮(2.32%),1 个酚(1.55%)和 1 个醇(1.37%)。可见硬毛地笋脂溶性成分主要为脂肪酸酯和倍半萜。倍半萜类具有多种生物活性,其中石竹烯是具有减轻咳嗽、祛痰生物活性的化合物,此外它还可抑制真菌和细菌的生长^[10-12]。

[参考文献]

[1] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志[M]. 第 66 卷. 北京: 科学出版社, 2005: 278.
[2] 《中华本草》编委会. 中华本草. 第 7 册 19 卷[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 6091.
[3] K Liby, T Honda, C R Williams R, et al. Sporn, novel semisynthetic analogues of betulinic acid with diverse cytoprotective, antiproliferative, and proapoptotic activities[J]. Mol Cancer Ther, 2007, 6: 2113.
[4] Y J Lee, D G Kang, J S Kim, et al. *Lycopus lucidus* inhibits high glucose-induced vascular inflammation in human umbilical vein endothelial cells [J]. Vasc Pharmacol, 2008, 48: 38.
[5] Lee W S, Im K R, Park Y D, et al. Human ACAT-1 and ACAT-2 inhibitory activities of pentacyclic triterpenes from the leaves of *Lycopus lucidus* TURCZ

[J]. Biol Pharm Bull, 2006, 29: 382.
[6] Y Takada, B B Aggarwal. Betulinic acid suppresses carcinogen-induced NFkappa B activation through inhibition of I kappa B alpha kinase and p65 phosphorylation: abrogation of cyclooxygenase-2 and matrix metalloproteinase-9 [J]. J Immunol, 2003, 171: 3278.
[7] Y Yun, S Han, E Park D, et al. Immunomodulatory activity of betulinic acid by producing pro-inflammatory cytokines and activation of macrophages [J]. Arch Pharm Res, 2003, 26: 1087.
[8] 徐国钧. 生药学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1963: 554.
[9] 赵树年. 萜类化合物大全. 上、下册[M]. 昆明: 云南科技出版社, 1999: 451.
[10] 曹玉蓉, 吕晓玲, 孟凡宝, 等. β -石竹烯醇的合成研究[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(7): 1085.
[11] Baby Sabulal, Mathew Dan. Caryophyllene-rich rhizome oil of *Zingiber nimmonii* from south india; chemical characterization and antimicrobial activity [J]. Phytochemistry, 2006, 22(67): 2469.
[12] Elizabeth S Fernandes, Giselle F Passos, Rodrigo Medeiros, et al. Anti-inflammatory effects of compounds alpha-humulene and (-)-trans-caryophyllene isolated from the essential oil of *Cordia verbenacea* [J]. Eur J Pharmacol, 2007, 569(3): 228.

[责任编辑 邹晓翠]

欢迎订阅 2012 年度《中国实验方剂学杂志》

《中国实验方剂学杂志》由国家中医药管理局主管,中国中医科学院中药研究所和中国中西医结合学会中药专业委员会主办的学术刊物,已成为“中国科技论文统计源期刊”(中国科技核心期刊)、“中国中文核心期刊”;“中国学术期刊综合评价数据库来源”期刊、“中国期刊网、中国学术期刊光盘版”全文收录期刊;并被评为“中国中医药优秀期刊”及“中国学术期刊优秀期刊”。本刊创刊于 1995 年 10 月,本着提高为主,提高与普及相结合的办刊方针,主要设置:工艺与制剂、化学与分析、资源与鉴定、药物代谢、药理、毒理、临床、综述、学术交流、消息等栏目,交流方剂的药理学、毒理学、药物动力学、药物化学、制剂学、质量标准、配伍研究、临床研究、学术专论以及方剂主要组成药物的研究结果与最新进展。本刊的读者对象是从事中西医药,尤其是方剂教学、科研、医疗、生产的高、中级工作者,以及中医药院校的高年级学生等。

本刊为半月刊,16 开本,304 页,标准刊号:ISSN1005-9903;CN11-3495/R。2012 年每期定价 25 元,全年 24 期定价为 600 元。国内外公开发售,国内由北京市报刊发行局办理总发行,邮发代号:2-417;国外由中国国际图书贸易总公司办理发行,代号:BM4655。欢迎订阅。本编辑部也办理邮购。地址:北京市东直门内南小街 16 号,《中国实验方剂学杂志》编辑部,邮编:100700,联系电话:(010)84076882,电子邮件:czd@vip.sina.com,网址:www.syfjzz.com。