

· 化学与分析 ·

车前子中脂溶性成分的气相色谱质谱联用分析

陈永新¹, 黄爱云², 李峰^{1*}

(1. 山东中医药大学药学院, 济南 250355; 2. 青岛即墨市中医院皮肤科, 山东 即墨 266200)

[摘要] 目的: 分析和鉴定车前子中脂肪酸及其他脂溶性成分。方法: 车前子粉碎后过 40 目筛, 用石油醚 (60 ~90) 回流提取, 提取液经浓缩后进行甲酯化, 并由 GC-MS 法对其脂肪酸及其他脂溶性成分进行分析和鉴定, 采用面积归一化法进行定量分析。结果: 从车前子石油醚提取物中检测出 50 种物质, 鉴定出 42 种化合物, 即 25 种脂肪酸和 17 种非脂肪酸成分。结论: 车前子石油醚提取物中的主要脂肪酸成分为亚麻酸 (30.09%)、亚油酸 (25.91%)、芥子酸 (7.60%)、14-甲基十五烷酸甲酯 (7.41%)、2-己烷基环丙烷辛酸 (6.51%)、2-己烷基环丙烷癸酸 (0.60%) 和 2-[[2- (2-乙烷基环丙基) 甲基] 环丙基] 甲基]-环丙基辛酸 (0.07%)。

[关键词] 车前子; 脂肪酸; 气相色谱质谱联用

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2011)03-0055-03

Analysis of Liposoluble Components in Seeds of Semen Plantaginis by GC-MS

CHEN Yong-xin¹, HUANG Ai-yun², LI Feng^{1*}

(1. College of Pharmacology of Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Jinan 250355, China;
2. Dermatology of Chinese Medicine Hospital of Jimo, Jimo 266200, China)

[Abstract] Objective: To analyze the fatty acid and other fat-soluble components in seeds of Semen Plantaginis. **Method:** The seeds of Semen Plantaginis was smashed and screening by 40 of mesh sieve, and extracted by using petroleum ether (60 ~90). The extraction was concentrated and deal by the methylated method. After that, the fatty acids and other-fat-soluble components were determined by GC-MS, and used area normalization method for quantitative analysis. **Result:** 50 substances were detected from the petroleum ether extraction of seeds of Semen Plantaginis that identified 42 compounds, 25 kinds of fatty acids and 17 non-fatty acids. **Conclusion:** The major fatty acids are 9, 12, 15- (Z, Z, Z) -octadecatrienoic acid (30.09%), 9, 12- (Z, Z) -octadecadienoic acid (25.91%), 13- (Z) -docosenoic acid (7.60%), 14-methyl-pentadecanoic acid (7.41%) as well as the rare fatty acids of 2-hexyl-cyclopropane-eanoic acid (6.51%), 2-octyl-cyclopropaneoctanoic-acid (0.60%) and 2-[[2- (2-ethylcyclopropyl) methyl] cyclopropyl] methyl]-cyclopropaneoctanoic acid (0.07%) .

[Key words] seeds of Semen Plantaginis; fatty acids; GC-MS

车前子为车前科植物车前 *Plantago asiatica* L.

或平车前 *P. depressa* Willd. 的干燥成熟种子, 具有清热利尿、渗湿通淋、明目、祛痰之功能, 用于水肿胀满、热淋涩痛、暑湿泄泻、目赤肿痛、痰热咳嗽^[1]。车前种子含脂肪油 (10.43%), 油中含棕榈酸、硬脂酸、花生酸、亚油酸、亚麻酸等^[2]。国外已有关于车前子脂肪油的报道^[3-4], 国内未见对车前子脂肪油研究的详细报道。本实验运用 GC-MS 技术对车前子中的脂肪酸成分和其他脂溶性成分进行分析鉴定。

[收稿日期] 20100915(002)

[基金项目] 国家重点基础研究发展计划 (“973”计划)
(2007CB512601)

[第一作者] 陈永新, 硕士, Tel: 15165065923, E-mail: chen.
m68@163.com

[通讯作者] * 李峰, 教授, 博导, 研究方向: 中药质量控制与资源研究, Tel: 0531-896228172

1 材料

车前子购于安徽亳州药材市场,经山东中医药大学药学院生药教研室李峰教授鉴定为车前科植物车前 *P. asiatica* 的干燥种子,符合 2010 年版《中国药典》之规定品种。

气相色谱-质谱联用仪(美国 AgilentGC6890N/5975BMS)。

2 方法

2.1 车前子脂肪酸及其脂溶性成分的提取 取车前子将其粉碎,过 40 目筛。称取 20.00 g,用定量滤纸包裹后置于索氏提取器中,加入 300 mL 石油醚 80 回流 8 h,回收石油醚得黑色油状物。提取 3 个平行样,其平均值为 1.09 g。

2.2 脂肪酸的甲酯化 取少许上述备用样品置于 25 mL 具塞试管中,加入 5 mL 乙醚-苯(1:1)混合溶剂,使之溶解后加入 0.8 mol·min⁻¹·L⁻¹ 氢氧化钾-甲醇溶液 12 mL 摇匀,于常温下放置 30 min,然后加入蒸馏水至刻度,待分层清晰后取上清液作色谱分析试样。

2.3 脂肪酸组成及脂溶性成分 GC-MS 分析

2.3.1 GC-MS 条件 色谱柱 HP-5 弹性石英毛细管柱(0.25 μm × 250 μm × 30 m);载气氦气(99.999%),流量 1 mL·min⁻¹;柱前压 63 kPa,进样口

温度 250 ,柱温初为 80 ,先以 8 ·min⁻¹ 升温至 150 ,再以 5 ·min⁻¹ 升温至 210 保持 3 min,最后以 4 ·min⁻¹ 升温至 280 保持 10 min。进样量 0.2 μL,分流比 40:1;MS 条件:EI 离子源,70 eV;离子源温度 230 ;连接器温度 250 ;溶剂延迟 3 min;加速电压 250 V;扫描质量范围 *m/z*50 ~550。

2.3.2 车前子中脂肪酸、烷烃及其衍生物成分的分析 车前子石油醚提取物甲酯化后样品在上述 GC-MS 条件下分析,其总离子流色谱图(TIC)见图 1,通过 GC-MS 联用仪标准质谱数据库 NIST 2.0 进行检索,确认各化合物;通过 GC-MS 联用仪工作站数据处理系统,按峰面积归一化法计算各化合物相对含量。

3 结果

从气相色谱图中,共检测出 50 个峰,鉴定了其中 42 个色谱峰,并按峰面积归一化法得到质量分数,其中有 25 个脂肪酸和 17 个非脂肪酸类成分(表 1~2)。所鉴定的 42 个化合物的含量占油脂甲酯化物总量的 98.97%,其中脂肪酸占油脂甲酯化物总量的 91.78%。车前子中不饱和脂肪酸占油脂甲酯化物的 74.01%,占总脂肪酸 80.64%。特别要指出的是,本实验从车前子油脂中检测到十字花科特有的芥子酸,且含量较大(7.60%),检测到的脂肪酸多为奇数脂肪酸、支链脂肪酸以及环状脂肪酸。

表 1 车前子中的脂肪酸甲酯化成分

No.	<i>t</i> /min	化合物	相对分子质量	分子式	质量分数/%	匹配度/%
1 ¹⁾	9.85	9-醛基-壬酸甲酯	186	C ₁₀ H ₁₈ O ₃	0.60	90
2 ¹⁾	15.02	十三酸甲酯	228	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0.07	89
3 ¹⁾	18.31	顺-7-十六碳烯酸甲酯	268	C ₁₇ H ₃₆ O ₂	0.09	86
4 ¹⁾	18.39	顺-十六烯酸甲酯(棕榈油酸甲酯)	268	C ₁₇ H ₃₆ O ₂	0.20	85
5 ¹⁾	18.78	14-甲基十五烷酸甲酯	270	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	7.41	98
6 ¹⁾	20.10	14-甲基十六烷酸甲酯	284	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.09	91
7 ¹⁾	20.61	十七烷酸甲酯	284	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.08	93
8	21.88	亚油酸甲酯	294	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	25.91	99
9	22.01	顺-9,12,15-十八碳三烯酸甲酯(亚麻酸甲酯)	292	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	30.09	96
10	22.08	顺-9-十八烯酸甲酯(油酸甲酯)	296	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	2.19	99
11	22.44	十八酸甲酯(硬脂酸甲酯)	298	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	3.02	98
12 ¹⁾	23.77	17-甲基十八酸甲酯	312	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	0.32	93
13 ¹⁾	25.14	2-[[2-[(2-乙烷基环丙基)甲基]环丙基]甲基]-环丙基辛酸甲酯	334	C ₂₂ H ₃₈ O ₂	0.07	85
14 ¹⁾	25.51	正-3-辛基-环氧乙烷辛酸甲酯	312	C ₁₉ H ₃₆ O ₃	0.64	89

续表 1

No.	t/min	化合物	相对分子质量	分子式	质量分数/%	匹配度/%
15 ¹⁾	25.56	6,11-二十碳二烯酸甲酯	322	C ₂₁ H ₃₈ O ₂	0.97	93
16 ¹⁾	25.66	11-二十碳烯酸甲酯(贡多酸甲酯)	324	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	0.47	89
17 ¹⁾	25.78	2-己烷基环丙烷辛酸甲酯	282	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	6.51	91
18	26.13	二十酸甲酯(花生酸甲酯)	326	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	1.34	98
19 ¹⁾	27.47	二十一碳酸甲酯	340	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	0.28	95
20 ¹⁾	27.97	13,16-十八碳二烯酸甲酯	354	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	0.12	87
21 ¹⁾	29.34	顺-13-二十二碳烯酸甲酯(芥子酸甲酯)	352	C ₂₃ H ₄₄ O ₂	7.60	98
22 ¹⁾	29.47	2-己烷基环丙烷癸酸甲酯	310	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	0.60	97
23	29.79	二十二酸甲酯(山萆酸甲酯)	354	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	0.63	99
24 ¹⁾	32.91	反-9-十八碳烯酸甲酯	296	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	0.83	87
25 ¹⁾	33.33	二十四酸甲酯(木蜡酸甲酯)	382	C ₂₅ H ₅₀ O ₂	0.21	95

注: ¹⁾ 首次从车前子中鉴定的成分或成分的甲酯化产物。

表 2 车前子中的其他脂溶性成分

No.	t/min	化合物	相对分子质量	分子式	质量分数/%	匹配度/%
1	7.28	1,3-二甲氧基-5-甲基苯	152	C ₉ H ₁₂ O ₂	0.16	94
2	7.68	5-(2-丙烯基)-1,3-苯并间二氧杂环戊烯(黄樟素)	162	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	0.15	93
3	9.38	1,2-二甲氧基-4-(2-丙烯基)苯(丁香酚甲醚)	178	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	0.38	91
4	9.51	3,4,5-三甲氧基甲苯	182	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	0.16	88
5	10.01	(+)-白菖油萜	204	C ₁₅ H ₂₄	0.18	91
6	10.91	十五烷	212	C ₁₅ H ₃₂	0.33	95
7	12.65	石竹烯氧化物	220	C ₁₅ H ₂₄ O	0.20	89
8	23.27	顺-14-甲基-8-十六碳烯	252	C ₁₆ H ₃₀	0.11	86
9	24.85	10-十一烯醛	168	C ₁₁ H ₂₀ O	0.15	87
10	25.21	6-十三炔	180	C ₁₃ H ₂₄	0.39	88
11	25.32	反,顺-3-乙缩醛环己烯	108	C ₈ H ₁₂	1.44	87
12	26.39	十二(碳)炔	164	C ₁₂ H ₂₀	2.17	86
13	27.14	(1R)-2,2-双甲基-3-亚甲基二环[2.2.1]庚烷	136 ₆	C ₁₀ H ₁₆	0.46	85
14	28.32	L-(-)-樟脑	152	C ₁₀ H ₁₆ O	0.14	87
15	29.09	1-二十六烷醇	382	C ₂₆ H ₅₄ O	0.20	88
16	29.25	2-甲基-二环[2.2.2]辛烷	124	C ₉ H ₁₆	0.20	86
17	43.96	-谷甾醇	414	C ₂₉ H ₅₀ O	1.43	85

4 讨论

在车前子中首次发现了 2-己烷基环丙烷辛酸、2-己烷基环丙烷癸酸和 2-[[2-[(2-乙烷基环丙基)甲基]环丙基]甲基]-环丙基辛酸 3 种较为少见的奇数碳脂肪酸。

本实验对车前子脂溶性成分进行提取,提取了 3 个平行样,其平均值为 1.09 g。其脂溶性成分检出部分含量为 5.45%,明显低于文献报道^[5]的车前子脂肪油的含量(10.43%),这可能是采用不同溶剂提取造成的差异。

- [2] 肖培根. 新编中药志 [M]. 北京: 工业出版社, 2002: 136.
- [3] Mohammad Shamim Ahmad, Moghis U Ahmad, S M Osman. A new hydroxyolefinic acid from *Plantago major* seed oil [J]. *Phytochemistry*, 1980, 19 (10): 2137.
- [4] Sajid Jamal, Ishtiaque Ahmad, Rajiv Agarwal, et al. A novel oxo fatty acid in *Plantago ovata* seed oil [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(11): 3067.
- [5] 回瑞华, 侯冬岩, 李铁纯, 等. 中国车前草挥发性化学成分分析 [J]. *分析实验室*, 2004, 23(8): 85.

[责任编辑 邹晓翠]

[参考文献]

- [1] 中国药典. 一部 [S]. 2010: 63.