

马蔺子种皮乙醚提取物化学成分分析

李明¹, 魏宁漪², 牛剑钊²

(1. 北京中医药大学东直门医院药学部, 北京 100070; 2. 中国药品生物制品检定所, 北京 100050)

[摘要] 目的: 研究马蔺种子皮乙醚提取物的化学成分。方法: 采用 GC-MS 法分析与鉴定化学成分。结果: 经气质联用色谱分离、质谱 NIST 标准图库检索, 并参照有关文献, 确认了 25 个化合物, 含量较高的物质有马蔺子甲素、马蔺子甲素反式异构体和马蔺子乙素等。化合物的类型主要为饱和脂肪酸、不饱和脂肪酸、芳香酯等。结论: 利用 GC-MS 分析鉴定马蔺子种皮脂溶性成分, 具有快速、稳定、重现性好的特点, 可用于马蔺药材成分的分析鉴定。

[关键词] 马蔺子; 化学成分; 气质联用

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)08-0108-03

Chemical Constituents of Ethyl Ether Spirit of Seed Coat of Iris

LI Ming¹, WEI Ning-yi², NIU Jian-zhao²

(1. Dongzhimen Hospital Affiliated to BeiJing University of Chinese Medicine, Beijing 100700, China;

2. Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100029, China)

[Abstract] **Objective:** To investigate the chemical constituents of ethyl ether spirit of seed coat of *Iris*. **Method:** To analyze and identify the chemical constituents by GC-MS. **Result:** We separated the extraction by GC-MS method, and affirmed 26 peaks by NIST workstation and reference documentation. The contents of irisquinone, (E) irisquinone isomer and pallasone B were high and main types of the constituents were saturated fatty acid ester, unsaturated fatty acid ester, fragrance ester, organic acid, and alkaloid etc. **Conclusion:** Analyzing and identify composition by GC-MS is fast, stable, and has fine reproduction, it can be used for composition analysis of seed coat of *iris*.

[Key words] *Iris pallasii*; chemical constituent; GC-MS

马蔺子是鸢尾科 (Iridaceae) 植物马蔺 *Iris pallasii* Fisch. var. *chinensis* Fisch 的干燥成熟种子, 具有凉血止血、清热利湿等功效, 为我国较早的中药之一^[1], 近代民间有用作口服避孕药和治疗功能性子宫出血、黄疸型肝炎及宫颈癌等疾病。马蔺子素是从马蔺子的种皮中提取分离的主要活性成分。药理学研究证实马蔺子素属广谱抗肿瘤药, 对淋巴肉瘤、肝癌和艾氏腹水瘤等瘤柱均有明显有效的抑制作用^[2]。其具有较强的抗癌增敏作用, 是我国自行开发的第 1 个抗癌增敏剂^[3]。本文对马蔺子种皮乙醚

提取物进行了化学成分研究, 为马蔺子素的开发利用和质量标准的制定进一步提供依据。

1 仪器与材料

岛津 2010GC-MS 气质联用仪 (日本岛津公司); 高速万能粉碎机 (天津市泰斯特仪器有限公司)。

马蔺种子药材产自内蒙, 经中国药品生物制品检定所中药材标本馆徐激民老师鉴定为鸢尾科植物马蔺的果实。乙醚为分析纯试剂。马蔺子甲素、马蔺子乙素对照品均为自制。

2 方法与结果

2.1 样品制备 用粉碎机将马蔺种子脱皮并将种皮打成细粉, 脱皮及粉碎时间约 20 s。用乙醚回流提取^[1], 挥干提取液, 得到乙醚部位浸膏。浸膏用乙醚溶解, 配成浓度为 1 g·L⁻¹ 的溶液, 作为供试品溶液。

[收稿日期] 20101130(012)

[第一作者] 李明, 主管药师, 从事中药学研究, Tel: 010-84013394, E-mail: liming6302368@sina.com

2.2 GC-MS 分析条件 色谱条件:Agilent DB-1MS (0.25 $\mu\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$) 色谱柱;进口温度 310 $^{\circ}\text{C}$;传输线温度 300 $^{\circ}\text{C}$;程序升温:初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min,以 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 240 $^{\circ}\text{C}$,保持 30 min,以 20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 300 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min;载气氮气,流速 1.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$;分流比 1:10;进样量 1 μL 。

质谱条件:电子轰击(EI)离子源,电离电压 70

eV,离子源温度 200 $^{\circ}\text{C}$,EI 电压相对值 1.2 kV;扫描范围 m/z 55 ~ 650。

通过 GC-MS 分析,得 GC-MS 总离子流图。通过气相质谱分析工作站 NIST 和 Wiley 标准图库进行检索,并参照有关文献[4-5]进行化合物确认,按峰面积归一化法计算各组分质量分数,对马蔺子素乙醚提取物的化学成分进行定性定量分析,结果见表 1,其中相对含量大于 1% 的化学成分有 10 种。

表 1 马蔺子种皮乙醚提取物化学成分定性定量分析

No.	化合物	t_{R}	相对分子质量分数	
		/min	质量	/%
1	diethyl ether hydroperoxide 二乙醚过氧化物	4.108	106.12	-
2	1,3,5-trioxane 三氧六环	6.875	84.03	0.20
3	carbamide 碳酰二胺	7.458	60.06	0.36
4	2,3-dihydrobenzofuran 2,3-二氢苯并呋喃	8.383	120.15	0.26
5	1,13-tetradecadiene 十四碳双烯	11.215	194.36	0.23
6	hexadecanoic acid 棕榈酸(十六酸)	13.075	256.42	0.48
7	hexadecanoic acid ethyl ester 棕榈酸乙酯	13.308	284.48	0.16
8	1,2-epoxyoctadecane 1,2-环氧十八烷	13.908	268.48	0.15
9	9-octadecenoic acid(Z) 顺式十八碳-9-烯酸	14.267	282.46	0.20
10	2-cyclohexen-1-one,4-hydroxy-3,5,5-trimethyl-4-(1-methyl-3-oxo-1-butenyl)-4-羟基-3,5,5-三甲基-4-(1-甲基-3-氧代-1-丁烯基)-2-环己烯-1-酮	22.769	236.31	0.14
11	2-methoxy-6-pentyl-1,4-benzoquinone 2-甲氧基-6-戊烷基-1,4-苯醌	23.986	346	4.87
12	pallasone B 马蔺子乙素	24.750	348.52	4.01
13	(E)irisquinone Isomer 马蔺子甲素反式异构体	32.317	374.56	13.60
14	irisquinone 马蔺子甲素	32.908	374.56	47.43
15	5-[(Z)-heptadec-10'-enyl]-3,4-dimethoxyphenol 5-[(Z)-十七碳-10'-酯]-3,4-二甲氧基苯酚	36.342	390.60	2.80
16	stigmastan-3,5-diene 豆甾烷-3,5-二烯	41.438	396.69	0.81
17	anthraergostatetraenol p-chlorobenzoate 对-氯苯甲酸-3a,6-二甲基-3-[(2E)-1,4,5-三甲基-2-己烯基]-2,3,3a,4,5,7,8,9,10,11b-十氢-1H-环戊烷[a]蒽-9-酯	44.436	533.18	0.58
18	androstan-17-ol,4-[1-naphthyl] 4-[1-萘基]-雄甾烷-17-醇	44.914	402.61	0.46
19	stigmasta-5,22-dien-3-ol,(3. beta.,22E)-(CAS) stigmasterol 豆甾醇	45.961	224.55	0.34
20	2,2,4-trimethyl-3-(3,8,12,16-tetramethyl-heptadeca-3,7,11,15-tetraenyl)-cyclohexanol 2,2,4-三甲基-3-(3,8,12,16-四甲基-十七碳-3,7,11,15-四烯基)-环己醇	46.425	222.37	1.33
21	beta-sitosterol β -谷甾醇	46.693	414.71	1.54
22	acetic acid,3-hydroxy-7-isopropenyl-1,4a-dimethyl-2,3,4,4a,5,6,7,8-octahydronaphthalen-2-yl ester 乙酸-3-羟基-7-异丙烯基-1,4a-二甲基-2,3,4,4a,5,6,7,8-八氢化萘-2-酯	47.167	278.39	0.42
23	lupenone 羽扇烯酮	47.875	424.70	0.87
24	1-acetyl-4-isopropylidene-cyclopentene 1-乙酰-4-异丙叉环戊烯	48.300	222.37	0.89
25	urs-12-en-28-al 乌苏-12-烯-28 醛	53.342	424.70	0.49
26	betulin 白桦脂醇	54.044	442.72	0.37

3 讨论

本文对马蔺子种皮乙醚提取物的化学成分进行了研究。气质联用共鉴定出 25 种成分,经面积归一化法计算约 85%。成分的主要化学类型为醇类(如

19 号峰)、不饱和脂肪酸(如 7 号峰)、酮类(如 23 号峰)等。其中药用主成分马蔺子甲素相对含量最高,约为 47%。

本实验所用的马蔺子甲素和乙素对照品均是采

木香顺气丸甲醇提取物的 HPLC 指纹图谱

魏清芳, 王嘉林

(洛阳市食品药品检验所, 河南 洛阳 471023)

[摘要] 目的: 建立木香顺气丸(陈皮, 厚朴, 苍术等)甲醇提取物指纹图谱的 HPLC 指纹图谱分析条件, 为木香顺气丸的内在质量评价积累数据, 为优化及评价中药复方指纹图谱提供一种方法。方法: 采用 HPLC-UV 检测, ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈ (4.6 mm × 150 mm, 5 μm) 色谱柱, 乙腈-水为流动相, 在 35 °C 柱温下采用梯度洗脱, 流速 1 mL·min⁻¹; 检测波长 280 nm, 225 nm (木香); 进样量 5 μL; 实验比较了 7 个厂家和自制木香顺气丸的高效液相指纹图谱, 并考察了单味药材的高效液相指纹图谱。结果: 该方法在 104 ~ 520 mg·L⁻¹ 线性关系良好, $Y = 70.580X + 1.1875$, $r = 0.9997$ (和厚朴酚); 木香顺气丸甲醇提取物各组分分离较好, 精密性、稳定性、重复性好, 相对保留时间 RSD 小于 0.5%。结论: 表明 HPLC 指纹图谱方法重现性好, 稳定性可靠, 可用于木香顺气丸的质量控制方法, 不同厂家木香顺气丸质量有差异, 而药材是影响木香顺气丸质量差异的因素之一。

[关键词] 木香顺气丸; 陈皮; 香附; 指纹图谱; 高效液相色谱

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)08-0110-06

HPLC Fingerprint Analysis for Methanol Extraction of Muxiang Shunqi Pills

WEI Qing-fang, WANG Jia-lin

(Luoyang Institute for Food and Drug Control, Luoyang 471023, China)

[Abstract] **Objective:** To investigate the fingerprint for methanol extraction of Muxiang Shunqi pills by HPLC-UV. **Method:** The samples were separated with an Agilent Zorbax Eclipse XDB C₁₈ reversed-phase column (4.6 mm × 150 mm, 5 μm) by linear gradient elution using water-acetonitrile as mobile phase; the flow rate was 1 mL·min⁻¹ and the detection wavelength was set at 280 nm, 225 nm (rosa banksiae); the column temperature was set at 35 °C. Muxiang Shunqi pills from different pharmaceutical company were compared and the individual crude

[收稿日期] 20101113(002)

[第一作者] 魏清芳, 副主任药师, 从事药品质量标准研究, Tel: 13837973166, E-mail: weiker2001@163.com

用制备液相色谱分离并精制得到的, 分别与色谱图中 14 号和 12 号色谱峰保留时间及特征碎片离子一致。因此可证明 12 号色谱峰为马蔺子乙素, 14 号色谱峰为马蔺子甲素顺式异构体^[1]。另 13 号色谱峰与 14 号色谱峰保留时间较近, 且特征碎片离子一致, 我们推测 13 号色谱峰可能是马蔺子甲素反式异构体。

本次试验的提取溶剂为分析纯乙醚, 由于乙醚长时间与氧接触和光照, 可生成过氧化乙醚, 因此色谱图中 4.1 min 出峰的成分二乙醚过氧化物, 应是提取溶剂引入。

[参考文献]

- [1] 吴寿金, 杨企铮. 马蔺子化学成分的研究 I[J]. 化学学报, 1980, 38(2): 156.
- [2] 张学农, 阎雪莹, 唐丽华, 等. 马蔺子素冻干注射剂的制备及其稳定性考察[J]. 中成药, 2006, 28(1): 15.
- [3] 张永生. 马蔺子的生态生物性特征与生药鉴定[J]. 中草药, 1986, 17(1): 28.
- [4] 王昕, 秦民坚, 黎路, 等. 马蔺地下部分的化学成分[J]. 中国药科大学学报, 2005, 36(6): 517.
- [5] 沈文娟, 秦民坚, 邓雪阳, 等. 马蔺叶的化学成分[J]. 中国药学杂志, 2009, 44(4): 249.

[责任编辑 邹晓翠]