

开口箭脂肪酸成分气相色谱-质谱分析

王慧娜, 赵桦*

(陕西理工学院生物科学与工程学院, 陕西 汉中 723000)

[摘要] 目的: 采用索氏提取法分别提取产自秦巴山区陕西汉中留坝和南郑两地的开口箭根茎中脂溶性成分。方法: 经 $\text{BF}_3\text{-CH}_3\text{OH}$ 甲酯化处理后用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)分离和鉴定其成分, 利用归一化法测定其各个成分的质量分数。结果: 从产自秦岭南坡留坝的开口箭根茎中共分离鉴定出 29 种脂肪酸, 主要种类有: 正十六烷酸(42.815%), 亚油酸(11.386%), 反-油酸(6.378%), 8,10-二甲氧基-十八烷酸(6.355%), 正十八烷酸(4.18%), 9,10,12-三甲氧基-十八烷酸(3.724%)等。从产自巴山北坡南郑的开口箭根茎中共鉴定出 31 种脂肪酸, 主要种类有: 正十六烷酸(32.404%), 亚油酸(10.144%), 正二十六烷酸(5.466%), 8,10-二甲氧基-十八烷酸(5.418%), 反-油酸(4.675%), 正十八烷酸(4.664%), 9,10,12-三甲氧基-十八烷酸(4.638%), 9,11,13-三甲氧基-十八烷酸(4.422%), 正二十二烷酸(4.234%)等。结论: 秦巴山区产开口箭根茎中有多种重要脂肪酸, 具有较高的营养保健价值, 具有进一步开发利用的价值。

[关键词] 开口箭; 脂肪酸; 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)08-0085-04

Analysis Fatty Acid Compositions of *Tupistra chinensis* by GC-MS

WANG Hui-na, ZHAO Hua*

(Biological Science and Engineering College, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China)

[Abstract] **Objective:** The fatty acid components from the rhizome of *Tupistra chinensis* produced in

[收稿日期] 20101212(001)

[基金项目] 陕西省教育厅重点实验室科学研究计划项目(2010JS047); 陕西省重点学科专项(2010JS047)

[第一作者] 王慧娜, 在读硕士研究生, 从事药用植物研究工作, Tel: 13468688319, E-mail: wanghuina2883@163.com

[通讯作者] * 赵桦, 硕士, 教授, 从事药用植物研究, Tel: 0916-2641574, E-mail: zhaohuahz@163.com

- [5] 陈晓兰, 王祥培, 孙宜春, 等. 贵州不同产地、不同采收期芭蕉根中总皂苷含量分析[J]. 时珍国医国药, 2009, 20(8): 1850.
- [6] 张倩, 康文艺. 芭蕉根活性成分研究[J]. 中国中药杂志, 2010, 35(18): 2424.
- [7] 张倩, 常星, 康文艺. 芭蕉的 α -葡萄糖苷酶抑制活性[J]. 食品工业科技, 2010, 31(2): 125.
- [8] 魏金凤, 张倩, 赵琳, 等. 苗药芭蕉体外抗菌活性研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(17): 67.
- [9] 钱海兵, 孙宜春, 黄婕, 等. 芭蕉根不同提取物的抗炎镇痛作用研究[J]. 时珍国医国药, 2010, 21(4): 780.
- [10] 李时珍. 本草纲目[M]. 赤峰: 内蒙古科学技术出版社, 2004: 30.
- [11] 袁焱, 陈超, 鞠海, 等. 不同产地野菊花挥发油化学成分比较研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2009, 15(11): 31.
- [12] 郝俊杰, 王祥培, 李雨生, 等. 桃枝挥发油化学成分的 GC-MS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(16): 45.
- [13] 王祥培, 孙宜春, 靳风云, 等. 芭蕉根 HPLC 指纹图谱鉴别研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(12): 30.
- [14] 《中医药创新与发展》编委会. 中医药创新与发展——中药资源的可持续利用和保护[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 2010: 335.
- [15] 张丽, 高聆, 梁军, 等. 棕榈酸对胰岛的脂毒性及非诺贝特的保护作用[J]. 中华内分泌代谢杂志, 2005(2): 155.

[责任编辑 邹晓翠]

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20110303.1346.000.html>

Hanzhong and Liuba of the Qinling-Daba mountains in Shaanxi province were extracted by soxhlet extraction. **Method:** The experiment were identified and determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) after methyl esterification treatment. **Result:** The relative percentage of each component was confirmed by peak-area normalization method. Total 29 kinds of fatty acid were identified from *T. chinensis* produced in Liuba on Southern Slope of Qinling mountains. The main components of fatty acids were hexadecanoic acid (42.815%), 9, 12-octadecadienoic acid (11.386%), 9-octadecenoic acid (6.378%), octadecanoic acid, 8, 10-dimethoxyl (6.355%), octadecanoic acid (4.18%), octadecanoic acid, 9, 10, 12-trimethoxyl (3.724%), etc. Total 31 kinds of fatty acid were identified from *T. chinensis* in Nanzheng on Northern slope of Bashan mountain. The main components of fatty acids were hexadecanoic acid (32.404%), 9, 12-octadecadienoic acid (10.144%), hexacosanoic acid (5.466%), octadecanoic acid, 8, 10-dimethoxy (5.418%), 9-octadecenoic acid (4.675%), octadecanoic acid (4.664%), octadecanoic acid, 9, 10, 12-trimethoxyl (4.638%), octadecanoic acid, 9, 11, 13-trimethoxyl (4.422%), docosanoic acid (4.234%), etc. **Conclusion:** It was shown that there were some impotent fatty acids in *T. chinensis* which have potential development and application value in food nutrition and health care.

[Key words] *Tupistra chinensis*; fatty acids; GC-MS

开口箭 *Tupistra chinensis* Baker 为百合科铃兰族开口箭属植物, 主要分布于湖北、江西、福建、安徽、河南、陕西、四川、云南、广西, 生于林下阴湿处, 溪边和路旁, 海拔 1 000 ~ 2 000 m^[1]。该植物在陕西的分布主要在秦岭北坡陕西的太白山、周至和户县以南坡的略阳、洋县、佛坪和安康等地。其根茎有除风湿, 清热泻火, 镇痛止血的功效^[2]。目前国内外学者对开口箭的研究工作主要集中在花粉形态学、化学成分、酶谱分析和植物核型等方面^[3-7], 而开口箭脂溶性成分的研究尚未见文献报道。本实验采用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS), 对陕西秦巴山区产开口箭的脂肪酸种类和含量进行了分析测定, 为开口箭资源的系统研究积累资料。

1 材料

开口箭 *T. chinensis* 的干燥根茎产自秦岭南坡的陕西省留坝和巴山北坡的陕西南郑, 药材均购自汉中中药材市场, 并经汉中药检所彭强主任药师鉴定。乙醚、甲醇均为国产分析纯, 水为纯净水。

FZ102 微型植物试样粉碎机(河北黄骅市中兴有限责任公司); HH-2 电热恒温水浴锅(北京科伟永兴仪器有限公司); 梅特勒-托利多 AB204-S 分析天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]; 101-2 电热鼓风干燥箱(北京科伟永兴仪器有限公司); GS6890N/MSD5973N 型气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦科技有限公司)。

2 方法

2.1 开口箭脂溶性成分提取 分别取在 50 °C 干燥

至恒重的开口箭材料置于粉碎机将其粉碎后过 65 目筛, 精密称取 3 份, 每份 20.00 g, 分别置于索氏提取仪中, 以乙醚为溶剂 40 °C 回流提取 8 h, 40 °C 蒸馏回收乙醚, 分别得清亮透明黄绿色的开口箭脂肪油, 挥干溶剂后, 称重。

2.2 气相色谱-质谱测试条件 GC 汽化室温度 250 °C, 美国 J&W. HP-5 色谱柱(0.25 μm × 0.25 mm × 30 m)弹性石英毛细管柱, 以 4 °C · min⁻¹ 的升温速率由 80 °C 程序升温至 290 °C, 恒温 30 min, 载气为 99.999% 高纯氮。MSD 离子源为 EI 源, 离子温度为 230 °C, 电子轰击能量 70 eV。使用美国 NIST02 谱库。

2.3 样品甲酯化处理 分别对开口箭脂肪酸的化合物进行甲酯化处理, 用 20% 三氟化硼(BF₃)的甲醇溶液, 温度 50 °C, 甲酯化 24 h, 后经分离 BF₃, 萃取脂肪酸甲酯化合物, 待做 GC-MS 分析使用^[8]。

3 结果与分析

3.1 留坝产开口箭和南郑产开口箭中脂肪酸的种类与含量 按上述实验方法和条件, 分别对提取的留坝产开口箭和南郑产开口箭的脂溶性成分进行 GC-MS 联用仪分离和鉴定, 分别得到留坝产开口箭和南郑产开口箭脂肪酸成分的 GC-MS 分析总离子流图。通过计算机检索美国 NIST02L 谱图库, 并结合标准质谱图确认其成分, 同时运用峰面积归一化法通过 G170LBA 化学工作站数据处理系统, 求得各脂肪酸成分的质量分数, 结果见表 1。

表1 留坝、南郑产开口箭中脂肪酸成分及相对含量

化合物	分子式	相对分子质量	相对含量/%	
			留坝产	南郑产
正十二烷酸甲酯 dodecanoic acid, methyl ester	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	214	0.259	0.22
壬二酸二甲酯 nonanedioic acid, dimethyl ester	C ₁₁ H ₂₀ O ₄	216	3.354	1.168
癸二酸二甲酯 decanedioic acid, dimethyl ester	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	230	0.161	0.42
正十四烷酸甲酯 tetradecanoic acid, methyl ester	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242	0.726	0.678
阿魏酸甲酯 ferulic acid, methyl ester	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	208	0.561	1.131
正十五烷酸甲酯 pentadecanoic acid, methyl ester	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	0.864	0.537
十六烯(9)酸甲酯 9-hexadecenoic acid, methyl ester	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	268	0.135	0.234
正十六烷酸甲酯 hexadecanoic acid, methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	42.815	32.404
正十七烷酸甲酯 heptadecanoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	0.733	0.693
亚油酸甲酯 9,12-octadecadienoic acid, methyl ester, (Z,Z)-	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294	11.386	10.144
反-油酸甲酯 9-octadecenoic acid, methyl ester, (Z)-	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296	6.378	4.675
顺-油酸甲酯 9-octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296	2.534	2.238
正十八烷酸甲酯 octadecanoic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298	4.18	4.664
正十九烷酸甲酯 nonadecanoic acid, methyl ester	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312	0.273	0.405
9,10,12-三甲氧基-十八烷酸甲酯 octadecanoic acid, 9,10,12-trimethoxyl, methyl ester	C ₂₂ H ₄₄ O ₅	388	3.724	4.638
9,11,13-三甲氧基-十八烷酸甲酯 octadecanoic acid, 9,11,13-trimethoxyl, methyl ester	C ₂₂ H ₄₄ O ₅	388	3.019	4.422
8,10-二甲氧基-十八烷酸甲酯 octadecanoic acid, 8,10-dimethoxyl, methyl ester	C ₂₁ H ₄₂ O ₄	358	6.355	5.418
正二十烷酸甲酯 eicosanoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	326	1.467	2.593
9,14-二甲氧基-二十烯(12)酸甲酯 12-eicosenoic acid, 9,14-dimethoxyl, methyl ester	C ₂₃ H ₄₄ O ₄	384	1.705	2.086
10,15-二甲氧基-二十烯(13)酸甲酯 13-eicosenoic acid, 10,15-dimethoxyl, methyl ester	C ₂₃ H ₄₄ O ₄	384	1.635	2.191
正二十一烷酸甲酯 heneicosanoic acid, methyl ester	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340	0.336	0.544
正二十二烷酸甲酯 docosanoic acid, methyl ester	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	354	3.265	4.234
正二十三烷酸甲酯 tricosanoic acid, methyl ester	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368	0.589	1.275
正二十四烷酸甲酯 tetra cosanoic acid, methyl ester	C ₂₅ H ₅₀ O ₂	382	1.285	3.594
正二十五烷酸甲酯 pentacosanoic acid, methyl ester	C ₂₆ H ₅₂ O ₂	396	0.348	0.581
正二十六烷酸甲酯 hexacosanoic acid, methyl ester	C ₂₇ H ₅₄ O ₂	410	0.856	5.466
1,3,5-三烯-6-酮-19-降-胆甾烷 19-norcholesta-1,3,5(10)-trien-6-one	C ₂₆ H ₃₈ O	366	0.313	0.563
蕙状-麦角甾三烯(5,7,9)-15-酮 anthiaergostan-5,7,9-trien-15-one	C ₂₈ H ₄₂ O	394	0.499	-
正二十七烷酸甲酯 octacosanoic acid, methyl ester	C ₂₈ H ₄₂ O	424	-	0.676
3,5-豆甾二烯-7-酮 stigmasta-3,5-dien-7-one	C ₂₉ H ₄₆ O	410	0.244	-
正二十八烷酸甲酯 octacosanoic acid, methyl ester	C ₂₉ H ₅₈ O ₂	438	-	1.46
蕙状-麦角甾三烯(5,7,9)-酮-15 anthiaergostan-5,7,9-trien-15-one	C ₂₈ H ₄₂ O	394	-	0.243
正三十烷酸甲酯 triacontanoic acid, methyl ester	C ₃₁ H ₆₂ O ₂	466	-	0.404

从留坝产开口箭中分离鉴定出 29 种脂肪酸成分,主要种类有正十六烷酸(42.815%),亚油酸(11.386%),反-油酸(6.378%),正十八烷酸(4.180%),9,10,12-三甲氧基-十八烷酸(3.724%),9,11,13-三甲氧基-十八烷酸

(3.019%),壬二酸(3.354%),8,10-二甲氧基-十八烷酸(6.355%),顺-油酸(2.534%)等。

从南郑产开口箭中鉴定出 31 种脂肪酸,主要种类有正十六烷酸(32.404%),亚油酸(10.144%),正二十六烷酸(5.466%),8,10-二甲氧基-十八烷酸

(5.418%), 反-油酸(4.675%), 正十八烷酸(4.664%), 9, 10, 12-三甲氧基-十八烷酸(4.638%), 9, 11, 13-三甲氧基-十八烷酸(4.422%), 正二十二烷酸(4.234%)等。

3.2 留坝、南郑产开口箭中脂肪酸的成分比较 留坝产开口箭和南郑产开口箭中脂肪酸共有成分有33种,其中两者共有的脂肪酸成分有27种,主要包括正十六烷酸、亚油酸、反-油酸、顺-油酸、正十八烷酸、9,10,12-三甲氧基-十八烷酸、8,10-二甲氧基-十八烷酸、正二十二烷酸等几种。非共有成分分别为留坝产开口箭含有蕙状-麦角甾三烯(5,7,9)-15-酮(0.499%),3,5-豆甾二烯-7-酮(0.244%)2种成分;南郑开口箭含有正二十七烷酸(0.676%),正二十八烷酸(1.46%),蕙状-麦角甾三烯(5,7,9)-酮-15(0.243%),正三十烷酸(0.404%)4种成分。

4 结论

采用索氏提取法提取陕西留坝和南郑产开口箭根茎中脂肪质量分数分别为1.7%,2.2%。分析测试表明,两种开口箭所含有的脂肪酸的成分中共有27种成分相同,6种成分不同,其含量差别较小,说明2种不同地域产开口箭的脂肪酸含量存在细微差距,但两产地的环境差异对材料的生长的影响不显著。

在留坝和南郑产开口箭提取的脂肪酸中,含有大量对人体有用的脂肪酸,其中含量较高的有正十六烷酸、亚油酸、8,10-二甲氧基-十八烷酸、壬二酸、阿魏酸等,它们在留坝产开口箭中的质量分数依次为48.815%,11.386%,6.355%,3.354%,0.561%;在南郑产开口箭中的质量分数依次为32.404%,10.144%,5.418%,1.168%,1.131%。正十六烷酸具有较强的增强心肌活性^[9];亚油酸是功能性多不饱和脂肪酸中被最早认识的一种,研究认为亚油酸具有降低血清胆固醇水平的作用,有助于抑制动脉血栓的形成。提高亚油酸的摄入量对高甘油三酯疾病的人有明显的疗效,因此在预防动脉粥样硬化和心肌梗死等心血管疾病方面亚油酸有良好作用^[10]。

壬二酸具有抗菌、调节皮脂腺、抑制自由基产生、防止皮肤角化等功能^[11],使其在护肤美容中具有一定的应用价值。阿魏酸具有较好的抗氧化活性和抑制氢过氧化物产生的活性,具备抗癌、抗突变、抑制血小板聚集、抗菌、无毒食品防腐剂等作用^[12-13]。

以上研究结果表明开口箭根茎中含有多种脂肪酸,具有进一步开发利用的价值。

[参考文献]

- [1] 中国科学院植物研究所. 中国高等植物图鉴. 第5册[M]. 北京: 科学出版社, 1985: 496.
- [2] 中国科学院西北植物研究所. 秦岭植物志. 第1卷. 第1册[M]. 北京: 科学出版社, 1976: 338.
- [3] 濮社班, 钱士辉, 丁志遵, 等. 开口箭属五种植物的花粉形态学研究[J]. 中国野生植物资源, 1999, 18(2): 36.
- [4] 钱士辉, 刘正堂, 陆中胜, 等. 开口箭属植物形态学和根状茎组织学的研究[J]. 中国野生植物资源, 1999, 18(3): 33.
- [5] 黄锦岭, 李恒, 顾志健, 等. 百合科开口箭属六个种的核型研究[J]. 云南植物, 1989, 11(3): 343.
- [6] 申玲玲, 杜光. 开口箭属植物化学成分与药理作用研究进展[J]. 医药导报, 2010, 29(7): 869.
- [7] 濮社班, 钱士辉, 袁昌齐, 等. 开口箭属五种植物同工酶谱分析[J]. 中国野生植物资源, 2009, 19(5): 62.
- [8] 陈德经, 孟千祥. 板栗仁的脂溶性成分及其特征[J]. 食品科学, 2007, 28(11): 130.
- [9] 韩美华, 杨秀伟, 靳彦平. 金线莲挥发油化学成分的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2006, 18, 65.
- [10] 张春娥, 张惠, 刘楚怡. 亚油酸的研究进展[J]. 油脂工程, 2010(5): 18.
- [11] 宋欣. 壬二酸及其衍生物在护肤美容中的应用[J]. 河北化工, 2010, 33(3), 35.
- [12] 纵伟, 赵光远, 张文叶. 阿魏酸研究进展[J]. 中国食品添加剂, 2006, 3: 71.
- [13] 张娟, 金青哲, 王兴国. 阿魏酸及其衍生物合成及药理研究进展[J]. 粮食与油脂, 2007, 1: 43.

[责任编辑 邹晓翠]