

· 化学与分析 ·

五灵脂石油醚部分化学成分的气相色谱-质谱联用分析

朱翔宇¹, 杨莲菊², 李春²

(1. 西南交通大学生命科学与工程学院, 成都 610031;

2. 中国中医科学院中药研究所, 北京 100700)

[摘要] 目的: 研究五灵脂石油醚部分的化学成分。方法: 乙醇热回流提取五灵脂药材, 提取液浓缩后拌硅胶经硅胶柱色谱, 依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇洗脱, 回收溶剂得石油醚、乙酸乙酯、正丁醇部分。用气相色谱-质谱(GC/MS)联用技术对石油醚部分化学成分进行分离鉴定, 用面积归一化法确定各成分的相对含量。结果: 共鉴定 21 个化合物, 均为首次从五灵脂中分离鉴定出。结论: 五灵脂石油醚部分的主要成分为正四十一烷醇(21.72%)、香紫苏醇(14.08%)、棕榈酸(9.11%)等, 其中醇类化合物占总量的 40% 以上。

[关键词] 五灵脂; 化学成分; 气相色谱-质谱联用

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-9903(2010)04-0018-03

GC/MS analysis of chemical constituents of P-ether extract from *Trogopterus xanthippes milne-edwards*

ZHU Xiang-yu¹, YANG Lian-ju², LI Chun^{2*}

(1. Life science and engineering academy of Southwest Jiaotong University, Cheng du 610031, China;

2. Institute of Chinese Material Medical, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100007, China)

[Abstract] **Objective:** To study on the chemical constituents of the petroleum ether extract of *Trogopterus xanthippes* Milne-Edwards. **Method:** The ethanol extract of *Trogopterus xanthippes* Milne-Edwards underwent silica gel chromatography and was eluted by petroleum ether, ethyl acrylate and n-buthanol in turn. The composition of petroleum ether part was analysed and identified by GC/MS and the relative content of composition was calculated by area nomalization method. **Result:** 21 components were identified, and all of them were first discovered from the Excreta of *Trogopterus xanthippes* Milne-Edwards. **Conclusion:** Hentetracontan-1-ol (21.72%), sclareol (14.08%) and n-hexadecanoic acid(9.11%) were the main chemical compositions of the petroleum ether extract, and the content of alcohol components was more than 40% in total.

[Key words] *Trogopterus xanthippes* Milne-Edwards; chemical constituents; GC/MS

五灵脂是哺乳纲鼯鼠科动物复齿鼯鼠 *Trogopterus xanthipes* Milne-Edwards 的干燥粪便, 主产于河北、山西两地。具有行血、散瘀、止痛的功效, 用于治疗产后子宫复旧不全、毒蛇咬伤、胃脘痛经久不愈等^[1]。近年来对五灵脂的成分研究主要集中在三萜、二萜、有机酸类化合物^[2~4], 对其中的挥发油成

分研究较少。本课题在对五灵脂的化学成分进行系统研究时发现其石油醚部分主要为挥发油类成分, 因此采用 GC-MS 联用技术对石油醚部分进行了分析, 通过 NIST 图谱库检索鉴定其化学成分, 用峰面积归一化法计算各化合物的相对百分含量。

1 材料与仪器

日本岛津 SHIMADZU GCMS-QP2010 气相色谱-质谱计算机联用仪。

五灵脂 2009 年 4 月购自北京东四同仁堂药店, 经中国中医科学院中药研究所生药室冯学锋副研究员鉴定为鼯鼠科动物复齿鼯鼠 *Trogopterus xanthipes*

[收稿日期] 2009-11-06

[基金项目] 国家自然科学基金(30873382)

[通讯作者] * 李春, Tel: (010) 64014411-2984; E-mail: wenyeli@ yahoo. com. cn

的干燥粪便。

石油醚、乙酸乙酯、正丁醇、乙醇等均为分析纯。

2 方法

2.1 石油醚部分的获取 五灵脂适量用 5 倍量 95% 乙醇热回流 2 h, 过滤, 复将滤渣同法回流 2 h, 合并滤液回收溶剂得浸膏。浸膏上硅胶柱色谱, 依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇洗脱, 回收溶剂得石油醚、乙酸乙酯和正丁醇部分。石油醚部分为暗红色透明油状物。

2.2 GC-MS 测定条件 色谱柱: DB-5 毛细管柱

(0.25 mm × 30 m, 0.25 μm); 升温程序: 起始温度 80 , 保持 2 min, 以 10 ·min⁻¹ 升温至 250 , 保持 10 min; 进样口温度: 250 ; 载气(氦气) 流速 1.0 mL·min⁻¹; 进样量 1.0 μL; 分流比 10:1。

电子轰击 (EI) 离子源; 电子能量 70 eV; 离子源温度 250 ; 扫描质量范围 m/z 20 ~ 650。

2.3 石油醚部分化学成分分析 取五灵脂石油醚部分 1.0 μL, 用气相色谱-质谱联用仪进行分析鉴定。定量采用面积归一化法, 通过 NIST02 图谱库检索, 鉴定化学成分, 见表 1。

表 1 五灵脂石油醚部分的化学成分

序号	tR/min	化合物名称	分子式	匹配度/%	相对含量/%
1	12.72	月桂酸 Dodecanoic acid	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	97	3.04
2	13.09	月桂酸乙酯 Dodecanoic acid ethyl ester	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	93	0.78
3	13.57	雪松醇 Cedrol	C ₁₅ H ₂₆ O	95	1.04
4	14.69	肉豆蔻酸甲酯 Methyl myristate	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	93	0.91
5	15.15	肉豆蔻酸 Tetradecanoic acid	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	96	5.35
6	15.49	肉豆蔻酸乙酯 Tetradecanoic acid ethyl ester	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	93	1.44
7	15.98	(E)-3,7,11,15-四甲基-2-十六碳烯-1-醇 3,7,11,15-tetramethyl-2-hexadecen-1-ol	C ₂₀ H ₄₀ O	91	0.85
8	16.27	正十五烷酸 Pentadecanoic acid	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	93	2.54
9	16.96	棕榈酸甲酯 Methyl palmitate	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	94	1.86
10	17.24	氧杂环十七烷-2-酮 Oxacycloheptadecan-2-one	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	92	1.02
11	17.37	棕榈酸 n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	93	9.11
12	17.66	棕榈酸乙酯 Ethyl palmitate	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	94	2.74
13	18.04	13-异丙基柏烯 13-isopropyl-Cupressene	C ₂₀ H ₃₂	83	0.99
14	18.90	(E)-3,7,11,15-四甲基-2-十六碳烯-1-醇 Plant alcohol	C ₂₀ H ₄₀ O	96	3.61
15	19.16	油酸 (Z)-9-Octadecenoic acid	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	93	1.74
16	19.46	香紫苏醇 sclareol	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	76	14.08
17	20.01	西柏烯 cembrene	C ₂₀ H ₃₂	80	6.28
18	20.43	7-乙烯基-1,1,4a,7-四甲基-3,4,4b,5,6,8,10,10a-八氢菲-2-酮 7-ethenyl-1,1,4a,7-tetramethyl-3,4,4b,5,6,8,10,10a-octahydrophenanthren-2-one	C ₂₀ H ₃₀ O	90	7.51
19	21.39	4bS-反-8,8-三甲基-4b,5,6,7,8,8a,9,10-把氢-1-异丙基-2-菲酚 4bS-trans-8,8-Trimethyl-4b,5,6,7,8,8a,9,10-octahydro-1-isopropyl-phenanthren-2-ol	C ₂₀ H ₃₀ O	94	11.26
20	21.59	4b,8,8-三甲基-2-异丙基-5,6,7,8a,9,10-六氢菲-3-醇 4b,8,8-trimethyl-2-propyl-5,6,7,8a,9,10-hexahydrophenanthren-3-ol	C ₂₀ H ₃₀ O	88	2.13
21	36.36	正四十一烷醇 hentetracontan-1-ol	C ₄₁ H ₈₄ O	87	21.72

3 结果与讨论

用 GC-MS 方法从五灵脂石油醚部分共分离得到 21 个峰 (见图 1)。用气相色谱数据处理系统, 以峰面积归一法测得其中各组分的相对百分含量。对总离子流图中的各峰经质谱扫描后得到质谱图, 经过 NIST02 质谱计算机数据系统检索, 结合人工谱

图解析, 按各色谱峰的质谱裂片图与文献核对, 对基峰、质荷比和相对丰度等方面进行直观比较、鉴定, 结果见表 1。

由表 1 可知, 鉴定出的 21 个化合物中, 共有醇类 5 个, 酸类 5 个, 酯类 5 个, 烯炔类 2 个, 酮类 2 个, 酚类 2 个。按峰面积归一化法计算, 醇类的相对

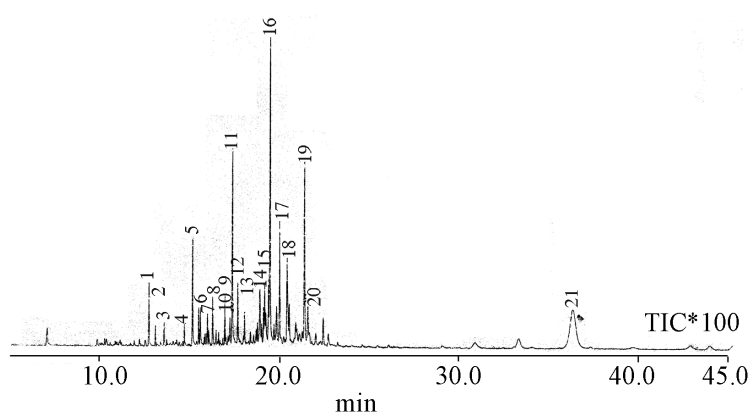


图 1 五灵脂石油醚部分的 GC-MS 图

含量为 41.30%，酸类 21.78%，酚类 13.39%，酮类 8.53%，酯类 7.73%，烯炔类 7.27%。

五灵脂是复齿鼯鼠的代谢产物，而侧柏叶是复齿鼯鼠的主要食物来源，那么五灵脂中的挥发性成分与侧柏叶挥发性成分之间是否有一定的相关性呢？高茜等^[5]对侧柏叶的挥发油成分进行了气相色谱-质谱联用分析，从侧柏叶中鉴定出 52 种挥发性成分，其中酚类 3 个，醇类 12 个，醛酮类 7 个，酯类 4 个，烯炔类 21 个，其它芳烃 3 个和氮氧化合物 2 个；采用峰面积归一化进行半定量，检测到的主要成分有：-松油烯（4.45%）、1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,4-环己二烯（1.53%）、反式-石竹烯（4.19%）、律草烯（3.8%）、-雪松醇（37%）、菖蒲二烯（2.98%）、邻苯二甲酸二辛酯（1.35%）等。

由此可见，五灵脂和侧柏叶的挥发性成分结构类型大致相同，但五灵脂中含有酸类成分，而侧柏叶中没有；而侧柏叶中含有多种烯炔类成分，五灵脂中

的烯炔成分则较少。此外，同一种成分在两者中的相对质量分数差别也很大，如侧柏叶中雪松醇占总挥发油成分的 37%，而在五灵脂中仅占 1.04%，由此推测雪松醇被鼯鼠摄入后，大部分被吸收利用；棕榈酸在五灵脂挥发性成分中占 9.11%，在侧柏叶挥发油中则没有检测到，由此提示棕榈酸来源于侧柏叶以外的其它食物如柏子仁等，而且棕榈酸不易被鼯鼠吸收利用，多数作为废物直接排出体外。因此对五灵脂的化学成分进行研究将有助于推测侧柏叶等食料在复齿鼯鼠体内的转化情况，这将为药用动植物相互关系的研究积累资料。

[参考文献]

- [1] 杨东明, 苏世文, 李铄, 等. 五灵脂活性成分的研究[J]. 药学学报, 1987, 22(10): 756.
- [2] 仲崇林, 李焕荣, 邓明鲁, 等. 五灵脂化学成分的研究[J]. 中草药, 1990, 21(1): 11.
- [3] Atsushi Numaya, Peiming Yang, Chika Takahashi, et al. Cytotoxic triterpenes from a Chinese medicine gorenshid [J]. Chem Pharm Bull, 1989, 37(3): 648.
- [4] Atsushi Numata, Chika Takahashi, Tamie Miyamoto, et al. New triterpenes from a Chinese medicine, gorishi [J]. Chem pharm Bull, 1990, 38(4): 942.
- [5] 高茜, 向能军, 沈宏林, 等. 侧柏叶的挥发性成分分析[J]. 化学研究与应用, 2009, 21(2): 258.
- [6] 王喜习, 刘建利. 柏子仁研究进展[J]. 中药材, 2007, 30(2): 244.

欢迎订阅 2010 年度《中国实验方剂学杂志》

《中国实验方剂学杂志》是经中国科技部批准，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（光盘版）优秀期刊”。本刊创刊于 1995 年 10 月。本着以提高与普及相结合的办刊方针。主要设置：制剂工艺、化学与分析、药理、临床、综述、基层园地、消息等栏目，交流方剂的药效学、毒理学、药物动力学、药物化学、制剂学、质量分析、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。

《中国实验方剂学杂志》现为月刊，16 开本，130 页，标准刊号：ISSN1005-9903；CN11-3495/R。每期定价 10 元，全年 120 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，联系人：何希荣，联系电话：(010) 84076882 或 64014411 转 2849；E-mail: czd@vip.sina.com