

致^[9], 确定化合物III为丁二酸(琥珀酸)。

化合物IV: 黄色针状结晶, FeCl₃ 反应显蓝色。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱数据与文献对照基本一致^[10], 确定化合物IV为6, 7-二羟基香豆素。

化合物V和VI: 白色簇状结晶, 分解点为169~171。ESIMS (*m/z*): 185[M + 1]⁺。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱数据归属见表2。

References

[1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1986.
 [2] *Ch P* (中国药典) [S]. Vol 1. 2005.
 [3] Niu G C, Zhu D. Progress on chemical compositions and pharmacological function of *Portulaca oleracea* L. [J]. *J Anhui Agric Sci* (安徽农业科学), 2005, 33(6): 1090-1092.
 [4] Tian N H, Wang S M, Yang Y B, et al. Cyclopeptides of

Panax notoginseng and lactams of *Panax ginseng* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 2003, 25(3): 366-368.
 [5] Qin W J, Kong Q F, Fan Z T, et al. Chemical constituents of *Pinellia pedatisecta* Schott [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1984, 15(11): 10-12.
 [6] Xiong J, Zhou J, Dai H F, et al. Chemical constituents from *Phytolacca polyandra* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 2002, 24(3): 401-405.
 [7] Ding Z T, Zhou J, Tan N H, et al. Cyclic dipeptides from the root of *Psammosilene tunicoides* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2000, 31(11): 803-805.
 [8] Xiang L, Xing D M, Wang W, et al. Alkaloids from *Portulaca oleracea* L. [J]. *Phytochemistry*, 2005(66): 2591-2601.
 [9] Chen Y, Yang G Z, Li Y C. Chemical constituents of *Tripterygium wilfordii* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2005, 17(3): 301-302.
 [10] Tan J J, Jiang S H, Zhu D Y. Studies on the chemical constituents of *Pleurospemum lindleyanum* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2005, 17(3): 267-271.

藏药蕨麻油脂化化合物的GC-MS 分析

皮立, 胡凤祖*

(中国科学院西北高原生物研究所, 青海 西宁 810001)

蕨麻, 藏医谓之卓老沙曾, 原植物为蔷薇科委陵菜属鹅绒委陵菜 *Potentilla anserina* L., 为多年生草本。在高海拔地区蕨麻根的中下部形成块根, 在温暖低平地区不形成膨大的块根^[1]。蕨麻全草入药, 收敛止血, 止咳利痰, 治各种出血及下痢。块根入药, 有健脾益胃、生津止渴、益气补血功效; 治脾虚、腹泻、产后贫血、营养不良等症^[2]。笔者以石油醚为溶剂, 索氏提取法提取油脂化合物, 经柱色谱分离为非极性、弱极性、极性馏分, 气质联用仪测定脂肪酸的3种馏分, 共鉴定了60种成分。其中亚油酸22.45%、亚麻酸5.16%、棕榈酸10.47%、角鲨烯0.25%。亚麻酸和亚油酸是已知的人体必需不饱和脂肪酸。角鲨烯的发现, 为蕨麻的抗缺氧和抗疲劳作用提供了一定的理论依据。采用GC-MS对蕨麻油脂成分进行全面的分析研究, 为研究和开发藏药蕨麻的药品和保健品提供了科学依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂: Agilent 6890/5973 气相色谱-质谱仪(美国Agilent公司); 蕨麻药材购自西宁市

药材公司(产地: 果洛), 由本所陈世龙研究员鉴定。石油醚(30~60) (分析纯, 西安试剂厂)

1.2 样品提取: 取蕨麻药材适量, 用水清洗干净, 阴干。粉碎机粉碎, 过20目筛。精密称取10g, 用滤纸包好, 置于索氏提取器中, 石油醚回流10h。平行称取两个样同时进行, 测得含有油脂为0.5%。

1.3 样品前处理: 所得油脂成分复杂, 包括不同极性的成分, 采用柱色谱的方法将其分为3个馏份; 柱为硅胶-氧化铝(比例4:1)柱。非极性馏份用正己烷为洗脱剂; 弱极性馏份用二氯甲烷为洗脱剂; 强极性馏份用甲醇为洗脱剂。为了使分离效果更好, 本研究采用三氟化硼-甲醇试剂将强极性部分进行了甲酯化处理。

1.4 测定条件

GC 条件: 美国J&W HP-5(30m × 0.25mm, 0.25 μm)弹性石英毛细管柱; 载气为高纯氮气(纯度99.99%); 程序升温, 初温80, 以4 /min升至290, 恒温30min。汽化室温度250。

MS 条件: MSD 离子源为EI源, 离子源温度

* 收稿日期: 2007-02-16

作者简介: 皮立(1972-), 男, 江西省樟树市人, 硕士, 助理研究员, 从事植物化学和药物分析研究。

Tel: (0971)6132750 E-mail: pili@nwipb.ac.cn

* 通讯作者 胡凤祖 Tel: (0971)6132750 Fax: (0971)6143282 E-mail: hufz@nwipb.ac.cn

230 eV, 电子能量 70 eV; 使用美国 NIST02 谱库。

2 结果与讨论

2.1 藏药蕨麻油脂的全面 GC-MS 分析: 藏药蕨麻用石油醚经索氏提取获得油脂成分。脂肪酸在进行气质联用分析之前经过了柱色谱分离, 获得了非极性、弱极性和极性馏分。其中的极性馏份用 BF₃-CH₃OH 脂化。将分离得到的三部分馏分分别进行 GC-MSD 分析。

2.1.1 非极性馏份: 非极性馏份进行 GC-MSD 分析得到总离子流图。各色谱峰的质谱图经计算机谱库检索鉴定了它们的结构, 鉴定了其中的 31 个峰, 见表 1。从表中发现从正十五烷到正三十六烷没有间断。非极性馏份还得到了三环萜烷、五环萜烷化合物和甾族化合物。萜类化合物的生物活性很多, 有抗炎、抗肿瘤、抗菌、抗病毒、降胆固醇、抗生育等。甾族化合物中主要是孕甾烷和胆甾烷。

表 1 蕨麻油非极性馏份化合物成分分析结果

Table 1 Analysis of chemical components from non-polarity fraction of P. anserine oil

峰号	化合物名称	质量分数/%
1	正十五烷	0.017 3
2	正十六烷	0.051 7
3	降姥鲨烷	0.028 8
4	正十七烷	0.078 7
5	姥鲨烷	0.044 7
6	正十八烷	0.087 1
7	植烷	0.058 8
8	正十九烷	0.081 1
9	正二十烷	0.075 9
10	正二十一烷	0.080 5
11	正二十二烷	0.110 1
12	正二十三烷	0.185 0
13	正二十四烷	0.238 5
14	正二十五烷	0.366 0
15	正二十六烷	0.348 4
16	正二十七烷	0.520 1
17	正二十八烷	0.506 7
18	C ₂₇ 三芳甾烷	0.766 0
19	正二十九烷	1.011 0
20	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-24-甲基-胆甾烷	0.089 6
21	正三十烷	0.604 1
22	17 α (H), 21 β (H)-30-降藿烷	0.096 7
23	正三十一烷	0.854 8
24	17 α (H), 21 β (H) 藿烷	0.063 5
25	正三十二烷	0.333 3
26	17 α (H), 21 β (H)-31-升藿烷	0.017 1
27	正三十三烷	0.228 5
28	正三十四烷	0.083 9
29	正三十五烷	0.036 4
30	正三十六烷	0.064 7
31	β 胡萝卜烷	0.177 0

2.1.2 弱极性馏份: 弱极性馏分进行 GC-MSD 分析得到总离子流图。各色谱峰的质谱图经计算机谱库检索鉴定了其中 20 个峰的结构, 见表 2。其中乙酸豆甾二烯酯、20R-乙酸谷甾烯酯和豆甾二烯-3, 5-酮-7 的质量分数最高, 分别为 1.358%、0.539%、0.698%。

表 2 蕨麻油弱极性馏份化合物成分分析结果

Table 2 Analysis of chemical components from hypopolarity fraction of P. anserine oil

峰号	化合物名称	质量分数/%
1	降姥鲨酮-2	0.007 0
2	十六烷酸甲酯	0.003 3
3	十八烷酸甲酯	0.006 2
4	异辛酸-十八烷酯	0.009 6
5	20S-乙酸谷甾烯酯	0.106 1
6	3 β -乙酸豆甾烯酯	1.357 9
7	20R-乙酸谷甾烯酯	0.539 2
8	3 β -乙酸豆甾二烯酯	0.059 2
9	5 α -4, 4-二甲基-胆甾烯-7-酮-3	0.024 3
10	十六烷酸十六烷酯	0.039 5
11	(3 β 5 α)-豆甾二烯-7, 22-醇-3	0.064 1
12	豆甾二烯-3, 5-酮-7	0.698 2
13	豆甾烯-(4)-酮-3	0.031 1
14	豆甾三烯-醇-3 (β)	0.021 9
15	油酸十六烷酯	0.064 1
16	十六烷酸十八烷酯	0.088 2
17	油酸十八烷酯	0.196 6
18	十六烷酸二十烷酯	0.037 2
19	油酸二十烷酯	0.021 6
20	十六烷酸二十二烷酯	0.014 7

2.1.3 极性馏份: 极性馏分进行 GC-MSD 分析得到总离子流图。各色谱峰的质谱图经计算机谱库检索鉴定了其中 9 个峰的结构, 见表 3。从表中得知亚油酸、 α -亚麻酸和棕榈酸的质量分数最高, 分别为 22.45%、5.16%、10.47%。另外在蕨麻的极性馏份中测得 0.25% 的角鲨烯。

表 3 蕨麻油极性馏份化合物成分分析结果

Table 3 Analysis of chemical components from polarity fraction of P. anserine oil

峰号	化合物名称	质量分数/%
1	9-羧基-壬酸(甲酯)	0.523 8
2	正十四烷酸(甲酯)	0.239
3	十六烷酸(甲酯) 棕榈酸(甲酯)	10.469
4	十七烷酸(甲酯)	0.419 0
5	亚油酸(甲酯)	22.453
6	(Z, Z, Z) α -亚麻酸	5.160
7	十八烷酸(甲酯) [硬脂酸(甲酯)]	1.311 9
8	二十烷酸(甲酯)	0.090 0
9	角鲨烯	0.254 5

2.2 讨论: 藏药蕨麻中的油脂化合物的研究工作未见文献报道。笔者对蕨麻的油脂化合物进行全面的

成分分析。采用柱色谱分离为3种馏分,分别对3种馏分进行了气质联用分析。在测定中共分离鉴别了60种化合物。从质量分数较高的部分发现了一些已知活性的化合物,质量分数超过极性馏分一半的亚油酸和质量分数较高的亚麻酸。另外在蕨麻中发现了活性物质角鲨烯。

蕨麻油脂成分的分析中发现蕨麻油脂中含有大量的亚油酸、亚麻酸,对于心脑血管有良好的保护作用,是一个很有开发前景的药物。本研究对蕨麻的油脂成分进行了全面的分析,为蕨麻的药用和保健品

开发提供了理论依据。

References:

- [1] Chen H Q, Zhang R X, Huang L Q, et al. Literature examination of Tibetan medicine *Potentilla anserine* L. [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2000, 25(5): 311.
- [2] Zhang R X, Shao L P, Wang M, et al. Financial worth and folklore meaning of Tibetan medicine *Potentilla anserine* L. [J]. *Chin J Inf Tradit Chin Med* (中国中医药信息杂志), 2000, 7(6): 53.
- [3] Fen X J, Liu G K, Han M, The study of α -linolenic acid and utilization of botanical resources [J]. *Inner Mongolia Agric Sci Technol* (内蒙古农业科技), 2004(2): 22-23.

顶空-固相微萃取气质联用分析宁夏沙枣花中香气成分

王妍¹, 李玲¹, 连松刚¹, 王立新^{2*}

(1. 宁夏医学院, 宁夏 银川 750004; 2. 石嘴山市畜牧兽医站, 宁夏 石嘴山 753000)

沙枣花为胡颓子科植物沙枣 *Elaeagnus angustifolia* L. 的花, 主产于西北地区。宁夏沙枣树抗旱耐碱, 具有很强的生命力, 也是宁夏防风固沙的重要植物。每年5~6月, 淡黄色的小花朵释放出浓郁的芳香气味, 深受人们喜爱。沙枣花主要含山柰酚、花白素、脂肪油和少量挥发油, 具有止咳平喘的功能, 可用于治疗慢性气管炎^[1]。已有人采用水蒸气蒸馏的提取方法, 对甘肃省的沙枣花挥发油成分进行了分析^[2]。但水蒸气蒸馏这种提取方法最大缺点是使成分及其量不准确, 而HS-SPME(顶空-固相微萃取)技术是一种新的样品处理方法, 其具有操作简单, 无需有机溶剂, 集采样、萃取、浓缩、进样于一体的优点^[3], 而且HS-SPME技术能够与气相或液相色谱仪联用, 用于香精香料成分的分析, 灵敏度高, 定性效果理想。

本实验应用HS-SPME和GC-MS(气相色谱-质谱联用)技术, 希望较为客观准确地反映宁夏沙枣花的香气成分, 为开发利用宁夏这一重要的植物资源提供一些依据。

1 材料与方法

1.1 实验仪器: 手动SPME进样器, 100 μ m 聚二甲基硅氧烷(PDMS)萃取头(美国Supelco公司); Varayager GC-MS联用仪(美国Finnigan公司)。

1.2 样品处理

1.2.1 室温萃取: 沙枣花采自宁夏石嘴山地区, 由宁夏药品检验所中药研究室主任韩文欣鉴定。采回后立即在-20℃冷冻保存。实验时取100g花朵置250mL样品瓶中, 盖上盖子, 将老化过的固相微萃取器的萃取头插入到样品瓶中, 推出纤维头, 在室温(19℃)吸附12h, 然后抽回纤维头, 从样品瓶上拔除萃取头, 再将萃取头插入气相色谱仪, 推出纤维头于250℃解吸1min, 抽回纤维头后拔除萃取头, 同时启动GC-MS联用仪采集数据。

1.2.2 恒温水浴萃取: 另取花朵100g, 放入同样大小的一个样品瓶中, 在70℃恒温水浴中用同样的固相微萃取器萃取35min, 同上法处理, 采集分析数据。

1.3 测定条件: 柱型BPX5(25m \times 0.22mm, 0.25 μ m), 载气为He气, 不分流, 流量1.00mL/min。接口温度200℃。程序升温: 起始温度80℃(保持3min), 以10℃/min升温至130℃, 再以5℃/min升温至240℃, 最后以15℃/min升温至270℃(保持5min)。

2 结果与讨论

2.1 结果: 采用顶空-固相微萃取气质联用技术在室温(19℃)萃取物中鉴定出16种成分, 在70℃恒温水浴萃取物中鉴定出19种成分, 其中16种成分是相同的, 见表1。宁夏沙枣花香气的主要成分为肉桂酸乙酯, 在室温萃取物中按峰面积计算其质量分

* 收稿日期: 2007-02-13
基金项目: 宁夏自然科学基金资助项目(NZ0538)
作者简介: 王妍(1958-), 女, 陕西人, 教授。