

藏药迷果芹脂溶性成分分析^①

皮立^{②a,b,c,d} 韩发^{a,b,c} 赵晓辉^{a,b,c} 李以康^{a,b,c} 王晓虹^{a,b,d} 邓黎^b

a(中国科学院西北高原生物研究所 西宁市新宁路 23 号 810008)

b(中国科学院西北高原生物研究所湖州高原生物资源产业化创新中心 浙江省湖州市红丰路 1366 号 313000)

c(中国科学院高原生物适应与进化重点实验室 西宁市新宁路 23 号 810008)

d(中国科学院大学 北京市玉泉路 19 号 100049)

摘要 采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术对藏药迷果芹的脂溶性成分进行分析。从藏药迷果芹石油醚萃取物中分离鉴定出 26 种化合物,占其总量的 98.77%。在已鉴定的化学成分中,含量较高的化学成分依次为亚油酸(35.90%)、芹菜脑(23.98%)、棕榈酸(11.41%)、亚油酸乙酯(4.08%)、亚油酸甲酯(4.06%)、 β -谷甾醇(4.40%)。本研究为开发迷果芹资源提供了科学依据。

关键词 藏药;迷果芹;脂溶性成分;气相色谱-质谱联用;芹菜脑

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-8138(2013)05-2708-04

1 引言

藏药迷果芹(*Sphallerocarpus gracilis*)系伞形科(Umbelliferae)迷果芹属单种植物,又名黄参,黄葇,野胡萝卜等。主要分布于我国的青海,西藏,甘肃等地区^[1]。迷果芹有几千年的药用历史,藏医将其全草入药,有祛风除湿等功效,用于治疗风湿性关节炎和病后体弱等症的治疗。近年来国内对它的药理研究发现,迷果芹还具有抗疲劳,抗缺氧,改善睡眠,提高记忆力等功效^[2]。迷果芹是藏药“五根散”的首药,“五根散”主要用于滋补强身,抗缺氧,干黄水。主治寒性黄水病,关节炎,腰腿肿胀,心脏病,痛风,病后体弱等症^[3]。近年来开发的“唐蕃补脑液”也是以迷果芹作为首药研制而成的,用于抗缺氧,抗疲劳和延缓衰老的治疗^[4,5]。目前迷果芹植物化学成分的研究工作主要集中在乙酸乙酯部分,对脂溶性成分的研究工作鲜见报道。本文主要研究迷果芹醇提物的石油醚萃取部分。采用气质联用的方法首次研究迷果芹的脂溶性成分,为迷果芹的综合开发和利用提供理论依据。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

本实验所用材料迷果芹,2012年9月中旬购于青海省西宁市八一路中藏药材市场,经我所卢学峰副研究员鉴定为迷果芹块根。正己烷(色谱纯,山东禹王实业有限公司),石油醚(分析纯,天津百世化工有限公司)正构烷烃(C7-C30,美国Sigma-Aldrich公司),Agilent7890A/5975C型气相色谱

① 浙江省湖州市自然科学基金(2012C50129);国家自然科学基金(31070475)

② 联系人,手机:(0)13997039273;传真:(0971)6143282;E-mail:pili@nwipb.cas.cn

作者简介:皮立(1972—),男,江西省樟树市人,副教授,博士,主要从事药物分析和植物化学研究。

韩发(1953—),男,青海省湟中县人,教授,主要从事植物生理生态研究。

收稿日期:2013-07-11;接受日期:2013-07-18

谱-质谱联用仪(GC-MS)(美国 Agilent 公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 脂溶性成分的提取

称取经 60℃烘干恒重的迷果芹块根 300g,粉碎过 40 目筛,置于 2L 烧瓶中,料液比 1:5 加 70%乙醇浸泡过夜,70℃热提取 2 h,将提取液滤出,加入适量 70%乙醇继续热提取 2h,合并提取液,回收酒精得到迷果芹的醇提取物。将醇提取物加入适量的热水溶解,移入分液漏斗中,加入等体积的石油醚(60—90℃)萃取,静置 4h,移出石油醚层,重新萃取 2 次,合并石油醚提取液,回收石油醚,挥干石油醚残余,得到石油醚萃取部分。

2.2.2 样品的前处理

迷果芹石油醚萃取部分用正己烷稀释成质量分数为 10%的溶液,保留指数测定用经正己烷稀释成质量分数为 1%的正构烷烃(C7-C30)溶液,进样前均用 0.45μm 有机相滤膜过滤,同等色谱条件下进行分析。

2.2.3 仪器分析条件

色谱条件:采用 DB-5MS 弹性石英毛细管柱(30m×0.25mm×0.25μm),载气为高纯氦气(99.999%),恒流模式,柱流量为 1.0mL·min⁻¹,汽化室温度为 250℃,程序升温,柱起始温度 50℃保持 6min,以 20℃/min 的速率程序升温至 150℃,以 8℃/min 的速率程序升温至 220℃,再以 5℃/min 的速率程序升温至 280℃保持 10min。分流比为 50:1,溶剂为正己烷,进样量为 1.0μL。

质谱条件:电子轰击(EI),电子能量 70eV,离子源温度 230℃;四级杆温度 150℃,扫描质量范围 50—800amu,全扫描方式,NIST05 质谱库。

3 结果与讨论

按照上述色谱和质谱条件对迷果芹的石油醚萃取部分进行分析,各组分均得到了较理想的分离效果,共分离出 28 个峰。色谱峰相应的质谱图经 NIST05 谱库检索及人工解析,结合保留指数共同确定,扣除柱流失后,确定其中的 26 种化合物,用峰面积归一化法计算出各成分的相对百分含量,所鉴定成分占挥发油总量的 98.77%,结果见表 1。

结果表明,藏药迷果芹脂溶性成分主要含醚类、脂肪酸类、酯类和甾醇等成分。脂溶性成分主要有芹菜脑(23.98%)、棕榈酸(11.41%)、亚油酸(35.90%)、亚油酸乙酯(4.08%)、亚油酸甲酯(4.06%)、β-谷甾醇(4.40%)。含量在 1%—2%之间的成分有:棕榈酸乙酯(1.66%)、5,8,11-十七烷三烯酸甲酯(1.35%)、5,8,11,14-二十烷四烯酸甲酯(1.84%)、维生素 E(1.21%)、豆甾醇(1.47%)。

亚油酸是人体必需不饱和脂肪酸,具有降血脂、降血压、软化血管、促进微循环的作用^[6]。芹菜脑在迷果芹的脂溶性成分中的含量很高,达到了 23.98%。芹菜脑具有退热,解痉,通经和杀虫的作用^[7]。据文献报道苜蓿芹菜脑具有延长小鼠睡眠的作用^[8],作为它的同分异构体芹菜脑可能也有相似的作用。对芹菜脑的进一步药理研究,将为揭示迷果芹促进睡眠功能找到直接理论依据。迷果芹脂溶性成分中还含有少量醚类,丁香酚甲醚和肉豆蔻醚。丁香酚甲醚广泛应用于配制伊兰型、康乃馨型、紫丁香型等香精,在食用香精和烟草香精中亦常使用^[9]。研究表明,肉豆蔻醚具有抗氧化作用和延长睡眠的作用^[8,10]。

表 1 · 迷果芹脂溶性成分的 GC/MS 测定结果

	保留时间	化合物名称	分子式	分子量	相似度	保留指数	含量(%)
1	14.201	丁香酚甲醚	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194	82	1455	0.091
2	14.391	肉豆蔻醚	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	192	95	1516	0.089
3	14.668	榄香素	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	208	91	1550	0.799
4	15.704	惕各酸香叶酯	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	236	87	1635	0.196
5	16.225	芹菜脑	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222	94	1705	23.98
6	16.790	十一烷基苯	C ₁₇ H ₂₈	232	80	1760	0.507
7	18.133	正十五酸	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242	94	1869	0.194
8	18.872	棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	94	1878	0.207
9	19.400	棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	80	1968	11.41
10	19.659	棕榈酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	92	1978	1.660
11	20.227	5,8,11-十七烷三烯酸甲酯	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	272	80	2030	1.351
12	20.920	亚油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294	94	2093	0.585
13	21.725	亚油酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	92	2183	35.90
14	21.904	亚油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	308	93	2193	4.076
15	22.004	亚麻酸甲酯	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	306	99	2201	4.061
16	22.605	5,8,11,14-二十烷四烯酸甲酯	C ₂₁ H ₃₄ O ₂	318	80	2308	1.835
17	24.314	二十烷酸(花生酸)	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312	83	2356	0.467
18	24.686	1-(1-氧代-7,10-十六烷二烯基)-吡咯烷	C ₂₀ H ₃₅ NO	305	80	2366	0.650
19	28.786	8,11,14-二十二烷三烯酸甲酯	C ₂₃ H ₄₀ O ₂	348	81	2499	0.850
20	28.929	环己甲酸十五烷基酯	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	338	80	2439	0.892
21	31.391	增塑剂					0.444
22	56.096	3,5-二烯豆甾烷	C ₂₉ H ₄₈	396	85	2525	0.411
23	57.918	维生素 E	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	430	91	3149	1.208
24	59.583	菜油甾醇	C ₂₈ H ₄₈ O	400	82	3153	0.444
25	60.397	豆甾醇	C ₂₉ H ₄₈ O	412	90	3228	1.473
26	61.912	β -谷甾醇	C ₂₉ H ₅₀ O	414	94	3234	4.403

4 结论

本文通过对迷果芹乙醇提取物石油醚萃取部分的气质联用分析,得到了 28 个成分,鉴定了其中的 26 个成分。发现迷果芹的脂溶性成分主要由醚类,脂肪酸类,酯类和甾醇类 4 类化合物组成。其中含量最高的是亚油酸(35.90%),其次是芹菜脑(23.98%),棕榈酸的含量居第三位(11.41%),其他的含量较高的化合物依次为: β -谷甾醇(4.40%),亚油酸乙酯(4.08%),亚油酸甲酯(4.06%)。本文首次对藏药迷果芹的脂溶性成分进行了 GC/MS 分析研究,为揭示藏药迷果芹抗缺氧,改善睡眠和抗炎等作用的物质基础和活性成分的深入研究提供了理论依据,为更好的开发迷果芹的医疗保健功能提供了基础数据。

参考文献

- [1] 中国科学院西北高原生物研究所. 青海经济植物志[M]. 西宁:青海人民出版社,1987. 417—418.
- [2] 杨文莲,周锐. 藏药“加果”的鉴定[J]. 青海医药杂志,1995,25(8):58—59.
- [3] 詹登. 藏药“五根散”在临床中的应用[J]. 中国民族民间医药杂志,1997,5(24):8—9.
- [4] 黄立成,冯海莲,黄秀梅等. 藏药唐蕃补脑液抗缺氧、抗疲劳作用[J]. 西北药学杂志,1999,14(2):63.

- [5] 宋晓鸿,张玉良,杨燕青等.藏药唐蕃补脑液延缓衰老作用临床观察[J].西北药学杂志,1999,14(4):167.
- [6] 张春娥,张惠,刘楚怡等.亚油酸的研究进展[J].粮油加工,2010,30(5):18—21.
- [7] 陈惠芳.植物活性成分辞典.第1册[M].北京:中国医药科技出版社,2001.293—294.
- [8] 本多义昭,沙振方.从紫苏中分离延长小鼠睡眠的时萝芹菜脑[J].国外医药·植物药分册,1989,4(3):125—126.
- [9] 陆顺忠,黎贵卿,李秋庭等.茴香菖蒲挥发油化学成分的研究[J].广西农学报,2010,25(5):18—20.
- [10] 赵祥升,黄立标,欧淑玲等.不同月份肉豆蔻叶片挥发油成分分析[J].中成药,2012,34(7):1336—1342.

Analysis of Fat-Soluble Components of Traditional Tibetan Medicine *Sphallerocarpus gracilis*

PI Li^{a,b,c,d} HAN Fa^{a,b,c} ZHAO Xiao-Hui^{a,b,c} LI Yi-Kang^{a,b,c}

WANG Xiao-Hong^{a,b,d} DENG Li^b

a(Northwest Institute of Plateau Biology,CAS,Xining 810008,P. R. China)

b(Huzhou Plateau Biological Resource Centre of Innovation,Northwest Institute of Biology,
CAS,Huzhou,Zhejiang 313000,P. R. China)

c(Key Laboratory of Adaptation and Evolution of Plateau Biota,Northwest Institute of Plateau Biology,
CAS,Xining 810008,P. R. China)

d(Graduate University Chinese Academy of Science,Beijing 100049,P. R. China)

Abstract The fat-soluble components of *Sphallerocarpus gracilis* was separated by capillary GC, the chemical constituents were determined by normalization and were identified by MS. 26 compounds were identified, which comprised more than 98.77% fat-soluble components. The major compound were linolic acid (35.90%), apiole (23.98%), palmitic acid (11.41%), ethyl linoleate (4.08%), methyl linoleate (4.06%), β -sitosterol (4.40%) etc. The results can provide scientific basis for exploitation of resource of *Sphallerocarpus gracilis*.

Key words Traditional Tibetan Medicine; *Sphallerocarpus gracilis*; Fat-Soluble Components; GC/MS; Apiole

《中国期刊引证报告》中的《光谱实验室》^①

2010 年被引频次排名	全部统计原期刊(6193 种) 第 836 名	物理学(50 种) 第 9 名
2010 年发文量排名	全部统计原期刊(6193 种) 第 571 名	物理学(50 种) 第 7 名
2011 年影响因子排名	全部统计原期刊(6218 种) 第 1389 名	物理学(50 种) 第 15 名

① 引自 <http://www.wanfangdata.com.cn>