

## 牛耳朵脂溶性成分的 GC-MS 分析\*

Analysis of Liposoluble Components from *Chirita eburnea* Hance by GC-MS\*陈文娟<sup>1,2</sup>, 文永新<sup>1</sup>, 陈月圆<sup>1</sup>, 黄永林<sup>1</sup>, 李典鹏<sup>1\*</sup>CHEN Wen-juan<sup>1,2</sup>, WEN Yong-xin<sup>1</sup>, CHEN Yue-yuan<sup>1</sup>, HUANG Yong-lin<sup>1</sup>, LI Dian-peng<sup>1\*</sup>

(1. 广西壮族自治区中国科学院广西植物研究所, 广西桂林 541006; 2. 广西师范大学, 广西桂林 541004)

(1. Guangxi Institute of Botany, Guangxi Zhuang Autonomous Region and the Chinese Academy of Sciences, Guilin, Guangxi, 541006, China; 2. Guangxi Normal University, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要: 采用气相色谱-质谱联用技术对牛耳朵 (*Chirita eburnea* Hance) 脂溶性成分进行分析, 结合质谱离子图及 NIST05a.L 化合物谱库检索对分离出的组分进行鉴定, 并应用面积归一化法测定各组分的相对百分含量。共分离出 30 个组分, 鉴定其中 24 个组分, 占总量的 87.38%。牛耳朵脂溶性主要成分为: 亚油酸乙酯 (10.86%), 油酸乙酯 (9.46%), 十四烷酸乙酯 (9.15%),  $\beta$ -谷甾醇 (6.99%), *n*-棕榈酸 (4.89%)。

关键词: 脂溶性成分 气相色谱-质谱 牛耳朵

中图分类号: O657.63, Q946.91 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2009)02-0174-03

**Abstract** To analyze liposoluble components of *Chirita eburnea* Hance. GC-MS was used. The components were identified by analysis of MS spectra and indexing of NIST05a.L spectral database. Their relative contents were quantified by peak area normalization. 30 components were separated and 24 components were identified, which comprising 87.38% of the total liposoluble constituents. The major liposoluble constituents of *Chirita eburnea* Hance are Linoleic acid ethyl ester (10.86%), Ethyl oleate (9.46%), Tetradecanoic acid, hydroxy ethyl (9.15%),  $\beta$ -Sitosterol (6.99%) and *n*-Hexadecanoic acid (4.89%).

**Key words** liposoluble components, GC-MS, *Chirita eburnea* Hance

牛耳朵 (*Chirita eburnea* Hance) 又名石三七、石虎耳, 为苦苣苔科唇柱苣苔属植物, 根茎或全草入药, 多年生草本, 根粗壮; 生于石山, 丘陵或山地溪边, 分布于广西、广东、湖南、湖北、及四川、贵州等地。文献 [1] 记载牛耳朵性味甘、平, 有补虚、止咳、止血、除湿的功效。文献 [2] 记载牛耳朵根茎具有清肺、止血、解毒、治肺结核等功用。在广西民间广泛用来治疗肺结核、高血压等疾病。国内外对牛耳朵的化学成分研究较少, 只有蔡祥海等<sup>[3,4]</sup> 对其乙酸乙酯部位的化学成分进行了研究, 尚未见有文献报道牛耳朵其它部位的

化学成分研究, 也未见用 GC-MS 分析牛耳朵脂溶性成分。为了探索牛耳朵的脂溶性成分的药用价值, 本文采用 GC-MS 对牛耳朵乙醇浸膏的石油醚部位进行研究, 共分离得到 30 个组分, 鉴定了其中 24 个组分, 并用面积归一化法测定了各组分的相对含量。

## 1 实验部分

## 1.1 材料、仪器和试剂

材料: 牛耳朵于 2008 年 7 月采自广西桂林市雁山镇, 经广西植物研究所韦发南研究员鉴定为苦苣苔科唇柱苣苔属植物牛耳朵 (*Chirita eburnea* Hance) 新鲜全草。

仪器: 7890A / 5975C 型 GC-MS 联用仪 (美国 Agilent 公司生产); BUCHI-R200 旋转蒸发器 (瑞士 Buchi 公司出品)。

收稿日期: 2008-11-17

作者简介: 陈文娟 (1983-), 女, 硕士研究生, 主要从事天然产物的提取分离和应用研究工作。

\* 广西科学研究与技术开发计划应用基础研究专项项目 (桂科基 0832022) 资助。

\* \* 通讯作者。

试剂: 75%乙醇;石油醚 乙醚、无水硫酸钠均为分析纯。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 牛耳朵脂溶性成分的提取

新鲜牛耳朵 10 kg,室内阴干,用 75%乙醇加热回流提取 2次(每次 3h),减压浓缩,得浸膏 700g。用适量的水溶解浸膏,依次用石油醚 乙酸乙酯 正丁醇和水萃取,浓缩石油醚萃取液得浸膏 41g。取少量石油醚部位浸膏溶于乙醚,过滤,无水硫酸钠脱水干燥,用 0.45 $\mu$ m 的微孔滤膜滤过,待测。

### 1.2.2 GC-MS 条件

气相色谱条件 (GC): 色谱柱为 HP-5MS 5% Phenyl methyl Siloxane (30m $\times$  250 $\mu$ m $\times$  0.25 $\mu$ m) 石英毛细管色谱柱;载气为 99.999% 的高纯氮气,载气流量 1.0ml/min;升温程序为:柱温从 180 $^{\circ}$ C 开始,保持 3 min,以 6 $^{\circ}$ C/min 速率升至 280 $^{\circ}$ C,保持 5 min;汽化室温度 280 $^{\circ}$ C; FID 检测器加热器 290 $^{\circ}$ C;进样方式为 GC 自动进样器,进样量为 1 $\mu$ l,溶剂延迟 4min,分流比为 20:1;进样口温度 300 $^{\circ}$ C。

质谱条件 (MS): EI 离子源温度 230 $^{\circ}$ C; MS 四极杆温度 150 $^{\circ}$ C; 电子轰击能量 (EI) 70eV; 扫描质量为 50~500 amu,全扫描方式。

表 1 牛耳朵脂溶性成分及其相对含量

Table 1 The liposoluble components and their relative contents in *Chirita eburnea* Hance

峰号 Peak No.	保留时间 Retention time (min)	化合物名称 Compounds	分子式 Molecular formula	分子量 M. W	相对含量 Relative content (%)	匹配度 Matching degree (%)
1	6.847	未鉴定 Unknown			0.94	
2	7.781	<i>n</i> 棕榈酸 <i>n</i> -hexadecanoic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256	4.89	96
3	7.947	9-乙基 十六烯酸酯 Ethyl-9-hexadecenoate	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282	1.51	96
4	8.175	十四烷酸乙酯 Tetradecanoic acid, hydroxy ethyl	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256	9.15	94
5	8.648	十三烷酸 Tridecanoic acid	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	214	1.11	84
6	9.068	十七烷酸乙酯 Heptadecanoic acid, ethyl ester	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	298	2.81	91
7	9.758	2-(1-羟乙基)-1,6-二甲基 呋喃并 [2,3-H] 香豆素 Furo [2,3-H] coumarine, 2-(1-hydroxyethyl)-1,6-dimethyl	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	258	1.51	89
8	10.033	( <i>Z,Z</i> )-9,12十八碳二烯酸 9,12-octadecadienoic acid-( <i>Z,Z</i> )	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280	4.21	99
9	10.116	2-甲基-9,10-蒽醌二酮 9,10-anthracenedione, 2-methyl	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	222	4.78	96
10	10.375	亚油酸乙酯 Linoleic acid ethyl ester	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	308	10.86	99
11	10.427	油酸乙酯 Ethyl oleate	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	310	9.46	99
12	10.718	十八碳二烯酸乙酯 Octadecanoic acid, ethyl ester	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	312	1.52	98
13	10.879	未鉴定 Unknown			0.79	

## 2 结果与分析

按上述实验方法和条件,通过 GC-MS 对牛耳朵脂溶性成分进行分析共分离出 30 个组分,总离子流图见图 1 所得质谱信息用 NIST05a.L 数据库进行自动检索,通过与标准谱图对照,分析,确定出其中 24 个组分的化学结构,占总量的 87.38%。用面积归一化法计算各个组分在牛耳朵脂溶性成分中的相对含量如表 1 所示。

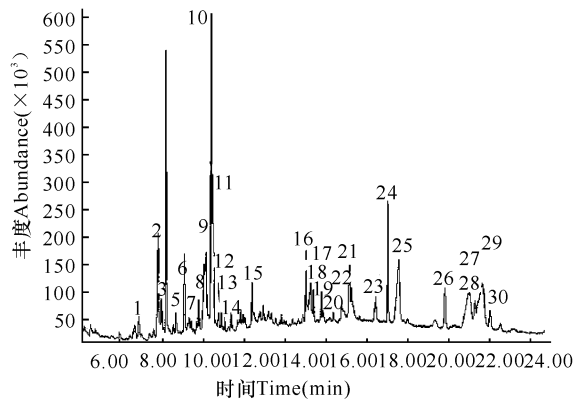


图 1 牛耳朵脂溶性成分总离子流色谱

Fig. 1 Total ion chromatogram of liposoluble components in *Chirita eburnea* Hance

Continued table 1

峰号 Peak No.	保留时间 Retention time (min)	化合物名称 Compounds	分子式 Molecular formula	分子量 M. W	相对含量 Relative content (%)	匹配度 Matching degree (%)
14	11.340	1-羟基-4-甲基蒽醌 1-hydroxy-4-methylanthraquinone	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	238	0.38	95
15	12.373	未鉴定 Unknown			1.33	
16	15.009	2,2-双异亚丙基-3-甲基苯并呋喃 2,2-isopropylidenebis(3-methylbenzofuran)	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	304	3.64	89
17	15.227	4-2-氨基酰基-2-氰基-乙酰胺-安息香酸乙酯 4-(2-carbamoyl-2-cyano-1-methylvinylamino)benzoic acid, ethyl ester	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	273	1.89	95
18	15.362	1,2-苯二甲酸-2-乙基己基酯 1,2-benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl) ester	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278	1.07	90
19	15.746	N4,N4'-二丙基-联苯基-4,4'-二胺 N4,N4'-dipropyl-biphenyl-4,4'-diamine	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub>	268	0.77	86
20	16.742	1,8-二羟基-3-甲基-9,10-蒽醌二酮 9,10-anthracenedione, 1,8-dihydroxy-3-methyl	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	254	0.44	82
21	17.121	(Z,Z)-9,17-十八二烯醛 9,17-octadecadienal-(Z,Z)	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O	264	2.82	96
22	17.219	(Z,Z)-2-甲基-3,13-十八碳二烯醇 2-methyl-z,z-3,13-octadecadienol	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O	280	2.13	93
23	18.397	十六烷酸乙酯 Hexadecanoic acid, ethyl ester	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284	1.07	89
24	18.999	全顺-2,6,10,15,19,23-六甲基-2,6,10,14,18,22-二十四烷六烯 2,6,10,14,18,22-tetracosahexaene 2,6,10,15,19,23-hexamethyl, (all-E)	C <sub>30</sub> H <sub>60</sub>	410	4.34	99
25	19.523	β-谷甾醇 β-Sitosterol	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	414	6.99	99
26	21.816	[s-(R',S')] -2,10-二甲基-二十五烷酸甲酯 Pentacosanoic acid, 2,10-dimethyl-methyl ester, [s-(R',S')]	C <sub>28</sub> H <sub>56</sub> O <sub>2</sub>	424	2.32	89
27	22.999	未鉴定 Unknown			3.98	
28	23.274	γ-生育酚 γ-Tocopherol	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	416	1.90	97
29	23.643	未鉴定 Unknown			10.03	
30	24.022	未鉴定 Unknown			1.38	

从表可知,牛耳朵石油醚提取物中的脂溶性成分主要为脂肪酸酯,如亚油酸乙酯(10.86%),油酸乙酯(9.46%),十四烷酸乙酯(9.15%),*n*-棕榈酸(4.89%)等。其中亚油酸乙酯含量最高。亚油酸乙酯普遍存在于人和动物体内,是人体必需脂肪酸之一,它直接影响着动物的生长和繁殖能力,具有降低血清胆固醇和低密度脂蛋白胆固醇的作用<sup>[5]</sup>。油酸乙酯用于表面活性剂和其他有机化学品的制备,也用作香精、香料、润滑剂、抗水剂、树脂韧化剂、渗透剂、助溶剂、医药、化妆品的原料。我们在牛耳朵脂溶性成分中,还发现γ-生育酚,即Vitamin E。Vitamin E与动物的生殖能力有关,具有抗不育作用,临床用于习惯性流产、不孕症及更年期障碍,进行性肌营养不良,间歇性跛行及动脉粥样硬化等的预防<sup>[6]</sup>。此外,Vitamin E可用于延缓衰老<sup>[6,7]</sup>。

### 3 结论

从牛耳朵的石油醚部位中共检测出30个组分,鉴定了24个组分,占总量的87.38%。牛耳朵石油醚提取物中的脂溶性成分主要为脂肪酸酯,其中亚油酸乙酯

含量最高,其次是油酸乙酯,十四烷酸乙酯,*n*-棕榈酸等。本文关于脂肪酸的报道属于首次,是对牛耳朵化学成分研究的一个补充。

#### 参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海人民出版社, 1977.
- [2] 广西壮族自治区中医药研究所. 广西药用植物名录 [M]. 南宁: 广西人民出版社, 1986.
- [3] 蔡祥海, 邓德山, 马云保, 等. 牛耳朵的化学成分 [J]. 中草药, 2005, 36(4): 510-514.
- [4] Cai X H, Luo X D, Zhou J, et al. Quinones from *Chirita eburnea* [J]. J Nat Prod, 2005, 68(5): 797-799.
- [5] 陕西省粮油科学研究所, 西安油脂化工厂, 西安第二人民医院. 亚油酸乙酯试制试验报告 [J]. 中国油脂, 1978, (z1): 115-118.
- [6] 郭红菊. 维生素 E 功能的研究进展 [J]. 天水师范学院学报, 2005(5): 44-46.
- [7] 刘吉成, 翟伟宇. 维生素 E 的研究进展 [J]. 中国医院药学杂志, 2001(2): 611, 711.

(责任编辑: 邓大玉)