

田皂角中的脂溶性成分分析^{*}

Liposoluble Components from *Aeschynomene indica* L.

陈家源, 谭 晓, 卢文杰, 牙启康^{**}

CHEN Jia-yuan, TAN Xiao, LU Wen-jie, YA Qi-kang

(广西中医药研究院, 广西南宁 530022)

(Guangxi Institute of Traditional Medical and Pharmaceutical Sciences, Nanning, Guangxi, 530022, China)

摘要: 采用硅胶柱层析、甲酯化和气相色谱-质谱-计算机联用技术对田皂角 (*Aeschynomene indica* L.) 脂溶性成分进行分析和鉴定, 结果分离出 53 个组分, 确认了其中的 31 个成分。这些成分主要为脂肪酸成分, 均为首次在该植物中鉴定出。

关键词: 田皂角 脂溶性成分 气-质联用

中图法分类号: O657.7.R284-1 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2011)03-0226-02

Abstract: Liposoluble components from *Aeschynomene indica* L. were isolated by silica gel column chromatography and analyzed by GC-MS-DS technique, respectively. 53 components were separated and 31 of them were identified. Fatty acids are major chemical constituents of petroleum ether extract from *Aeschynomene indica* L. All the compounds were first identified from the plant.

Key words: *Aeschynomene indica* L., liposoluble components, GC-MS

田皂角 (*Aeschynomene indica* L.) 为豆科合萌属植物, 是广西瑶族常用的传统药物之一, 瑶药名为林造可 (linh zaux gov), 生于潮湿或水边, 分布于西南、中南、华东、华北等地, 在广西各地分布于凌云、武鸣、南宁、贵港、玉林、昭平、钟山、富川、全州、三江、柳江、金秀等县市^[1]。田皂角味甘、苦, 性微寒, 具有清热利湿、祛风明目、通乳之功效。在广西瑶族地区, 田皂角在民间临床使用广泛, 用于治疗感冒发热、尿路感染或结石、小便不利、血尿、水肿、痢疾、乳汁不通、胆囊炎、夜盲症、白内障、痈疮、湿疹、皮肤瘙痒等疾^[1]。田皂角作为一种民族特色药在广西瑶族地区使用历史悠久, 值得研究与开发。有关田皂角化学成分研究尚未见报道。本文报道田皂角脂溶性成分, 所有成分均首次在该化合物中鉴定。

收稿日期: 2011-03-22

修回日期: 2011-04-16

作者简介: 陈家源 (1953-), 男, 副主任药师, 主要从事中药化学及其相关领域研究。

^{*} 广西中医药管理局中医药科技专项 (GZKZ09-45) 资助。

^{**} 通讯作者: 牙启康, 男, 助理研究员, 从事中药化学研究与开发。

1 实验部分

1.1 主要原料、仪器与试剂

田皂角药材于 2009 年 11 月采自广西荔浦县, 由广西中医药研究院何开家主任中药师鉴定为田皂角 (*Aeschynomene indica* L.), 样品存放在广西中医药研究院中药研究所标本室 (样品编号: No. 49-158)。石油醚、乙酸乙酯等均为国产分析纯试剂。美国 Agilent 6890GC/5973MS 气相色谱-质谱-计算机联用仪。

1.2 实验方法

1.2.1 提取与分离

田皂角药材, 阴干, 粉碎, 取 5 kg, 95% 乙醇回流提取 4 次, 每次 10000ml, 合并提取液, 滤过减压回收乙醇, 得流浸膏 1800g, 加水混悬, 依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯萃取, 回收溶剂后得提取物分别为 90g、20.5g、24g。石油醚部位经硅胶柱层析, 石油醚-乙酸乙酯 (100:0→70:30) 梯度洗脱, 得 63 个流分, 每份 1500ml, 第 1~17 流分为半固体油状物, 共 8.5g。

1.2.2 鉴定

经定性分析, 主要成分为长链脂肪烃和长链脂肪

酸,长链脂肪酸甲酯化后容易气化,便于GC-MS分析,故先对这些流份进行甲酯化,然后采用GC-MS进行分析鉴定。

甲基化方法如下:取1~17流份半固状油状物200mg置于50ml具塞烧瓶中,加石油醚(60~90℃)-苯(1:1,V/V)20ml使其溶解,加0.4mol/L KOH-MeOH溶液10ml,摇匀,于45℃恒温水浴1h,停止加热,加纯净水20ml,振摇,待分层清晰后分取上清液,无水硫酸钠脱水,过滤,滤液作为色谱分析试样,进行气相色谱-质谱测试。

气相色谱-质谱测试条件为:HP-5MS石英毛细管色谱柱,30m×0.25mm×0.25μm;柱温,程序升温60~260℃,初始温度60℃,升温速率10℃/min,升至110℃,升温速率5℃/min升至180℃保持3min,升温速率5℃/min升至215℃保持3min,升温速率5℃/min升至260℃保持3min;载气为He,柱流量1.0ml/min,分流比为20:1;进样口温度250℃,EI电离方式,离子源温度250℃,电离能量70eV;扫描质量范围35~500amu;进样量0.6μl。色谱峰面积归一化法计算各主要成分的相对含量。

2 结果与分析

经测试,样品的总离子流(TIC)如图1所示。经GC-MS检测,所测成分的质谱图经计算机质谱数据库检索和比对,按面积归一化法测得各组分的相对百分含量结果见表1。表1分析结果表明,脂溶性成分的主要化学成分为脂肪酸类化合物,其中以棕榈酸和亚油酸含量最高,含量分别为21.34%和20.71%。亚油酸为不饱和酸,是公认的唯一的人体必需脂肪酸,能与胆固醇结合成酯并促使其降解为胆酸而排出,进而使血中胆固醇水平降低。亚油酸通过改变胆固醇在体内分布,减少了脂质在血管壁的沉积,使血管壁的功能得到维持和改善,并降低血中低密度脂蛋白、极低密度脂蛋白及甘油三酯水平,使高密度脂蛋白水平升高。

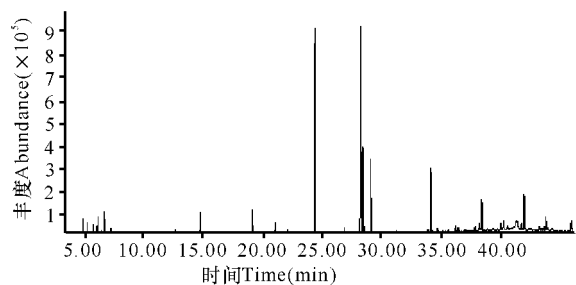


图1 样品的总离子流

Fig.1 TIC of sample

表1 田皂角脂溶性成分的GC-MS分析结果

Table 1 Liposoluble constituents of *Aeschynomene indica* L. analyzed by GC/MS

编号 No.	时间 Time(min)	化合物 Compounds	分子式 Formular	相对含量 Percent(%)
1	6.99	1-甲基-茛满 Indan, 1-methyl-	C ₁₀ H ₁₂	0.2
2	7.48	萘 Naphthalene	C ₁₀ H ₈	0.2
3	12.52	α-古芸烯 α-Gurjunene	C ₁₅ H ₂₄	0.37
4	12.68	石竹烯 Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	0.26
5	14.07	β-桉叶烯 β-Eudesmene	C ₁₅ H ₂₄	0.32
6	14.23	2,4-二叔丁基苯酚 Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-	C ₁₄ H ₂₂ O	0.15
7	14.66	月桂酸 Dodecanoic acid	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	1.58
8	19.01	豆蔻酸 Methyl tetradecanoate	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	1.76
9	20.92	9-十二碳烯酸 (E)-9-Dodecenoic acid	C ₁₃ H ₂₄ O ₂	1.23
10	21.43	十五烷酸 Pentadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0.46
11	22.02	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮 2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-	C ₁₈ H ₃₆ O	0.54
12	23.52	9-十六烯酸 9-Hexadecenoic acid	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	0.16
13	24.30	棕榈酸 Hexadecanoic acid	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	21.34
14	26.77	十七酸 Heptadecanoic acid	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.68
15	28.16	亚油酸 Linoleic acid	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	20.71
16	28.23	9,12,15-十八碳三烯酸 9,12,15-Octadecatrienoic acid	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	6.67
17	28.36	9-十八烯酸 9-Octadecenoic acid	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	7.92
18	28.48	7-十八烯酸 7-Octadecenoic acid	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	0.75
19	29.01	硬脂酸 Octadecanoic acid	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	6.64
20	34.04	花生酸 Eicosanoic acid	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	7.38
21	36.10	二十四烷 Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	0.73
22	36.34	二十一烷酸 Henicosanoic acid	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	0.55
23	38.14	二十五烷 Pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	0.75
24	38.36	山萘酸 Docosanoic acid	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	3.27

(下转第232页 Continue on page 232)

致谢:

感谢广西医科大学陈萍教授、贾文广对本实验的支持。

参考文献:

[1] Lau Y L, Chan L C, Chan Y Y, et al. Prevalence and genotypes of alpha- and beta-thalassemia carriers in Hong Kong - implications for population screening[J] . N Engl J Med 1997, 336(18): 1298-1301.

[2] Yong K N, Wadsworth D, Langlois S, et al. Thalassemia carrier screening and prenatal diagnosis among the British Columbia (Canada) population of Chinese descent[J] . Clin Genet, 1999, 55(1): 20-25.

[3] Xu X M, Zhou Y Q, Luo G X, et al. The prevalence and spectrum of alpha and beta thalassaemia in Guangdong Province; implications for the future health burden and population screening[J] . J Clin Pathol 2004, 57(5): 517-522.

[4] 张俊武, 龙桂芳. 蛋白与血红蛋白病[M] . 南宁: 广西科学技术出版社, 2003.

[5] Arrondo J L, Goni F M. Structure and dynamics of membrane proteins as studied by infrared spectroscopy [J] . Prog Biophys Mol Biol, 1999, 72(4): 367-405.

[6] 彭立新, 王桂文, 姚辉璐, 等. 傅里叶变换红外光谱诊断地中海贫血症[J] . 分析化学, 2008, 10: 1369-1374.

[7] 彭立新, 王桂文, 姚辉璐, 等. FTIR-HATR 诊断 β -地中海贫血及其机理研究[J] . 光谱学与光谱分析, 2009, 29(5): 1232-1236.

[8] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用[M] . 北

京: 科学技术文献出版社, 1994.

[9] Liu K Z, Tsang K S, Li C K, et al. Infrared spectroscopic identification of β -thalassaemia[J] . Clin Chem, 2003, 49(7): 1125-1132.

[10] Zanyar M, Shazza R, Ihtesham R. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of biological tissues[J] . Applied Spectroscopy Reviews, 2010, 43(2): 134-179.

[11] Labotka R J, Honig G R. 31P NMR spectroscopy of erythrocytes in congenital hemolytic anemias; detection of heterogeneous erythrocyte populations and quantification of intracellular 2, 3-diphosphoglycerate[J] . Am J Hematol, 1980, 9(1): 55-65.

[12] Ting Y L, Naccarato S, Qualtieri A, et al. In vivo metabolic studies of glucose, ATP and 2, 3-DPG in beta-thalassaemia intermedia, heterozygous beta-thalassaemic and normal erythrocytes: 13C and 31P MRS studies[J] . Br J Haematol, 1994, 88(3): 547-54.

[13] Paluszkiwicz C, Kwiatek W M, Bana A, et al. SR-FTIR spectroscopic preliminary findings of non-cancerous, cancerous, and hyperplastic human prostate tissues[J] . Vibrational Spectroscopy, 2007, 43(1): 237-242.

[14] Gazi E, Dwyer J, Lockyer N P, et al. A Study of cytokinetic and motile prostate cancer cells using synchrotron based FTIR - microspectroscopic imaging[J] . Vibrational Spectroscopy, 2005, 38(2): 193-201.

[15] Eckel R, Huo H, Guan H W, et al. Characteristic infrared spectroscopic patterns in the protein bands of human breast cancer tissue[J] . Vibrational Spectroscopy, 2001, 27(2): 165-173.

(责任编辑: 陈小玲)

(上接第 227 页 Continue from page 227)

续表 1

Continue table 1

编号 No.	时间 Time(min)	化合物 Com pounds	分子式 Formular	相对含量 Percent(%)
25	39.98	二十六烷 Hexacosane	$C_{26}H_{54}$	0.65
26	40.19	二十三烷酸 Tricosanoic acid	$C_{24}H_{48}O_2$	0.89
27	41.33	十六基环氧乙烷 Oxirane, hexadecyl-	$C_{18}H_{36}O$	2.71
28	41.93	二十四烷酸 Tetracosanoic acid	$C_{25}H_{50}O_2$	3.78
29	43.77	(角)鲨烯 Squalene	$C_{30}H_{50}$	1.65
30	43.90	二十五烷酸 Pentacosanoic acid	$C_{26}H_{52}O_2$	0.34
31	45.94	三十六烷 Hexatriacontane	$C_{36}H_{74}$	0.82

3 结论

通过毛细管气相色谱和气相色谱-质谱-计算机分析, 从田皂角醇提取物石油醚部位的油状物中检出 53 个组分, 确认出其中的 31 个成分。这些成分均为首次在该植物中报道, 为其进一步开发和利用提供了科学的资料。

参考文献:

[1] 覃迅云, 罗金裕, 高志刚. 中国瑶药学[M] . 北京: 民族出版社, 2002, 570-571.

(责任编辑: 邓大玉)