

尖尾枫脂溶性成分分析*

Analysis of Liposoluble Components in *Callicarpa longissima*高 微^{1,2}, 刘布鸣^{1,2,*}, 冯 军^{1,2}, 黄 艳^{1,2}, 何开家^{1,2}, 邱宏聪^{1,2}GAO Wei^{1,2}, LIU Bu-ming^{1,2}, FENG Jun^{1,2}, HUANG Yan^{1,2}, HE Kai-jia^{1,2}, QIU Hong-cong^{1,2}

(1. 广西中医药研究院, 广西南宁 530022; 2. 广西中药质量标准研究重点实验室, 广西南宁 530022)

(1. Guangxi Institute of Traditional Medical and Pharmaceutical Science, Nanning, Guangxi, 530022, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine Quality Standards, Nanning, Guangxi, 530022, China)

摘要: 采用硅胶柱层析、甲酯化和气相色谱-质谱方法, 分析广西特色瑶药植物尖尾枫 [*Callicarpa longissima* (Hemsl.) Merr.] 的脂溶性化学成分。结果分离出 39 个组分, 并鉴定确认了其中的 29 个成分。确认的 29 个成分主要为脂肪酸类化合物, 均为首次在该植物中被鉴定出来。

关键词: 成分分析 脂溶性成分 尖尾枫 气质联用

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2012)02-0147-02

Abstract: Liposoluble components extracted from *Callicarpa longissima* (Hemsl.) Merr were separated by silica gel column chromatography, methylated and analyzed by GC-MS. 39 components were separated and 29 of them were identified. Fatty acids were major chemical constituents of petroleum ether extract from *Callicarpa longissima* (Hemsl.). All the compounds were first identified from the plant.

Key words: chemical component, liposoluble component, *Callicarpa longissima*, GC-MS

尖尾枫 [*Callicarpa longissima* (Hemsl.) Merr] 为马鞭草科紫珠属植物, 系广西特色瑶药“虎牛钻风”中七十二风中粘手风^[1]的来源植物。该药材味辛微苦, 性温, 入肺、肝二经^[2], 常用于治疗风湿骨痛、关节痛、跌打损伤、风寒咳嗽、腹痛、风湿性腰腿痛、瘫痪、小儿麻痹后遗症、产后风、骨折、毒蛇咬伤。尖尾枫作为一种民族特色药材, 在广西壮、瑶族地区使用具有悠久历史, 值得研究与开发。目前国内还没有有关尖尾枫化学成分分析的文献报道。本文对尖尾枫石油醚部位分离得到的脂溶性化学成分进行分析, 确认的 29 个成分均首次在该植物中被鉴定。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与试样

美国 Agilent 6890A 气相色谱-5973N 质谱联用仪。石油醚(60~90℃)、乙酸乙酯、苯、无水硫酸钠等均为分析纯。尖尾枫地上部分于 2010 年采集于广西桂平, 经广西中医药研究院何开家主任药师鉴定为马鞭草科紫珠属尖尾枫植物。

1.2 实验方法

1.2.1 提取与供试品制备

尖尾枫药材, 阴干, 粉碎, 取 14kg, 95% 乙醇回流提取 3 次, 过滤, 合并提取液, 滤过减压回收乙醇, 得浸膏 1320g, 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 291g、259g、86g。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 98 个流分。进一步硅胶柱分离得到半固体油状物 A、B。其中 A 为石油

收稿日期: 2012-04-20

作者简介: 高 微(1984-), 女, 实习研究员, 主要从事中药、天然药化学成分与质量标准研究。

* 广西青年基金项目(桂科青 0991039) 资助。

** 通讯作者: Tel: (0771) 5883405; E-mail: liubuming@yahoo.com.cn.

醚洗脱得到, B 为石油醚-乙酸乙酯混合溶剂洗脱得到。经定性分析, 主要成分为长链脂肪烃和长链脂肪酸。分别取 A、B 各 200 mg 置于 50 ml 具塞烧瓶中, 加石油醚 (60~90℃) - 苯 (1:1, V/V) 20 ml 使其溶解, 加 0.4 mol/L KOH-MeOH 溶液 10 ml, 摇匀, 于 45℃ 恒温水浴 1 h, 停止加热, 加纯净水 20 ml, 振摇, 待分层清晰后分取上清液, 无水硫酸钠脱水, 过滤, 滤液作为供试品。

1.2.2 气相色谱-质谱分析条件

HP-5MS 石英毛细管色谱柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm); 升温程序: 样品 A: 初始温度 80℃, 保持 3 min, 以 20℃/min 升温至 160℃, 保持 5 min, 再以 10℃/min 升温至 270℃, 保持 5 min; 样品 B: 初始温度 80℃, 保持 3 min, 以 20℃/min 升温至 150℃, 然后以 3℃/min 升温至 210℃, 保持 5 min, 再以 5℃/min 升温至 280℃, 保持 3 min。质谱条件: 载气为 He, 柱流量 1.0 ml/min, 进样量 0.4 μl, 分流比为 50:1。进样口温度 250℃, EI 电离方式, 离子源温度 250℃。电离能量 70 eV, 扫描质量范围为 35~500 amu。

2 结果与分析

在上述条件下对供试品进行 GC-MS 测试, 得到样品 A 和 B 的总离子流图 (TIC), 分别见图 1 和图 2。对总离子流图 1 和图 2 中各峰经质谱扫描得到的成分质谱图经 HPMSD 化学工作站 NIST98 标准质谱数据库检索, 并把主要色谱峰的质谱裂片图与文献 [3] 核对, 对基峰、质荷比和相对丰度等进行比较, 并

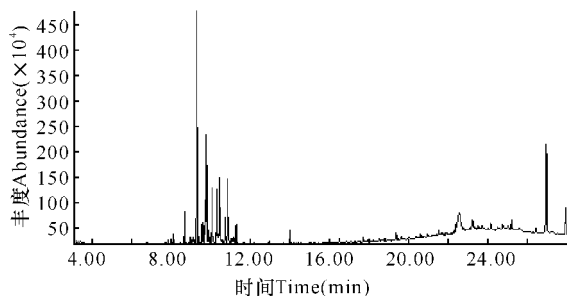


图 1 样品 A 的总离子流
Fig. 1 TIC of sample A

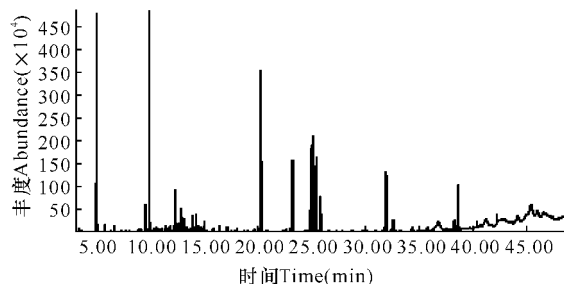


图 2 样品 B 的总离子流
Fig. 2 TIC of sample B

结合有关图谱解析, 分别对各色谱峰加以确认, 按峰面积归一化法计算各化合物的百分含量。从样品 A 鉴定确认了 11 个成分, 详见表 1; 从样品 B 鉴定确认了 19 个成分, 详见表 2。

表 1 样品 A 脂溶性成分分析结果

Table 1 Liposoluble constituents of sample A

序号 No.	化合物 Compound	时间 (min)	分子式 Mole- cular formula	分子量 Mole- cular weight	相对百 分含量 Relative content (%)	匹配度 Matching degree (%)
1	可巴烯 Copaene	8.59	C ₁₅ H ₂₄	204	2.27	97
2	石竹烯 Caryophyllene	9.19	C ₁₅ H ₂₄	204	24.98	94
3	香树烯 Alloaromadendrene	9.46	C ₁₅ H ₂₄	204	2.13	94
4	菖蒲烯 Calamenene	9.57	C ₁₅ H ₂₂	202	1.10	90
5	1,1,4,7-四甲基- 1a,2,3,4,4a,5, 6,7b-八氢-1H-环 丙烯并[e]萘 α-Gurjunene	9.63	C ₁₅ H ₂₄	204	2.19	95
6	α-律草烯 α-caryophyllene	9.68	C ₁₅ H ₂₄	204	8.73	98
7	β-瑟临烯 β-selinene	10.20	C ₁₅ H ₂₄	204	5.28	99
8	δ-毕澄茄烯 δ-Cadinene	10.75	C ₁₅ H ₂₄	204	10.00	95
9	二十四烷 Tetracosane	25.14	C ₂₄ H ₅₀	338	4.50	97
10	9-辛基-十七烷 9-octyl-Heptade- cane	26.90	C ₂₅ H ₅₂	352	1.00	93
11	角鲨烯 Squalene	27.89	C ₃₀ H ₅₀	410	14.00	91

表 2 样品 B 脂溶性成分分析结果

Table 2 Liposoluble constituents of sample B

序号 No.	化合物 Compound	时间 (min)	分子式 Mole- cular formula	分子量 Mole- cular weight	相对百 分含量 Relative content (%)	匹配度 Matching degree (%)
1	2-乙基己醇 2-ethylhexanol	4.93	C ₈ H ₁₈ O	130	10.00	93
2	石竹烯 Caryophyllene	9.48	C ₁₅ H ₂₄	204	1.30	99
3	邻苯二甲酸 Pthalic acid	9.86	C ₈ H ₆ O ₄	166	12.00	91
4	石竹素 Caryophyllene ox- ide	12.28	C ₁₅ H ₂₄ O	220	2.76	96
5	红没药醇 α-Bisabolol	14.21	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1.30	95
6	肉豆蔻酸 Myristic acid	15.00	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	1.80	95
7	棕榈酸 Palmitic acid	20.23	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	14.00	98
8	亚油酸 Linoleic acid	24.88	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	7.60	99
9	亚麻酸 Linolenic acid	25.06	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278	8.83	99

(下转第 151 页 Continue on page 151)

取不同批号的6批样品,每批2份,精密称定,制备供试品溶液。精密吸取供试溶液10 μ l,按2.1项色谱条件测定的结果(表2)比较理想。

表2 样品中的姜黄素测定结果(n=2)

Table 2 Content of Curcumin samples (n=2)

产地 Growing areas	姜黄素含量 Content of curcumin(%)		平均含量 Average content (%)
	1	2	
横县那阳 Hengxian Nayang	0.024	0.024	0.024
横县莲塘 Hengxian Liantang	0.017	0.018	0.018
横县校椅 Hengxian Xiaoyi	0.017	0.017	0.017
灵山陆屋 Lingshan Luwu	0.024	0.024	0.024
灵山沙坪 Lingshan Shaping	0.017	0.017	0.017
南宁西郊 Nanning Xijiao	0.016	0.017	0.017

3 结论

参照中国药典中有关检测姜黄素的项目,本实验采用430nm为检测波长,以乙腈:4%冰醋酸(48:52)为流动相,样品中姜黄素与其他杂质峰完全分

离,并能在20min内出峰完毕,达到分析要求。

本文以甲醇作为提取溶剂,用先冷浸30min再超声30min作为提取方法,建立高效液相色谱法测定广西壮药毛郁金中姜黄素含量,结果准确,重复性良好,对广西壮药毛郁金的质量控制有实际的应用意义,可以为进一步制定毛郁金的质量标准提供科学的依据。

参考文献:

- [1] 广西壮族自治区食品药品监督管理局编. 广西壮族自治区壮药质量标准[M]. 第2卷. 南宁: 广西科学技术出版社, 2011.
- [2] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编[M]. 上册. 北京: 人民卫生出版社, 1975.
- [3] 黄勇其, 莫艳珠, 耿晓照, 等. 黔产毛郁金的镇痛、止血作用实验研究[J]. 现代中药研究与实践, 2004, 18(4): 48.
- [4] 郭晓应, 陈敏珠, 徐叔云. 郁金对大鼠抗炎作用[M]. 药学通报, 1982, 17(6): 1.
- [5] 李凌夫, 贾宽, 杨宝华, 等. 郁金1号注射液对正常小鼠免疫功能的影响[J]. 中医药学报, 1987, 27(2): 39.

(责任编辑: 邓大玉)

(上接第148页 Continue from page 148)

续表2

Continued table 2

序号 No.	化合物 Compound	时间 (min)	分子式 Mole- cular formula	分子量 Mole- cular weight	相对百 分含量 Relative content (%)	匹配度 Matching degree (%)
10	油酸 Oleic acid	25.21	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	2.16	95
11	叶绿醇 Phytol	25.39	C ₂₀ H ₄₀ O	296	7.70	91
12	硬脂酸 Stearic acid	25.79	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	3.13	99
13	二十酸 Eicosanoic acid	32.58	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312	1.26	99
14	10,11-(4',5'-二甲 基苯并)[3,2]二 聚二甲苯 10,11-(4',5'-dime- thylbenzo)[3,2] paracyclophane	34.36	C ₂₃ H ₂₂	298	1.00	90
15	二十一碳酸 Heneicosanoic acid	35.75	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	326	1.20	97
16	二十二烷酸 Docosanoic acid	38.25	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340	1.00	99
17	邻苯二甲酸单乙 基己基酯 Phthalic acid mono-2- ethylhexyl ester	38.62	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	4.23	91
18	二十三碳酸 Tricosanoic acid	40.37	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	354	1.00	99
19	木质素酸 Lignoceric acid	42.23	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368	1.00	98

3 结论

本研究对广西特色药材尖尾枫石油醚部位脂溶性成份进行化学成分分析,检出的29个化合物均为首次在该植物中鉴定出。由于石油醚部位前流份主要成分为脂肪、脂肪酸类,故进行甲酯化利于脂肪酸类成分的GC-MS分析鉴定。纯石油醚洗脱分离得到的流份样品A鉴定出11个化合物,占总量的76.18%,主要为烯烃类,占68.49%;石油醚-乙酸乙酯混合溶剂洗脱分离得到的流份样品B鉴定出19个化合物,占总量的83.27%,主要为脂肪酸、脂肪醇类,占50.68%,其中棕榈酸含量最高,达到14%。

参考文献:

- [1] 戴斌, 李钊东. “虎牛钻风”类传统瑶药的调查研究[J]. 中国民族民间医药杂志, 1998(2): 28-34.
- [2] 江苏新医药学院. 中药大辞典: 上册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986: 875.
- [3] 丛浦珠, 李笋玉. 天然有机质谱学[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2003.

(责任编辑: 邓大玉)