

衍生化 GC-MS 同时测定苍耳子中 14 种脂肪酸的含量

刘娟秀¹, 罗益远¹, 刘训红^{1*}, 宋建平², 侯 娅¹, 马 阳¹, 华愉教¹, 王胜男¹¹南京中医药大学, 南京 210023; ²盐城卫生职业技术学院, 盐城 224006

摘要: 建立衍生化气相色谱-质谱联用(GC-MS)同时测定苍耳子不同产地及商品药材中 14 种脂肪酸含量的方法。采用 HP-5MS(30.0 m × 250 μm × 0.25 μm) 毛细管色谱柱, 程序升温, 初温: 80 °C, 以 10 °C/min 升至 195 °C, 保持 2 min, 再以 3 °C/min 升至 230 °C, 保持 2 min。进样口温度 250 °C, 分流比 10: 1, 进样量 1.0 μL, 载气为氮气, 流速为 10 mL/min, 对苍耳子不同产地及商品药材脂肪油的甲酯化样品采用 SIM 模式进行分析。14 种脂肪酸的响应峰面积与其相应浓度的线性关系良好($r > 0.9948$), 加样回收率为 97.02% ~ 100.75%。本方法准确、专属, 重复性好, 能有效测定苍耳子药材中含有的脂肪酸, 为苍耳子药材内在质量的综合评价提供依据。

关键词: 苍耳子; 脂肪酸; 气相色谱-质谱联用; 含量测定

中图分类号: R932

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2016.1.014

Simultaneous Determination of Fourteen Fatty Acids in *Xanthii Fructus* by Derivatized GC-MS

LIU Juan-xiu¹, LUO Yi-yuan¹, LIU Xun-hong^{1*},SONG Jian-ping², HOU Ya¹, MA Yang¹, HUA Yu-jiao¹, WANG Sheng-nan¹¹Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China;²Yancheng health vocational & Technical College, Yancheng 224006, China

Abstract: To develop a derivatized GC-MS method for the simultaneous determination of fourteen fatty acids in *Xanthii Fructus* from different areas and commercial herbs. The analysis was carried on an HP-5MS capillary column (30.0 m × 250 μm × 0.25 μm). The GC oven temperature was programmed with an initial temperature of 80 °C, then increased to 195 °C by 10 °C/min, holding it for 2 min, and increased to 230 °C by 3 °C/min, holding it for 2 min. The temperature of the injection port and interface was set at 250 °C. Split injection was conducted with split ratio of 10: 1. Nitrogen was used as the carrier gas, and flow rate was 10 mL/min. Selected ion monitoring (SIM) mode was used for the sample analysis. Good linearity of the investigated 14 fatty acids was achieved over the tested ranges ($r > 0.9948$), with average recoveries ranged from 97.02% to 100.75%. The developed GC-MS was found to be selective, accurate. It was suitable for the determination of fatty acids in *Xanthii Fructus*, which provided the evidence for quality assessment of *Xanthii Fructus*.

Key words: *Xanthii Fructus*; fatty acids; GC-MS; determination

苍耳子为中医临床常用药材, 收载于 2015 版《中国药典》, 系菊科植物苍耳 *Xanthium sibiricum* Patr. 的干燥成熟带总苞的果实, 具有散风寒、通鼻窍、祛风湿的功效, 为历代治疗鼻渊及头痛之要药^[1]。现代研究表明, 苍耳子含有酚酸类、倍半萜内酯类、挥发油、脂肪油、水溶性苷类等化学成分^[2-4], 具有抗菌、抗病毒、消炎镇痛、抗血栓形成、降

血糖等药理作用^[5]。脂肪油是苍耳子主要成分, 早在宋代就有食用记载; 油中主含人体所必需的不饱和脂肪酸——亚油酸, 具有抗菌、抗病毒、消炎、镇痛等作用^[6]。因此脂肪酸可作为苍耳子药材的功效物质基础之一, 以此用作药材质量评价的一项指标具有一定科学性。

目前苍耳子药材的质量评价, 主要集中在酚酸类、挥发油等成分含量分析方面^[7-10], 对苍耳子脂肪油的研究主要侧重于脂肪油的提取工艺及其组成脂肪酸的定性分析^[11-13], 尚未见药材中脂肪酸类成分的含量测定研究报道。本实验建立了衍生化 GC-

收稿日期: 2015-05-21 接受日期: 2015-11-04

基金项目: 盐城市医学科技发展计划(YK2014051); 江苏高校优势学科建设工程资助项目(YSXK-2014)

* 通讯作者 Tel: 86-25-85811511; E-mail: liuxunh1959@sohu.com

MS 同时测定苍耳子药材中 14 种脂肪酸含量的方法,并对不同产地及商品药材进行比较分析,从而为苍耳子药材内在质量的综合评价和全面控制提供可靠的检测方法。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

Agilent 6890/5975 型气相-质谱联用仪,配有 G1701DAD.03.00.611 工作站,NIST05 标准质谱检索库(美国 Agilent 公司);BSA2245 型电子分析天平

(德国赛多利斯公司);索氏提取器(南京寿德试验器材有限公司);微型漩涡混合器 WH-90A(上海振荣科学仪器有限公司)。

1.2 试剂

对照品:辛酸、十一酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、(Z)-十六烯酸、棕榈酸、十七酸、亚油酸、油酸、反油酸、硬脂酸、反亚油酸、亚麻酸及花生酸(美国 Sigma-Aldrich 公司产品,批号:47885-U,纯度均大于 99%);甲醇、正己烷、硫酸、氢氧化钠、石油醚(60~90℃)均为分析纯;水为重蒸馏水。

表 1 苍耳子药材样品
Table 1 Samples of Xanthii Fructus

编号 NO.	产地 Progress	加工 Habitat	批号 Batch	来源 Business establishment
S1	河南 Henan	晒干 Sun drying	20131020	河南开封 Kaifeng, Henan
S2	四川 Sichuan	晒干 Sun drying	20131103	四川成都 Chengdu, Sichuan
S3	湖北 Hubei	晒干 Sun drying	20131028	湖北十堰 Shiyan, Hubei
S4	山东 Shandong	晒干 Sun drying	20130916	山东枣庄 Zaozhuang, Shandong
S5	内蒙古 Inner Mongolia	晒干 Sun drying	20131107	内蒙赤峰 Chifeng, Inner Mongolia
S6	内蒙古 Inner Mongolia	晒干 Sun drying	20131004	内蒙包头 Baotou, Inner Mongolia
S7	重庆 Chongqing	炒黄 Yellowing by stir-frying		成都荷花池中药材市场 Chengdu Lotus Pond Chinese medicine market
S8	江苏 Jiangsu	炒黄 Yellowing by stir-frying		南通三越中药饮片有限公司 Nantong Sanyue Chinese Herbal Medicine Co. Ltd.
S9	山东 Shandong	炒黄 Yellowing by stir-frying		安徽惠隆中药饮片有限公司 Anhui Huilong Chinese Herbal Medicine Co., Ltd.
S10	湖北 Hubei	炒黄 Yellowing by stir-frying	20130401	大华中药店 Dahua Chinese medicine shop
S11	江苏 Jiangsu	炒黄 Yellowing by stir-frying	120513007	北京同仁堂南京分店 Beijing Tongrentang Pharmacy
S12	河南 Henan	炒黄 Yellowing by stir-frying	130911	益丰大药房 Yifeng Large Pharmacy
S13	江苏 Jiangsu	炒黄 Yellowing by stir-frying	130826	江苏省中医院 Jiangsu Province Traditional Chinese Medicine Hospital
S14	四川 Sichuan	炒黄 Yellowing by stir-frying		成都荷花池中药材市场 Chengdu Lotus Pond Chinese medicine market
S15	内蒙古 Inner Mongolia	炒黄 Yellowing by stir-frying	121201	亳州千草药业有限公司 Bozhou Qian Grass Pharmaceutical Co., Ltd.
S16	湖北 Hubei	炒黄 Yellowing by stir-frying	130902	安徽福春堂中药饮片有限公司 Anhui Fu Chun Tang Pharmaceutical Co., Ltd.
S17	湖北 Hubei	炒黄 Yellowing by stir-frying	130101	安徽天马中药饮片科技有限公司 Anhui Tianma Chinese herbal medicine science and Technology Co., Ltd
S18	山东 Shandong	炒黄 Yellowing by stir-frying	200007460	北京同仁堂亳州饮片有限责任公司 Beijing Bozhou Tongrentang pieces limited liability company
S19	安徽 Anhui	炒黄 Yellowing by stir-frying	140101	江苏省中医院 Jiangsu Province Traditional Chinese Medicine Hospital

1.3 药材

苍耳子药材样品信息见表1,经南京中医药大学中药鉴定教研室刘训红教授鉴定为菊科植物苍耳 *Xanthium sibiricum* Patr. 干燥成熟带总苞的果实,其中 S1~S6 为实地采集的生品药材, S7~S19 为收集的商品药材。留样凭证存放于南京中医药大学中药鉴定实验室。

2 方法与结果

2.1 色谱条件

色谱柱:HP-5MS 弹性石英毛细管柱(30.0 m × 250 μm × 0.25 μm);程序升温:初温 80 °C,以 10 °C/min 升至 195 °C,保持 2 min,再以 3 °C/min 升至 230 °C,保持 2 min;进样口温度 250 °C,分流比 10:1,进样量 1.0 μL,载气为氮气,流速 10 mL/min。

2.2 质谱条件

电离方式:EI 离子源;离子源温度 230 °C;电子能量 70 eV;四极杆温度 150 °C,溶剂延迟时间 3 min;扫描范围 m/z 40~350 amu,选择离子扫描方式(SIM);电子倍增器电压 700 V。

2.3 供试品溶液制备

2.3.1 脂肪油提取

将苍耳子样品粉碎,过 3 号筛,精密称取样品粉末 7.0 g,装入滤纸套中,置于索氏提取器的抽取筒,于抽取圆底烧瓶中加入石油醚 140 mL,水浴 80 °C 提取 10 h,冷却至室温,用旋转蒸发器回收石油醚,即得药材脂肪油。

2.3.2 衍生化反应

参考相关文献^[14,15],精密称取样品脂肪油 0.5 g,置 120 mL 锥形瓶中,加 40 mg/mL 氢氧化钠的甲醇溶液 10 mL,摇匀,置于 75 °C 水浴中回流皂化 20 min,至油珠全部消失,从冷凝管上端加入 0.5 mol/L 硫酸的甲醇溶液 10 mL,在 75 °C 水浴酯化 15 min,后加入正己烷 10 mL 回流 1 min,摇匀,取出冷却至室温,加入纯水 10 mL,振荡 4 min,用分液漏斗萃取,正己烷层加入无水硫酸钠干燥后,过 0.22 μm 滤膜,即得供试品溶液。

2.4 对照品溶液制备

精密称取各对照品适量,置 50 mL 锥形瓶中,操作同供试品溶液进行甲酯化,即得含 14 种脂肪酸甲酯的对照品储备溶液。

2.5 系统适用性实验

混合对照品溶液与苍耳子样品(S4)中脂肪油成分总离子流见图1。由图1可见,14种脂肪酸可完全分离,分离度均大于1.5,且分析时间为27 min。

由于采用了特征例子扫描,消除了样品基质的干扰,因此能够进行比较准确的定性和定量分析。选择质量数较大、相对丰度较大的碎片离子作为定量离子,依次原则在选择2~3个碎片离子作为定性离子,以定量离子和定性离子共流出与否及丰度比来判断样品是否含有目标化合物,由定量离子积分来定量。棕榈酸的质谱图示于图2。

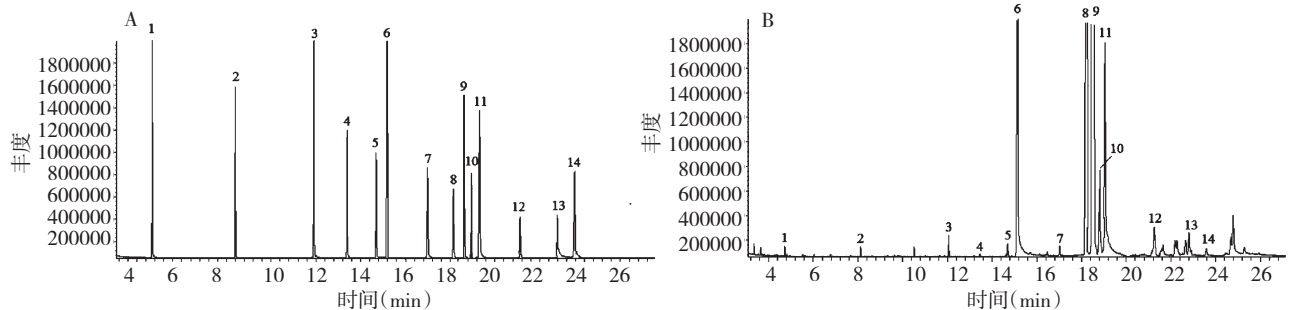


图1 混合对照品(A)、苍耳子样品(S4)(B)脂肪酸成分总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion current chromatogram (TIC) of 14 mixed fatty acid standards (A) and Xanthii Fructus sample (B)

注:1-辛酸;2-十一酸;3-肉豆蔻酸;4-十五酸;5-(Z)-十六烯酸;6-棕榈酸;7-十七酸;8-亚油酸;9-油酸;10-反油酸;11-硬脂酸;12-反亚油酸;13-亚麻酸;14-花生酸。

Note: 1-Caprylic acid; 2-Undecyic acid; 3-Myristic acid; 4-Pentadecanoate; 5-(Z)-Hexadecenoic acid; 6-Hexadecanoate; 7-Heptadecanoic acid; 8-Linoleic acid; 9-Oleic acid; 10-Elaidic acid; 11-Octadecanoic acid; 12-Leinoleic acid; 13-Linolenic acid; 14-Eicosanoic acid.

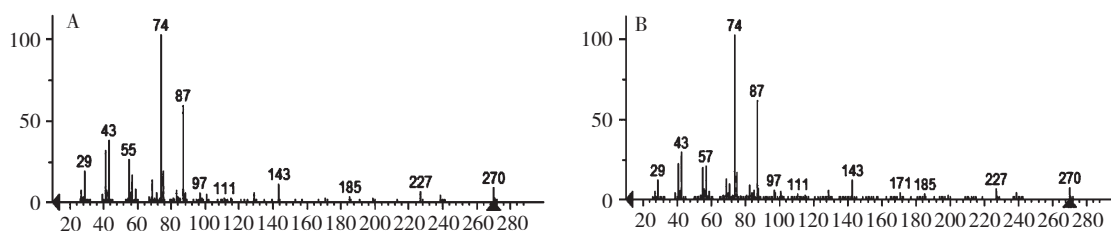


图2 混合对照品(A)、苍耳子样品(B)中棕榈酸的EI-MS质谱图

Fig. 2 EI-MS spectra of hexadecanoate in reference substances (A) and Xanthii Fructus sample (B)

2.6 标准曲线、检测限与定量限

取正己烷稀释对照品储备溶液至不同浓度,分别取1.0 μL 相当于储备液浓度的1/4、1/8、1/16、1/32、1/64、1/128的对照品溶液,按上述分析条件进样分析。以各对照品峰面积积分值Y对进样浓

度X进行线性回归计算,得回归方程、相关系数及线性范围;以各化合物的信噪比等于3($S/n=3$)时的相应浓度确定最低检测限(LOD);以各化合物的信噪比等于10($S/n=10$)时的相应浓度确定最低定量限(LOQ)。结果见表2。

表2 14种脂肪酸的回归方程、相关系数、线性范围、检测限与定量限

Table 2 Regression equations, correlation coefficients, linear ranges, LOD and LOQ of fourteen fatty acids

化合物 Substances	标准曲线 Regression equation	r	线性范围 Linear range (mg/mL)	检测限 LOD (mg/mL)	定量限 LOQ (mg/mL)
辛酸 Caprylic acid	$Y = 4.41 \times 10^8 X - 2.73 \times 10^6$	0.9978	0.023-0.284	0.0035	0.0135
十一酸 Undecylic acid	$Y = 2.47 \times 10^8 X - 1.55 \times 10^6$	0.9985	0.019-0.206	0.0076	0.0163
肉豆蔻酸 Myristic acid	$Y = 2.38 \times 10^8 X - 5.79 \times 10^6$	0.9948	0.027-0.438	0.0057	0.0216
十五酸 Pentadecanoate	$Y = 6.73 \times 10^8 X - 2.63 \times 10^6$	0.9983	0.012-0.171	0.0032	0.0101
(Z)-十六烯酸(Z)-Hexadecenoic acid	$Y = 5.74 \times 10^8 X - 3.15 \times 10^6$	0.9992	0.025-0.308	0.0038	0.0237
棕榈酸 Hexadecanoate	$Y = 6.19 \times 10^8 X - 1.46 \times 10^7$	0.9995	0.039-0.319	0.0087	0.0206
十七酸 Heptadecanoic acid	$Y = 6.25 \times 10^8 X - 3.53 \times 10^6$	0.9965	0.012-0.189	0.0063	0.0118
亚油酸 Linoleic acid	$Y = 5.73 \times 10^8 X - 94723$	0.9995	0.019-0.145	0.0078	0.0102
油酸 Oleic acid	$Y = 8.62 \times 10^8 X - 1.01 \times 10^6$	0.9998	0.029-0.237	0.0043	0.0241
反油酸 Elaidic acid	$Y = 8.74 \times 10^8 X - 9.02 \times 10^6$	0.9989	0.019-0.249	0.0026	0.0100
硬脂酸 Octadecanoic acid	$Y = 2.75 \times 10^8 X + 2.31 \times 10^6$	0.9976	0.029-0.474	0.0066	0.0194
反亚油酸 Leinoleic acid	$Y = 3.69 \times 10^8 X - 782066$	0.9999	0.014-0.291	0.0033	0.0088
亚麻酸 Linolenic acid	$Y = 1.63 \times 10^8 X - 214175$	0.9997	0.013-0.204	0.0041	0.0109
花生酸 Eicosanoic acid	$Y = 4.46 \times 10^8 X - 1.71 \times 10^6$	0.9984	0.012-0.276	0.0025	0.0079

2.7 精密度、稳定性、重复性

取一定浓度的混合对照品溶液,于同1 d内按上述测定条件连续进样6次,测定各脂肪酸峰面积的RSD,考察日内精密度;连续3 d进样测定,考察日间精密度。取同一样品(S4)溶液,分别于0、2、4、8、10、12 h进样,测定各脂肪酸峰面积的RSD,考察样品溶液中各脂肪酸的稳定性。取苍耳子样品(S4)6份,按“2.3”项下方法制备供试品溶液,按上述测定条件测定各脂肪酸的含量,计算各脂肪酸含

量的RSD,考察方法的重复性。结果表明,仪器精密度良好,样品溶液中14种脂肪酸在12 h内稳定,该方法的重复性良好。结果见表3。

2.8 加样回收率

取已知含量的苍耳子样品(S4)3.5 g,6份,精密称定,分别精密加入一定量的对照品,照“2.3”项下方法制备供试品溶液,按上述测定条件测定各脂肪酸的含量,分别计算14种脂肪酸的平均加样回收率,结果见表3。

表3 精密度、稳定性、重复性和加样回收率试验结果
Table 3 Results of precision, repeatability, stability and recovery tests

化合物 Substances	精密度 Precision		稳定性 Stability RSD ($n=6, \%$)	重复性 Repeatability RSD ($n=6, \%$)	加样回收率 Recovery ($n=6$)	
	日内精密度 Intra-day RSD ($n=6, \%$)	日间精密度 Inter-day RSD ($n=6, \%$)			平均加样回收率 Average recovery ($\%$)	RSD ($\%$)
	辛酸 Caprylic acid	1.36	1.45	1.12	1.14	100.75
十一酸 Undecylic acid	1.09	1.26	0.84	1.01	99.66	2.52
肉豆蔻酸 Myristic acid	1.49	1.35	1.36	1.10	99.73	2.72
十五酸 Pentadecanoate	1.33	1.59	0.71	1.07	99.02	2.23
(Z)-十六烯酸(Z)-Hexadecenoic acid	1.13	1.61	0.64	0.90	99.17	2.21
棕榈酸 Hexadecanoate	0.83	0.91	1.28	0.85	98.49	2.30
十七酸 Heptadecanoic acid	1.30	1.20	0.97	0.61	97.02	1.83
亚油酸 Linoleic acid	1.18	1.57	1.02	0.64	99.00	1.94
油酸 Oleic acid	1.23	1.33	1.30	0.73	98.37	2.74
反油酸 Elaidic acid	1.10	1.25	1.40	0.92	99.54	2.32
硬脂酸 Octadecanoic acid	1.18	1.22	0.81	0.94	100.34	3.44
反亚油酸 Leinoleic acid	1.05	1.11	0.88	1.07	97.41	1.73
亚麻酸 Linolenic acid	1.22	1.32	1.22	0.71	98.54	1.27
花生酸 Eicosanoic acid	1.13	0.93	1.33	1.20	98.78	2.85

表4 苍耳子油中脂肪酸含量测定结果($\text{mg/g}, n=2$)
Table 4 Determination of fatty acid in Xanthii Fructus ($\text{mg/g}, n=2$)

编号 No.	辛酸 Caprylic acid	十一酸 Undecylic acid	肉豆蔻酸 Myristic acid	十五酸 Pentade canoate	(Z)-十六 烯酸(Z)- Hexad ecenoic acid			十七酸 Heptade canoic acid	亚油酸 Linoleic acid	油酸 Oleic acid	反油酸 Elaidic acid	硬脂酸 Octadecanoic acid	反亚油酸 Leino leic acid	亚麻酸 Lino lenic acid	花生酸 Eicosanoic acid
					Hexad	Hexad	Hexad								
S1	0.20	0.19	0.72	0.12	0.17	6.34	0.18	31.19	13.12	2.04	6.18	0.81	0.68	0.34	
S2	0.20	0.21	0.71	0.12	0.16	6.01	-	30.29	12.90	1.91	6.48	0.76	0.73	0.35	
S3	0.19	0.22	0.77	0.13	0.17	7.74	-	26.93	15.49	1.87	7.30	0.80	0.71	0.33	
S4	0.20	0.24	0.84	0.13	0.25	8.16	0.22	32.73	14.73	2.21	7.11	0.77	0.74	0.25	
S5	0.19	0.20	0.82	0.13	0.22	6.21	0.20	30.98	10.36	2.01	7.59	0.88	0.75	0.30	
S6	0.35	0.26	0.78	0.13	0.19	5.47	0.19	31.92	13.59	1.92	7.06	0.77	0.70	0.28	
S7	0.19	-	0.81	0.12	0.27	6.80	0.21	24.67	13.97	1.79	7.10	0.82	0.68	0.28	
S8	0.21	0.24	0.93	0.16	0.28	10.72	0.18	31.54	14.63	2.27	6.24	0.96	0.67	0.30	
S9	0.19	-	0.78	0.12	0.22	5.29	0.19	26.76	11.92	2.35	6.49	0.85	0.64	0.31	
S10	0.23	0.20	0.75	0.12	0.19	6.44	0.18	28.72	13.47	1.79	6.99	0.85	0.63	0.32	
S11	0.21	0.23	0.75	-	0.17	8.31	0.18	27.45	12.01	2.00	7.54	0.76	0.71	0.29	
S12	0.19	0.22	0.76	0.12	0.19	7.04	0.17	25.94	14.14	2.27	7.10	0.79	0.74	0.31	
S13	0.18	0.24	0.75	0.12	0.19	8.17	0.18	28.09	12.28	1.84	6.84	0.80	0.67	0.28	
S14	0.19	-	0.75	-	0.18	8.34	0.18	26.52	10.86	2.15	7.09	0.83	0.71	0.31	
S15	0.20	0.20	0.74	-	0.18	6.12	0.24	27.62	13.61	1.62	6.38	0.80	0.66	0.32	
S16	0.19	-	0.72	0.12	0.17	6.01	0.18	27.94	12.90	1.97	6.64	0.82	0.67	0.30	
S17	0.20	0.21	0.72	-	0.18	5.94	0.20	28.15	14.78	2.12	7.11	0.78	0.74	0.29	
S18	0.19	0.22	0.72	0.12	0.17	6.61	-	28.48	13.27	1.95	6.38	0.79	0.69	0.29	
S19	0.20	0.19	0.79	0.13	0.18	5.39	0.20	29.01	10.16	2.19	6.98	0.81	0.71	0.32	

注：“-”表示未检出。

2.9 样品测定

精密称取苍耳子药材粉末,按照“2.3”项下方法制备供试品溶液,在“2.1”、“2.2”项下测定条件下分别测定各脂肪酸成分的含量。

$$\text{含量计算公式: } W_x = \frac{C_x \times V \times M_1}{M_2 \times M_3}$$

式中, C_x 为供试品溶液中待测组分的浓度; V 为供试品溶液体积; M_1 为样品得油量; M_2 为衍生化所需样品油量; M_3 为样品称样量。结果见表 4。

3 讨论与结论

3.1 色谱条件优化

实验考察了 DB-1、HP-5MS、PEG-20M 和 DB-WAX 4 根不同型号的石英毛细管柱,结果表明 HP-5 毛细管柱能够对样品中脂肪酸达到基线分离,分离度均大于 1.5,故选择 HP-5MS 石英毛细管柱;考察了多种程序升温方式,由于样品中脂肪酸成分主要集中在 190 °C 到 220 °C 之间,230 °C 到 250 °C 之间有少数色谱峰且主要在 230 °C 温度下出峰。因此本实验采用初始温度为 80 °C,升温速度为 10 °C/min 升至 195 °C,保持 2 min,以 3 °C/min 速度升至 230 °C 保持 2 min。

3.2 样品提取条件优化

文献^[16]确定报道了苍耳子脂肪油提取的最佳条件,在此基础上对不同提取溶剂(石油醚、乙醚、乙酸乙酯)进行考察,结果表明,用石油醚(60 ~ 90 °C)、乙醚提取,苍耳子脂肪油的提取率差别不大,因此选用较为安全的石油醚(60 ~ 90 °C)作提取溶剂;对不同提取时间(6、8、10、12 h)进行了考察,结果表明,提取 10 h 与 12 h 所得的苍耳子脂肪油提取率基本一致,故确定提取时间为 10 h。

3.3 实验结果分析

苍耳子药材中,含有较高的亚油酸、油酸、棕榈酸及硬脂酸;不饱和脂肪酸含量高,占总脂肪酸的 74.76%。不饱和脂肪酸是构成机体内脂肪的必需脂肪酸,可以调节人体内某些重要的生理功能;亚油酸是人体必需的不饱和脂肪酸,具有降低胆固醇、调节血脂、预防心脑血管疾病、抗氧化、强化免疫功能等作用^[17,18];油酸能降低低密度脂蛋白胆固醇,具有降低血栓形成、降低血小板粘附作用等功能,预防动脉硬化,且并不降低对人体有益的高密度脂蛋白胆固醇水平^[19];棕榈酸能引起成骨肉瘤细胞(MG 63 细胞)的凋亡,具有一定的抗癌作用^[20];亚麻酸

使胆固醇酯化,从而防治动脉硬化、高血压等心血管疾病^[21]。上述脂肪酸的生理功能与苍耳子抗癌、降血脂作用一致,因此可认为苍耳子药材中所含脂肪酸为其功效物质基础之一,可作为药材品质评价的一项指标。

实验结果表明,苍耳子药材中棕榈酸、亚油酸、油酸、硬脂酸含量较高,辛酸、十一酸、十五烷酸含量较低。不同产地及商品药材苍耳子中 14 种脂肪酸含量存在差异,不同产地生品总脂肪酸含量最高为 S4、最低为 S2;不同商品药材总脂肪酸含量最高为 S8、最低为 S9;生品与制品总脂肪酸含量较高的是 S8、S4、S6、S3、S1 样品,除了 S8 为商品药材外,其余均为实地采集样品,说明不同生长环境导致苍耳子脂肪酸含量存在差异。主含脂肪酸中棕榈酸含量差异较大,含量最高为 10.72 mg/g、最低为 5.29 mg/g。

本实验建立了衍生化 GC-MS 同时测定苍耳子药材中 14 种脂肪酸含量的方法,对不同产地及商品药材进行比较分析,可以为苍耳子药材内在质量的综合评价和全面控制提供可靠的检测方法。

参考文献

- 1 Pharmacopoeia Committee of P. R. China (国家药典委员会), 2015 Ed. Chinese Pharmacopoeia I (中华人民共和国药典, 第一部). Beijing: Chemical Industry Publishing Press, 2015. 162.
- 2 Rodriguez E, Towers GHN, Mitchell JC. Biological activities of sesquiterpene lactones. *Phytochem*, 1976, 15: 1573-1580.
- 3 Wang SP(王淑萍), Zhang GZ(张桂珍), Gao Y(高英). Analysis of chemical constituents of the volatile oil from *Xanthii Fructus*. *J Changchun Inst Tech, Nat Sci* (长春工程学院学报, 自科版), 2007, 8(2): 81-83.
- 4 Dai YH(代英辉), Cui Z(崔征), Li JL(李建林). Advances in studies on chemical constituents and pharmacological effects of cocklebur. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2007, 24: 786-790.
- 5 Han JT(韩进庭). Pharmacological action and clinical application of *Xanthii Fructus*. *Modern Med Health* (现代医药卫生), 2008, 24: 3067-3068.
- 6 Liu YH(刘玉红), Hao ZF(郝震峰). Progress in research on constituents and pharmacological effects of *Xanthii Fructus*. *Shandong Med J* (山东医药工业), 2003, 22: 22-23.
- 7 Yang L(杨柳), Wu JX(吴金雄), Xu SJ(许舜军), et al. Characterization of phenolic acids and quantitative analysis of chlorogenic acid contained in *Fructus Xanthii*. *Chin J Exp*

- Tradit Med Form*(中国实验方剂学杂志),2011,17(19):85-88.
- 8 Tian J(田静),Xia YF(夏玉凤),Fang KH(房克慧). Simultaneous determination of eight phenolic acids in *Xanthium sibiricum* medicines by HPLC. *Chin Med Mater* (中药材), 2013,36:1623-1626.
 - 9 Hong Y(洪燕),Han YQ(韩燕全),Xia LZ(夏伦祝),*et al.* Simultaneous determination of nine phenolic acids components in *Xanthii Fructus*. *Chin Pharm J*(中国药学杂志),2013,48:1109-1112.
 - 10 Tan ZL(覃振林),Wei HY(韦海英),LI XJ(李学坚),*et al.* Analysis of chemical constituents of volatile oil by GC-MS of *Xanthium sibiricum*. *Chin J Tradit Med Sci Technol* (中国中医药科技),2006,13:248-250.
 - 11 Huang WH(黄文华),Yu JG(余竞光),Sun L(孙兰),*et al.* Study on the chemical constituents of *Xanthii Fructus*. *Chin J Chin Mater Med*(中国中药杂志),2005,30:1027-1028.
 - 12 Liu YH(刘玉红),Fu JP(富菊萍). Analysis on the chemical constituents of the supercritical fluid extraction of *Xanthium mongolicum* Fruit. *Lishizhen Med Mater Med Res* (时珍国医国药),2005,16:321-322.
 - 13 Wang GZ(王光忠),Wu H(吴慧),Shao BB(邵贝贝),*et al.* Supercritical CO₂ fluid extract of oil from *Xanthii Fructus* Tostum. *J Hubei Univ Chin Med*(湖北中医药大学学报),2011,13(5):26-27.
 - 14 Fan XY(范鑫歆),Bi KS(毕开顺),Ma C(马超),*et al.* Simultaneous determination of fatty acid in seed of *Pharbitis nil* (L.) Choisy by GC. *Chin Tradit Pat Med* (中成药), 2011,33:1553-1556.
 - 15 Tang F(唐芳),Li XY(李小元),Wu WG(吴卫国),*et al.* Study on methylesterification conditions of fatty acid in camellia oil. *J Cereal Oil* (粮食与油脂),2010,8:36-39.
 - 16 Cao LP(曹丽萍),Li Q(李全),Liu MY(刘美佑),*et al.* Optimization of extraction process of fatty oil in *Xanthii Fructus*. *J Mathematical Med* (数理医药学杂志),2008,21:712-713.
 - 17 Yang JH(杨继红),Li YR(李元瑞),Jiang J(蒋晶). Analysis of supercritical-CO₂ fluid extraction and fatty acid contents of apple seeds oil. *J Northwest Agric Forest Univ ,Nat Sci* (西北农林科技大学学报,自科版),2007,35:195-199.
 - 18 Liu P(刘佩),Shen SR(沈生荣),Ruan H(阮晖),*et al.* The function and significance of physiology health of conjugated linoleic acid. *J Chin Cereal Oil Assoc*(中国粮油学报),2009,24:161-165.
 - 19 Jin LL(金莉莉),Wang QY(王秋雨),Lou H(娄虹),*et al.* The analysis and research of components of fatty acid in the ovum oil of *Rana chensinensis*. *J Food Sci*(食品科学),2004,25:232-234.
 - 20 Wang XJ(王筱菁),Li WG(李万根),Su H(苏杭),*et al.* Study of osteosarcoma cell MG63 effect of palmitic acid and linoleic acid on people. *Chin J Osteoporosis*(中国骨质疏松杂志),2007,13:542-546.
 - 21 Tao GQ(陶国琴),Li C(李晨). Health function and application of a-linolenic acid. *J Food Sci*(食品科学),2000,21:140-143.

(上接第75页)

- 10 Zheng YY(郑媛媛),Li C(李辰),Chen XF(陈小芳),*et al.* Total flavonoids gauging in olive leaves. *Spectrosc Spectral Anal* (光谱与光谱分析),2011,31:547-550.
- 11 Li XX(李秀信),Zhang YM(张院民). Total flavonoids gauging in *Toona sinensis* leaves. *J Chin Instit Food Technol* (中国食品学报),2010,10:243-248.
- 12 Shu X(舒馨),Liu XM(刘雄民),Wang Q(王巧). Optimization of total flavonoids extraction in star anise and its residue. *Food Sci* (食品科学),2010,31(6):65-69.
- 13 Zhang P(张萍),Wang YZ(王玉珠),Li JN(李江宁). Flavonoids extraction in buckwheat. *Food Res Dev* (食品研究与开发),2007,28(2):45-47.