

红血藤脂溶性成分 GC-MS 分析

李榕涛, 冯 剑, 刘洋洋, 肖 艳, 李伟杰, 郑希龙*

中国医学科学院 & 北京协和医学院药用植物研究所海南分所, 海口 570311

摘要: 采用溶剂提取及萃取技术获得红血藤脂溶性提取物, 结合气相色谱-质谱联用对其化学成分进行分离、鉴定及分析。结果发现, 从红血藤脂溶性部位中共检出 49 个化学成分, 主要为甾醇 (20.637%)、三萜 (20.49%)、不饱和脂肪及酸酯 (8.067%)、饱和脂肪酸及酯 (8.566%) 以及苯基及其衍生物 (6.209%)。本研究首次对红血藤石油醚部位脂溶性成分进行分析, 表明红血藤中含有大量的活性成分三萜、甾醇、不饱和脂肪酸酯以及少量的含氮类和内酯类物质, 具有较高的研究价值。

关键词: 红血藤; 脂溶性成分; 气质联用

中图分类号: R282

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2016.S.011

GC-MS Analysis of Liposoluble Constituent from *Spatholobus sinensis*

LI Rong-tao, FENG Jian, LIU Yang-yang, XIAO Yan, LI Wei-jie, ZHENG Xi-long*

Hainan Branch Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of
Medical Sciences & Peking Union Medical College, Haikou 570311, China

Abstract: Liposoluble extract from *Spatholobus sinensis*, obtained by solvent extraction method, were analyzed using gas chromatography-mass spectroscopy (GC-MS). 49 compounds were identified from the extract, the major constituents were sterol (20.637%), triterpenoid (20.49%), unsaturated fatty acid (8.067%), saturated fatty acid (8.566%) and phenyl derivatives (6.209%). This is the first report regarding the lipophilic chemical constituents of *S. sinensis*. The results showed that *S. sinensis* contained abundant active compounds triterpenoid, sterol, unsaturated fatty acid, and a few alkaloid and lactone, which indicate that *S. sinensis* has a significant research value.

Key words: *Spatholobus sinensis*; liposoluble constituent; GC-MS

红血藤为豆科 (Leguminosae) 密花豆属 (*Spatholobus* Hassk.) 植物红血藤 (*Spatholobus sinensis*) 的干燥藤茎, 主要分布于我国的海南、广东以及广西^[1], 是正品鸡血藤 (*Spatholobus suberectus*) 的地区代用品, 为海南岛蕴藏量在 1000-2000 t 以上的大宗型药用植物资源^[2]。其茎藤入药, 用于血虚经闭、月经不调、痛经, 主治跌打损伤、肢体麻木、腰膝酸痛、风湿痹痛等症, 性甘, 辛, 温, 入肝经^[3]。红血藤与正品鸡血藤同属于密花豆属, 鸡血藤为传统中药, 其商品来源非常复杂^[4], 2015 年版《中国药典》收录的正品鸡血藤为豆科密花豆属植物密花豆, 它具有补血、活血、舒筋活络的功效, 临床用于治疗月经不调、血虚瘫痪、风湿痹痛等症^[5]。目前鸡血藤的研究报道较多^[6-8], 而红血藤的研究报道较

少, 仅见尹婷等^[9,10]对其化学成分研究, 针对红血藤的脂溶性成分的 GC-MS 分析未见报道。本项目组首次对红血藤的脂溶性成分进行了植化分析, 为进一步开发利用海南资源量丰富的红血藤奠定基础。

1 材料与仪器

1.1 实验材料

实验用红血藤, 于 2015 年 7 月, 采自海南省琼中县三道农场, 经中国医学科学院药用植物研究所海南分所郑希龙副研究员鉴定为 *Spatholobus sinensis* 的茎藤。采后晒干粉碎, 放置干燥暗处贮存备用。

1.2 仪器设备

美国安捷伦公司 GC-7890A, MS-5975C-MSD, 气相色谱质谱联用仪, HP-5MS, 5% Phenyl Methyl Silox 柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。正己烷、石油醚、乙酸乙酯、正丁醇等均为广州试剂厂 AR。

2 实验方法

收稿日期: 2015-11-30 接收日期: 2016-02-19

基金项目: 中医药行业科研专项 (201207002-03)

* 通讯作者 Tel: 86-898-31589013; E-mail: zhengxl2012@sina.com

2.1 样品的制备

红血藤干燥粉末 6 kg, 用 95% 乙醇(8 L × 3) 加热回流提取 3 次, 每次 2 h, 合并提取液后减压浓缩至无醇味浸膏 980 g。将所得浸膏分散于水中成悬浊液, 以石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇依次萃取后, 减压浓缩得石油醚萃取物 5.0 g。

2.2 GC-MS 分析条件

2.2.1 气相色谱条件

气相色谱条件: 石英毛细管柱 HP-5MS 5% Phenyl Methyl Silox (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm film thickness), 程序升温: 从 50 °C 开始, 保持 4 min, 以 25 °C /min 升温到 175 °C, 再以 2 °C /min 升温到 275 °C, 保持 5 min, 载气为 He, 柱流量 1.0 mL / min, 进样口温度 250 °C, 分流比为 20:1。

2.2.2 质谱条件

质谱条件: EI 源, 电离电压 70 eV, 离子源温度 230 °C, 扫描范围 50-500 amu, 进样量 1.0 μL。

3 结果与讨论

经 GC 数据处理机用面积归一法测得各组分的相对质量分数, 并用 GC-MS 联用技术进行检测, 所得质谱图经计算机质谱数据库 NIST 11. L 检索, 并按各峰的质谱裂片图与文献资料 and 标准图谱核对, 从而确定了红血藤脂溶性提取物的化学成分, 结果见表 1。由表 1 可以看出, 含量相对丰富的化合物主要分为 5 类, 为甾醇、三萜、饱和脂肪酸、不饱和脂肪酸、苯基及其衍生物等。除此之外, 还含有烃类、醇类、维生素、生物碱类等化合物。

表 1 红血藤石油醚部位脂溶性成分的 GC-MS 分析结果

Table 1 Chemical constituents of petroleum ether extract of *S. sinensis*

No.	Retention time (min)	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	化学名称 Name	相对含量 Relative content (%)
1	6.306	C ₁₀ H ₁₂ O	148.09	Anethole 茴香脑	0.100
2	8.908	C ₁₂ H ₁₂	156.09	Naphthalene, 2,3-dimethyl- 2,3-二甲基-萘	0.100
3	9.601	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194.06	Dimethyl phthalate 邻苯二甲酸二甲酯	0.441
4	10.755	C ₁₄ H ₂₂ O	206.17	Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)- 2,4-二叔丁基苯酚	0.111
5	11.288	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	180.12	2(4H)-Benzofuranone, 5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl- 二氢猕猴桃内酯	0.156
6	11.569	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	178.06	(-)-Mellein 蜂蜜曲菌素	3.888
7	12.413	C ₂₃ H ₄₆	322.36	9-Tricosene, (Z)- (Z)-9-二十三碳烯	0.128
8	12.563	C ₁₆ H ₃₄	226.27	Hexadecane 十六烷	0.122
9	12.684	C ₂₂ H ₃₆ O ₂	332.27	Benzoic acid, pentadecyl ester 苯甲酸十五基酯	0.179
10	17.545	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282.26	11,13-Dimethyl-12-tetradecen-1-ol acetate 乙酸 11,13-二甲基-12-十四烯-1-醇酯	0.173
11	17.826	C ₇ H ₂ O ₃ F ₅ N	213.02	Hydroxylamine, O-[(pentafluorophenyl)methyl]-O-[(五氟苯酚)甲基] 羟胺	0.218
12	18.147	C ₁₆ H ₂₀ O ₄	278.15	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester 1,2-苯二甲酸二(2-甲基丙基)酯	0.640
13	19.242	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270.26	Hexadecanoic acid, methyl ester 棕榈酸甲酯	1.512
14	19.965	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.15	Dibutyl phthalate 邻苯二甲酸二正丁酯	2.210
15	20.065	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228.21	Tetradecanoic acid 十四烷酸	2.718
16	20.537	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284.27	Hexadecanoic acid, ethyl ester 棕榈酸乙酯	0.768
17	22.094	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.24	n-Hexadecanoic acid 棕榈酸	2.312
18	22.375	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294.26	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester 9,12-十八碳二烯酸甲酯	1.321
19	22.486	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296.27	11-Octadecenoic acid, methyl ester 11-十八烯酸甲酯	0.929
20	22.586	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296.27	trans-13-Octadecenoic acid, methyl ester 13 反-十八烯酸甲酯	0.218
21	22.717	C ₂₀ H ₄₀ O	296.31	Phytol 植醇	0.254
22	22.948	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298.29	Methyl stearate 十八酸甲酯	0.224
23	23.249	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280.24	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)- (Z,Z)-9,12-十八烷二烯酸	2.609
24	23.57	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	308.27	9,12-Octadecadienoic acid, ethyl ester 9,12-十八二烯酸乙酯	0.723

25	23.671	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282.26	cis-13-Octadecenoic acid 顺-13-十八碳烯酸	0.604
26	23.781	C ₁₈ H ₃₂ O	264.25	9,17-Octadecadienal, (Z)-Z)9,17-十八碳二烯醛	0.266
27	23.992	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312.30	Hexadecanoic acid, butyl ester 棕榈酸丁酯	0.927
28	25.840	C ₁₆ H ₂₈ O	236.21	7,11-Hexadecadienal 7,11-十六碳烯醛	0.119
29	26.372	C ₁₈ H ₃₆ O	268.28	Hexadecane, 1-(ethenylxy)- 1-(乙烯基氧基)十六烷	0.129
30	26.804	C ₂₂ H ₄₀ O ₂	336.30	Butyl 9,12-octadecadienoate 9,12-十八碳二烯酸丁酯	0.665
31	26.895	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282.26	cis-Vaccenic acid 顺-十八碳烯酸	0.440
32	27.316	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340.33	Octadecanoic acid, butyl ester 硬脂酸丁酯	0.105
33	27.859	C ₁₃ H ₆ Cl ₆ O ₂	340.24	Phenol, 2,2'-methylenebis[6-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基)苯酚	0.314
34	28.250	C ₁₆ H ₁₄ O ₄	270.09	2-Propen-1-one, 1-(2,4-dihydroxy-5-methoxyphenyl)-3-phenyl-, (E)-(E)-1-(2,4-二羟基-5-甲氧基苯基)-3-苯基-2-丙烯-1-酮	0.293
35	28.331	C ₉ H ₁₀ O ₄	182.06	Ethanone, 1-(2,6-dihydroxy-4-methoxyphenyl)-1-(2,6-二羟基-4-甲氧基苯基)乙酮	0.374
36	28.763	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ S	283.11	Thiourea, 1-(pyridin-3-yl)-3-(1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-yl)-1-(吡啶-3-哌嗪基)-3-(1,2,3,4,4-氢萘乙酸-烯氧基-1-哌嗪基)硫脲	0.139
37	29.536	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	222.16	2,4-Cyclohexadien-1-one, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-3,5-bis(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-2,4-环己二烯-1-酮	0.137
38	29.827	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.28	Bis(2-ethylhexyl) phthalate 邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	0.251
39	33.834	C ₃₀ H ₅₀	410.39	Squalene 角鲨烯	0.463
40	35.421	C ₁₅ H ₁₃ N	207.11	Benzo[h]quinoline, 2,4-dimethyl- 2,4-二甲基-苯并[h]喹啉	0.398
41	37.821	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	430.38	Vitamin E 维生素 E	2.053
42	38.223	C ₂₀ H ₂₆ O ₂	298.19	Phenylacetic acid, 2-(1-adamantyl) ethyl ester 2-(1-金刚烷基)-苯乙酸乙酯	1.196
43	39.017	C ₁₅ H ₁₃ N	207.11	1H-Indole, 1-methyl-2-phenyl- 1-甲基-2-苯基-1H-吲哚	2.927
44	39.499	C ₂₉ H ₄₈ O	412.37	Stigmasterol 甾甾醇	8.379
45	40.403	C ₂₉ H ₅₀ O	414.39	γ-Sitosterol 谷甾醇	12.258
46	40.885	C ₃₀ H ₅₀ O	426.39	β-Amyrinβ-香树脂醇	2.154
47	41.306	C ₃₀ H ₄₈ O	424.37	Lup-20(29)-en-3-one 羽扇烯酮	9.295
48	41.698	C ₃₀ H ₅₀ O	426.39	Lupeol 羽扇豆醇	9.036
49	42.702	C ₉ H ₉ N ₃ O ₃	207.06	1,2,5-Oxadiazol-3-amine, 4-(4-methoxyphenoxy)-4-(4-甲氧基苯氧基)-1,2,5-恶二唑-3-胺	1.744

研究表明,利用 GC-MS 技术,从红血藤石油醚部位脂溶性成分中鉴定出 49 种成分,其含量较多的主要成分为甾醇类(20.637%),占检出总量的 26.615%,分别为甾甾醇(8.379%)和谷甾醇(12.258%);三萜类(20.49%),占检出总量的 26.43%,分别为羽扇烯酮(9.295%)、羽扇豆醇(9.036%)以及β-香树脂醇(2.154%);饱和脂肪酸及酯类(8.566%),占检出总量的 11.05%,主要为十四烷酸(2.718%)、棕榈酸(2.312%)、棕榈酸甲酯(1.512%)、棕榈酸丁酯(0.927%)、棕榈酸乙酯(0.768%)、十八酸甲酯(0.224%)以及硬脂酸丁酯(0.105%);不饱和脂肪酸及酯类(8.067%),占检出总量的 10.4%,主要为(Z,Z)-9,12-十八烷二烯

酸(2.609%)、9,12-十八碳二烯酸甲酯(1.321%)、11-十八烯酸甲酯(0.929%)、9,12-十八二烯酸乙酯(0.723%)、顺-13-十八碳烯酸(0.604%)、9,12-十八碳二烯酸丁酯(0.665%)以及顺-十八碳烯酸(0.440%);苯基及其衍生物 6.209%,占检出总量的 8.0%。除此之外,其中含氮类物质 5.426%、蜂蜜曲菌素 3.888%、维生素 E2.053% 以及烃类 0.813%。

红血藤中含量较高的谷甾醇及甾甾醇等甾醇类化合物在植物中较为常见,具有降低血清胆固醇,消炎解热的作用,用于 II 型高脂血症及预防动脉粥样硬化等多种疾病的治疗,是目前甾体激素合成的重要原料,也可用作维生素 D₃ 的生产原料^[11,12]。红

血藤中含量较高的羽扇豆醇三萜类化合物具有较强的抗炎、抗关节炎、抗基因突变和抗疟疾的作用,同时羽扇豆醇是某些抗癌植物抑制肿瘤的主要有效成分,在胰腺癌、乳腺癌、前列腺癌、黑色素瘤等肿瘤中显示出抗癌活性;且一定剂量的羽扇豆醇能逆转致癌物对大鼠肝脏的损害,拮抗化疗药对大鼠心脏的毒性^[13]。因此,羽扇豆醇可能是具有极大潜力的天然抗肿瘤药物。除此之外,不饱和脂肪酸及酯,具有降血脂、抗氧化、抗炎、抗衰老以及防止动脉硬化等活性,广泛用于医药保健产品等开发^[14,15]。红血藤中的维生素 E,是最主要的抗氧化剂之一,在防治心脑血管疾病、肿瘤、糖尿病及其他并发症、中枢神经系统疾病、运动系统疾病、皮肤疾病以及抗衰老等方面具有广泛的作用^[16]。

4 结论

本文首次对红血藤的脂溶性成分进行了系统的分离研究,采用 GC-MS 检出丰富多样的化学成分,主要为甾醇类、三萜类以及不饱和脂肪酸类等化合物,对红血藤脂溶性成分的初步分析,为其化学成分和药理作用深入研究开发提供了很好的研究基础。同时,红血藤中还含有少量生物碱、内酯等化合物,具有较高的研究价值。因此,进一步系统分离纯化及鉴定红血藤中的药效物质基础具有重要的意义。

参考文献

- 1 Flora of China Commission(中国植物志编辑委员会). Flora of China vol. 41. Beijing: Science Press, 1995.
- 2 An F(安锋), Lan GY(兰国玉), Cai JC(蔡建成), et al. Shade-tolerant plants resources and their development and utilization in Hainan Island. *Chin J Trop Agric* (热带农业科学), 2006, 26: 69-74.
- 3 State Administration of Traditional Chinese Medicine(国家中医药管理局). Chinese Materia Medica. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1999.
- 4 Wu GH(吴桂华), Xiong CQ(熊传渠), Zeng DL(曾定伦), et al. Breed textual research of Leguminosae on Miao medicine "Xue teng". *J Med Pharm Chin Minor* (中国民族医药杂志), 2008, 1: 26-28.
- 5 Chinese Pharmacopoeia Commission(国家药典委员会).

- Pharmacopoeia of the People's Republic of China(中华人民共和国药典). Beijing: China Medical Science Press, 2015. Vol. I.
- 6 Qin JX(秦建鲜), Huang SY(黄锁义). Progress of pharmacological activities in *Spatholobi caulis*. *Lishizhen Med Mater Med Res* (时珍国医国药), 2014, 25: 180-183.
- 7 Fu Y(符影), Cheng Y(程悦), Chen JP(陈建萍), et al. Advances in studies on chemical constituents in *Spatholobi caulis* and their pharmacological activities. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2011, 42: 1229-1234.
- 8 Zhou TX(周天祥). Research progress in *Spatholobi Caulis*. *Chin J Ethnomed Ethnoph* (中国民族民间医药), 2012, 10: 50-51.
- 9 Yin T(尹婷), Liu H(刘桦), Wang B(王郅), et al. Chemical constituents from *Spatholobi sinensis*. *Acta Pharm Sin* (药学学报), 2008, 43: 67-70.
- 10 Yin T(尹婷), Wang JL(王京丽), Liang H(梁鸿), et al. Studies on the chemical constituents from *Spatholobi sinensis* (II). *Chin J Exper Tradit Med Form* (中国实验方剂学杂志), 2013, 19: 140-142.
- 11 Sheng Y(盛漪), Hua W(华伟), Gu WY(谷文英). Research progress of phytosterol physiological function. *China West Cereals Oils Technol* (西部粮油科技), 2003, 2: 32-35.
- 12 Yuan JW(袁金伟), Wang F(王帆), Mai WP(买文鹏), et al. Research progress on the structure modification of β -sitosterol. *J Henan Uni Tech, Nat Sci* (河南工业大学学报, 自学版), 2015, 36: 107-112.
- 13 Zhang L(张琳), Zhang YC(张有成). Anticancer effect of lupeol, a triterpene. *J Int Oncol* (国际肿瘤学杂志), 2012, 39: 113-116.
- 14 Sun XY(孙翔宇), Gao GT(高贵田), Duan AL(段爱莉), et al. Research progress in polyunsaturated fatty acids. *Sci Technol Food Ind* (食品工业科技), 2012, 33: 418-423.
- 15 Duan YH(段叶辉), Li FN(李凤娜), Li LL(李丽立), et al. The regulation of n-6/n-3 polyunsaturated fatty acid ratio in physiological functions of the body. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2014, 26: 626-631.
- 16 Jia CX(贾春晓), Mao DB(毛多斌), Yang J(杨靖), et al. Analysis of squalene and vitamin E in supercritical CO₂ extracts from *staphylea bumalda* DC. Seed by GC-MS. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2007, 19: 256-258.