

藏药细果角茴香挥发性和脂溶性成分 GC-MS 分析

文怀秀^{1,2}, 皮立¹, 肖远灿¹, 苑祥^{1,2}, 陶燕铎¹, 邵贇^{1*}¹中国科学院西北高原生物研究所 中国科学院藏药研究重点实验室, 西宁 810008; ²中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 采用水蒸气蒸馏法和溶剂提取法提取藏药细果角茴香挥发性和脂溶性成分, 运用 GC-MS 技术分析其挥发性和脂溶性成分, 鉴定出 40 个挥发性成分和 17 个脂溶性成分。其挥发性成分以叶醇 (26.44%) 为主; 脂溶性成分主要有烷烃类 (45.08%)、亚油酸乙酯 (5.32%)、亚麻酸乙酯 (5.14%) 等。

关键词: 细果角茴香; 挥发性成分; 脂溶性成分; GC-MS 分析

中图分类号: R932

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2016.S.014

GC-MS Analysis of Volatile and Fat-Soluble Components in *Hypecoum leptocarpum* Hook. f. et Thoms.

WEN Huai-xiu^{1,2}, PI Li¹, XIAO Yuan-can¹, YUAN Xiang^{1,2}, TAO Yan-duo¹, SHAO Yun^{1*}

¹Key Laboratory of Tibetan Medicine Research, Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China; ²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The volatile and fat-soluble components of *Hypecoum leptocarpum* Hook. f. et Thoms. extracted by hydrodistillation and Soxhlet extraction, were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). 40 and 17 kinds of volatile and fat-soluble components were detected and identified in the extracts of the herb. The volatile components of *H. leptocarpum* mainly contained (Z)-3-Hexen-1-ol (26.44%). The fat-soluble components of it mainly contained alkanes (45.08%), ethyl linoleate (5.32%) and ethyl linolenate (5.14%).

Key words: *Hypecoum leptocarpum* Hook. f. et Thoms.; volatile components; fat-soluble components; GC-MS analysis

藏药细果角茴香为罂粟科角茴香属细果角茴香 (*Hypecoum leptocarpum* Hook. f. et Thoms.) 的干燥全草, 是现行版部颁《藏药标准》收录的角茴香正品药材^[1]。细果角茴香生长于海拔 2500 m 以上的草原、草甸、河谷、砂砾地上^[2], 是角茴香属分布在青海境内的唯一一种。《晶珠本草》^[3]记载: 其味苦性凉, 功效治温病时疫、解毒。清血热、湿热和毒热; 《中药大辞典》^[4]记载其有解热镇痛、消炎解毒之功效, 可治伤风感冒、头痛、四肢关节疼痛、胆囊炎, 并解食物中毒; 并能治流感、咽喉肿痛、目赤等症。目前对细果角茴香化学成分的研究多集中在生物碱^[5-8]、黄酮类^[9,10]等成分的分离分析及提取工艺研究等方面, 对其脂溶性成分的研究尚无报道。本文利用青海产细果角茴香挥发性和脂溶性成分进行了分析, 为进一步利用这一藏药资源提供了数据参考和科学依据。

1 仪器与材料

1.1 仪器与试剂

Agilent 7890A/5975C 气相色谱-质谱联用仪 (美国 Agilent 公司), 配备 7683B 自动进样器和 NIST 05 标准质谱库等; PL203 电子分析天平 [梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司]; RV10 数显型旋转蒸发仪 (德国 IKA 公司)。主要试剂有乙醚和无水硫酸钠 (分析纯, 天津市百世化工有限公司)、高纯氦气 (北京氦普北分气体工业有限公司) 和超纯水 (自制)。

1.2 材料

本实验所用细果角茴香于 2015 年 9 月采自青海省大通县 (海拔 2480 m), 经中科院西北高原生物研究所梅丽娟研究员鉴定为细果角茴香 *Hypecoum leptocarpum* Hook. f. et Thoms. 的全草。

2 实验方法

2.1 样品制备

2.1.1 挥发性成分的提取

取细果角茴香新鲜全草 500 g, 利用水蒸气蒸馏

法提取 6 h。用乙醚 1 mL 对馏出物进行萃取,取上层液置于具塞试管中,经无水硫酸钠脱水处理后,过滤,密封,GC-MS 待测。

2.1.2 脂溶性成分的提取^[11]

取细果角茴香干燥全草 50 g,粉碎过 60 目筛,置于索氏提取器中,以石油醚(沸程 30 ~ 60 °C)索氏提取,在 55 °C 水浴中回流约 6 h,提取液减压回收石油醚,得到脂溶性成分,GC-MS 待测。

2.2 GC-MS 条件

色谱条件:Agilent HP-5MS 色谱柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm);载气为高纯氮气,流速 1.0 mL/min,汽化室温度 250 °C,分流比 20:1,进样量 1 μL。升温程序为:起始温度 60 °C,保持 3min;以 20 °C/min 速率升温至 120 °C;以 10 °C/min 速率升温至 280 °C,保持 7min。

质谱条件:EI 电离源,温度 230 °C,电离电压 70eV,四级杆温度 150 °C,质量扫描范围 50-550 amu,溶剂延迟时间 4 min。

3 结果与讨论

GC-MS 分析细果角茴香挥发性和脂溶性成分,所得的总离子流色谱图分别见图 1 和 2。经 NIST 05 标准质谱库检索并参考相关文献^[12,13],对相应峰的化学结构进行鉴定,并采用峰面积归一化法计算样品中各成分的相对含量,鉴定出 40 个挥发性成分和 17 个脂溶性成分,结果见表 1 和 2。结果表明细果角茴香挥发性成分以叶醇(*Z*)-3-己烯醇(26.44%)为主,还含有亚油酸、棕榈酸等不饱和脂肪酸等;脂溶性成分除含有大量烷烃类(45.08%)外,还含有亚油酸乙酯(5.32%)、亚麻酸乙酯(5.14%)、棕榈酸乙酯(3.61%)及其它酯类物质。

叶醇是各种植物绿叶的特征性香气物质之一^[14],这类化合物是植物所散发挥发物的主体。我国国标(GB 2760-2014)中规定其为允许使用的食品香料,主要用以配制各种瓜果和薄荷型香精。亚

油酸是人体必需的脂肪酸之一,是 ω-6 长链多不饱和脂肪酸尤其是 γ-亚麻酸和花生四烯酸的前体,在预防动脉粥样硬化和心肌梗塞等心血管疾病方面有良好作用^[15]。近年来由韩国学者从大蒜中分离得到亚油酸乙酯^[16],并证明其能够抑制脂多糖诱导的巨噬细胞释放 NO、PGE₂ 等炎症因子,具有抗炎活性;另有印度学者研究了羽芒菊对人体皮肤病菌的抑制作用^[17],发现其中所含的大量的亚油酸乙酯(18.04%)可能是其中主要的抑菌物质。棕榈酸乙酯也是一种高级脂肪酸酯,已有研究表明其对几种不同的小鼠模型引起的炎症反应均有一定的抑制作用^[18]。

本研究通过对细果角茴香挥发性和脂溶性成分的研究,发现其含有多种生物活性成分,为寻找细果角茴香消炎解毒等功效物质基础并对其进行进一步开发利用提供了数据参考和科学依据。

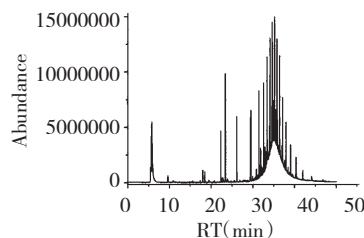


图 1 细果角茴香挥发性成分总离子流图

Fig. 1 GC-MS total ion chromatogram (TIC) of volatile components in *H. leptocarpum*

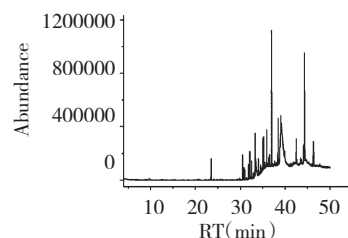


图 2 细果角茴香脂溶性成分总离子流图

Fig. 2 GC-MS TIC of fat-soluble components in *H. leptocarpum*

表 1 细果角茴香挥发性成分鉴定结果

Table 1 Compounds identified in volatile components in *H. leptocarpum*

序号 No.	保留时间 RT (min)	化合物名称 Compound	分子式 Molecular formula	相对含量 RC (%)
1	5.45	叶醇((<i>Z</i>)-3-己烯醇) 3-Hexen-1-ol, (<i>Z</i> -)	C ₆ H ₁₂ O	26.44
2	9.63	3-吡啶腈 3-Pyridinecarbonitrile	C ₆ H ₄ N ₂	1.09
3	18.48	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚 2-Methoxy-4-vinylphenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	0.77

4	22.83	4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-酮 3-Buten-2-one,4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-,(E)-	C ₁₃ H ₂₀ O	0.25
5	23.41	2-乙烯基萘 Naphthalene,2-ethenyl-	C ₁₂ H ₁₀	7.79
6	23.91	4-乙氧基苯甲酸乙酯 Benzoic acid,4-ethoxy-,ethyl ester	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	0.17
7	29.31	肉豆蔻酸 Tetradecanoic acid	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0.37
8	29.91	蒽 Anthracene	C ₁₄ H ₁₀	0.23
9	30.00	十八烷 Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	0.13
10	30.60	1-环己基-1-(4-甲基环己基)乙烷 1-Cyclohexyl-1-(4-methylcyclohexyl) ethane	C ₁₅ H ₂₈	0.13
11	30.66	肉豆蔻酸三甲基硅酯 Tetradecanoic acid,trimethylsilyl ester	C ₁₇ H ₃₆ O ₂ Si	0.12
12	30.87	邻苯二甲酸二异丁酯 1,2-Benzenedicarboxylic acid,bis(2-methylpropyl) ester	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0.38
13	31.28	十九烷 Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	0.19
14	31.54	棕榈酸甲酯 Hexadecanoic acid,methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.46
15	31.90	n-棕榈酸 n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	1.27
16	32.14	棕榈酸乙酯 Hexadecanoic acid,ethyl ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.32
17	32.19	二十烷 Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	0.36
18	32.65	9,10-二甲基蒽 9,10-Dimethylantracene	C ₁₆ H ₁₄	0.46
19	32.89	(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸甲酯(亚油酸甲酯) 9,12-Octadecadienoic acid,methyl ester,(Z,Z)-	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	0.67
20	32.93	(Z,Z,Z)-9,12,15-十八碳三烯酸甲酯(亚麻酸甲酯) 9,12,15-Octadecatrienoic acid,methyl ester,(Z,Z,Z)-	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	1.37
21	33.09	16-甲基十七烷酸甲酯(硬脂酸甲酯) Heptadecanoic acid,16-methyl-,methyl ester	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	0.57
22	33.16	(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸(亚油酸) 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	0.90
23	33.31	(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸乙酯(亚油酸乙酯) 9,12-Octadecadienoic acid,ethyl ester,(Z,Z)-	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	1.33
24	33.52	二十二烷 Docosane	C ₂₂ H ₄₆	1.47
25	33.57	二十二烯 1-Docosene	C ₂₂ H ₄₄	1.56
26	33.67	1,7,11-三甲基-4-(1-甲基乙基)十四烷 Cyclotetradecane,1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-	C ₂₀ H ₄₀	1.53
27	33.70	氯代十八烷 Octadecane,1-chloro-	C ₁₈ H ₃₇ Cl	0.75
28	34.06	二十三烷 Tricosane	C ₂₃ H ₄₈	3.45
29	34.23	1-溴-11-碘十一烷 1-Bromo-11-iodo undecane	C ₁₁ H ₂₂ BrI	2.60
30	34.41	E-8-甲基-9-十四碳烯醇乙酸酯 E-8-Methyl-9-tetradecen-1-ol acetate	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	1.30
31	34.46	5-(6-溴十氢-2-羟基-2,5,5,8a-四甲基-1-萘烯)-3 亚甲基-1,2-戊二醇 1,2-Pentandiol,5-(6-bromodecahydro-2-hydroxy-2,5,5a, 8a-tetramethyl-1-naphthalenyl)-3-methylene-	C ₂₀ H ₃₅ BrO ₃	2.56
32	34.54	二十四烷 Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	3.86
33	34.58	2-甲基-(Z)-4-十四烯 2-Methyl-Z-4-tetradecene	C ₁₅ H ₃₀	1.67
34	34.82	E-8-甲基-9-十四碳烯醇乙酸酯 E-8-Methyl-9-tetradecen-1-ol acetate	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	1.98
35	35.18	邻苯二甲酸二正辛酯 Di-n-octyl phthalate	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	4.34
36	35.42	二六烷 Hexacosane	C ₂₆ H ₅₄	5.58
37	35.88	氯代二十七烷 Heptacosane,1-chloro-	C ₂₇ H ₅₅ Cl	3.22
38	35.95	十氢-8a-乙基-1,1,4a,6-四甲基萘 Decahydro-8a-ethyl-1,1,4a,6-tetramethyl naphthalene	C ₁₆ H ₃₀	2.87
39	36.98	二十九烷 Nonacosane	C ₂₉ H ₆₀	2.64
40	39.42	三十五烷 Pentatriacontane	C ₃₅ H ₇₂	0.16

表 2 细果角茴香脂溶性成分鉴定结果

Table 2 Compounds identified in fat-soluble components in *H. leptocarpum*

序号 No.	保留时间 RT (min)	化合物名称 Compound	分子式 Molecular fomula	相对含量 RC (%)
1	23.514	(S)-1-甲基-4-(5-甲基-1-亚甲基-4-己烯基)-环己烯 Cyclohexene,1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)-,(S)-	C ₁₅ H ₂₄	3.77
2	30.659	肉豆蔻酸三甲基硅酯 Tetradecanoic acid,trimethylsilyl ester	C ₁₇ H ₃₆ O ₂ Si	0.77
3	30.867	邻苯二甲酸二异丁酯 1,2-Benzenedicarboxylic acid,bis(2-methylpropyl) ester	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	2.17
4	31.858	邻苯二甲酸二丁酯 Dibutyl phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	2.02
5	31.878	棕榈酸 n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	4.39
6	32.138	棕榈酸乙酯 Hexadecanoic acid,ethyl ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	3.61
7	32.506	棕榈酸三甲基硅酯 Hexadecanoic acid,trimethylsilyl ester	C ₁₉ H ₄₀ O ₂ Si	2.13
8	32.906	二十烷 Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	0.82
9	33.305	亚油酸乙酯 Linoleic acid ethyl ester	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	5.32
10	33.342	(Z,Z,Z)-9,12,15-十八碳三烯酸乙酯(亚麻酸乙酯) 9,12,15-Octadecatrienoic acid,ethyl ester,(Z,Z,Z)-	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	5.14
11	34.535	二十四烷 Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	1.15
12	35.116	二十二烷酸甲酯 Docosanoic acid,methyl ester	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	1.11
13	35.173	邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯 1,2-Benzenedicarboxylic acid,mono(2-ethylhexyl) ester	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	4.43
14	35.879	二十七烷 Heptacosane	C ₂₇ H ₅₆	6.09
15	36.984	二十九烷 Nonacosane	C ₂₉ H ₆₀	26.85
16	39.236	1,1'-(2-丙基-1,3-丙-2-基)二环己烷 Cyclohexane,1,1-(2-propyl-1,3-propanediyl) bis-	C ₁₈ H ₃₄	4.92
17	39.283	1,1'-(2-甲基-1,3-丙-2-基)二环己烷 Cyclohexane,1,1'-(2-methyl-1,3-propanediyl) bis-	C ₁₆ H ₃₀	5.25

参考文献

- Ministry of Health of the People's Republic of China (中华人民共和国卫生部). Drug Standard of the People's Republic of China, Part of Tibetan Medicine (中华人民共和国卫生部药品标准, 藏药分册). Beijing: People's Medical Publishing House, 1995.
- Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences (中国科学院西北高原生物研究所). Flora of Qinghai (青海植物志). Xining: People's Publishing House of Qinghai, 1997. 393.
- Danzeng PC (蒂玛尔·丹增彭措). Jing Zhu Materia Medica (晶珠本草). Shanghai: Science and Technology Press of Shanghai, 2012. 153.
- Jiangsu New Medical College (江苏新医学院). The Dictionary of Traditional Chinese Medicine (中药大辞典). Shang Hai: Science and Technology Press of Shanghai, 1986. 1483.
- Chen BZ (陈碧珠), Fang QC (方启程). Chemical Study on traditional Tibetan drug *Hypecoum leptocarpum*. *Acta Pharmaceutica Sinica* (药学报), 1995, 20: 658-661.
- Zhang GL, Ruecker G, Breitmaier E, et al. Alkaloids from *Hypecoum leptocarpum*. *Phytochemistry*, 1995, 40: 1813-1816.
- Zhou Y, Zhang GL, Li BG. Five alkaloids from *Hypecoum leptocarpum*. *Phytochemistry*, 1999, 50: 339-343.
- Li BG, Zhou M, Zhang G. Four new alkaloids from *Hypecoum leptocarpum* Hook. f. et Thoms. *Indian Journal of Chemistry*. 2001, 40B: 1215-1218.
- Zhang QL (张秋龙), Liang YX (梁永欣), Li WC (李文聪), et al. Optimization of ultrasonic-assisted extraction of total flavonoids from *Hypecoum leptocarpum* Hook. f. et Thoms. by Response Surface Analysis. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2013, 25: 841-845.
- Dong SS (董尚胜), Tong QQ (童启庆). Glycosidases separation and their relation to alcohol aroma product ion in the flowers of *Gardenia jasminoides* E. *J Zhejiang Univ, Agric Life Sci* (浙江大学学报, 农业与生命科学版), 2000, 26(1): 89-92.