

小槐花中的脂溶性成分分析*

Liposoluble Components from *Desmodium caudatum* (Thunb.) DC

陆国寿¹, 谭晓¹, 陈家源¹, 卢文杰^{1,2**}

LU Guo-shou¹, TAN Xiao¹, CHEN Jia-yuan¹, LU Wen-jie^{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 Sciences, 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-计算机联用技术对小槐花的脂溶性成分进行分析和鉴定。结果分离出 45 个组分, 确认了其中的 29 个成分。这些成分主要为脂肪酸类化合物, 其中以十六烷酸、十八碳烯酸、十八碳二烯酸含量最高, 含量分别为 28.90%、26.49%、17.95%。这些成分均为首次在该植物中鉴定出。

关键词:成分分析 脂溶性成分 小槐花 气-质联用

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2012)04-0355-03

Abstract: Liposoluble components from *Desmodium caudatum* (Thunb.) DC were isolated by silica gel column chromatography and analyzed by GC-MS-DS technique. 45 components were separated and 29 of them were identified. Fatty acids were major chemical constituents of petroleum ether extract from *Desmodium caudatum* (Thunb.) DC, and among them highest constituents included hexadecanoic acid, octadecenoic acid and octadecadienoic acid, which accounted for 28.90%, 26.49% and 17.95%, respectively. All the compounds were first identified from the plant.

Key words: components analysis, liposoluble components, *Desmodium caudatum* (Thunb.) DC, GC-MS

小槐花 [*Desmodium caudatum* (Thunb.) DC] 为豆科山蚂蝗属植物, 广西壮族自治区壮药质量标准^[1]、中国瑶药学^[2]、广西中药材标准^[3]均将其收载入药, 壮药名为棵文沾、瑶药名为握麻红, 其分布于广西、安徽、浙江、江西等省。中医认为其味甘、苦、凉, 具有清热解毒, 祛风透疹, 消积止痛功效, 用于感冒发热, 疹出不透, 小儿疳积, 脘腹疼痛, 泄泻。壮医认为其味甜、苦, 平, 调龙路, 通气道谷道, 清热毒, 止血, 用于头痛(胃痛), 白冻(泄泻), 月经不调, 瘰疬(疔

积), 贫痧(感冒), 北疔(乳痛), 狼尹(疔肿)。瑶医认为其味苦, 性凉, 清热解毒, 消积, 散瘀利水, 健脾开胃, 用于治咳嗽、吐血、水肿、胃脘痛、小儿疳积、跌打损伤、痈疮溃疡、烧烫伤溃烂。

小槐花是广西常用的壮瑶药, 广西正堂药业生产的治疗儿童疳积的有效药物——儿滞灵, 就是以小槐花作为君药。查阅国内外文献, 仅见到上世纪 60 年代有学者报道从小槐花植物中分离得到生物碱总碱和一个黄酮苷成分^[4,5], 未见有其它具体化学成分及药理活性等方面的报道。为此, 我们用硅胶柱层析、甲酯化和气相色谱-质谱-计算机联用技术对小槐花脂溶性成分进行分析和鉴定, 系统地研究小槐花的化学成分, 为充分开发和利用该药材资源提供科学依据。

收稿日期: 2012-06-21

修回日期: 2012-08-14

作者简介: 陆国寿(1980-), 男, 助理研究员, 主要从事天然药物研究。

* 广西自然科学基金项目(2012GXNSFAA053175); 广西中药质量标准研究重点实验室主任基金项目(桂中重科 201101)资助。

** 通讯作者。

1 实验部分

1.1 主要原料、仪器与试剂

小槐花药材采于广西鹿寨县,由广西中医药研究院何开家主任中药师鉴定为小槐花[*Desmodium caudatum* (Thunb.) DC]。标本存放在广西中医药研究院中药研究所标本室。主要分析仪是美国 Agilent Technologies 公司出口的 HP6890GC/5973MS 气相色谱-质谱联用仪。硅胶(柱层析,100~200目)为试剂级。石油醚、乙酸乙酯等均为国产分析纯试剂。

1.2 实验方法

1.2.1 提取与分离

取小槐花药材 8.6kg,粉碎成粗粉,用 95%乙醇回流提取 4 次,每次 20L,合并提取液,减压回收乙醇,得流浸膏,加水混悬,依次用石油醚(60~90℃)、乙酸乙酯萃取,回收溶剂后得提取物分别为 195g 和 37g。

石油醚部位经硅胶柱层析(柱内径约 15cm,2.0kg),石油醚-乙酸乙酯(100:0→70:30)梯度洗脱,得 159 个流份,每份 1000ml,第 1~3 流份洗脱溶剂为石油醚-乙酸乙酯(95:5),洗脱液回收后得半固体油状物,共 15.3g。

1.2.2 鉴定

分离得到的 3 个流份均为半固体油状物,经定性分析,其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。甲基化方法是取上述油状物 124mg,置于 100ml 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 40℃ 恒温水浴 30min,停止加热,加

表 1 小槐花脂溶性成分的 GC-MS 分析结果

Table 1 Liposoluble constituents of *Desmodium caudatum* (Thunb.) DC by GC/MS

编号 No.	时间 Time(min)	化合物 Compounds	分子式 Formular	相对含量 Percent(%)
1	3.12	癸酸 Decanoic acid	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	0.26
2	3.41	2-叔丁基-4-甲基苯酚 2-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl phenol	C ₁₁ H ₁₆ O	0.12
3	4.21	9-氧代壬酸 9-Oxononanoic acid	C ₉ H ₁₆ O ₃	0.11
4	4.46	香叶基丙酮 Geranyl acetone	C ₁₃ H ₂₂ O	0.13
5	4.59	邻苯二甲酸 1,2-Benzenedicarboxylic acid	C ₈ H ₆ O ₄	0.51
6	5.36	十二烷酸 Lauric acid	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	0.79
7	5.54	肉豆蔻醚 Myristicin	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	0.11
8	9.16	十四烷酸 Tetradecanoic acid	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	2.27
9	10.84	十五碳烯酸 Pentadecenoic acid	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	1.42
10	11.18	十五烷酸 Pentadecanoic acid	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0.31
11	11.57	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮 6,10,14-trimethyl-2-Pentadecanone	C ₁₈ H ₃₆ O	0.45
12	12.08	十六碳烯酸 9-Hexadecenoic acid	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	1.16

纯净水 20ml,振摇,待分层清晰后分取上清液,上清液加无水硫酸钠脱水,过滤,滤液作为色谱分析试样。气相色谱-质谱(GC-MS)测试条件如下:GC 条件是 HP-5MS 石英毛细管柱(30mm × 0.25mm × 0.25μm);柱温 150~260℃,程序升温 3℃/min;柱流量为 1.0ml/min;进样口温度 250℃;柱前压 100kPa;进样量 0.5μl;分流比 10:1;载气为高纯氦气。MS 条件是电离方式 EI;电子能量 70;传输线温度 250℃;离子源温度 230℃;四极杆温度 150℃;质量范围 35~500;色谱峰面积归一化法计算各主要成分的相对含量。采用 Wiley7n.L 标准谱库计算机检索定性。

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(表 1)。表 1 结果表明,脂溶性成分的主要化学成分为脂肪酸类化合物,其中以十六烷酸、十八碳烯酸、十八碳二烯酸含量最高,含量分别为 28.90%、26.49%、17.95%。

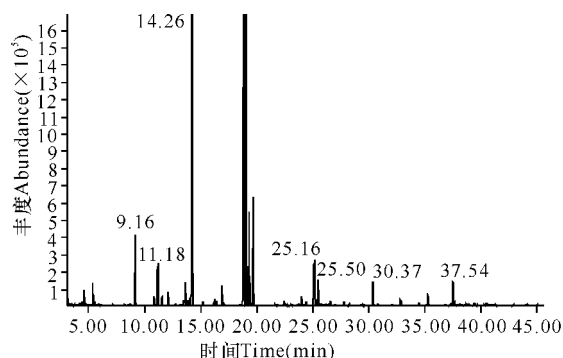


图 1 样品的总离子流(TIC)

Fig. 1 TIC of sample

续表 1

Continue table 1

编号 No.	时间 Time(min)	化合物 Compounds	分子式 Formular	相对含量 Percent(%)
13	13.64	十六烷酸(棕榈酸) Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	28.90
14	14.26	2-己基环丙基辛酸 2-hexyl-Cyclopropanoic acid	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	0.28
15	16.27	十七烷酸 Heptadecanoic acid	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.77
16	16.92	十八碳二烯酸(亚油酸) 9,12-Octadecadienoic acid	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	17.95
17	18.86	十八碳烯酸(油酸) 9-Octadecenoic acid	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	26.49
18	19.06	植醇 Phytol	C ₂₀ H ₄₀ O	3.38
19	19.33	十八烷酸 Octadecanoic acid	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	4.24
20	19.71	十九烷酸 Nonadecanoic acid	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	0.16
21	22.44	二十烷醇 1-Eicosanol	C ₂₀ H ₄₂ O	0.44
22	24.03	二十烷酸 Eicosanoic acid	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	3.06
23	25.16	十八碳三烯酸 9,12,15-Octadecatrienoic	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	1.15
24	25.50	二十一烷酸 Heneicosanoic acid	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	0.15
25	27.80	二十二烷酸 Docosanoic acid	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	1.01
26	30.37	二十三烷酸 Tricosanoic acid	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	0.22
27	32.86	二十四烷酸 Tetracosanoic acid	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	0.56
28	35.28	角鲨烯 Squalene	C ₃₀ H ₅₀	1.10
29	40.42	二十六烷酸 Hexacosanoic acid	C ₂₆ H ₅₂ O ₂	0.13

3 结束语

通过毛细管气相色谱和气相色谱-质谱-计算机分析,从小槐花醇提物石油醚部位的油状物中检出 45 个组分,确认了其中的 29 个成分,这些成分均为首次在该植物中报道。

在检出的 45 个组分中,含量较高的成分为棕榈酸(28.90%),其次为油酸(26.49%)、再次为亚油酸(17.95%)。棕榈酸可广泛应用于医药、化妆品、颜料等方面;油酸及其衍生物可以应用于溶剂、增塑剂、油性添加剂、润滑剂、抗水剂、合成树脂剂、纺织助剂等;亚油酸是人类身体必须的脂肪酸,能用于预防和治疗动脉硬化。三者均有着较高的开发利用价值。本研究的完成为小槐花的进一步开发和利用提供了科学的资料。

参考文献:

[1] 广西壮族自治区食品药品监督管理局. 广西壮族自治区

壮药质量标准:第一卷[M]. 南宁:广西科学技术出版社,2008:49.

[2] 覃迅云,罗金裕,高志刚. 中国瑶药学[M]. 北京:民族出版社,2002:934.

[3] 广西壮族自治区卫生厅. 广西中药材标准[M]. 南宁:广西科学技术出版社,1990:24.

[4] Yeh P Y, Lin L C, Yang S S. The alkaloid content of the Chinese drug "Moh-ts'ao", *Desmodium caudatum* [J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 1965, 12(2): 61-68.

[5] Aritomi M, Kawasaki T. Isolation and identification of swertisin from the leaves of *Desmodium caudatum* A. P de Cando Lie [J]. Chem Pharm Bull, 1968, 16(9): 1842-1843.

(责任编辑:邓大玉)