

长柱十大功劳脂肪酸类成分分析研究*

Analysis of Fatty Acids in *Mahonia duclouxiana* Gagnep.

刘布鸣¹, 刘恩翔¹, 董晓敏¹, 黄艳¹, 何开家¹, 卢文杰¹, 陈德眉²

LIU Bu-ming¹, LIU Si-xiang¹, DONG Xiao-min¹, HUANG Yan¹, HE Kai-jia¹, LU Wen-jie¹, CHEN De-mei²

(1. 广西中医药研究院, 广西南宁 530022; 2. 百色广洋百草开发公司, 广西百色 533000)

(1. Guangxi Institute of Traditional Medical and Pharmaceutical Science, Nanning, Guangxi, 530022, China; 2. Company of Baise Guangyang Baicao, Baise, Guangxi, 533000, China)

摘要:分析长柱十大功劳 (*Mahonia duclouxiana* Gagnep.) 乙酸乙酯部位前流份的化学成分和长柱十大功劳脂肪、脂肪酸类化学成分, 并与阔叶十大功劳 [*Mahonia fortunei* (Lindl.) Fedde] 进行比较。对乙酸乙酯部位前流份和植物分别甲酯化后以 GC-MS 分析其成分。结果从长柱十大功劳乙酸乙酯部位鉴定出 7 个化合物, 占总量的 82.89%, 其中 5 个化合物是从该植物中首次发现。长柱十大功劳与阔叶十大功劳均含有不饱和脂肪酸, 含量最高的均为反-8,11-十八碳二烯酸, 十六烷酸和反-9,12-十八碳二烯酸。

关键词:成分分析 脂肪酸类 甲酯化 长柱十大功劳 气相色谱-质谱联用

中图分类号: O657.63, R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7378(2010)03-0213-03

Abstract: Chemical components of ethyl acetate pre-fractions, fat and fatty acids from *Mahonia duclouxiana* Gagnep. were analyzed and compared with *Mahonia fortunei* (Lindl.) Fedde. The chemical constituents of pre-fractions and the plant were methylated and analyzed, by GC-MS. Seven compounds, which accounts for 82.89% of the total content, were identified in ethyl acetate pre-fractions from *Mahonia duclouxiana* Gagnep. Five compounds were identified from this plant for the first time. The major components of *Mahonia duclouxiana* Gagnep. and *Mahonia fortunei* (Lindl.) Fedde are unsaturated fatty acids. The results provided a scientific basis for further research and development of *Mahonia duclouxiana* Gagnep.

Key words: chemical component, fatty acids, methylation, *Mahonia duclouxiana* Gagnep., GC-MS

长柱十大功劳 (*Mahonia duclouxiana* Gagnep.) 为小檗科十大功劳属植物, 与阔叶十大功劳 [*Mahonia fortunei* (Lindl.) Fedde] 为同一科属植物^[1]。长柱十大功劳入药的功能为清热燥湿, 泻火解毒, 主要用于湿热泻痢, 黄疸, 目赤肿痛, 胃火牙痛, 痈肿, 痢疾, 黄疸型肝炎^[2,3]。长柱十大功劳在《中国药典》及地方药材标准中均未收载, 但是药材市场中

常有与功劳木药材混用的现象。有关长柱十大功劳化学成分的研究国内目前文献报道较少, 我们已从长柱十大功劳中分离得到 5 个化合物, 分别鉴定为药根碱、巴马汀、小檗碱、异粉防己碱和 β -谷甾醇^[4], 并对石油醚部位的前流份进行了分析, 鉴定了其中 41 个成分, 主要为脂肪、脂肪酸酯类化合物^[5]。本文分析长柱十大功劳乙酸乙酯部位分离得到的化学成分, 并比较长柱十大功劳与阔叶十大功劳的脂肪酸类成分, 为进一步研究与开发长柱十大功劳, 同时也为扩大功劳木药源以及新药开发提供科学依据。

收稿日期: 2010-06-16

作者简介: 刘布鸣 (1956-), 男, 研究员, 主要从事药物分析与质量标准研究。

* 广西科学基金项目 (桂科自 0832226), 广西大型仪器协作网项目 (685-2008-098) 资助。

1 仪器、试剂与试样

美国 HP 6890A 气相色谱-5973N 质谱联用仪。石油醚(60~90℃)、乙酸乙酯、正己烷,和无水硫酸钠均为分析纯。长柱十大功劳于2008年采集于广西百色,经广西中医药研究院何开家主任药师鉴定为长柱十大功劳(*Mahonia duclouxiana* Gagnep.)干燥茎。样本存放在广西中医药研究院中药研究所标本室(样本编号:No:45-114)。

2 乙酸乙酯部位前流份分析

2.1 提取与供试样品制备

取长柱十大功劳干燥茎13kg,粉碎,加90%乙醇回流提取2h,过滤,合并滤液,回收乙醇,浓缩,得浸膏600g,加水使溶解成混悬液,依次以石油醚和乙酸乙酯萃取,回收溶剂后得到乙酸乙酯提取物41g。乙酸乙酯提取物经硅胶柱层析,乙酸乙酯-甲醇(100:0→60:40)梯度洗脱,得101个流份。取1~5流份50mg置于10ml容量瓶,加入4ml正己烷溶解,再加入2ml H₂SO₄-MeOH(10%,V/V)溶液,摇匀,70℃水浴加热1h,加纯净水至刻度线,摇匀,静置,分层清晰后取上清液,用无水硫酸钠干燥后得供试样品。

2.2 气相色谱-质谱分析条件

HP-5MS 石英毛细管色谱柱 30m×0.25mm×0.25μm;柱温70~250℃程序升温,初始温度70℃,升温速率10℃/min升至250℃,保持2min。载气为He,柱流量1.0 ml/min,分流比为200:1。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,进样量0.2μl。用色谱峰面积归一化法计算各主要成分的相对含量。

2.3 化学成分分析

在上述条件下对供试品进行GC-MS测试,得到样品的总离子流(TIC)见图1。对总离子流图1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[6]核对,对基峰、质荷比和相对丰度等进行比较,并结合有关图谱解析,分别对各色谱峰加以确认,从而鉴定出大部分化学成分;并通过HPMSD化学工作站数据处理系统,按峰面积归一化法计算各化合物的百分含量(表1),从该部位中鉴定检出7个化合物,占总量的82.89%,其中富马酸,柏木烯,壬二酸,14-甲基十五烷酸,9,17-

十八碳二烯醛均首次从长柱十大功劳中检出。流份主要为脂肪酸类成分,占总量的74.22%;其中饱和脂肪酸占34.74%,不饱和脂肪酸占39.48%。考虑石油醚部位前流份主要成分亦为脂肪、脂肪酸类^[5],故对植物进行甲酯化利于脂肪酸类成分的GC-MS分析鉴定,以其对该类成分作系统研究,并与标准药材阔叶十大功劳进行比较,考察两者的差异。

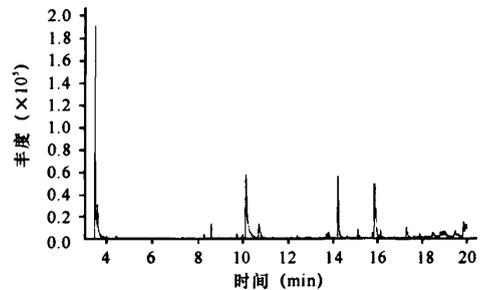


图1 乙酸乙酯部位1~5流份的总离子流

表1 乙酸乙酯部位流份1~5流份成分分析结果

编号	化学名	分子式	分子量	匹配率 (%)	百分含量 (%)
1	富马酸	C ₆ H ₆ O ₄	144	91	30.51
2	柏木烯	C ₁₅ H ₂₄	204	91	1.71
3	壬二酸	C ₁₁ H ₂₀ O ₄	216	91	20.12
4	14-甲基十五烷酸	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	98	12.35
5	亚油酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	294	98	8.97
6	9,17-十八碳二烯醛	C ₁₈ H ₃₂ O	264	95	8.27
7	二十二烷酸	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	354	94	2.27
合计	烷烃				0
	饱和脂肪酸				34.74
	不饱和脂肪酸				39.48

3 长柱十大功劳与阔叶十大功劳脂肪酸类成分比较

3.1 样品制备

分别称取长柱十大功劳与阔叶十大功劳茎粉末5g置于100ml烧瓶中,加入30ml H₂SO₄-MeOH(10%,V/V)溶液,摇匀,70℃水浴加热1h,放置过夜,过滤至有20ml蒸馏水的分液漏斗中,正己烷萃取,无水硫酸钠干燥后得供试品。

3.2 气相色谱-质谱分析条件

HP-5MS 石英毛细管色谱柱为30m×0.25mm×0.25μm,柱温100~250℃程序升温,初始温度100℃,升温速率5℃/min升至250℃,保持3min。载气为He,柱流量1.0 ml/min,分流比200:1。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35~500 amu。进样量0.2μl。用色谱峰面积归一化法计算各主要成分的相

对含量。

3.3 化学成分分析

在上述条件下对供试品进行 GC-MS 测试,得到样品的总离子流(TIC)如图 2 和图 3 所示。对总离子流图中各峰经质谱扫描,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[6]核对,对基峰、质荷比和相对丰度等进行比较,并结合有关图谱解析,分别对各色谱峰加以确认,从而鉴定出大部分化学成分;并通过 HPMSD 化学工作站数据处理系统,按峰面积归一化法计算各化合物的百分含量见表 2。

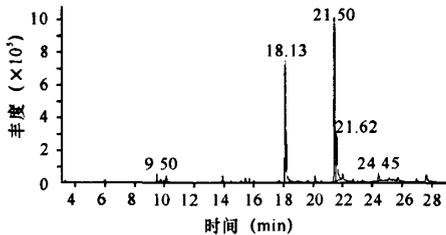


图 2 长柱十大功劳供试品总离子流

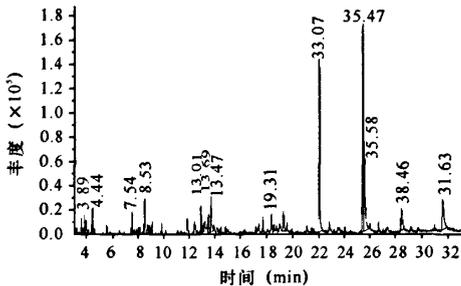


图 3 阔叶十大功劳供试品总离子流

从实验结果(表 2)可见,长柱十大功劳与阔叶十大功劳脂肪、脂肪酸类成分相似,主要是不饱和脂肪酸,分别占 50.88%和 33.10%。其中含量最高的均为反-8,11-十八碳二烯酸,十六烷酸和反-9,12,15-十八碳三烯酸。反-9,12-十八碳二烯酸又名亚油酸,为人体必须的脂肪酸,在人体内具有重要的生理功能,对调节人体血压、降低血清胆固醇、预防心血管疾病有重要作用。反-9,12,15-十八碳三烯酸又名亚麻酸,也是人体必须的脂肪酸。能维系大脑和神经功能所必需物质;降血脂、降胆固醇;降血压;抗血栓;预防癌变,抑制肿瘤细胞转移;改善心脑血管疾病等。

表 2 两植物脂肪酸类成分分析结果

编号	化学名	化合物含量(%)	
		长柱十大功劳	阔叶十大功劳
1	4-异丙基甲苯	0.31	1.00
2	4,7-二甲基十一烷	—	0.90
3	二十一烷	—	1.14
4	二十二烷	0.60	4.78
5	十二烷酸	0.29	—
6	2,4-二叔丁基苯酚	1.54	2.74
7	香草酸	0.96	1.56
8	二十五烷	0.45	2.86
9	壬二酸	1.53	—
10	十四烷酸	1.32	1.33
11	二十六烷	—	1.31
12	二十七烷	0.28	1.88
13	9-甲基十四烷酸	0.56	—
14	十六烷酸	26.22	17.39
15	十七烷酸	1.18	—
16	反-9,12-十八碳二烯酸	33.33	19.42
17	反-9,12,15-十八碳三烯酸	16.59	12.12
18	十八烷酸	1.61	—
19	二十烷酸	0.88	—
20	二十八烷	0.59	—
合计	烷烃	1.92	12.87
	饱和脂肪酸	34.53	18.72
	不饱和脂肪酸	50.88	33.10

4 结论

本研究对长柱十大功劳与阔叶十大功劳的脂肪、脂肪酸类成分进行了分析比较,证实其主要成分均为不饱和脂肪酸,含量最高的均为反-8,11-十八碳二烯酸,十六烷酸和反-9,12-十八碳二烯酸。该结果为进一步全面认识长柱十大功劳的化学成分与药用功效,同时也为扩大功劳木药源以及新药开发提供了科学依据。

参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志:第 29 卷[M]. 北京:科学出版社,2001:223-224.
- [2] 国家中医药管理局. 中华本草:第三册[M]. 上海:上海科学技术出版社,1999:317-321.
- [3] 江苏新医学院. 中药大辞典:上册[M]. 上海:人民出版社,1977:11-12.
- [4] 何开家,刘布鸣,卢文杰. 长柱十大功劳的化学成分研究(1)[J]. 华西药学杂志,2008(2):172-173.
- [5] 卢文杰,何开家,牙启康,等. 长柱十大功劳石油醚部位的化学成分分析[J]. 广西科学,2009,16(1):79-81.
- [6] 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.