

· 论著 ·

草血竭低极性部位化学成分的气相色谱-质谱法分析

杨艺茜, 张 薇, 陈海生(第二军医大学药学院, 上海 200433)

[摘要] **目的** 研究草血竭(*Polygonum paleaceum* Wall)低极性部位的主要化学成分。**方法** 草血竭用乙醇提取, 提取液回收乙醇后用石油醚萃取, 采用气相色谱-质谱法(GC-MS)对草血竭低极性部位进行分析测定, 与标准谱库进行比较分析, 并用峰面积归一化法计算各成分的质量百分数。**结果** 共检出40个化学成分, 其中主要成分 β -瑟林烯和反油酸乙酯含量较高。**结论** 草血竭低极性部位主要成分为 β -瑟林烯(59.32%)和反油酸乙酯(27.02%), 并含有棕榈酸(4.18%)、13,27-cycloursan-3-one(2.55%)、顺式-11-二十碳烯酸(1.31%)等化学成分。

[关键词] 草血竭; 低极性部位; 气相色谱-质谱联用分析

[中图分类号] R917

[文献标志码] A

[文章编号] 1006-0111(2015)05-0434-03

[DOI] 10.3969/j.issn.1006-0111.2015.05.013

Analysis of the low polarity components from *Polygonum paleaceum* by GC-MS

YANG Yiqian, ZHANG Wei, CHEN Haisheng (School of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China)

[Abstract] **Objective** To investigate the low polarity compounds from *Polygonum paleaceum* Wall. **Methods** The ethyl alcohol extracts of *Polygonum paleaceum* Wall were extracted with petroleum ether. The components were separated and identified by GC-MS and elucidated by the comparison with the standard mass spectral data. The relative contents in percentage were calculated using the area normalization method. **Results** 40 compounds were identified. Naphthalene and (E)-9-octadecenoic acid ethyl ester were the main components. **Conclusion** The low polarity components of *Polygonum paleaceum* Wall were mainly consisted of naphthalene and (E)-9-octadecenoic acid ethyl ester (27.02%), along with hexadecanoic acid (4.18%), 13,27-cycloursan-3-one (2.55%) and cis-11-eicosenoic acid (1.31%).

[Key words] *Polygonum paleaceum* Wall; volatile oil compounds; GC-MS

草血竭(*Polygonum paleaceum* Wall)为蓼科植物草血竭的根茎,有散血止血,下气止痛,收敛止泻之功效,民间用于治疗菌痢、慢性胃炎、胃十二指肠溃疡等。国内外对草血竭药材化学成分的研究报道不多,有文献通过现代分析化学的方法对草血竭化学成分的分离、纯化、结构分析鉴定、抗氧化活性及其抗炎镇痛等药理活性进行研究,发现草血竭中可能含有植物甾醇或甾体皂苷、萜醌或其苷类以及糖类、酚类和鞣质类等,初步揭示草血竭清热解毒的药理基础,对草血竭抗流感病毒有效成分的分离提供了依据^[1]。笔者采用气质联用(GC-MS)法对草血竭的低极性部分进行分析鉴定,以期对草血竭中

有药用价值成分的开发利用提供科学依据。

1 仪器与材料

Thermo Trace GC Ultra 气相色谱-质谱联用仪(美国赛默飞世尔公司),Xcalibur 工作站。

草血竭(药材由云南优克药业公司提供,批号为20101101,经第二军医大学生药教研室张汉明教授鉴定为蓼科植物草血竭 *Polygonum paleaceum* Wall)。

2 方法与结果

2.1 药材的提取 取草血竭8 kg,90%乙醇浸泡过夜,加热提取3次,减压浓缩,得稠浸膏,用2倍体积的石油醚(沸程90~110℃)进行多次过夜萃取,合并萃取液后减压浓缩得石油醚部位,约56 g,取适量置冰箱(温度5℃)密封保存待做GC-MS分析。

2.2 气相色谱-质谱联用分析 色谱柱为HP-5ms

[作者简介] 杨艺茜,硕士研究生,研究方向:中药及天然活性成分研究.E-mail: blue219sky@hotmail.com

[通讯作者] 陈海生,教授,研究方向:中药及天然活性成分研究.Tel: (021)81871250;E-mail: haisheng@hotmail.com

石英毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);载气为氦气,流量为1.0 ml/min;柱温升温至40℃(保持2 min),再以10℃/min的速率升至280℃(保持2 min),最后以5℃/min的速率升至300℃(保持20 min);汽化温度为250℃;分流比为10:1;进样量为1.0 μl;质谱监测器:EI源;电子能量70 eV;离子源温度250℃;标准库:NIST02质谱图库。

2.3 分析方法 气质联用仪检出40个峰(其总离子流图见图1),利用所配NIST02库进行自动检索,按60%以上匹配率(SI和RSI均大于600,最大值为1000),并结合质谱裂解规律确定其化学成分,共鉴定出31个化合物。同时运用峰面积归一法,通过Xcalibur化学工作站数据处理系统,测得各化学成分在石油醚部位中的质量百分数,见表1。

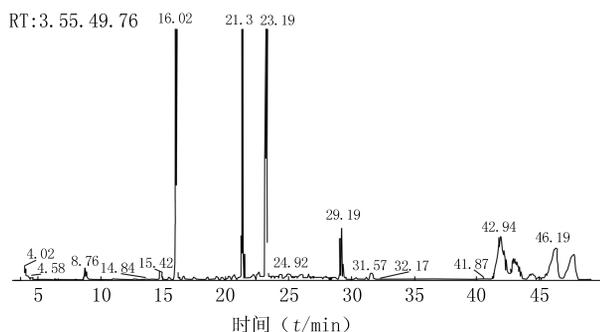


图1 草血竭低极性部位GC-MS总离子流图谱

3 讨论

3.1 本研究从草血竭的低极性部位共鉴定化合物31个,占出峰物质总量的99.7%,主要为长链脂肪酸及其内酯类和甾醇类。其中β-蒎烯是草血竭石油醚部位中检出的含量最高的组分,约占低极性成分总量的59.32%,其质谱图见图2,其次为反式油酸乙酯(27.02%),其质谱图见图3。长链脂肪酸及脂肪酸酯为首次从草血竭中分离得到。

3.2 据文献报道,草血竭醇提取物能清除OH⁻,有抗脂质过氧化作用。白细胞受酵母多糖等刺激可引发呼吸暴发,释放O₂⁻,参与杀菌及抗肿瘤等作用。草血竭醇提取物能诱导并增强酵母多糖诱发的中性白细胞释放O₂⁻,这可能是其药理作用的基础^[2]。另据报道,草血竭提取物能延长正常小鼠的排便反射时间,延缓胃排空,增加胃内酚红残留量,抑制小鼠肠内容物推进。在体外,草血竭提取物对乙酰胆碱刺激兔离体肠管的收缩无明显影响,说明草血竭对胃肠功能的影响不是通过直接对抗胆碱能神经而引起的,其对排便反射有明显抑制作用,说明草血竭对胃

表1 草血竭低极性部位化学成分及相对含量

序号	保留时间 (t/min)	化合物名称	分子式	相对分子质量	相对含量 (%)
1	4.04	3-甲基正己烷	C ₇ H ₁₆	100	0.13
2	4.58	2-甲基辛苯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.01
3	8.76	枞油烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.33
4	13.65	异松香芹醇	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.01
5	14.3	cyclohexane, 1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-	C ₁₅ H ₂₄	204	0.01
6	14.84	石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.2
7	15.42	α-石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.02
8	16.02	β-蒎烯	C ₁₅ H ₂₄	204	59.32
9	16.61	蓝桉醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.06
10	18.57	2-己基-1-辛醇	C ₁₄ H ₃₀ O	214	0.03
11	19.2	十四酸乙酯	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	0.03
12	20.27	13-甲基十四酸乙酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	379	0.03
13	20.68	12-甲基十四酸甲酯	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	0.06
14	21.3	棕榈酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	4.18
15	22.2	14-甲基十六酸乙酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298	0.05
16	22.61	estra-1,3,5(10)-trien-17α-ol	C ₁₈ H ₂₄ O	256	0.13
17	23.19	反式油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310	27.02
18	24.39	9-甲基十七烷	C ₂₃ H ₄₈	324	0.04
19	24.92	14-甲基十六酸乙酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298	0.06
20	25.21	9-甲基十七烷	C ₂₃ H ₄₈	324	0.05
21	25.85	脱氢枞酸甲酯	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	314	0.01
22	26.02	3-乙基-5(2-乙基)丁基十八烷	C ₂₆ H ₅₄	366	0.04
23	26.59	山嵛酸乙酯	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368	0.02
24	29.19	顺式-11-二十碳烯酸	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310	1.31
25	30.38	17-三十五烯	C ₃₅ H ₇₀	490	0.01
26	31.57	芥酸	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	338	0.18
27	41.87	13,27-cyclousan-3-one	C ₃₀ H ₄₈ O	424	2.55
28	42.94	9,19-cycloergost-24(28)-en-3-ol, 4,14-dimethyl-, acetate, (3α,4α,5α)-	C ₃₂ H ₅₂ O ₂	468	1.19
29	43.25	2-亚甲基-3α,5β-胆甾醇	C ₂₈ H ₄₈ O	400	0.4
30	46.19	20-ethynyl-4-pregnene-20-ol-3-one	C ₂₃ H ₃₂ O ₂	340	1.18
31	47.64	2-乙炔基-5β-胆甾-3α-醇	C ₂₈ H ₄₈ O	400	1.04

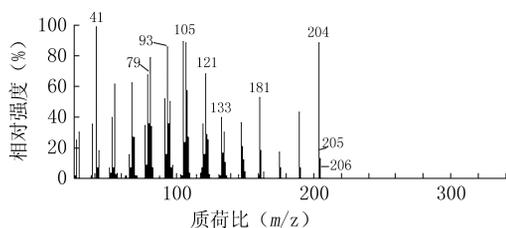


图2 β-蒎烯质谱图

肠功能影响的机制可能是中枢性的^[3]。目前对于草
(下转第444页)

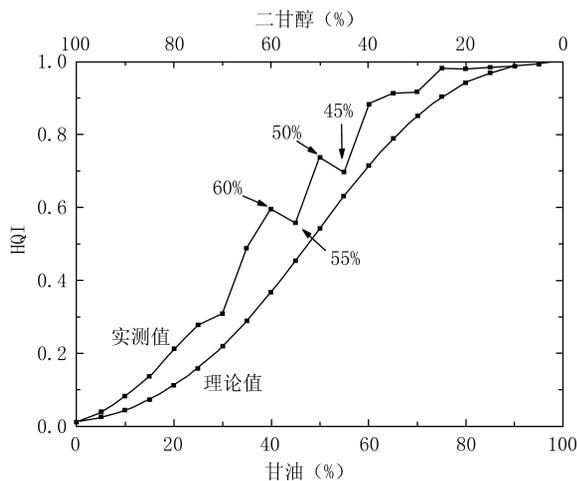


图3 甘油/二甘醇体系的HQI曲线

注:图示箭头表示的是二甘醇掺杂的质量分数

5 结论

拉曼光谱法结合优化光谱范围的移动窗口相关系数法成功地提高了药物辅料中有毒掺杂物的检测灵敏度,且优于近红外光谱的检测效果。在接下来的工作中,需要结合一些更先进的化学计量学方法,使该方法成长为现场快速检测药物辅料的备选方法。

【参考文献】

- [1] Khalique MA, Michael PM, Jean N, *et al.* Fourier transform infrared and near-infrared spectroscopic methods for the detection of toxic diethylene glycol (DEG) contaminant in glycerin based cough syrup[J]. *Spectrosc*, 2010, 24: 601-608.
- [2] Lin BL, Zhao ZX, Chong YT, *et al.* Venous diethylene glycol poisoning in patients with preexisting severe liver disease in China[J]. *World J Gastroenterol*, 2008, 14: 3236-3241.
- [3] Yua H, Cornettb C, Larsenb J, *et al.* Reaction between drug

substances and pharmaceutical excipients: formation of esters between cetirizine and polyols [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2010, 53: 745-750.

- [4] Liltorp K, Larsenb TG, Willumsenb B, *et al.* Solid state compatibility studies with tablet excipients using non thermal methods[J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2011, 55: 424-428.
 - [5] Ali EMA, Edwards HGM, Scowen IJ. *In-situ* detection of single particles of explosive on clothing with confocal Raman microscopy[J]. *Talanta*, 2009, 78: 1201-1203.
 - [6] Lyndgaard LB, van den BF, de Juan A. Quantification of paracetamol through tablet blister packages by Raman spectroscopy and multivariate curve resolution-alternating least squares[J]. *Chemom Intell Lab Syst*, 2013, 125: 58-66.
 - [7] Rodriguez JD, Westenberger BJ, Buhse LF, *et al.* Quantitative evaluation of the sensitivity of library-based Raman spectral correlation methods[J]. *Anal Chem*, 2011, 83: 4061-4067.
 - [8] Kim J, Hwang J, Chung H. Comparison of near-infrared and Raman spectroscopy for on-line monitoring of etchant solutions directly through a Teflon tube [J]. *Anal Chim Acta*, 2008, 629: 119-127.
 - [9] Chu XL, Xu YP, Tian SB, *et al.* Rapid identification and assay of crude oils based on moving-window correlation coefficient and near infrared spectral library [J]. *Chemom Intell Lab Syst*, 2011, 107: 44-49.
 - [10] Du YP, Liang YZ, Jiang JH, *et al.* Spectral regions selection to improve prediction ability of PLS models by changeable size moving window partial least squares and searching combination moving window partial least squares [J]. *Anal Chim Acta*, 2004, 501: 183-191.
 - [11] Ruzicka CMG, Arzhantsev S, Pelster LN, *et al.* Multivariate calibration and instrument standardization for the rapid detection of diethylene glycol in glycerin by Raman spectroscopy [J]. *Appl Spectrosc*, 2011, 65: 334-341.
- [收稿日期] 2015-05-29 [修回日期] 2015-07-26
[本文编辑] 顾文华

(上接第435页)

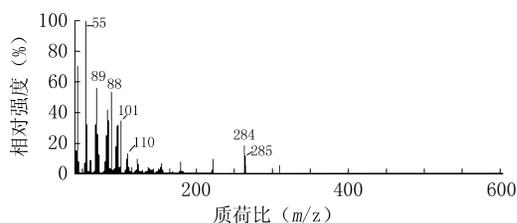


图3 反式油酸乙酯质谱图

血竭低极性部位检出的含量较高的 β -蒎烯的药理

活性研究甚少,有待进一步深入研究。

【参考文献】

- [1] 罗凡,侯炜.草血竭抗流感病毒的研究[J].*武汉大学学报(医学版)*,2006,27(1):72-73.
 - [2] 李文广,张小郁.草血竭抗肿瘤作用的实验研究[J].*中药药理和临床*,2001,17(6):31-32.
 - [3] 张小郁.草血竭提取物对胃肠功能的影响[J].*中药材*,2002,25(3):192-193.
- [收稿日期] 2014-08-23 [修回日期] 2014-11-07
[本文编辑] 顾文华