

· 论著 ·

气质联用法分析野西瓜果实的化学成分

周阳云¹,冯小路²,王玉亮²,张磊^{1,3} (1.福建中医药大学药学院,福建福州,350122;2.上海交通大学农业与生物学院,上海201101;3.第二军医大学药学院药用植物学教研室,上海200433)

[摘要] **目的** 采用气质联用法(GC-MS)对刺山柑(*Capparis spinosa*)果实的化学成分进行分析。**方法** 野西瓜药材经粉碎破壳、70%乙醇回流提取、石油醚(沸程60~90℃)萃取后,采用VF-5ms石英毛细管柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm)进行气相色谱分析;柱温从80℃开始,保持2 min,以15℃/min的速度升到300℃,并保持10 min,气化温度为250℃;载气为高纯度氦气,流量为1.0 ml/min;质谱检测器为EI离子源,电子能量70 eV,离子源温度200℃,分流比30:1,进样量为1.0 μl。各成分的相对含量分析应用色谱峰面积归一法。**结果** 共检测出53个峰,确认出其中48种成分,含量较高的物质有棕榈酸21.82%,硬脂酸7.49%,油酸42.93%,甘油单油酸酯2.39%,维生素E1.67%等。化合物的类型主要为饱和脂肪酸酯、不饱和脂肪酸和烃类化合物。**结论** 通过气质联用技术,为鉴定野西瓜果实中的化学成分建立起了一种快速、准确、灵敏的分析方法。

[关键词] 刺山柑;化学成分;气质联用法

[中图分类号] R917

[文献标志码] A

[文章编号] 1006-0111(2015)05-0436-03

[DOI] 10.3969/j.issn.1006-0111.2015.05.014

Analysis of chemical constituents in *Capparis spinosa* by GC-MS

ZHOU Yangyun¹, FENG Xiaolu², WANG Yuliang², ZHANG Lei^{1,3} (1. School of Pharmacy, Fujian University of Traditional Chinese Medicine, Fuzhou 350122, China; 2. School of Agricultural and Biology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 201101, China; 3. Department of Pharmaceutical Botany, School of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China)

[Abstract] **Objective** To analyze the chemical constituents in fruits of *Capparis spinosa* by GC-MS analysis. **Methods** The compounds were extracted from *Capparis spinosa* by 70% ethanol after smash. After extraction by petroleum ether (boiling range was from 60 to 90 °C), the compounds were analyzed by gas chromatography with a VF-5ms capillary column. The column was heated up from 80 °C to 300 °C, 15 °C/min, then maintained for 10 minutes, vaporization temperature was 250 °C, carrier gas was Helium and the flow rate was 1 ml/min. The detection was carried out by mass spectrometry using electron impact ion source with 70 eV ionization voltages. The ion source temperature was 200 °C and split ratio was 30 : 1. The injection volume was 1.0 μl. The content of the compounds was determined with peak area normalization method. **Results** 53 chromatographically peaks were separated and 48 chemical constituents were identified including hexadecanoic acid (21.82%), octadecanoic acid (7.49%), oleinic acid (42.93%) and monoolein (2.39%). These chemical constituents were mainly saturated fatty acid ester, unsaturated fatty acid ester and alkanes. **Conclusion** The method is rapid, accurate and sensitive with the usage of GC-MS, which could be used to identify main chemical constituents of *Capparis spinosa* in fruit.

[Key words] *Capparis spinosa*; chemical constituents; GC-MS

野西瓜为白花菜科植物刺山柑(*Capparis spinosa*)的干燥果实,维医称为“开排”或“开比尔”,我国主要分布于新疆、西藏和甘肃等地,在西亚、中亚和地中海地区也均有分布。刺山柑的根、皮、叶、果均可入药,功能散气、燥湿、消肿、镇痛。主治急、慢

性关节炎,坐骨神经痛,黏液质、黑胆质性关节疾病^[1]。多年来,国内外对刺山柑的研究主要涉及化学成分、药理和生态等方面。笔者首次报道GC-MS方法分析野西瓜的低极性化学成分,以期为其深入开发利用提供依据。

[作者简介] 周阳云,硕士研究生,研究方向:生药品质评价及质量控制研究。E-mail:zhouyangyun945@163.com

[通讯作者] 张磊,博士,副教授,研究方向:药用植物分子生物学及次生代谢工程研究。E-mail:zhanglei@smmu.edu.cn

1 试验部分

1.1 材料和仪器 野西瓜药材购于新疆乌鲁木齐,经第二军医大学生药教研室张汉明教授鉴定为白花

菜科植物刺山柑的干燥成熟果实。Voyager 型气相色谱-质谱联用仪(Finnigan 公司)。

1.2 样品制备 野西瓜药材 3 kg, 粉碎破壳后, 70% 乙醇回流提取, 温度不超过 75 °C, 提取 4 次, 每次 2 h。合并提取液, 减压回收至无醇味, 石油醚(沸程 60~90 °C) 萃取至无色。萃取液合并, 减压回收成棕色浸膏, 置 4 °C 冰箱保存备用。

1.3 分析条件 使用 Finnigan 公司制造的 Voyager 型气相色谱-质谱联用仪分析。色谱条件: 色谱柱为 VF-5ms 石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm); 柱温从 80 °C 开始, 保持 2 min, 以 15 °C/min 的速度升到 300 °C, 并保持 10 min, 气化温度为 250 °C; 载气为高纯度氦气, 流量 1.0 ml/min。质谱条件: EI 离子源, 电子能量 70 eV, 离子源温度 200 °C, 分流比 30:1, 进样量为 1.0 μl。所得各组分的质谱数据入 NIST 数据库进行检索, 同时通过面积归一法从总离子流图中计算各成分的相对百分含量。

2 结果与讨论

2.1 结果 经 GC-MS 对野西瓜醇提物石油醚溶解组分的化学成分进行分析, 得到其总离子流图, 对总离子流图中的各峰经质谱扫描后得到质谱图, 经计算机质谱数据库检索按各色谱峰的质谱裂片图并结合相关文献, 对基峰质荷比和相对丰度等进行直观比较, 同时还对一些主要组分采用标准物质对照, 分别对各色谱峰加以确认, 鉴定了野西瓜醇提物石油醚萃取组分中的化学成分, 按面积归一法确定各组分相对含量, 分析结果见表 1。

2.2 讨论 文献报道对刺山柑果实、根和叶子中挥发性成分的研究表明: 果实含异丙基异硫代氰酸酯(52.2%)、甲基异硫代氰酸酯(41.6%)、2-正丁基异硫代氰酸酯(2.2%); 叶子含麝香草酚(26.4%)、异丙基异硫代氰酸酯(11.0%)、己烯醛(10.2%)、正丁基异硫代氰酸酯(6.3%)、正十六烷(5.5%)、γ-萜品烯(4.7%)、棕榈酸(4.7%)、正十四烷(4.3%); 根含有甲基异硫代氰酸酯(53.5%)、异丙基异硫代氰酸酯(31.4%)、2-正丁基异硫代氰酸酯(0.6%)^[2]。

从野西瓜的 GC-MS 谱中共检测出 53 个峰, 确定了 48 个化合物, 占总峰面积的 98.95%。其中含量较高的几种化合物为棕榈酸 21.82%, 硬脂酸 7.49%, 油酸 42.93%, 甘油单油酸酯 2.39%, 维生素 E 1.67%。与文献^[2-4]报道的果实中挥发油的主要成分不一致, 可能是提取方法及不同产地的影响, 有待进一步的研究证实。

野西瓜果实中油酸的含量达到 42.93%, 油酸

表 1 野西瓜醇提物石油醚溶解组分 GC-MS 分析结果

| 编号 | 保留时间 (t/min) | 化合物名称 | 分子式 | 相对含量 (%) |
|----|--------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|----------|
| 1 | 4.808 | 吡喃酮(pyranone) | C ₆ H ₈ O ₄ | 0.36 |
| 2 | 4.841 | 苯甲酸(benzoic acid) | C ₇ H ₆ O ₂ | 0.20 |
| 3 | 5.775 | 甘油单醋酸酯(monoacetin) | C ₅ H ₁₀ O ₄ | 0.19 |
| 4 | 6.301 | 正十三烷(n-tridecane) | C ₁₃ H ₂₈ | 0.20 |
| 5 | 6.508 | 2-甲基萘(2-methylnaphthalene) | C ₁₁ H ₁₀ | 0.06 |
| 6 | 7.208 | 1,2-二乙基环辛烷(cyclooctane, 1,2-diethyl-) | C ₁₂ H ₂₄ | 0.10 |
| 7 | 7.275 | 正十四烷(n-tetradecane) | C ₂₇ H ₅₆ | 0.59 |
| 8 | 7.589 | 肉桂酸(cinnamic acid) | C ₉ H ₈ O ₂ | 0.22 |
| 9 | 7.702 | 6-(乙氨基)-1,3,5-三嗪-2,4-二醇(6-(ethylamino)-1,3,5-triazine-2,4-diol) | C ₅ H ₈ N ₄ O ₂ | 0.15 |
| 10 | 7.749 | 1,5-二甲基萘(1,5-dimethylnaphthalene) | C ₁₂ H ₁₂ | 0.07 |
| 11 | 8.182 | 正十五烷(pentadecane) | C ₂₇ H ₅₆ | 0.84 |
| 12 | 8.696 | 正十二烷酸(dodecanoic acid) | C ₁₂ H ₂₄ O ₂ | 0.42 |
| 13 | 8.729 | 4-环己基-十三烷(tridecane, 4-cyclohexyl) | C ₁₉ H ₃₈ | 0.14 |
| 14 | 8.976 | 十三(烷)醇(tridecanol) | C ₁₃ H ₂₈ O | 0.11 |
| 15 | 9.029 | 十六烷(cetane) | C ₁₆ H ₃₄ | 0.92 |
| 16 | 9.829 | 十七烷(heptadecane) | C ₁₇ H ₃₆ | 1.26 |
| 17 | 10.289 | 肉豆蔻酸(myristic acid) | C ₁₄ H ₂₈ O ₂ | 0.83 |
| 18 | 10.576 | 正十八(烷)烷(n-octadecane) | C ₁₈ H ₃₈ | 0.87 |
| 19 | 10.856 | 3-乙腈-吡啶(indole-3-acetonitrile) | C ₁₀ H ₈ N ₂ | 0.31 |
| 20 | 10.903 | 六氢法呢基丙酮(hexahydrofarnesyl acetone) | C ₁₈ H ₃₆ O | 0.26 |
| 21 | 11.016 | 十五(烷)酸(pentadecylic acid) | C ₁₅ H ₃₀ O ₂ | 0.39 |
| 22 | 11.603 | 棕榈油酸(9-hexadecenoic acid) | C ₁₆ H ₃₀ O ₂ | 0.96 |
| 23 | 11.770 | 棕榈酸(hexadecanoic acid) | C ₁₆ H ₃₂ O ₂ | 21.82 |
| 24 | 11.923 | 棕榈酸乙酯(palmitic acid, ethyl ester) | C ₁₈ H ₃₆ O ₂ | 0.92 |
| 25 | 11.963 | 正二十烷(n-eicosane) | C ₂₀ H ₄₂ | 0.67 |
| 26 | 12.384 | 十七(烷)酸(heptadecanoic acid) | C ₁₇ H ₃₄ O ₂ | 1.15 |
| 27 | 12.610 | 正二十一烷(n-heneicosane) | C ₂₁ H ₄₄ | 0.64 |
| 28 | 12.710 | 植醇(phytol) | C ₂₀ H ₄₀ O | 0.47 |
| 29 | 12.957 | 油酸(oleic acid) | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ | 42.93 |
| 30 | 13.050 | 硬脂酸(stearic acid) | C ₁₈ H ₃₆ O ₂ | 7.49 |
| 31 | 13.197 | 硬脂酸乙酯(stearic acid, ethyl ester) | C ₂₀ H ₄₀ O ₂ | 0.30 |
| 32 | 13.224 | 正二十二烷(n-docosane) | C ₂₂ H ₄₆ | 0.39 |
| 33 | 13.817 | 正二十三烷(n-tricosane) | C ₂₃ H ₄₈ | 0.50 |
| 34 | 14.024 | 5-环己基-十二烷(dodecane, 5-cyclohexyl-) | C ₁₈ H ₃₆ | 0.36 |
| 35 | 14.211 | 花生酸(arachic acid) | C ₂₀ H ₄₀ O ₂ | 0.42 |
| 36 | 14.384 | 正二十四烷(n-tetracosane) | C ₂₄ H ₅₀ | 0.22 |
| 37 | 14.591 | 十八(烷)烯-1-醇(z-2-octadecene-1-ol) | C ₁₄ H ₂₈ O ₂ | 0.18 |
| 38 | 14.931 | 硬脂酸-2-氧甲酯(octadecanoic acid, 2-oxo-, methyl ester) | C ₁₉ H ₃₆ O ₃ | 0.25 |
| 39 | 15.078 | 单棕榈酸甘油酯(palmitin, 2-mono-) | C ₁₉ H ₃₈ O ₄ | 1.95 |
| 40 | 15.144 | 硬脂醛(stearaldehyde) | C ₁₈ H ₃₆ O | 0.38 |
| 41 | 15.311 | 正二十二酸(n-docosanoic acid) | C ₂₂ H ₄₄ O ₂ | 0.14 |
| 42 | 16.085 | 甘油单油酸酯(2-monoolein) | C ₂₁ H ₄₀ O ₄ | 2.39 |
| 43 | 16.132 | 9,12,15-十八碳三烯-1-醇(9,12,15-octadecatrien-1-ol) | C ₁₈ H ₃₂ O | 1.27 |
| 44 | 16.218 | 2-单硬脂酸甘油酯(2-monostearin) | C ₂₁ H ₄₂ O ₄ | 0.88 |
| 45 | 17.859 | 维生素 E(δ-tocopherol) | C ₂₇ H ₄₆ O ₂ | 1.67 |
| 46 | 18.813 | 甲基母育酚(methyltolcols) | C ₂₈ H ₄₈ O ₂ | 0.73 |
| 47 | 19.199 | 正二十烷醇(n-eicosanol) | C ₂₀ H ₄₂ O | 1.13 |
| 48 | 19.279 | (stigmastan-6, 22-dien, 3, 5-dedihydro) | C ₂₉ H ₄₆ | 0.25 |

情况,医师出于临床治疗需要而超剂量用药,则应注明原因和再次签名。中药调剂人员应具有过硬的中药专业知识和较强的责任心,对医师处方负有监督和帮助完善的职责,发现剂量失当等问题能及时提醒医师更正,从而协助医师共同完成治疗任务。

研究者呼吁改革现行《中国药典》对剂量的规定,但是中药剂量的调整不是一蹴而就,这需要大批学者投入大量的时间、劳动、资金,并且研究结局未知。笔者认为开展中药循证药学研究,针对临床超剂量使用问题突出的中药饮片进行全面的文献搜索,归纳临床使用剂量范围、药品不良反应事件,组织专家进行讨论,进一步探索其药理毒理学特点,来综合确定中药饮片的剂量范围,这或许是改变临床这种尴尬局面的一种解决方法。

【参考文献】

[1] 张卫,张瑞贤.中药剂量使用规律分析[J].辽宁中医杂志,2011,38(1):133-136.
 [2] 周李刚.浅谈《药典》对中药剂量的规定[J].浙江中医杂志,2009,44(9):684-685.
 [3] 国家药典委员会.中华人民共和国药典2010年版一部[S].北京:中国医药科技出版社,2010.
 [4] 石云,贾杨,程勇,等.上海2008年至2010年门诊中药饮片处方药味数和剂量的调查分析[J].中医药管理杂志,2012,20(3):234-236.
 [5] 刘翠红,王玉芝,芦雅昕.北京某医院门诊中药饮片处方点评

[J].山西医药杂志,2012,41(5):455-457.
 [6] 潘家焯,高婷,郭燕.我院3425张中药处方的调查与分析[J].中国药房,2008,19(3):239-240.
 [7] 梅全喜,曾聪彦,吴惠妃.中药处方点评实施要点探讨[J].中国医院药学杂志,2013,33(15):1272-1275.
 [8] 朱金英.我院中药饮片处方用药分析[J].实用药物与临床,2012,14(6):535-536.
 [9] 苏爽,夏坤,郑金凤,等.中药饮片处方的规范性与用药合理性分析[J].中国药师,2013,16(12):1885-1887.
 [10] 倪观锋,苏亚军.有毒中药使用剂量处方调查分析[J].现代实用医学,2013,25(8):929-930.
 [11] 曹俊岭,毛柳英,范秀荣,等.2010年版《中国药典》中有毒中药饮片剂量规定的探讨[J].中国药房,2012,23(11):1055-1056.
 [12] 钟燕珠,骆晓寒.中药处方中有毒药物剂量应用分析[J].时珍国医国药,2009,20(8):2098-2099.
 [13] 姬航宇,陈欣燕,焦拥政,等.对药典规定中药饮片用量的分析[J].中国中药杂志,2013,38(7):1095-1097.
 [14] 张治中.国医大师临证处方用药剂量方剂剂量学分析[D].新疆:新疆医科大学,2013.
 [15] 杨琳.经方常用50味药物在《外台密要》中的用量规律研究[D].北京:北京中医药大学,2012.
 [16] 宋佳.经方50味药物在明代13位医家中的用量规律研究[D].北京:北京中医药大学,2011.
 [17] 黄鑫.经方中有毒中药在清代名家医案中的剂量研究[D].湖北:湖北中医药大学,2013.

[收稿日期] 2014-11-08 [修回日期] 2015-03-12

[本文编辑] 顾文华

(上接第437页)

可降低血液总胆固醇和有害胆固醇,减少其在血管上的沉积,有预防动脉硬化等作用,却不降低有益胆固醇。对心血管疾病和癌症等都有预防作用^[5],还能增进消化能力、促进骨骼生长和神经系统的发育、治疗烫伤、滋润皮肤、减肥、美容美发^[6];含量较高的维生素E具有抗氧化、清除自由基、提高免疫力等作用^[7]。因此,野西瓜中的油脂成分作为食用和药用均有很高的利用价值。

【参考文献】

[1] 吾斯曼·吐尔逊.刺山柑(老鼠瓜)的药用探索[J].中国民族医药杂志,2006,4:33.
 [2] Afsharypuor S, Jeiran K, Jazy AA. First investigation of the flavour profiles of the leaf, ripe fruit and root of *Capparis spinosa* var. *mucronifolia* from Iran [J]. Pharm Acta Helv, 1998,72:307-309.

[3] 谢丽琼,马东建.维药刺山柑果实挥发油和脂肪酸成分的GC-MS研究[J].食品科学,2007,28(5):262-264.
 [4] 冯小路,路金才,辛海量,等.野西瓜果实超临界CO₂流体萃取物的化学成分及药理活性[J].上海交通大学学报:农业科学版,2009,27(1):57-60.
 [5] Menendez JA, Papadimitropoulou A, Vellon L, et al. A genomic explanation connecting "Mediterranean diet", olive oil and cancer: oleic acid, the main monounsaturated Fatty acid of olive oil, induces formation of inhibitory "PEA3 transcription factor-PEA3 DNA binding site" complexes at the Her-2/neu (erbB-2) oncogene promoter in breast, ovarian and stomach cancer cells [J]. Eur J Cancer, 2006, 42(15):2425-2432.
 [6] 吴小娟,李红冰,逢越,等.山茶和油茶种子中脂肪酸的分析[J].大连大学学报,2006,27(4):56-58.
 [7] 褚遵华,巩怀证,李国荣,等.维生素E的研究进展[J].职业与健康,2005,21(12):1901-1902.

[收稿日期] 2015-01-28 [修回日期] 2015-03-30

[本文编辑] 顾文华