

新疆紫草低极性部位 GC-MS/MS化学成分分析

刘虹^{1,2}, 陈海生¹, 耿东升², 金永生¹, 杨向楠¹ (1. 第二军医大学药学院天然药物化学教研室, 上海 200433; 2. 新疆军区联勤部药品仪器检验所, 新疆 乌鲁木齐 830063)

[摘要] 目的 研究新疆紫草低极性部位的主要化学成分。方法 新疆紫草用乙醇提取, 提取液回收乙醇后用石油醚萃取, 石油醚萃取部位分为乙酰化处理和未进行处理两部分, 采用 GC-MS/MS法进行测定, 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 14种化学成分, 其中含棕榈酸 (9.31%) 和硬脂酸 (5.03%), 并含有 -棕榈酸内酯 (2.56%) 和十四酸 (2.02%) 等。结论 新疆紫草低极性部位主要成分为长链脂肪酸及其内酯。长链脂肪酸为首次从新疆紫草中分离得到; 脂肪酸内酯为首次从紫草科植物中分离得到。

[关键词] 新疆紫草; 低极性部位; GC-MS/MS分析

[中图分类号] R284.2 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1006-0111(2010)01-0017-03

GC-MS/MS analysis of the low polarity components from the root of *Amebia euchroma*

LIU Hong^{1,2}, CHEN Hai-sheng¹, GENG Dong-sheng², JIN Yong-shen¹, YANG Xian-nan¹ (1. Department of Natural Medicinal Chemistry, College of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China; 2. Institute for Drug and Instrument Control of Xinjiang Military Command, Urumqi 830063, China)

[Abstract] **Objective** To investigate the low polarity components from the root of *Amebia euchroma*. **Methods** The EOH extracts of the root of *Amebia euchroma* was extracted with petroleum ether. Part of the petroleum ether extraction was acetylated. The components were separated and identified from both parts by GC-MS/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** 14 compounds were identified, including hexadecanoic acid (9.31%) and octadecanoic acid (5.03%), along with -hexadecanoic acid lactone (2.56%) and tetradecanoic acid (2.02%) etc. **Conclusion** The main components in the low polarity components of the root of *Amebia euchroma* are fatty acid and fatty acid lactone. Fatty acid have been isolated from the root of *Amebia euchroma* for the first time, fatty acid lactone have been firstly isolated from Boraginaceae plants.

[Key words] *Amebia euchroma*; low polarity components; GC-MS/MS analysis

新疆紫草, 习称软紫草, 又名假紫草、新疆软紫草、新疆假紫草, 为紫草科多年生草本植物 *Amebia euchroma* (Royle) Johnst. 的根。味甘, 咸, 寒。功效为凉血活血、解毒透疹。是中药材紫草的主要来源, 为中华人民共和国药典 2005 版 (一部) 收载品种^[1]。已有文献报道, 新疆紫草中的主要有效成分是以紫草素为代表的萘醌类色素, 其药理作用主要为抗肿瘤、抗炎及抗病原微生物^[2]。而用 GC-MS 对新疆紫草进行分析未见报道。笔者利用气相色谱-质谱计算机联用方法对新疆紫草低极性部位化学成分进行分离鉴定。最后从中检出 42 个峰, 通过检索 NIST02 谱图库, 标样比对, 图谱解析鉴定了 14

个, 见表 1。同时运用峰面积归一化法通过 Xcalibur 化学工作站数据系统测得各化学成分在石油醚部位中的质量百分数。以期对新疆紫草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

新疆紫草 (新疆参茸药材公司提供, 经第二军医大学生药教研室张汉明教授鉴定为紫草科植物新疆紫草 *Amebia euchroma* 的根)。Thermo GC D SQ 气相色谱-质谱联用仪 (美国 Thermo 公司)。

2 方法与结果

2.1 药材的提取 取新疆紫草 10 kg, 95% 乙醇冷浸 24 h, 反复 2 次, 合并提取液后减压浓缩, 得流浸膏约 1 L。用 5 倍体积的石油醚进行过夜萃取, 重复 3 次, 合并萃取液后减压浓缩得石油醚部位, 约 300

[基金项目] 上海市重点学科建设项目资助 (B906)。

[作者简介] 刘虹 (1981-), 女, 药师, 硕士研究生。Tel: 15095410578, (0931) 8972021, E-mail: liuh_vip@163.com。

[通讯作者] 陈海生。Tel: (021) 81871250, E-mail: haisheng@hotmail.com。

g. 取适量进行 GC-MS分析,结果见图 1。另取约 1 ml石油醚部位,加 4 ml醋酸酐及 1 ml吡啶,混合均

匀后放置过夜。将所得混合物在室温下挥干醋酸酐后再次进行 GC-MS/MS分析,结果见图 2。

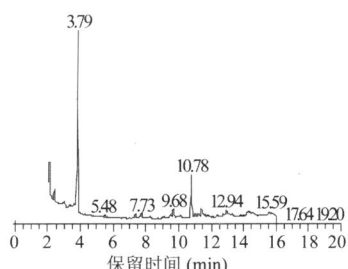


图 1 乙酰化处理前新疆紫草石油醚部位 GC-MS 总离子流图

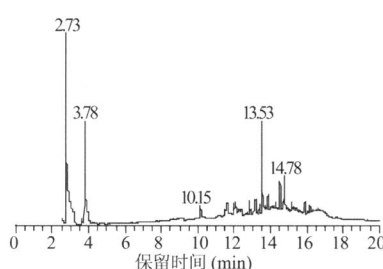


图 2 乙酰化处理后新疆紫草石油醚部位 GC-MS 总离子流图

2.2 气相色谱质谱分析 色谱柱为 TR-5 ms(30 m ×0.25 mm ×0.25 μm);检测器为气相色谱氢火焰检测器(FD);载气(流量)为氦气(1.0 ml/min);柱温为 50 ;升温速度为 5 /min;汽化温度为 260 ;进样量为 1 μl;质谱监测器:EI源;电子能量 70 eV;标准质谱库:NIST02库。

2.3 分析步骤 处理前的石油醚部位经气质联用仪检出 6 个峰,而处理后则检出 38 个峰,利用所配

NIST02 质谱库进行自动检索,按 80% 以上匹配率(S和 RSI均大于 800,最大值为 1000),并结合质谱裂解规律确定其化学成分,处理前的石油醚部位鉴定出 2 个化合物,处理后的石油醚部位鉴定出 13 个化合物,共鉴定了 14 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、表 2。

表 1 乙酰化处理前新疆紫草低极性部位化学成分及相对含量 (%)

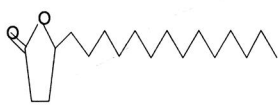
序号	保留时间 (min)	化合物名称	分子式	相对分子量	相对含量 (%)
1	9.68	正十六烷	C ₁₆ H ₃₄	226	2.28
2	10.78	4(14), 11 桉叶二烯	C ₁₅ H ₂₄	204	10.75

表 2 乙酰化处理后新疆紫草低极性部位化学成分及相对含量 (%)

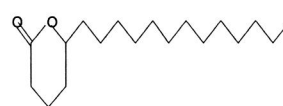
序号	保留时间 (min)	化合物名称	分子式	相对分子量	相对含量 (%)
1	10.15	4(14), 11 桉叶二烯	C ₁₅ H ₂₄	204	1.22
2	11.62	2,6 - 二异丙基萘	C ₁₆ H ₂₀	212	1.05
3	12.07	十四酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	2.02
4	12.82	十五酸	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242	1.27
5	13.13	7,9-二叔丁基-1-氧杂螺(4,5)6,9-癸二烯	C ₁₇ H ₂₄ O ₃	273	1.99
6	13.38	9-十六烯酸	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254	1.22
7	13.54	棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	9.31
8	13.86	十八醛	C ₁₈ H ₃₆ O	268	1.84
9	14.53	棕榈酸内酯	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254	2.56
10	14.78	硬脂酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	5.03
11	15.18	4-[基-1-(4-羟基)苯基]乙基苯酚	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	228	1.42
12	15.90	硬脂酸内酯	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	1.44
13	16.18	硬脂酸内酯	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	1.09



9 γ - 棕榈酸内酯



12 γ - 硬脂酸内酯



13 δ - 硬脂酸内酯

图 3 化合物 9、12、13 的结构

家食品药品监督管理局药品评价中心承担。2008年12月,卫生部成立了药物政策与基本药物制度司(简称药政司)管理基本药物遴选,并于2009年5月成立了国家基本药物工作委员会,承担工作委员会的日常组织工作^[6]。但是就目前情况来看,2009版国家基本药物目录尚未出台,目录推广的弱时效性直接导致了卫生部的承诺落空,政府相关部门借鉴WHO的先进做法提高政策时效性势在必行。

参考WHO的经验,建议设立一个常务委员会(例如国家药典委员会)为药政司提供技术性支持,该委员会要包括不同领域的人士,比如医学、护理、临床药理、药学、公共卫生、消费者事务以及基层卫生工作者。同时,利益相关方,包括专业团体的代表、制药生产厂家、消费者组织、政府预算和财政机构人员,也必须通过常务委员会进行正式和非正式的协商,但最终的药品遴选必须由该委员会独立进行。目录的制订和修改应该上网公示,接受各界专家和公众的审视。目录制定或修订工作一旦完成,药政司应尽快批准并及时发布和推广,以提高政策时效性,增强公众对相关部门的信心。

此外,第二届国际药物经济学与结果研究(ISPOR)亚太会议于2006年在上海举办,之后香港、台湾、北京、上海相继成立了ISPOR分会^[7]。药物经济学的发展有利于我国基本药物目录的遴选更加科学化,应大力加强;中国国家食品药品监督管理局(SFDA)的网站建设已经开设了“药物相关知识”板块,以提问、回答的形式对国家药物政策及药品相关

知识做出讲解。但该板块的信息涵盖面过窄,信息总量不大,所列信息均为2008年2月26日上传,一年多来未见该板块有任何更新。建议参考WHO“基本药物图书馆”,不断更新和充实“药物相关知识”板块,为公众提供持续、前沿的药物相关信息。

国家基本药物制度是保证深化医药卫生体制改革成功的关键,为保证基本药物目录的权威性、科学性、透明性,必须借鉴WHO基本药物示范目录的遴选方法。

【参考文献】

- [1] 国家食品药品监督管理局. 国家基本药物制度的主要内容有那些? <http://www.sda.gov.cn/WS01/CL0446/28069.html>.
- [2] THE SELECTION AND USE OF ESSENTIAL MEDICINES, Report of the WHO Expert Committee, 2007, The WHO Technical Report Series 946[R].
- [3] UNEDITED WHO Technical Report Series (30 April 2009): 16~18. http://www.who.int/selection_medicines/committees/expert/17/WEB_unedited_16th_LIST.pdf.
- [4] Atkins D, Best D, Briss PA, et al. Grading quality of evidence and strength of recommendations. *BMJ*, 2004, 328 (7454): 1490.
- [5] John Naisbitt. *Megatrends: Ten New Directions Transforming Our Lives*. 1982. Warner Books Inc. New York: 24.
- [6] 卫生部新闻办公室 <http://www.moh.gov.cn/publicfiles/business/htmlfiles/mohbgt/s3582/200905/40493.htm>.
- [7] 熊先军,卢凤霞,于德志,等. 药物经济学在中国的应用和发展:专家观点[J]. *中国药物经济学*, 2008年 06期.

[收稿日期] 2009-09-17

[修回日期] 2009-10-20

(上接第 18 页)

3 讨论

3.1 本研究从新疆紫草的石油醚部位共鉴定出化合物 14 个,其中处理前与处理后共有的成分为 4 (14), 11 枝叶二烯,且前后相对含量有较大变化。处理后检出成分主要是长链脂肪酸及其内酯,说明醋酸酐、吡啶处理能在气相色谱条件下较好分析这类成分,使其不因环境的影响而变化。处理后检出化合物占出峰物质总量的 27.17%,其中棕榈酸和硬脂酸是含量最高的物质,约占 9.31%和 5.03%。长链脂肪酸为首次从新疆紫草中分离得到。脂肪酸内酯为首次从紫草科植物中分离得到。

3.2 用醋酸酐、吡啶乙酰化处理新疆紫草石油醚部位原本是为了使不易汽化的主要成分萘醌类色素乙酰化后能够更好地汽化,以便 GCMS 检测。但处理后石油醚部位的检测结果却无预想中的乙酰化产

物,由此可以看出本研究所选的条件可能无法使新疆紫草石油醚部位中的化合物乙酰化,仅仅因为加入了醋酸酐、吡啶使得混合物的 pH 值及内环境发生变化,所以乙酰化前后产物差别甚大,并且乙酰化后的产物中仍有酚类和长链脂肪酸类化合物得以检出。新疆紫草中含量较高的是萘醌类色素及苯酚酸类,这两类物质因其分子所含的酚羟基而难以汽化,故 GCMS 无法检测。本研究所用前处理方法无法使萘醌类色素增加汽化程度。如何用气相色谱检测含酚羟基的萘醌类色素有待进一步研究。

【参考文献】

- [1] 中国药典 2005 年版. 一部[S], 2005: 238.
- [2] 黎玉红,周晓荣. 新疆紫草的研究进展[J]. *新疆中医药*, 2002, 20(4): 75.

[收稿日期] 2009-05-14

[修回日期] 2009-11-09