

两种接骨木脂肪酸含量的 GC/MS 分析

靳程, 刘树英, 刘洪章

(吉林农业大学 生命科学院 吉林 长春 130118)

摘要:采用超临界 CO₂ 萃取提取接骨木和东北接骨木果实脂肪酸和不皂化物, 并用 GC-MS 对其进行化学成分的分析。结果表明: 从接骨木和东北接骨木果实脂肪酸中分别鉴定出 9 种化合物, 其中 5 种为共有, 即苯酚[2, 4-双(1, 1-二甲基乙基)]、n-十六烷酸(棕榈酸)、油酸、硬脂酸和不皂化物 γ -谷甾醇, 但含量有一定差异; 二者各有 4 种是不同的。其中接骨木中有 9-十六烯酸、9, 12-十八碳二烯酸(亚油酸)(Z, Z)-、异丙基亚油酸盐和顺-9-十八醛; 东北接骨木中有顺-11-十六烯酸、顺-9, 17-十八碳二烯醛、Z-十八酰胺-9-烯和环丙烷十二炔。

关键词: 接骨木; 东北接骨木; 脂肪酸; 不皂化物; GC-MS

中图分类号: S 567.1⁺9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0009(2011)14-0173-03

接骨木 (*Sambucus williamsii* Hance) 和东北接骨木 (*Sambucus manshurica* Kitag.) 均为忍冬科接骨木属植物, 既是观赏植物、常用药用植物, 又是东北地区的小浆果类果树。主要产于我国东北和内蒙古地区。接骨木在吉林省分布在集安、松江河和桦甸等地; 东北接骨木多见于长白山的二道白河、集安和蛟河等地。2 种植物都喜光亦耐荫, 并耐旱, 生长环境以路边、林缘、疏林地等生境生长居多, 多散生, 集中成片分布不多见, 既是药食同源植物又是观赏植物。据文献报道^[1], 该属植物约有 20 余种, 国内有 6 种。在我国, 接骨木资源丰富, 因其具有接骨的功能而得名^[2]。

接骨木的药用历史悠久, 始载于《唐本草》, 其根及根皮、茎叶、花朵均供药用。性味甘、苦, 平, 无毒; 具有接骨续筋、活血止痛、祛风利湿之功效。主要用于治疗跌打肿痛、骨折及创伤出血。接骨木果实中富含油脂, 主要为油酸、亚油酸、亚麻酸。此外含多种氨基酸、维生素 A、C、B₁、B₂、E、果胶、还原糖类以及微量元素锌、镍、铅、铜等^[3-4]。目前对接骨木脂肪酸和挥发油的研究较少^[5-7]。现采用超临界流体萃取法提取 2 种接骨木的脂肪酸和不皂化物并进行分析比较, 为 2 种接骨木的开发利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

接骨木 (*Sambucus williamsii* Hance) 和东北接骨

木 (*Sambucus manshurica* Kitag.) 的果实采自吉林农业大学试验园。试验仪器及试剂: HA121-50-02 超临界萃取装置(江苏南通华安超临界萃取有限公司)、电子天平、粉碎机、二氧化碳。

1.2 试验方法

将 2 种接骨木干粉原料 500 g, 装于 2 L 萃取釜中, 用超临界 CO₂ 萃取。打开 CO₂ 钢瓶送气, 当温度和压力达到预定值时, 开始循环萃取, 调节流量为 20 L/h, 恒温、恒压萃取 90 min。超临界萃取压力 20 MPa, 萃取温度 40℃, 接受池温度 45℃。

1.3 脂肪酸的甲酯化

采用氢氧化钾-甲醇甲酯化法, 在操作中不需要通氮气保护及加热回流, 因此比三氟化硼甲酯化法操作更简单、安全。具体操作为吸取接骨木籽油 0.02 g (约 1 滴) 于 10 mL 容量瓶中, 加入 3 mL 乙醚-正己烷混合溶剂溶解试样, 再加入 2 mL 0.4 mol/L 氢氧化钾甲醇溶液, 摇匀, 静置 3~5 min, 沿瓶壁加入蒸馏水, 使有机相上升至瓶颈处, 静置分层后, 取上层有机相待测。

1.4 2 种接骨木脂肪酸气质色谱条件

使用美国安捷伦公司 HP5973MSD 色质联用仪, 气相色谱为美国 HP6890(II)。HP-5 弹性石英毛细管柱 [30 m×0.25 mm(i.d.)×0.25 μm]; 升温程序: 起始温度 60℃, 保持 2 min。然后以 6℃/min 升温速率至 180℃保持 2 min, 再以 3℃/min 升温速率至 275℃保持 30 min; 进样口温度 275℃, 载气流速 1 mL/min, 传输线温度 280℃, 电离方式为 EI, 离子源温度 230℃, 功率 70 eV。

2 结果与分析

2.1 接骨木脂肪酸的组份分析

以超临界流体提取法提出接骨木脂肪酸, 共鉴定出 9 种化合物(表 1), 占脂肪酸总量的 36.75%。其中

第一作者简介: 靳程(1985-), 男, 在读硕士, 研究方向为长白山野生浆果资源。
责任作者: 刘洪章(1957-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为长白山野生浆果资源。
基金项目: 吉林省科技厅科研资助项目(20100254)。
收稿日期: 2011-04-11

5 种成分与东北接骨木相同, 即苯酚[2, 4-双(1, 1-二甲基乙基)]、n-十六烷酸(棕榈酸)、油酸、硬脂酸和不皂化物γ-谷甾醇, 但含量有一定差异。接骨木中有 4 种成分即 9-十六烯酸、亚油酸、异丙基亚油酸盐和顺-9-十八醛在东北接骨木中没有检出。

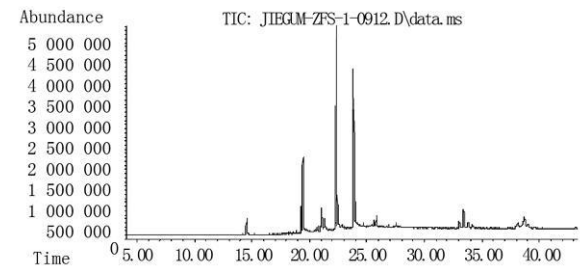


图 1 超临界 CO₂ 萃取法提取接骨木脂肪酸分析图谱

表 1 接骨木籽脂肪酸化学组分及含量

峰号	保留时间/ min	化学成分	相对含量/ %	相似度/ %
1	14.531	苯酚[2, 4-双(1, 1-二甲基乙基)]	1.37	97
2	19.230	9-十六烯酸	3.27	97
3	19.44	n-十六烷酸(棕榈酸)	8.22	98
4	21.009	9, 12-十八碳二烯酸(亚油酸)	0.64	98
5	21.081	油酸	1.93	99
6	21.307	硬脂酸	1.81	98
7	23.786	异丙基亚油酸盐	6.29	98
8	23.841	顺-9-十八醛	12.46	93
9	34.175	γ-谷甾醇	0.97	97

2.2 东北接骨木脂肪酸的组分分析

超临界流体提取法提出接骨木脂肪酸, 共鉴定出 9 种化合物(表 2), 占脂肪酸总量的 37.7%。其中 5 种成分与接骨木相同, 即苯酚[2, 4-双(1, 1-二甲基乙基)]、n-十六烷酸(棕榈酸)、油酸、硬脂酸和不皂化物γ-谷甾醇, 但含量有一定差异。东北接骨木中有 4 种成分即顺-11-十六烯酸、顺-9, 17-十八碳二烯醛、Z-十八酰胺-9-烯和环丙烷十二炔在接骨木中没有检出。

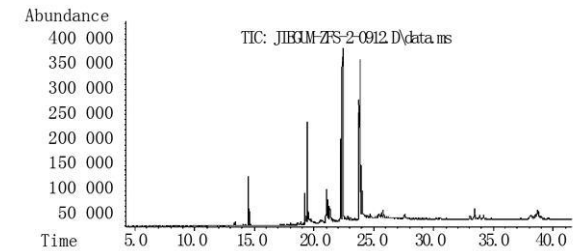


图 2 超临界 CO₂ 萃取法提取东北接骨木脂肪酸分析图谱

表 2 东北接骨木脂肪酸化学组分及含量

峰号	保留时间/ min	化学成分	相对含量/ %	相似度/ %
1	14.531	苯酚[2, 4-双(1, 1-二甲基乙基)]	4.04	96
2	19.230	Z-11-十六烯酸	4.17	96
3	19.450	n-十六烷酸(棕榈酸)	11.54	99
4	21.009	Z-9, 17-十八碳二烯醛	1.14	97
5	21.081	油酸	3.16	99
6	21.307	硬脂酸	3.09	95
7	22.822	Z-十八酰胺-9-烯	0.93	92
8	23.786	环丙烷十二炔	8.66	94
9	34.175	γ-谷甾醇	0.97	97

3 讨论与结论

接骨木果实中含有丰富的不饱和脂肪酸, 能够加速胆固醇的排泄, 减少胆固醇的吸收、转运及合成, 最终有效降低血液中胆固醇的量, 具有降血脂作用^[8]。胡荣等^[6]从接骨木果实中提取出 5 种脂肪酸, 即棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和α-亚麻酸; 姜桂艳等^[7]从接骨木籽中提取出 6 种脂肪酸, 即α-亚麻酸、硬脂酸、γ-亚麻酸、棕榈酸、亚油酸和油酸。而该试验从接骨木和东北接骨木中分别提取出 9 种化合物, 其中 5 种成分为二者共有, 即苯酚[2, 4-双(1, 1-二甲基乙基)]、n-十六烷酸(棕榈酸)、油酸、硬脂酸和不皂化物γ-谷甾醇, 但含量有一定差异。该研究中接骨木均有 4 种、东北接骨木有 3 种成分与前人的研究相同, 但没有检测出α-亚麻酸和γ-亚麻酸; 接骨木中 9-十六烯酸、9, 12-十八碳二烯酸(亚油酸)(Z, Z)-、异丙基亚油酸盐、顺-9-十八醛和东北接骨木中顺-11-十六烯酸、顺-9, 17-十八碳二烯醛、Z-十八酰胺-9-烯和环丙烷十二炔为首次检出。对开发 2 种接骨木资源具有重要的意义。

参考文献

[1] 陈可贵, 杜凤国, 戚继忠, 等. 接骨木属植物分种研究[J]. 吉林林学院学报, 1993 9(3): 44-48.

[2] 郑万钧. 中国树木图志[M]. 北京: 中国林业出版社, 1999: 53-69.

[3] 杜凤国, 孙广仁, 刘继宏, 等. 接骨木果实营养成分的分析[J]. 自然资源, 1996(4): 45-47.

[4] 吴寿金, 赵泰. 现代中草药成分化学[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2005: 255-321.

[5] Kaack K, Christensen L P, Hughes M, et al. The relationship between sensory quality and volatile compounds in raw juice processed from elderberries(*Sambucus nigra* L.)[J]. Eur Food Res Technol, 2005 221: 244-254.

[6] 胡荣, 戚继忠, 薛振平, 等. 药食两用木本新油源—接骨木油[J]. 林业科学, 2005 41(1): 65-70.

[7] 姜桂艳, 赵青, 迟松江, 等. 富含亚麻酸的新油源—接骨木籽油的研究[J]. 中国油脂, 1998, 23(3): 59.

[8] 刘铮, 吴静生, 王敏伟. 接骨木油的降血脂和抗衰老作用的研究[J]. 沈阳药科大学学报, 1995(12): 127-129.

薄层扫描法测定长白山区唐松草中药根碱的含量

秦汝兰¹, 姜海洋²

(1. 通化师范学院 制药与食品科学系 吉林 通化 134002; 2. 吉林省通化振国药业有限公司 吉林 通化 134001)

摘要: 采用薄层扫描法对长白山区3种唐松草(展枝唐松草、箭头唐松草、翼果唐松草)茎叶及根中药根碱含量进行测定。结果表明:长白山区3种唐松草茎叶及根中均含有药根碱,且药根碱分布规律为茎叶中含量均高于根中,其中翼果唐松草茎叶中药根碱含量最高为0.518%,根中含量为0.081%,展枝唐松草茎叶中含量为0.458%,根中含量为0.177%,箭头唐松草茎叶含量为0.339%,根中含量为0.071%,该结果为野生唐松草资源的开发利用奠定了科学的理论依据。

关键词: 薄层扫描; 唐松草; 药根碱; 含量

中图分类号: S 567.23 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0009(2011)14-0175-02

唐松草是毛茛科(Ranunculaceae)唐松草属(*Thalictrum*)植物,别名白蓬草、草黄连、马尾连、土黄连。大部分做马尾连用,以全草或根茎入药,味苦,性寒,归肺、心、肝、脾、大肠经。该植物主要生活在北温带,世界上共有150多种,国内有67种^[1]。主产于四川、云南及东北等地,长白山地区以展枝唐松草、箭头唐松草、翼果唐松草最为常见。

唐松草主要成分为生物碱,如药根碱、小檗碱等,具有降血糖,抗菌,治疗细菌性痢疾等药理作用^[2]。目前国内对于长白山区3种唐松草的药根碱含量测定未见报道,该试验通过薄层色谱法对3种唐松草茎叶及根中药根碱的含量进行测定,评价唐松草各部位的药用价值,为其资源的合理开发利用提供一定参考依据。

第一作者简介: 秦汝兰(1980-),女,吉林通化人,硕士,讲师,现主要从事中药有效成分的分离鉴定及生物活性研究工作。E-mail: qrl_1949@163.com.

收稿日期: 2011-04-20

1 材料与方法

1.1 试验材料

展枝唐松草、箭头唐松草、翼果唐松草采自通化师范学院后山,经通化师范学院于俊林教授鉴定;CS-9301PC薄层色谱扫描仪(日本岛津);AL104十万分之一电子分析天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司);药根碱对照品(中国药品生物制品检定所,批号:0733-200005);硅胶G板(青岛海洋化工厂);甲醇、苯、醋酸乙酯等试剂均为分析纯。薄层色谱条件^[3]:展开剂:苯-乙酸乙酯-甲醇-异丙醇-氨水(12:6:3:3:1);色谱参数: $\lambda=410\text{ nm}$,中度灵敏,光源为钨灯,反射式锯齿扫描,狭缝 $1.2\text{ mm}\times 1.2\text{ mm}$,扫描速度 20 mm/min 。

1.2 试验方法

对照品溶液的制备^[4]:精密称定药根碱标准品7.9007 mg至5 mL容量瓶中加盐酸-甲醇(1:100)定容至刻度,得1.58014 mg/mL标准品溶液。供试品溶液的制备^[5]:将3种唐松草均分成茎叶和根2部分,粉碎

GC/MS Analysis of the Component of Fatty Acid from *Sambucuswilliamsii* and *Sambucus manshurica*

JIN Cheng, LIU Shu-ying, LIU Hong-zhang

(College of Life Science Jilin Agricultural University, Changchun, Jilin 130118)

Abstract: The fatty acids of 2 elderberry (*Sambucus williamsii* Hance and *Sambucus manshurica*, kitag) were extracted by Supercritical CO₂ extraction and their main component were analyzed by GC/MS in this paper. The results showed that they had 9 kinds of components were isolated by Supercritical CO₂ extraction, 5 kinds of them were the same as components and they were Phenol[2, 4-bis(1, 1-dimethylethyl)], n-Hexadecanoic acid, Oleic Acid, Octadecanoic acid and unsaponifiable matter γ -Sitosterol. But the contents of them was difference. 2 kinds elderberry had differently 4 components was different. *Sambucus williamsii* had 9-Hexadecenoic acid (Z, Z)-, 9, 12-Octadecadienoic acid (Z, Z)-, Isopropyl linoleate and 9-Octadecenal, (Z)-. And *Sambucus manshurica* had Hexadecenoic acid, Z-11-, 9, 17-Octadecadienal, (Z)-, 9-Octadecenamide, (Z)- and Cyclododecyne.

Key words: *Sambucus williamsii* Hance; *Sambucus manshurica*, kitag; unsaponifiable matter; GC/MS