

气相色谱-质谱法分析金雀根中脂肪酸的组成

舒 娜, 亓建斌, 胡昌奇 *

(复旦大学药学院, 上海 200032)

Analysis of Fatty Acid Compositions of *Caragana sinica* by GC/MS

SHU Na, QI Jian-bin, HU Chang-qi *

(Department of Drugs, Fudan University, Shanghai 200032, China)

Abstract: The chemical constituents of fatty acid in the roots of *Caragana sinica* were determined and identified by GC/MS. Eighteen compounds were identified. The main components are 9,12,15-octadecatrienoic acid (28.41%), 9,12-octadecatrienoic acid (34.61%), Hexadecanoic acid (19.33%) and octadecatrienoic acid (6.37%).

Key words: gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS); *Caragana sinica*; fatty acid

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2006)增刊-111-03

锦鸡儿 *Caragana sinica* (Buc'hoz) Reh 为豆科锦鸡儿属植物, 多年生灌木, 全国大多省区都有分布, 资源丰富。锦鸡儿的根中药名为金雀根, 我国民间主要用于治疗虚损劳热、咳嗽、高血压、关节痛风、跌打损伤等病症, 对多种类型高血压均有降压作用, 尤以对高血压病 II 期患者效果较好^[1]。对金雀根的药理学研究近年来有所发展, 金雀根中的二苯乙烯低聚体对蛋白激酶 C 的抑制作用, 和刺激成骨细胞增殖的活性^[2]。金雀根的植物资源丰富, 适合开发成为治疗预防骨质疏松的新药。最近, 针对核受体 RXR α 抗肿瘤活性成分筛选发现, 金雀根的石油醚部位具有诱导细胞凋亡的作用^[3], 因此可以从金雀根的石油醚部位中筛选抗肿瘤活性成分。进一步的核受体筛选实验表明, 金雀根中的长链脂肪酸可能就是主要的活性部位。文献报道, 金雀根中含

有硬脂酸和软脂酸的甾醇酯^[4]以及二十四碳酸、二十六碳酸和二十八碳酸的甘油酯^[5], 但是并未作含量分析。因此, 我们对金雀根中脂肪酸组成以及含量进行了初步的测定和质谱分析。

1 材料和方法

1.1 材料

金雀根, 湖北钟祥产。原植物由华东师范大学生物系冯志坚教授鉴定。

1.2 脂类物质的提取

取金雀根粗粉 80 kg, 用乙醇浸提后浓缩得浸膏 800 g, 水沉去掉杂质后乙酸乙酯萃取, 得到乙酸乙酯部位的浸膏后再用石油醚萃取, 减压蒸除石油醚后得到油样。

1.3 样品处理

取 200 mg 样品于 10 个具塞试管中,加入 3 mL 甲醇完全溶解后,加入 4 mL 0.5 mol/L 的 NaOH-CH₃OH,摇匀,于 60 ℃ 水浴加热 10 min,冷却,加入 2 mL 饱和 NaCl 溶液分层,取上层,加入 0.2 g 无水 Na₂SO₄,干燥待用。

1.4 样品的分析

分析仪器: Agilent 6890GC/5793MSD 气质联用分析仪,附 GC/MSD Chemstation 软件。分析条件:(1)色谱:HP-5 ms 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),进样口温度 280 ℃,柱温 80 ℃,保持 3 min,升温速率 16 ℃/min,升至 260 ℃,保持 10 min,He 流速 1 mL/min,柱前压 71 kPa,分流比 25:1,溶剂延迟 2 min。进样量 0.2 μL。(2)质谱:EI 源,质量扫描范围 m/z 50~500,接口温度 280 ℃,离子源温度 230 ℃,四极杆温度 150 ℃。

2 结果和讨论

用气相色谱选择分离条件,定量分析采用面积归一化法,虽然各脂肪酸在碳链长短、不饱和度上的差别,使响应值有所不同,但这并不影响脂肪酸相对组成的定量分析。

用 GC/MS 分析鉴定化学成分,获得的总离子流色谱图(见图 1)。

将所测得的质谱数据通过 G1701BA 化学工作站 NIST98 检索文库中的标准谱数据进行对照分析,再结合有关文献^[1]进行人工谱图解析,共鉴定了 18 种脂肪酸。将总离子流色谱图的峰面积进行归一化处理,可以得到各脂肪酸的相对含量。它们的结构表达式,色谱保留时间及相对含量(见表 1)。

由表 1 可以看出,金雀根脂肪酸主要由亚油酸(34.61%)、亚麻酸(28.41%)、十六碳酸(19.33%)以及十八碳酸(6.37%)组成。除此之外还含有更长碳链的脂肪酸,如二十碳酸、二十一碳酸、二十二碳酸、二十四碳酸和二十六碳酸。其中,不饱和脂肪酸的含量为 68.5%。

目前的研究发现,多个不饱和脂肪酸,如 DHA、Phytanic acid 都是 RXR α 的配体,能出核诱导细胞凋亡,使其成为抗肿瘤药物开发的一个热点^[6]。对金雀根石油醚部位的初步活性筛选发现,它具有一定的诱导细胞凋亡的作用,但具体的活性物质尚未发现,还需进一步的研究。

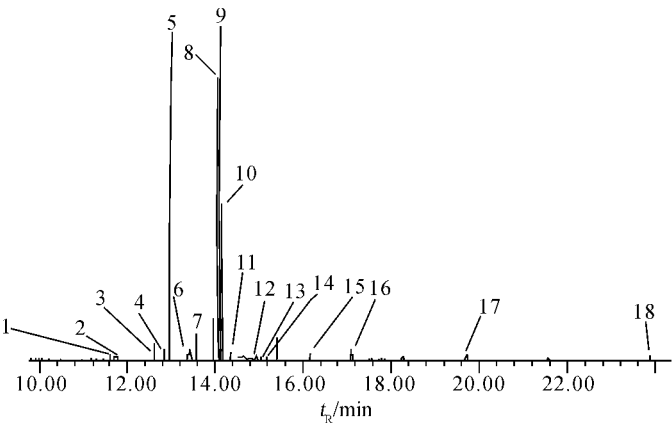


图 1 金雀根脂肪酸总离子流色谱图
Fig. 1 TIC of fatty acid in *Caragana sinica*

表 1 金雀根脂肪酸的保留时间和相对含量

Table 1 Retention time and relative contents of fatty acid in *Caragana sinica*

No.	保留时间 t_R /min	化合物名称	含量/%	匹配率/%
1	12.189	9-十二碳烯酸	0.29	95
2	12.287	十五碳酸	0.41	96
3	12.791	7-十六碳烯酸	0.92	98
4	12.822	9-十六碳烯酸	0.76	96
5	12.927	十六碳酸	19.33	99
6	13.425	十七碳酸	0.97	97
7	13.554	9-十八碳烯酸	2.54	98
8	13.984	9,12-十八碳二烯酸	34.61	100
9	14.064	9,12,15-十八碳三烯酸	28.41	100
10	14.150	十八碳酸	6.37	99
11	14.532	2,4,6-三甲基-11-十二碳烯酸	0.28	89
12	14.741	十九碳酸	0.29	92
13	15.245	11-二十碳烯酸	0.69	94
14	15.405	二十碳酸	1.31	97
15	16.179	二十一碳酸	0.48	94
16	17.114	二十二碳酸	0.87	97
17	19.709	二十四碳酸	0.66	96
18	23.871	二十六碳酸	0.81	98

参考文献:

[1] 江苏新医学院. 中药大辞典(上册)[M]. 上海:上海科学技术出版社,1986.

[2] Kulanthaivel P, Janzen W P, Ballas L M, et al. Naturally occurring protein kinase C inhibitors; II. Isolation of oligomeric stilbenes from *Caragana sinica*[J]. *Planta Med*, 1995, 61:41.

[3] 孙德福. 针对 TR3-Bcl-2 凋亡途径的抗肿瘤药物筛选[D]. 北京:中国科学院研究生院. 2005.

[4] Cho Y K. Acylglucosyl sterols from the roots of *Caragana chamLagu*[J]. *Saeng Yak Hakhoechi*, 1992, 23(1):14.

[5] Kitanaka S. (+)- α -viniferin, an inflammatory compound from *Caragana chamLagu*[J]. *Chem. Pharm. Bull*, 1990,38:432.

[6] Szanto A, Narkar V, Shen Q, et al. Davies P J A; Nagy L Retinoid X receptors; X-ploring their (patho) physiological functions[J]. *Cell death and differentiation*, 2004,11(Suppl): 126-143.