

· 论著 ·

## 红花五味子茎低极性化学成分的 GC-MS 分析

郑巍<sup>1,2</sup>, 刘晓娟<sup>3</sup>, 贾琳<sup>4</sup>, 陈海生<sup>1</sup>, 郭良君<sup>2</sup>, 金永生<sup>1</sup> (1. 海军军医大学药学院, 上海 200433; 2. 解放军第九八医院药械科, 浙江湖州 313000; 3. 厦门市医药研究所, 福建厦门 361003; 4. 解放军第四五四医院药学部, 江苏南京 210000)

**[摘要]** 目的 研究红花五味子茎低极性部位的主要化学成分。方法 红花五味子茎用 90%乙醇热提取, 提取液用石油醚萃取得到石油醚部位, 运用 GC-MS 法对其主要成分进行检测, 所测结果与标准谱库进行分析, 用峰面积归一法计算各个成分的相对含量。结果 鉴定了 49 种化学成分, 相对含量较高的有  $\beta$ -芹子烯, 约占 12.08%、顺, 顺-2-甲基-3, 13-十八烯醇, 约占 10.3%。结论 红花五味子茎低极性部位化学成分主要为酯类化合物(45.94%), 其次为脂肪酸(19.35%)和倍半萜(13.94%)。

**[关键词]** 红花五味子; 低极性部位; 气质联用; 中药化学

**[中图分类号]** R931.6 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1006-0111(2019)06-0491-04

**[DOI]** 10.3969/j.issn.1006-0111.2019.06.003

## Analysis of low-polarity components from stems of *Schisandra rubriflora* (Franch). Rehd. et Wils by GC-MS.

ZHENG Wei<sup>1,2</sup>, LIU Xiaojuan<sup>3</sup>, JIA Lin<sup>4</sup>, CHEN Haisheng<sup>2</sup>, GUO Liangjun<sup>1</sup>, JIN Yongsheng<sup>2</sup> (1. School of Pharmacy, Naval Medical University, Shanghai 200433, China; 2. Department of Drug and Equipment, No. 98 Hospital of PLA, Huzhou 313000, China; 3. Xiamen Medicine Research Institute, Xiamen 361003, China; 4. Department of Pharmacy, No. 454 Hospital of PLA, Nanjing 210000, China)

**[Abstract]** **Objective** To investigate the low-polarity components from the stems of *Schisandra rubriflora* (Franch). Rehd. et Wils. **Methods** Dried and grinded stems of this plant were extracted by 90% ethylalcohol, then the extraction was partitioned by petroleum ether to afford petroleum extract, which was analyzed by GC-MS and elucidated by the comparison with the standard mass spectral data. The relative contents in percentage were calculated by the area normalization method. **Results** 49 compounds were identified. Of them,  $\beta$ -selinene (12.08%), 2-methyl-Z, Z-3, 13-octadecadienol (10.3%) were the main components. **Conclusion** The main components in the low-polarity components of the stems of *Schisandra rubriflora* (Franch). Rehd. et Wils. were esters (45.94%), fatty acids (19.35%) and sesquiterpenoids (13.94%).

**[Key words]** *Schisandra rubriflora* (Franch); low-polarity partition; GC-MS; Chinese medicinal chemistry

红花五味子 *Schisandra rubriflora* (Franch). Rehd. et Wils. 是木兰科五味子属多蕊五味子亚属植物, 主产于甘肃南部、湖北、四川、云南西部及西南部、西藏东南部等地<sup>[1-2]</sup>。民间将其果实入药, 具有收敛固涩, 益气生津, 补肾宁心之功用; 枝干入药, 具有活血、祛风、除湿之功效<sup>[2-3]</sup>。国内外对红花五味子化学成分的研究报道主要体现在对其果实、枝、叶等部位的木脂素、萜类化合物的分离鉴定、含量测定及其抗 HIV-1 活性、降低谷丙转氨酶(SGPT)活性

的研究<sup>[4-12]</sup>。在挥发油研究方面, 有文献报道了其叶和枝中挥发油成分主要为倍半萜类化合物, 含有少量的烷烃、醇、酮、醛、酯类成分<sup>[13]</sup>。总体上, 对于红花五味子茎的研究较少, 为了研究红花五味子的化学成分以及扩展药材的来源范围, 本文以红花五味子茎为研究对象, 首次采用醇提后石油醚萃取的方法得到低极性部位, 再采用气相色谱-质谱的方法进行分析, 并将其结果和 NIST08 光谱数据库进行匹配分析, 最终鉴定了 49 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个化学成分的质量百分数。

### 1 材料

气相色谱 Thermo Trace GC Ultra(美国赛默飞世尔公司), 质谱 Thermo DSQ II, Xcalibur 工作

**[基金项目]** 国家自然科学基金资助项目(No. 81573585); 原南京军区医学创新课题重大项目(No. 14ZD02)

**[作者简介]** 郑巍, 生物工程师, 研究方向: 天然药物化

**[通讯作者]** 郭良君, 硕士, 研究方向: 天然药物化学, Email: glij201088@aliyun.com; 金永生, 博士, 研究方向: 药物化学, Email: ysjinmmu@163.com

站。红花五味子茎于2012年采自云南西双版纳,经第二军医大学药学院生药学教研室张汉明教授鉴定为红花五味子 *Schisandra rubriflora* (Franch.) Rehd. et Wils. 的干燥茎。所有试剂均为市售分析纯试剂,水为重蒸水,载气为高纯氦气。

## 2 方法

### 2.1 低极性化学成分的制备

红花五味子茎 10 kg,粉碎后,以 90% 乙醇回流提取 3 次,每次 2 h,提取液经滤过、减压回收溶剂得到无醇味浸膏(5 L)。将所得浸膏悬浮于 2 L 水中后,用石油醚(60~90)℃萃取 6 次,每次 1 L,减压回收溶剂得到石油醚浸膏 7 g。取 100 mg 浸膏,置于 10 ml 量瓶中,加入 80% 甲醇,超声、加热使其几近完全溶解,放置、冷却;再加入 80% 甲醇定容,摇匀、放置;吸取 1 ml 定容后的浸膏液,微孔滤膜过滤后待测。

### 2.2 色谱条件

色谱柱 TR-35MS 石英毛细管(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm),程序升温,起始温度 40 °C,保持 2 min 后以 10 °C/min 的速度升至 300 °C 并保持 5 min;汽化温度 250 °C,进样量 1 μl;分流比 10 : 1。

载气是高纯氦气,流速 1.0 ml/min。

### 2.3 质谱条件

离子源:EI 源;离子源温度 250 °C;电子能量:70 eV;扫描范围:50~650 *m/z*。

### 2.4 分析方法

按“2.2”、“2.3”项下实验条件对红花五味子茎石油醚提取物进行分析,30 min 得到红花五味子茎低极性化学成分的总离子流图,如图 1 所示。共检测出 126 个峰,通过检索 NIST08 光谱数据库,按 60% 以上匹配率(SI 和 RSI 均大于 600,最大值 1000),并结合质谱裂解规律确定其化学成分。运用峰面积归一法通过 Xcalibur 化学工作站数据处理系统,测得各个化学成分在石油醚部位中的质量百分数。

## 3 结果

本次检测共鉴定出 49 个化合物,结果如表 1 所示。统计出本次所测红花五味子茎的低极性化学成分中含有烷烃 11 个(8.03%),酯类 21 个(45.94%),脂肪酸 7 个(19.35%),倍半萜 2 个(13.94%),其他醇、酮、醚类成分 8 个,其中含量较高的两个主要化学成分是:β-芹子烯(12.08%)(见图 2)、顺,顺-2-甲基-3,13-十八烯醇(10.3%)(见图 3)。

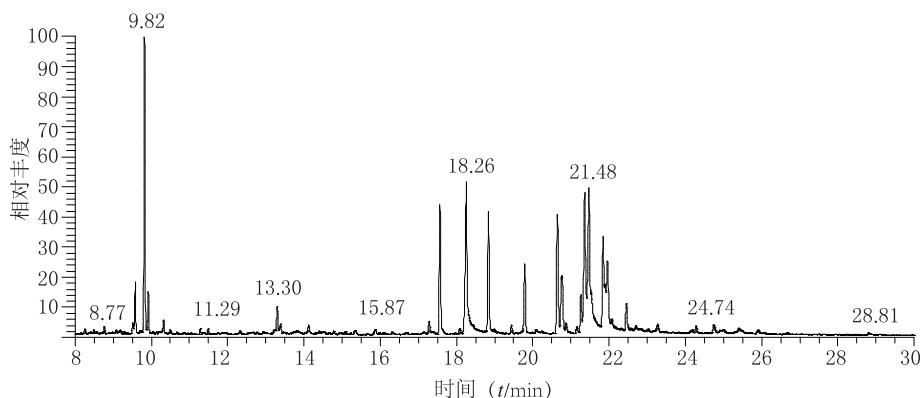


图 1 红花五味子茎低极性化学成分总离子流图

表 1 红花五味子茎低极性化学成分分析结果

序号	保留时间( <i>t</i> /min)	相似度 SI 值	相似度 RSI 值	化合物	含量(%)
1	8.26	579	622	26-(乙酰氨基)糠醛-5-烯-3-乙酸酯	0.24
2	8.77	688	747	2-(7-十七烷氧基)四氢-2H-吡喃	0.30
3	9.18	655	695	5,8-二乙基-十二烷	0.30
4	9.51	751	805	2,6,10-三甲基十四烷	0.48
5	9.58	848	888	2-甲基十三烷	2.06
6	9.82	919	928	β-芹子烯	12.08
7	9.92	839	868	α-芹子烯	1.86
8	10.32	781	875	2,6,11-三甲基十二烷	0.83
9	10.50	631	685	异戊酸香叶酯	0.23
10	11.29	685	799	2,2,4-三甲基-3-羧基异丙基异丁酯-戊酸	0.27

(续表)

序号	保留时间(min)	相似度 SI 值	相似度 RSI 值	化合物	含量(%)
11	11.48	677	802	十六烷	0.24
12	12.32	661	708	2-甲基-1-十六烷醇	0.28
13	13.30	850	882	2,3,5,8-四甲基癸烷	1.51
14	13.39	731	835	2,6,10,14-四甲基-十七烷	0.47
15	13.82	621	675	叔-十六烷硫醇	0.43
16	14.12	717	882	1-碘-2-甲基十一烷	0.67
17	14.79	549	637	1-单亚油酰基甘油三甲基硅烷基醚	0.25
18	15.35	634	653	3-乙基-5-(2-乙基丁基)-十八烷	0.41
19	15.87	673	723	17-十八烯	0.43
20	16.31	640	795	丁基十一烷基酯-邻苯二甲酸	0.24
21	17.28	743	844	2,6,11,15-四甲基十六烷	0.72
22	17.38	617	676	2-(十八烷氧基)-乙醇	0.55
23	17.57	886	891	棕榈酸甲酯	6.90
24	18.26	882	892	正十六烷酸	9.49
25	18.84	883	884	棕榈酸乙酯	6.33
26	19.44	791	811	14-甲基十六烷酸甲酯	0.45
27	19.79	872	880	三甲基硅烷基棕榈酸酯	3.77
28	20.08	597	685	二十烷酸 / 花生酸	0.30
29	20.64	879	892	9-顺式,11-反式-十八碳二烯酸甲酯	6.37
30	20.77	836	839	10-十八碳烯酸甲酯	4.59
31	20.88	735	769	11-十八碳烯酸甲酯	0.42
32	21.15	720	742	9-己基十七烷	0.34
33	21.26	832	843	异硬脂酸甲酯	1.43
34	21.36	845	846	亚油酸	8.08
35	21.48	802	836	顺,顺-2-甲基-3,13-十八烯醇	10.30
36	21.85	851	867	9-顺-11-反-十八碳二烯乙酯	6.35
37	21.96	787	799	甘油亚麻酸酯	4.12
38	22.07	718	757	反式-13-十八碳烯酸	0.30
39	22.45	745	810	硬脂酸乙酯	1.62
40	22.71	622	678	(9E,12E,15Z)-十九碳-9,12,15-三烯酸 2,3-双-三甲基硅烷基氧基-丙酯	0.44
41	22.80	632	696	顺式-5,8,11-二十碳三烯酸,三甲基甲硅烷基酯	0.27
42	23.28	698	753	三甲基硅烷基硬脂酸酯	0.65
43	24.18	566	680	14-甲基-十六烷酸乙酯	0.31
44	24.28	717	755	(13Z)-13-二十碳烯酸	0.45
45	24.74	642	685	11-[(2S,3R)-3-戊基氧杂环戊烷-2-基]十一烷酸甲酯	0.65
46	24.99	587	707	(9Z,12Z,15Z)-9,12,15-十八碳三烯酸,2-三甲基硅氧基-1-[(三甲基硅氧基)甲基]乙酯	0.29
47	25.41	666	724	顺式-11-二十碳烯酸	0.45
48	25.91	579	670	芥酸	0.28
49	28.81	591	684	3',8',8'-三甲氧基-3-哌啶基-2,2'-联萘-1,1',4,4'-四酮	0.22

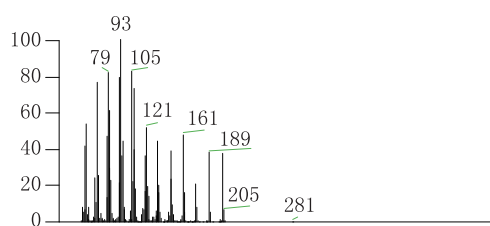


图2  $\beta$ -芹子烯

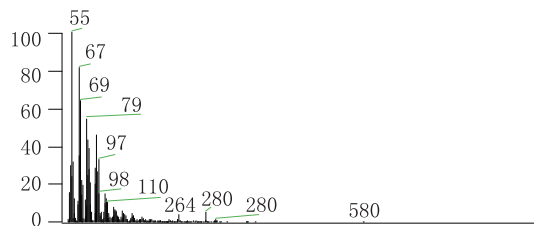


图3 顺,顺-2-甲基-3,13-十八烯醇

#### 4 分析与讨论

本研究首次对经乙醇热提后再用石油醚萃取法获得的红花五味子茎的低极性化学成分进行了 GC-MS 分析, 所测结果和文献<sup>[13]</sup>采用超声辅助石油醚提取法获得红花五味子叶和枝的挥发油研究结果相比, 差异较大。本法所获得红花五味子茎低极性成分经分析含有酯类化合物 21 个(45.94%), 脂肪酸 7 个(19.35%), 烷烃 11 个(8.03%), 而倍半萜只有 2 个(13.94%); 文献<sup>[13]</sup>中红花五味子叶和枝挥发油中倍半萜有 45 个(72.4%), 而酯类只有 6 个(5.9%), 烷烃 3 个(1.1%), 另外两者的化学成分除了芹子烯外其他没有重合。分析原因, 除了提取方法的不同外, 药材的研究部位不同以及药材的产地、采收时间等都可能是产生差异的原因, 另外, 还有个重要因素, 就是本次实验距离药材采集时间较久, 其中的易挥发性成分, 如倍半萜可能已经挥发, 有必要进一步对比分析。

本文方法所测得的脂肪酸、酯类成分种类丰富、数量多, 其中亚油酸、亚麻酸等是人体必需脂肪酸; 脂肪酸、酯类成分还具有抗氧化、抗肿瘤等多方面活性, 这都提示了云南红花五味子可能具有较同属植物更好的药疗和保健作用。另外芹子烯是本文方法获得的含量最高的成分, 药理研究表明芹子烯具有抗急性炎症的作用<sup>[14]</sup>, 这也提示了本方法对于开发红花五味子抗急性炎症药物的可能性。本文方法所测得的化合物除了芹子烯外其他 48 种成分都是首次从该植物中发现, 丰富了红花五味子的化学成分。

#### 【参考文献】

[1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京:

科学出版社, 1996, 30(1): 246-249.

- [2] 宋万志, 童玉懿, 吴丰. 红花五味子的资源利用研究[J]. 中草药, 1990, 21(11): 36-37.
- [3] 任海英. 红花五味子藤茎化学成分的分离及分析研究[D]. 云南: 云南大学, 2002.
- [4] LUO X, PU J X, FAN P, et al. Four new dibenzocyclooctadiene lignans from *schisandra rubriflora* [J]. Chin J Nat Med, 2011, 9(3): 167-172.
- [5] 陈延镛, 杨永庆. 红花五味子降谷丙转氨酶有效成分的研究[J]. 药学学报, 1982, 17(4): 312-314.
- [6] 王彦涵, 高建平, 郁韵秋, 等. HPLC 法测定红花五味子木脂素的含量[J]. 中草药, 2003, 34(10): 950-952.
- [7] 王洪洁, 陈延镛. 红花五味子中木脂素成分的化学研究[J]. 药学学报, 1985, 20(11): 832-841.
- [8] 田仁荣, 肖伟烈, 杨柳萌, 等. 红花五味子甲素的分离纯化及其抗 HIV-1 活性的研究[J]. 中国天然药物, 2006, 4(1): 40-44.
- [9] XIAO W L, YANG S Y, YANG L M, et al. Chemical constituents from the leaves and stems of *schisandra rubriflora* [J]. J Nat Prod, 2010, 73(2): 221-225.
- [10] MU H X, LI X S, FAN P, et al. Dibenzocyclooctadiene lignans from the fruits of *schisandra rubriflora* and their anti-HIV-1 activities[J]. J Asian Nat Prod Res, 2011, 13(5): 393-399.
- [11] LI H M, LUO Y M, PU J X, et al. Four new dibenzocyclooctadiene lignans from *schisandra rubriflora* [J]. Helvetica Chimica Acta, 2011, 91(6): 1053-1062.
- [12] XIAO W L, WANG RR, ZHAO W, et al. Anti-HIV-1 activity of lignans from the fruits of *schisandra rubriflora* [J]. Arch Pharm Res, 2010, 33(5): 697-701.
- [13] WANG X R, QIN X L, ZHOU S C, et al. Volatile components from the leaves and branches of *schisandra rubriflora* [J]. Chem Nat Compd, 2018, 54(4): 774-776.
- [14] 邓时贵, 胡学军, 李伟英. (茅)苍术挥发油主要化学成分的稳定性和其抗炎作用的初步比较[J]. 辽宁中医杂志, 2008, 35(11): 1733-1734.

[收稿日期] 2018-01-21 [修回日期] 2019-07-08

[本文编辑] 陈盛新