

西北蔷薇果挥发油及种籽脂肪油化学成分研究

俞作仁[✉], 吕娟涛¹, 臧庶声^{2*}

(1. 甘肃省人民医院 药剂科, 甘肃 兰州 730000; 2. 兰州医学院, 甘肃 兰州 730000)

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)05-0403-01

西北蔷薇 *Rosa davidii* Crep. 是蔷薇科蔷薇属植物, 广泛分布于甘肃、宁夏、陕西等地。果实秋季成熟, 民间当野果采食或泡茶、泡酒用以提神, 宁夏以该果实代金樱子入药^[1]。作者对其化学成分、营养成分及生物活性进行了较为系统的分析和研究^[2], 结果表明本种果实营养价值高, 有抗衰老、抗疲劳、耐缺氧等药理作用, 具有广阔的开发利用前景。本文仅为其综合研究的部分内容, 采用气相色谱-质谱联用法分离并分析鉴定了其挥发油及脂肪油化学成分的结构, 用面积归一法计算了各成分的相对百分含量。

1 材料和方法

1.1 材料 西北蔷薇成熟果实采自甘肃省榆中县兴隆山, 由兰州医学院生药教研室周印锁教授鉴定。化学试剂均为分析纯。

1.2 方法

1.2.1 挥发油的提取: 取鲜果 1 000 g, 捣烂后经水蒸气蒸馏, 馏分以乙醚萃取, 无水硫酸钠干燥, 回收乙醚得淡黄色挥发油。密封, 避光, 冷藏, 备用。

1.2.2 挥发油成分分析: 采用气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 技术。HP5988A GC/MS 联用仪。GC 条件: 玻璃毛细管色谱柱 50 m×0.32 mm, 0.52 μm, SE-54; 载气 氦气; 柱温 40℃~270℃ (2.5℃/min); 气化室温度 320℃; 分流比 20:1。MS 条件: 离子源 EI; 离子源温度 200℃; 离子化电流 300 mA; 电离电压 70 eV; 倍增管电压 2 500 V; 真空度 666.6 Pa×10⁻⁷ Pa。进样量 1.4 μL。

1.2.3 种籽脂肪油的提取: 除去果肉, 取种籽 (瘦果) 200 g, 磨成粗粉, 乙醚回流提取, 回收溶剂得棕黄色脂肪油。

1.2.4 脂肪油成分分析: 采用 GC-MS-Computer 联用分析方法。HP5890II 型气相色谱仪, HP5989A 型质谱仪。GC 条件: 石英毛细管柱 30 m×0.25 mm, SE-54; 柱温 70℃~300℃ (4℃/min); 气化室

温度 300℃; 载气 氦气。MS 条件: 离子源 EI; 离子源温度 250℃; 电离电压 70 eV; 倍增管电压 2 900 V。进样量 2.0 μL。

2 结果

2.1 挥发油化学成分: 西北蔷薇果挥发油总离子流色谱图中共计分离出现 51 个峰, 根据质谱解析并查对质谱标准图谱和数据, 鉴定出其中 40 个化合物。各成分相对含量按峰面积归一法计算。详见表 1。

表 1 西北蔷薇果挥发油化学成分及其相对百分含量 (%)

峰号	化合物	相对含量	峰号	化合物	相对含量
1	正己烷	6.14	21	6-羟基-2,8-二甲基-5-乙酰基双环 [5.3.0]	
2	2,2,3-三甲基丁烷	3.16		癸-1,8-二烯	0.26
3	甲基环戊烷	16.24	22	α-木柏烯	0.11
4	环己烷	1.75	23	α-萹尾酮	0.18
5	α-坎酮	0.10	24	4-十六烯-6-炔 (反)	1.58
6	双环 [2.2.1] 庚-2-醇 1,7,7-三甲基-7-丙炔	0.13	25	6-十六烯-4-炔 (反)	20.05
7	月桂烯醇	0.15	26	檀香脑	3.15
8	α-萹澄茄烯	0.45	27	十八烷	0.18
9	β-愈创木烯	0.18	28	十九烷	0.26
10	α-玷玷烯	1.40	29	丁子香二醇	0.18
11	β-石竹烯	2.28	30	二十烷	0.26
12	7-甲基十四烷	0.18	31	软脂酸乙酯	0.18
13	γ-萹草烯	24.21	32	二十一烷	0.88
14	γ-杜松萜烯	0.28	33	二十二烷	0.09
15	β-古芸香烯	0.88	34	二十三烷	0.88
16	香树烯	0.10	35	二十四烷	0.09
17	γ-muurolene	1.14	36	二十五烷	0.53
18	α-muurolene	1.75	37	二十六烷	0.09
19	δ-榄香烯	1.10	38	二十七烷	0.70
20	δ-杜松萜烯	0.53	39	二十八烷	0.05
			40	二十九烷	0.35

2.2 种籽脂肪油化学成分: 西北蔷薇果种籽脂肪油经气相色谱分离, 各峰质谱图经计算机数据系统检索, 共鉴定出 9 个化合物, 详见表 2。

(下转第 416 页)

* 收稿日期: 2000-04-26

基金项目: 甘肃省教委资助重点课题 NO 978-19

* 联系地址: 北京东单三条 5 号中国协和医大基础研究所细胞生物学室 (100005) Tel (010) 65296457 E-mail yuzrfi@263.net

吸取上清液备用。精密吸取 1μ L样品液进行分析。1. 4. 5 回收率实验: 在样品中加入一定量的标准品

表 1 9种农药组分的标准曲线

农药组分	标准曲线	相关系数 (r)	线性范围 (μ g /m L)
α-BHC	Y= 1. 594× 10 ⁻⁷ X - 9. 14× 10 ⁻³	0. 999 9	2. 5× 10 ⁻³ ~ 0. 25
β-BHC	Y= 2. 664× 10 ⁻⁷ X- 3. 857× 10 ⁻³	0. 998 6	2. 5× 10 ⁻³ ~ 0. 25
γ-BHC	Y= 1. 604× 10 ⁻⁷ X - 1. 203× 10 ⁻⁴	0. 999 9	2. 5× 10 ⁻³ ~ 0. 25
δ-BHC	Y= 1. 803× 10 ⁻⁷ X - 3. 864× 10 ⁻³	0. 999 0	2. 5× 10 ⁻³ ~ 0. 25
五氯硝基苯	Y= 1. 153× 10 ⁻⁷ X - 4. 724× 10 ⁻³	0. 990 9	1. 02× 10 ⁻³ ~ 0. 102
pp-DDE	Y= 3. 02× 10 ⁻⁷ X - 0. 128	0. 996 8	1. 5× 10 ⁻³ ~ 0. 15
pp-DDD	Y= 3. 382× 10 ⁻⁷ X - 4. 899× 10 ⁻²	0. 991 7	1. 5× 10 ⁻³ ~ 0. 15
op-DDT	Y= 2. 54× 10 ⁻⁷ X - 0. 24	0. 994 3	1. 5× 10 ⁻³ ~ 0. 15
pp-DDT	Y= 1. 993× 10 ⁻⁷ X - 3. 904× 10 ⁻³	0. 993 0	1. 5× 10 ⁻³ ~ 0. 15

溶液进行加样回收率实验,样品按上述供试品提取净化,测定操作程序进行,结果见表 2

表 2 回收率实验结果 (n= 9) (%))

农 药	平均回收	相对偏差率	农 药	平均回收	相对偏差率
α-BHC	87. 06	8. 72	pp-DDE	90. 48	6. 20
β-BHC	91. 01	5. 63	pp-DDD	86. 46	6. 29
γ-BHC	94. 03	9. 06	op-DDT	83. 76	4. 24
δ-BHC	83. 12	4. 74	pp-DDT	82. 20	6. 41
五氯硝基苯	98. 48	8. 74			

1. 4. 6 精密度试验: 吸取稀释后混合标准溶液 1 μ L,重复进样 5次,其 RSD分别为 α-BHC 3. 1%、β-BHC 1. 3%、γ-BHC 4. 5%、δ-BHC 4. 1%、五氯硝基苯 4. 8%、pp-DDE 3. 3%、pp-DDD 5. 7%、op-DDT

4. 4%、pp-DDT 7. 6%。

2 结果与讨论

对 40种不同产地的西洋参进行有机氯类农药残留量的分析,发现有 7个样品中其 α-BHC β-BHC γ-BHC δ-BHC 五氯硝基苯、pp-DDE pp-DDD op-DDE pp-DDT均有检出(表 3) 各样品中 BHC的残留量均符合我国对粮食中 BHC(BHC≤ 0. 3μ g /g)规定的标准。DDT在各样品中的残留量均高出我国对粮食中 DDT(DDT≤ 0. 2μ g /g)规定的标准。有必要在进口西洋参药材及制剂的检验标准中增加农药残留量检查及规定限量标准

参考文献:

表 3 西洋参中农药残留测定结果

编号	BHC含量 (μ g /g)					DDT含量 (μ g /g)				五氯硝基苯	总量 (μ g /g)
	α	β	γ	δ	合计	pp-DDE	pp-DDD	op-DDT	pp-DDT	合计	
1	0. 020	-	0. 011	0. 072	0. 103	0. 104	0. 062	0. 037	0. 037	0. 300	0. 868
2	0. 030	0. 052	0. 013	0. 073	0. 168	0. 107	0. 070	0. 035	0. 128	0. 303	0. 900
3	0. 023	0. 008	0. 017	0. 084	0. 132	0. 068	0. 033	0. 010	0. 089	0. 200	0. 444
4	0. 019	-	0. 070	0. 069	0. 158	0. 074	0. 035	0. 019	0. 091	0. 219	0. 551
5	0. 021	0. 028	0. 012	0. 070	0. 131	0. 384	0. 069	0. 047	0. 091	0. 591	2. 528
6	0. 018	0. 026	0. 010	0. 069	0. 123	0. 090	0. 060	0. 011	0. 090	0. 251	3. 249
7	0. 026	0. 025	0. 011	0. 071	0. 133	0. 071	0. 032	0. 013	0. 086	0. 202	2. 952

[1] 范广平,洪筱坤,王智华,等. 几种进口药材中有机氯类农药的残留分析 [J]. 中成药, 1996, 18(11): 40-41.

[2] 靖永谦,张炯炯,余虹雯,等. 栽培中药材有机氯农药残留的分析 [J]. 中国药学杂志, 1986, 24(9): 529-531.

(上接第 403页)

表 2 西北蔷薇果种籽脂肪油化学成分及其相对含量 (%))

峰号	化合物	相对含量	峰号	化合物	相对含量
1	十七烷	3. 74	5	软脂酸乙酯	2. 10
2	十八烷	4. 13	6	二十一烯	1. 99
3	5-丁基-十四烷	1. 22	7	油酸乙酯	4. 23
4	邻苯二甲酸二丁酯	0. 91	8	硬脂酸乙酯	1. 54
			9	亚油酸乙酯	3. 29

3 讨论

3. 1 西北蔷薇果挥发油所含化学成分主要为烃类萜类及其衍生物。其中 C₁₈-C₂₀的正构烷烃的含量以奇数碳高于偶数碳为特征,这与一般的自然规律相

反,值得关注。在挥发油中,以 γ-葑草烯、6-十六烯-4-炔(反)及甲基环戊烷含量最高,西北蔷薇果生物活性是否与这些物质有关,有待进一步研究

3. 2 西北蔷薇果种籽脂肪油主要成分为脂肪酸酯及烃类。其中不饱和脂肪酸类化合物可降血脂,从而发挥防治动脉硬化的作用。

3. 3 本文的研究结果可为西北蔷薇果的综合利用和多层次、多领域开发提供科学资料及理论依据

参考文献:

[1] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编(上册) [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1976.

[2] 俞作仁,臧庶声,程桂香. 西北蔷薇果化学成分的研究 [J]. 中草药, 1998, 29(8): 514.