

不同产地和部位远志脂溶性成分的 GC-MS 分析

房敏峰, 吴 洋, 王启林, 岳 明, 郑晓晖, 赵桂仿*

西北大学生命科学学院 西部资源生物与现代生物教育部重点实验室, 陕西 西安 710069

摘 要: 目的 比较分析不同产地、不同部位和不同炮制规格远志的脂溶性成分, 为远志资源开发提供依据。方法 远志不同样品分别用石油醚提取, GC-MS 分析其脂溶性成分, 并进行欧氏距离聚类。结果 12 个产地野生远志药材中共检测出脂溶性成分 30 个, 其中甲苯质量分数为 5.215%~38.456%; 栽培远志 6 个部位共检测出脂溶性成分 26 个, 茎叶脂溶性成分中甲苯质量分数高达 70.396%, 而远志筒中仅为 11.352%; 甘草炮制对远志脂溶性成分影响较大。聚类分析显示, 12 个产地分成北纬 35°和北纬 40°两类; 6 个部位聚为市场用远志药材类和非药用部位两类。结论 甲苯量高可能与远志药材的黏膜刺激作用及远志植物体强抗病虫害能力有关; 脂溶性组分可能是远志有效组分之一。

关键词: 远志; 脂溶性成分; GC-MS; 聚类分析; 甲苯

中图分类号: R284.14 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)11-2208-05

Analysis on fat-soluble components in different parts of *Polygala tenuifolia* from different habitats by GC-MS

FANG Min-feng, WU Yang, WANG Qi-lin, YUE Ming, ZHENG Xiao-hui, ZHAO Gui-fang

Key Laboratory of Resource Biology and Biotechnology in Western China, Ministry of Education, College of Life Sciences, Northwest University, Xi'an 710069, China

Key words: *Polygala tenuifolia* Willd.; fat-soluble components; GC-MS; cluster analysis; methyl benzene

远志为远志科植物远志 *Polygala tenuifolia* Willd. 或卵叶远志 *P. sibirica* L. 的干燥根, 用于心肾不交引起的失眠多梦、健忘惊悸、神志恍惚、咳痰不爽、疮疡肿毒、乳房肿痛^[1], 含有皂苷、咕吨酮、寡糖酯、脂肪油、多糖和生物碱等成分, 其中主产区和皂苷类研究较多^[2-6], 也有学者对药材中的挥发油^[7]和脂肪油^[8]进行了 GC-MS 分析, 但远志不同产地及部位的脂溶性成分比较分析尚未见报道。本实验采用 GC-MS 分析了远志 12 个产地、6 个部位的脂溶性成分, 并对其进行了聚类分析, 为远志质量控制和资源研究提供依据。

1 仪器与材料

远志对照药材(批号 111572-200301)购自中国药品生物制品检定所; 野生远志药材采自陕西合阳、商州和长安, 山西平遥、平顺和永济, 河北涞源和围场, 河南卢氏, 内蒙古呼和浩特, 山东费县和安徽萧县共 12 个产地, 采挖全株, 剪取根部, 阴干; 远志筒、远志棍、芦头、地上部分、木心和种子均购

自山西省平遥县朱坑乡北汪湛村, 为栽培药材, 经西安市食品药品检验所谢志民研究员鉴定。正己烷为色谱纯(美国 Fisher 公司), 其他试剂均为分析纯。

炮制品用平遥产远志棍, 按《中国药典》2010 年版方法制成生远志、制远志和蜜远志 3 种规格, 各 3 批。

Agilent 6890—5973N GC-MS 仪; GC-MS Postrun Analysis 色谱工作站; Agilent DB—35ms 弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm); NIST98 标准质谱库。

2 方法

2.1 供试品溶液的制备

称取远志样品粉末(20~60 目)6.0 g, 置 250 mL 圆底烧瓶中, 加入石油醚(60~90 °C)100 mL 冷浸过夜, 加热回流 5 h, 收集提取液, 无水硫酸钠脱水, 减压浓缩回收石油醚, 浓缩液加正己烷溶解, 即得。

2.2 色谱条件

色谱柱为 DB—35ms 弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm)。程序升温: 起始温度 50 °C(1 min),

收稿日期: 2011-02-18

基金项目: 陕西省社发攻关项目(2008K16-03); 陕西省教育厅产业化培育项目(07JC17)

作者简介: 房敏峰(1967—), 女, 陕西商州人, 硕士, 副教授, 从事中药炮制与资源研究。Tel: (029)88302686 E-mail: fmf885@126.com

*通讯作者 赵桂仿 Tel: (029)88305207 E-mail: gzfzhao@nwu.edu.cn

以 3 °C/min 升至 240 °C, 保持 17 min。载气为 He 气; 体积流量 1.0 mL/min; 进样口温度 230 °C; 进样量 1 mL; 分流比 10:1; 柱前压为 52746.75 Pa; EI 源电子能量 70 eV, 离子源温度 230 °C, 四极杆温度 150 °C, 接口温度 280 °C。电子倍增器电压 1 650 V, 质量扫描范围 30~550 amu, 全扫描方式; 扫描速率: 3.8 次/s, 溶剂延迟 10 min。见图 1。

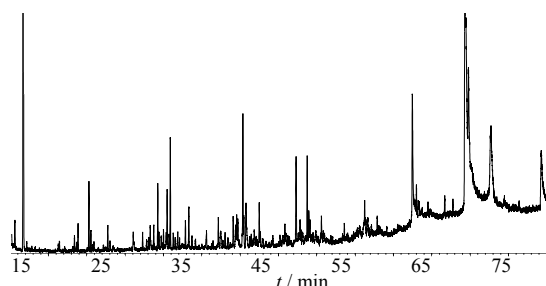


图 1 远志种子脂溶性成分的 GC-MS 总离子流图

Fig. 1 GC-MS total ion chromatogram of fat-soluble components in seeds of *P. tenuifolia*

2.3 数据分析

数据分析在色谱工作站 GC-MS Postrun Analysis 上进行, 所分辨的质谱在 NIST98 标准质谱库中检索, 对解析后的所有色谱峰采用面积归一化法得到各组分的质量分数。聚类分析的全部运算在 Statistica 6.0 for Windows 软件下完成。

3 结果

3.1 GC-MS 分析结果

3.1.1 不同产地野生远志药材脂溶性成分比较 从 12 个不同产地的野生远志药材中共检出 30 个色谱峰, 分别为甲苯(1)、戊醛(2)、乙醛肟(3)、环氧己烷(4)、3, 4-二甲基戊醇(5)、壬醛(6)、3, 3-二甲基-6-酮-6-苯己腈(7)、2, 4, 6-三甲基癸烷(8)、苯乙醇(9)、水杨酸甲酯(10)、2-烯癸醛(11)、2, 4-二烯癸醛(12)、2, 6, 10, 14-四甲基十七烷(13)、3-烯丙基-6-甲氧基苯酚(14)、2, 5-二叔丁基苯酚(15)、2, 6-二甲基十七烷(16)、癸氧基胺(17)、4-乙氧基茴香醛(18)、紫罗酮(19)、十五烷酸(20)、14-甲基十五酸甲酯(21)、棕榈酸(22)、油酸(23)、11-烯棕榈酸乙酯(24)、环氧化邻苯二甲酰丁辛酯(25)、油酸甲酯(26)、亚油酸甲酯(27)、油酸(28)、顺-9-十八烯酸(29)、亚油酸(30)。其中化合物 1、10、22、25、28 和 30 为各产地共有成分, 且质量分数较高。平遥和平顺样品中化合物 28 和 30 的质量分数均明显偏低。见表 1。

3.1.2 远志不同部位脂溶性成分比较 从平遥栽

培远志的 6 个不同部位中共检测出 26 个色谱峰, 分析结果见表 2。可见茎叶中甲苯质量分数高达 70.396%, 而远志筒中仅为 11.352%; 种子中的脂溶性成分种类较多(16 种), 且其含有的角鲨烯(7.520%) 在其他部位均未检出。

3.1.3 远志不同炮制规格脂溶性成分比较 根据《中国药典》2010 年版一部炮制方法, 将平遥产远志棍分别制成生远志、制远志和蜜远志 3 种临床常用规格, 共检测出 24 个色谱峰, 结果见表 3。可见, 甲苯、棕榈酸、油酸甲酯、顺-9-十八烯酸和亚油酸为 3 种规格的共有成分; 油酸在制远志和蜜远志中未检出; 制远志脂溶性成分种类较多, 而甲苯质量分数较低, 说明甘草汁炮制对远志脂溶性成分影响较大。

3.2 聚类分析结果

3.2.1 不同产地远志聚类分析结果 采用组内全部联结法(欧氏距离)对野生远志药材脂溶性成分进行聚类, 结果见图 2。12 个产地聚为两大类, 即平遥、平顺、涑源和呼和浩特聚为一类, 该类位于北纬 40°附近; 合阳、永济、卢氏、商州、费县、萧县、围场和长安聚为一类, 该类位于北纬 35°附近。聚类结果显示脂溶性成分呈现纬度特征。

3.2.2 远志不同部位聚类分析结果 采用非加权成对组平均法(欧氏距离)对远志 6 个不同部位的脂溶性成分进行聚类, 结果见图 3。远志的 6 个部位聚为两类, 一类为远志筒、远志棍和芦头, 属市场用远志药材的不同等级; 另一类为木心、地上茎叶和种子, 为远志药材非药用部位。其中茎叶和种子欧氏距离最短(16.9), 其次为远志棍和芦头(欧氏距离为 20.5), 远志筒与茎叶距离最远(90.9)。

4 讨论

远志不同产地及不同部位中均含有较高量的甲苯, 其中不同产地野生远志根脂溶性成分中甲苯量在 5.215%~38.456%, 而平遥产栽培远志茎叶脂溶性成分中甲苯质量分数高达 70.4%, 种子脂溶性成分中甲苯质量分数为 60.5%, 可能与远志抗病虫害和咽喉黏膜刺激作用有关。木心中未检出亚油酸, 而该成分在远志筒、远志棍及芦头中量较高。亚油酸主要是一些不饱和脂肪酸, 是构成细胞膜磷脂不可缺少的物质, 属人体必需脂肪酸。脂肪酸中的亚麻油酸和次亚麻油酸人体无法自行合成, 但缺乏时常会引起皮肤呈乾裂鳞片状, 肝功能不正常。大量的亚油酸可降低人体不良胆固醇, 有助于预防

表 1 12 个不同产地野生远志脂溶性成分组成及质量分数 ($n=3$)Table 1 Fat-soluble components and their contents of wild *P. tenuifolia* samples from 12 different habitats ($n=3$)

产地	各化合物质量分数/%														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
卢氏	8.460	0.026	0.035	—	0.034	0.054	—	—	—	0.718	0.056	—	—	—	—
商州	10.642	0.034	0.031	0.038	0.055	0.068	0.041	—	0.049	0.739	0.074	—	0.115	—	—
长安	38.456	—	—	—	—	—	0.181	0.116	—	1.055	0.175	0.798	0.466	—	—
合阳	25.049	0.113	0.059	—	0.089	—	0.058	—	0.072	0.193	0.133	—	—	—	—
永济	17.987	0.062	0.066	—	0.107	0.060	—	—	0.094	0.485	0.146	0.169	0.105	0.040	0.052
平顺	5.215	0.022	0.023	—	0.029	0.026	—	0.014	—	0.358	0.033	0.015	0.015	0.015	0.021
平遥	5.672	0.018	0.018	—	0.029	0.038	—	—	0.017	0.049	0.039	0.013	—	—	—
涑源	14.356	—	—	—	—	—	—	—	—	0.217	—	0.116	—	0.062	0.077
围场	24.280	—	0.141	—	0.119	—	—	0.236	—	2.513	—	2.030	0.181	—	—
呼和浩特	16.851	—	0.096	—	0.209	—	—	0.085	0.116	0.937	0.183	2.234	—	—	—
费县	10.374	—	0.116	—	0.076	—	—	—	—	0.317	0.228	0.715	0.090	—	—
萧县	11.119	—	0.067	—	—	0.040	0.042	—	0.060	—	—	0.061	0.050	—	—

产地	各化合物质量分数/%														
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
卢氏	—	—	0.090	—	0.103	—	9.363	—	—	0.195	0.270	—	65.840	—	14.682
商州	—	—	0.109	—	0.166	—	11.250	—	—	0.287	0.273	—	62.195	—	13.627
长安	—	—	—	—	—	—	6.202	—	—	0.809	—	—	41.978	—	9.302
合阳	—	—	—	—	—	—	6.381	—	—	0.402	0.327	—	55.013	—	12.109
永济	0.053	—	0.231	0.134	0.143	6.420	1.854	—	—	0.574	0.367	—	52.330	—	17.547
平顺	—	—	0.041	0.037	0.107	0.023	7.295	—	—	0.130	0.157	0.092	0.178	86.060	0.011
平遥	—	—	0.053	—	0.101	0.060	6.728	—	—	0.132	0.313	0.132	1.335	85.149	0.020
涑源	—	0.119	0.139	—	0.175	0.219	8.829	0.276	—	0.385	0.459	0.379	—	40.796	33.000
围场	—	—	—	—	—	0.345	9.088	—	—	0.426	0.327	0.550	25.495	—	33.493
呼和浩特	—	0.154	0.196	—	—	—	3.724	5.013	0.205	0.640	—	—	33.157	34.605	1.128
费县	—	0.163	0.251	—	0.174	—	11.847	—	—	0.612	0.421	0.156	60.390	—	13.819
萧县	—	—	—	—	—	0.126	10.811	—	—	0.235	0.675	0.327	54.861	—	21.526

表 2 远志 6 个不同部位脂溶性成分组成及其质量分数 ($n=3$)Table 2 Fat-soluble components and their contents in six parts of *P. tenuifolia* samples ($n=3$)

峰号	t_R/min	化合物名称	质量分数/%					
			远志筒	远志棍	木心	芦头	茎叶	种子
1	11.66	甲苯	11.352	29.571	37.370	33.112	70.396	60.481
2	13.27	乙醛	—	—	0.314	—	—	—
3	18.39	2, 6, 7-三甲基癸烷	—	—	—	—	—	0.332
4	18.86	2, 6-二甲基壬烷	—	—	—	—	—	0.556
5	20.33	环氧己烷	0.020	—	—	—	—	1.548
6	27.86	壬醛	—	0.125	0.284	—	—	—
7	29.29	3, 3-二甲基-6-酮-6-苯基己腈	0.032	—	0.175	0.094	0.307	1.502
8	30.54	2, 2, 3, 3, 5, 6-六甲基庚烷	0.020	—	—	—	—	1.191
9	30.95	2, 4, 6-三甲基癸烷	0.049	—	0.214	0.121	0.439	3.348
10	32.85	癸氧基胺	—	—	—	—	—	0.651
11	35.34	水杨酸甲酯	—	0.164	—	—	—	—
12	40.40	2, 5, 9-三甲基癸烷	0.044	—	0.197	0.130	—	—
13	40.42	2, 6, 10, 14-四甲基十七烷	—	0.164	—	—	0.484	3.763
14	42.50	十九烷	—	0.164	—	—	—	0.827
15	47.39	2, 5-二叔丁基苯酚	0.158	—	0.124	0.237	0.382	2.152
16	47.85	红没药醇	—	—	—	—	0.288	—
17	48.75	十八烷	—	—	—	—	—	1.952
18	55.68	3, 7, 11, 15-四甲基-2-十六烯-1-醇	—	—	—	—	1.503	—
19	62.61	棕榈酸	4.237	4.659	9.982	8.850	13.361	4.755
20	66.73	1-氰基-1-[2-(2-苯基 1, 3-二氧杂戊-2-基)-乙基]戊醇过氧乙酸酯	—	0.141	—	0.251	0.637	—
21	66.93	环氧化邻苯二甲酰丁辛酯	—	—	—	—	0.885	—
22	67.21	油酸甲酯	0.143	0.217	0.315	—	0.586	—
23	69.27	油酸	2.402	1.604	42.169	—	3.682	5.995
24	69.59	顺-6-烯十八酸	68.101	51.715	8.855	34.969	—	—
25	70.03	亚油酸	13.443	11.802	—	22.235	7.050	3.426
26	72.70	角鲨烯	—	—	—	—	—	7.520

血栓的形成^[9]。该成分缺乏与传统抽去木心是否有一定关系有待深入研究。

远志种子中含较高量的角鲨烯 (7.52%), 为天然抗氧化剂, 具有良好的渗透性、润滑性和安全性, 有防癌、抗癌及美容作用, 可有效保持皮肤的滋润光滑及弹性^[10]。在远志栽培区, 一般雨后或果后期

及储藏 2 年以上的种子萌发率低, 不能用于生产, 因此, 这类远志种子可以考虑药用。

根据脂溶性成分对远志 12 个产地的聚类分析, 结果远志本草记载的道地产区 (山东、河南) 和现今道地产区 (陕西) 处于同一纬度带而聚为一类, 说明脂溶性组分与远志分布的纬度地带性有关,

表 3 远志 3 种临床常用饮片的脂溶性成分组成及其质量分数 (n=3)

Table 3 Fat-soluble components and their contents of three *P. tenuifolia* pieces samples used in clinic (n=3)

峰号	t _R /min	化合物名称	远志/%	制远志/%	蜜远志/%
1	11.78	甲苯	29.571	10.219	16.201
2	13.29	己醛	—	0.239	0.108
3	22.16	3-异丙基-4a, 5-二甲基八氢萘酮	—	0.201	—
4	27.86	壬醛	0.125	—	0.009
5	30.23	2, 2, 7-三甲基-辛-5, 6-联烯-3-酮	—	0.096	—
6	30.65	1, 2-二辛基环丙烯	—	0.242	—
7	31.14	苯	—	0.672	—
8	33.30	顺, 顺-1, 6-二甲基螺[4, 5]癸烷	—	0.438	—
9	35.34	水杨酸甲酯	0.164	—	—
10	35.55	2-吡啶啉-5-醇	—	0.159	—
11	35.81	呋咱-3-甲酸	—	0.200	—
12	36.39	2-环己烯-1-醇	—	0.117	—
13	37.48	萘	—	0.959	—
14	40.92	三氟乙酸-2-十二醇酯	—	0.029	—
15	42.06	1, 4-二甲基-2-环戊基苯	—	0.039	—
16	47.50	苯酚	—	0.004	—
17	62.74	棕榈酸	4.659	5.599	6.450
18	66.74	过氧庚酸乙酯	0.141	—	—
19	66.78	环氧化邻苯二甲酰丁辛酯	—	0.067	0.202
20	67.30	油酸甲酯	0.217	0.541	0.768
21	67.92	癸硫醇	—	0.155	—
22	69.23	油酸	1.604	—	—
23	69.72	顺-9-十八烯酸	51.715	69.543	65.225
24	70.13	亚油酸	11.802	9.154	10.916

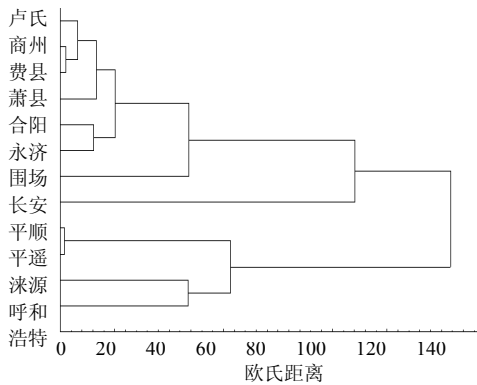


图 2 12 个不同产地野生远志的聚类分析

Fig. 2 Clustering analysis on 12 wild *P. tenuifolia* samples from different habitats

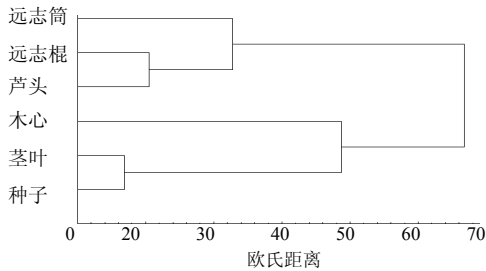


图 3 远志 6 个不同部位的聚类分析

Fig. 3 Clustering analysis on six parts of *P. tenuifolia* samples

而 6 个部位聚类结果与远志药用部位的经验判别相一致。该结果提示, 脂溶性成分可能是远志药材的活性成分之一, 其组分特征与远志质量之间有密切关系。

参考文献

[1] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
[2] 宋月林, 姜 勇, 周思祥, 等. 卵叶远志地上部分化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(1): 27-29.
[3] 李 佳, 房敏峰, 周天华, 等. 主产区远志种质资源遗传多样性的 ISSR 分析 [J]. 中草药, 2010, 41(11): 1881-1885.
[4] 滕红梅, 张书锋, 胡正海, 等. 远志主产区药材中远志皂苷元和多糖量的比较 [J]. 中草药, 2009, 40(7): 1143-1146.
[5] 房敏峰, 张文娟, 滕红梅, 等. 远志质量控制及资源评价研究 [J]. 中草药, 2009, 40(4): 644-648.
[6] 马菁菁, 刘 斌, 罗跃娥. 远志化学成分和药理活性的研究进展 [J]. 辽宁中医药大学学报, 2009, 11(12): 161-162.
[7] 李 萍, 卢 丹, 刘金平, 等. 远志挥发油成分的 GC-MS 分析 [J]. 特产研究, 2003, 25(4): 43-44.
[8] 孙晓飞, 时素琴, 杨国红. 远志脂肪油的成分分析 [J]. 中药材, 2000, 23(1): 35-37.
[9] 黄宝玺, 王大为, 王金凤. 多不饱和脂肪酸的研究进展 [J]. 农业工程技术, 2009(8): 27-29.
[10] 赵炎成. “八宝”合一 ——角鲨烯的食疗保健功能 [J]. 东方食疗与保健, 2006(11): 6-7.