

# 瑶药马蹄蕨中脂溶性成分的GC-MS分析<sup>Δ</sup>

张赞赞<sup>1,2\*</sup>, 杨海船<sup>1,2</sup>, 李嘉<sup>1,2</sup>, 姜平川<sup>1,2</sup>(1.广西壮族自治区中医药研究院, 南宁 530022; 2.广西中药质量标准研究重点实验室, 南宁 530022)

中图分类号 R284.1; R927.2 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2015)18-2544-03  
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2015.18.33

**摘要** 目的:为进一步研究马蹄蕨的化学成分提供参考。方法:对马蹄蕨中脂溶性成分进行提取分离,并将分离得到的脂溶性成分进行甲酯化处理通过气相色谱-质谱联用技术对其进行分析和鉴定。结果与结论:共检出52个成分,并鉴定出了其中的43个成分,以有机酸类和甾醇类化合物为主要物质。这43个成分均为首次在马蹄蕨中被鉴定出。

**关键词** 马蹄蕨;脂溶性成分;气相色谱-质谱联用技术;成分分析

## GC-MS Analysis on Fat-soluble Components in Yao Medicine *Angiopteris fokiensis*

ZHANG Yun-yun<sup>1,2</sup>, YANG Hai-chuan<sup>1,2</sup>, LI Jia<sup>1,2</sup>, JIANG Ping-chuan<sup>1,2</sup>(1.Guangxi Institute of Chinese Medicine & Pharmaceutical Science, Nanning 530022, China; 2.Guangxi Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine Quality Standards, Nanning 530022, China)

**ABSTRACT** OBJECTIVE: To provide reference for chemical composition analysis in *Angiopteris fokiensis*. METHODS: The fat-soluble components in *A. fokiensis* were extracted and separated. The separated fat-soluble compounds were analyzed and identified by GC-MS after methyl esterification. RESULTS & CONCLUSIONS: Totally 52 compounds were detected and 43 of those were identified. They were mainly organic acids and sterols compounds. The 43 components are first identified in *A. fokiensis*.

**KEYWORDS** *Angiopteris fokiensis*; Fat-soluble component; GC-MS; Component analysis

马蹄蕨是观音座莲科植物福建莲座蕨(*Angiopteris fokiensis* Hieron.),瑶药名为麻蹄涯,通常以根茎入药,主要分布于广西的百色、金秀、恭城、马山等地,具有消炎止痛、清热解毒、利湿、凉血止血等功效,在临床上被广泛用于治疗子宫出血、

跌打伤和风湿疼痛等症,是当地瑶民的常用药材之一<sup>[1-3]</sup>。由于瑶医药的传播落后,绝大多数瑶药都没有得到现代药学的系统研究,严重影响了瑶医瑶药的发展。尽管马蹄蕨在瑶族民众中使用比较广泛,也有文献报道对其黄酮类成分进行了抗

片、中间体转移率的实际情况确定。一般应根据不低于10批次样品的测定数据,按其平均值的±20%限度。本次测定的10批次的(R,S)-告依春含量平均值为0.437 mg/g,将其调低20%,为0.349 6 mg/g,故初步拟定含量限度为0.35 mg/g。而本试验10批次样品的(R,S)-告依春的含量测定结果均高于该限度值。以上为板蓝根配方颗粒中(R,S)-告依春含量限度的确定提供了参考。

本试验初步建立了较完善的板蓝根配方颗粒的质量标准,鉴别色谱特征明显,检查符合要求,浸出物测定溶剂和限度设置合理,含量测定操作方便、结果准确、专属性强。本试验建立的标准与目前已颁布的省级标准《广东省中药配方颗粒标准》(第一册)相比,增加了有效成分的含量测定,且控制项目更全面、合理,故可用于板蓝根配方颗粒的质量控制。

### 参考文献

- [1] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:一部[S]. 2010年版.北京:中国医药科技出版社,2010:191、附录34、附录52、附录62、附录65、附录79、附录130.
- [2] 国家药品监督管理局.中药配方颗粒管理暂行规定[S].

2001-07-05.

- [3] 广东省食品药品监督管理局.广东省中药配方颗粒标准:第一册[S].北京:中国医药科技出版社,2013:147.
- [4] 孙巍.板蓝根的化学成分和药理作用综述[J].中国医药指南,2014,12(9):35.
- [5] Xie Z, Shi Y, Wang Z, et al. Biotransformation of glucosinolates epiprogoitrin and progoitrin to (R)- and (S)-Goitrin in *Radix isatidis*[J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59(23):12 467.
- [6] 巩伟,孙旭,赵庆华,等.HPLC法测定双根口服液(R,S)-告依春的含量[J].解放军药学学报,2014,30(2):167.
- [7] 巩伟,赵庆华,张琨,等.HPLC法测定复方板柴口服液(R,S)-告依春的含量[J].实用医药杂志,2014,31(2):155.
- [8] Shi YH, Xie ZY, Wang R, et al. Quantitative and chemical fingerprint analysis for the quality evaluation of *isatis indigotica* based on ultra-performance liquid chromatography with photodiode array detector combined with chemometric methods[J]. *Int J Mol Sci*, 2012, 13(7):9 035.

(收稿日期:2014-06-17 修回日期:2014-09-08)

(编辑:余庆华)

<sup>Δ</sup> 基金项目:广西中药质量标准研究重点实验室系统性研究课题(No.桂中重系201207)

\* 助理研究员。研究方向:药物分析、中药化学。电话:0771-5868986。E-mail:melody0707@163.com

氧化的研究<sup>[4]</sup>,但是对于其化学成分,国内外未见有详细的报道。由于研究工作的缺失,马蹄蕨成分不明,致使无法明确其药效物质基础,不能对其进行深入开发。本研究对马蹄蕨中的脂溶性成分进行提取分离,并进行甲酯化处理,采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术进行分析测定,以为进一步研究马蹄蕨的化学成分提供参考。

## 1 材料

### 1.1 仪器

6890A 气相色谱-5973N 质谱联用仪(美国 Agilent 公司); HH-S4 数显恒温水浴锅(金坛市医疗器械厂); FA1004 分析天平(上海精科天平厂)。

### 1.2 药材与试剂

马蹄蕨药材采于广西百色田林县,由广西中医药研究院严克俭助理研究员鉴定为马蹄蕨(*Angiopteris fokiensis* Hieron.)。所用石油醚(60~90℃)、乙酸乙酯、苯、无水硫酸钠等均为分析纯级。

## 2 方法与结果

### 2.1 供试品溶液的制备

称取马蹄蕨药材 10 kg,粉碎,用 95% 乙醇回流提取 3 次,滤过,合并滤液,减压回收乙醇,得总浸膏;加水混悬,依次用石油醚(60~90℃)、乙酸乙酯萃取,回收溶剂后得提取物分别为 146 g 和 82 g。

甲酯化处理:取石油醚萃取物 1 g,置于 50 ml 具塞烧瓶中,加石油醚(60~90℃)-苯(1:1, V/V) 20 ml 使其溶解,加 0.4 mol/L KOH-甲醇溶液 10 ml,摇匀,置于 40℃ 恒温水浴 1 h;加纯净水 20 ml,振摇,静置待分层清晰后取上清液,经无水硫酸钠脱水,滤过,滤液作为供试品溶液。

### 2.2 GC-MS 分析条件

GC 条件。色谱柱:TX-5MS 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);升温程序:初始温度 60℃,保持 2 min,以 5℃/min 升温至 140℃,保持 5 min,再以 5℃/min 升温至 280℃,保持 10 min;载气:He;流速:1 ml/min;进样量:1.0 μl;分流比:50:1。

MS 条件。离子源:EI 离子源;电离能量:70 eV;进样口温度:230℃;离子源温度:230℃;扫描质量范围:50~1 000 amu;扫描时间:100 s;柱流量:1.0 ml/min。

### 2.3 供试品分析

取供试品,采用 GC-MS 分析,所得的质谱图通过 HPMSD 化学工作站 NIST98 标准质谱数据库检索,分别对色谱峰进行确认,并按峰面积归一化法计算各化合物的百分含量。

### 2.4 分析结果

在“2.2”项条件下对供试品进行 GC-MS 分析,得到马蹄蕨的石油醚部位脂溶性成分的总离子流图,如图 1 所示;并按峰面积归一化法计算各化合物的百分含量,如表 1 所示。

结果表明,本试验从马蹄蕨石油醚部位鉴定出 43 个化合物,主要为有机酸类和甾醇类物质,其中棕榈酸(19.26%)、亚油酸(16.13%)、油酸(10.15%)、菜油甾醇(10.63%)、豆甾醇(5.65%)、γ-谷甾醇(24.68%)等成分均为首次在马蹄蕨中被鉴定出。

## 3 讨论

脂肪酸甲酯化是 GC 法测定脂肪酸必不可少的步骤之一。原因有以下 3 点:一是因为增加了 CH 键的数量,增大了色谱峰的响应值;二是由于脂肪酸的沸点高,难以用 GC 法直接分析,需要甲酯化处理以降低其沸点,保护 GC 毛细管柱;三是

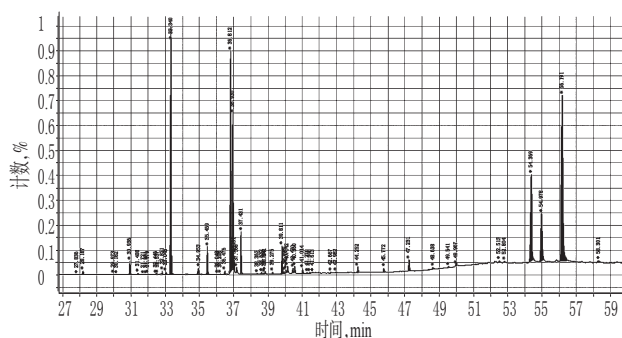


图 1 马蹄蕨脂溶性成分总离子流图

Fig 1 Total ion flowing graph of fat-soluble components in *Angiopteris fokiensis*

表 1 马蹄蕨脂溶性成分甲酯化 GC-MS 分析结果

Tab 1 Results of GC-MS analysis of methyl esterified fat-soluble components in *Angiopteris fokiensis*

编号	出峰时间, min	化合物	分子式	相对含量, %
1	27.79	13-十七炔-1-醇	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O	0.02
2	28.14	肉豆蔻酸甲酯	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	0.28
3	29.93	Tetradecanoic acid, 9-methyl-, methyl ester	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0.03
4	30.90	十五碳酸甲酯	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0.97
5	31.37	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O	0.10
6	31.67	Dasyarpidan-1-methanol acetate	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	0.01
7	31.94	11-Hexadecenoic acid methyl ester	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0.03
8	32.43	14-甲基十五碳酸甲酯	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0.02
9	32.78	(Z)-十六烯酸甲酯	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0.19
10	33.00	棕榈反油酸甲酯	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0.16
11	33.29	棕榈酸甲酯	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	19.26
12	35.42	十七酸甲酯	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	1.80
13	36.01	2-[(9Z,12Z)-9,12-Octadecadienyl]oxy]ethanol	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	0.01
14	36.18	8-Octadecenal	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O	0.01
15	36.44	6,9,12-Octadecatrienoic acid methyl ester	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0.24
16	36.76	亚油酸甲酯	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	16.13
17	36.89	油酸甲酯	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	10.15
18	37.00	Methyl 11-octadecenoate	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	0.58
19	37.13	植物醇	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	0.31
20	37.40	十八碳酸甲酯	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	2.67
21	38.57	香叶基香叶醇	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O	0.12
22	38.81	Methyl dihydrosterulate	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	0.12
23	39.24	十九酸甲酯	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	0.11
24	39.78	花生四烯酸甲酯	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	1.84
25	39.91	Methyl(7E,10E)-7,10-octadecadienoate	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0.09
26	40.11	7,10,13-Icosatrienoic acid methyl ester	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	0.36
27	40.41	Methyleicosa-10,13-dienoate	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	0.34
28	40.53	11-Icosenoic acid methyl ester	C <sub>21</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	0.39
29	40.98	花生酸甲酯	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	0.28
30	41.22	亚油酸乙酯	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	0.05
31	41.41	(4R,8R,12R)-4-hydroxy-4,8,12,16-tetramethylheptadecanoic acid lactone	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	0.06
32	41.57	油酸酰胺	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NO	0.05
33	42.63	二十一碳酸甲酯	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	0.07
34	42.90	1-Heptatriacontanol	C <sub>37</sub> H <sub>76</sub> O	0.14
35	44.22	山萘酸甲酯	C <sub>22</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	0.41
36	45.73	二十三酸甲酯	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	0.33
37	47.19	木蜡酸甲酯	C <sub>25</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub>	0.81
38	48.57	二十五酸甲酯	C <sub>26</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub>	0.22
39	49.95	二十六酸甲酯	C <sub>27</sub> H <sub>54</sub> O <sub>2</sub>	0.07
40	54.29	菜油甾醇	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub> O	10.63

# 离子色谱法同时测定感冒清热颗粒中9种无机阴离子<sup>Δ</sup>

周伟娥<sup>1\*</sup>, 杨立佼<sup>1</sup>, 谢巍<sup>1</sup>, 蒋受军<sup>2#</sup> (1. 广西中医药大学药学院, 南宁 530001; 2. 广西玉林食品药品检验所, 广西玉林 537000)

中图分类号 R284.1 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2015)18-2546-04  
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2015.18.34

**摘要** 目的: 建立同时测定感冒清热颗粒中9种无机阴离子(氟离子、甲酸根、氯离子、亚硝酸根、溴离子、硝酸根、硫酸根、草酸根和磷酸根)含量的方法。方法: 采用离子色谱法。色谱柱为 Ion Pac AS11-HC, 流动相为氢氧化钾溶液, 等度洗脱(洗脱浓度 30 mmol/L, 洗脱时间 15 min), 柱温为室温, 进样量为 25 μl。结果: 9种无机阴离子基本达到分离, 线性关系良好, 相关系数分别在 0.999 2~0.999 9 范围内; 精密性、稳定性、重复性试验的 RSD < 3.50%; 平均加样回收率分别在 92.47%~103.51% 范围内, RSD 分别在 0.42%~3.41% 范围内(n=6)。结论: 本方法快速、准确、灵敏、重复性好, 可用于感冒清热颗粒中9种无机阴离子的测定。

**关键词** 离子色谱法; 感冒清热颗粒; 无机阴离子

## Determination of 9 Inorganic Anions in Ganmao Qingre Granules by Ion Chromatography

ZHOU Wei-e<sup>1</sup>, YANG Li-jiao<sup>1</sup>, XIE Wei<sup>1</sup>, JIANG Shou-jun<sup>2</sup> (1. Guangxi University of Traditional Chinese Medicine, College of Pharmacy, Nanning 530001, China; 2. Guangxi Yulin Institute for Food and Drug Control, Guangxi Yulin 537000, China)

**ABSTRACT** OBJECTIVE: To establish the ion chromatography for the mass fractions of 9 inorganic anions (fluoride ion, formate radical, chloride ion, nitrite radical, bromide ion, nitrate radical, sulfate radical, oxalate radical and phosphate radical) in Ganmao qingre granules. METHODS: Ion chromatograph was used. The column was Ion Pac AS11-HC with the mobile phase of potassium hydroxide solution by gradient elution (concentration: 30 mmol/L, time: 15 min), the column temperature was room temperature, the volume was 25 μl. RESULTS: The 9 inorganic anions were basically achieved separation and had good linear relationship with *r* of 0.999 2-0.999 9, respectively; RSDs of precision, stability and reproducibility tests were less than 3.50%. Average recovery was 92.47%-103.51% (RSD=0.42%-3.41%, n=6), respectively. CONCLUSIONS: The established method is fast, accurate, sensitive and repeatable and can be used for the determination of 9 inorganic anions in Ganmao qingre granules.

**KEYWORDS** Ion chromatography; Ganmao qingre granules; Inorganic anion

续表 1  
Continued tab 1

编号	出峰时间, min	化合物	分子式	相对含量, %
41	54.91	豆甾醇	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	5.65
42	56.09	γ-谷甾醇	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> O	24.68
43	58.29	Stigmasta-3,5-dien-7-one	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> O	0.21

为了减小极性,改善色谱峰的峰形<sup>[5-6]</sup>。本试验采用的碱性甲酯化方法,因反应时间短,水解、甲酯化一步完成,是一种快捷、简便的分析方法。

利用 GC-MS 技术研究中药脂溶性成分有较多文献报道<sup>[7-8]</sup>,但对于马蹄蕨脂溶性成分的研究,目前未见报道。本研究通过提取分离马蹄蕨的脂溶性成分,并进行甲酯化处理,采用 GC-MS 技术对其进行分析。结果共检出 52 个成分,并鉴定出其中的 43 个化合物,以有机酸和甾醇类化合物的含量较高,依次为 γ-谷甾醇、棕榈酸、亚油酸、菜油甾醇、油酸和豆甾醇。这 43 个成分均为首次在该药材中被鉴定出。因此,本研究可

Δ 基金项目: 广西科学研究与技术开发计划项目 (No. 桂科攻 10124008-15)

\* 硕士研究生。研究方向: 食品药品分析和安全性评价。E-mail: zhouweietj@126.com

# 通信作者: 主任药师, 博士。研究方向: 食品药品分析和安全性评价。电话: 0775-2827042。E-mail: 809433745@qq.com

为瑶药马蹄蕨资源的开发利用及进一步系统地研究其化学成分和药效物质基础提供科学的参考依据。

## 参考文献

- [1] 王用平, 韩见宇, 曾莉莉, 等. 福建观音座莲(马蹄蕨)的繁殖及栽培[J]. 中草药, 1992, 23(7): 389.
- [2] 戴斌. 中国现代瑶药[M]. 南宁: 广西科学技术出版社, 2009: 389-391.
- [3] 叶升儒. 观音座莲生态条件及适应性情况的初步研究[J]. 温州师范学院学报: 自然科学版, 1994(3): 78.
- [4] 江明珠, 颜辉, 闻燕. 马蹄蕨黄酮的纯化及抗氧化活性研究[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(26): 15 922.
- [5] 许国旺. 现代实用气相色谱法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 372-374.
- [6] 王静, 向文胜. 现代农业仪器分析应用技术[M]. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 2000: 61-62.
- [7] 吴健, 孙东东, 李祥, 等. 板蓝根脂溶性成分的 GC-MS 分析[J]. 中国药房, 2008, 19(30): 2 354.
- [8] 张芳, 张永清, 马燕, 等. 河北产不同等级金银花药材脂溶性成分的 GC-MS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(11): 57.

(收稿日期: 2014-11-24 修回日期: 2015-01-06)

(编辑: 余庆华)