鼓槌石斛干花正己烷提取物的 GC-MS 研究*

李长田[1]， 李成博[1,2]， 范卫卫[2]， 王聪[2]， 董发武[2]， 胡江苗[2]*

(1. 吉林农业大学 中药材学院，吉林 长春 130118；
2. 中国科学院 昆明植物研究所，植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室，云南 昆明 650201)

摘　要： 利用 GC-MS 联用技术，首次分析了鼓槌石斛干花正己烷提取物，并应用色谱峰面积归一化法计算了各成分的相对含量。共确认了 22 个化学成分，占总提取物的 92.34%，其中含量最高的是十八碳二烯酸(亚油酸)，约占提取物总量的 40.66%.

关键词： 鼓槌石斛花；正己烷提取；GC-MS；亚油酸

中图分类号： Q946.8　　**文献标识码：** A　　**文章编号：** 1007－9793(2011)05－0075－04

石斛属 (*Dendrobium*) 植物有 1 100 多种，是兰科(Orchidaceae)植物中最大的属，分布于亚洲、欧洲及澳大利亚等热带和亚热带地区，我国有 74 种 2 变种，主要分布于华南和西南地区[1]。中药石斛来源于石斛属 30 多种植物的茎，其应用历史悠久，始见于《神农本草经》，列为上品，具有益胃生津，滋阴清热的功效[2]。中国药典 2010 年版收载了石斛属 3 种植物的新鲜或干燥茎作为石斛使用，分别是金钗石斛 (*D. nobile*)、鼓槌石斛 (*D. chrysotoxum*)、流苏石斛 (*D. fimbriatum*)[3]。近几十年来，中外学者已经对多种石斛的化学成分、药理作用和临床应用进行了研究[4]。新晋药典石斛品种鼓槌石斛 (*D. chrysotoxum*) 是兰科石斛属顶叶组(Sect. Chrysotoxae)多年生草本植物，中国境内主要分布于云南、广西、四川等地[5]，该种石斛易于栽培，繁殖率高，并有大面积的种植[5]，资源较为丰富，相关化学研究文献较多[6~9]。鼓槌石斛因产量较高，石斛花资源也很丰富，其花近年被开发成保健品石斛花茶。随着生活水平的提高，人们对于保健食品在口感风味方面的要求也越来越高[10]，而鼓槌石斛花的化学研究较少，开展相关化学研究，对鼓槌石斛花的开发提供科学依据。

本研究采用正己烷浸提干燥的鼓槌石斛花，并用气相色谱－质谱－计算机联用系统对鼓槌石斛干花正己烷提取物进行定性定量研究。从中分析鉴定了 22 个化合物，为鼓槌石斛花的进一步开发应用提供借鉴。

1　实验部分

1.1　材料与仪器

鼓槌石斛干花由孟连石斛种植基地提供并由云南大学虞虹教授鉴定为 *D. chrysotoxum* 的花；分析仪器为美国 Agilent Technologies 公司 HP6890GC /5973MS 气相色谱－质谱联用仪[16]。

* 收稿日期：2011－03－08
基金项目：国家自然科学基金青年人才资助项目(30800090)；植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室基金(P2010－ZZ012).
作者简介：李长田(1970－)，男，江苏人，博士，副教授，主要从事天然产物化学方面研究.
通讯作者：胡江苗，副研究员，主要从事天然产物化学方面研究.

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备

干燥鼓槌石斛花 13.5 g,放入恒温干燥箱内,温度 40 ℃,放置 12 h 后取出称重为 12.2 g,将干燥的花放入研钵中充分研匀成粗粉,转入 250 mL 三角瓶中,加入 150 mL 正己烷常温浸泡 24 h,再以超声仪超声 1 h,滤纸滤出溶液,用正己烷洗涤剩余石斛花残渣,合并滤出液,回收正己烷得正己烷油状提取物 0.68 g.

1.2.2 气相色谱-质谱联用仪分析条件

气相色谱条件:HP-5MS 石英毛细管柱(30m×0.25mm×0.25μm);柱温 80~260℃,程序升温 5℃/min,进样口温度 250℃;柱前压 100kPa;进样量 0.06μL;分流比 15:1;载气为高纯氦气。

质谱条件:电离方式 EI;电子能量 70eV;传输线温度 250℃;离子源温度 230℃;质量范围 35~450;采用 wiley7n.1 标准谱库进行检索。

2 结果与讨论

按上述实验条件进样,得到鼓槌石斛干花正己烷提取物成分的总离子流图,共分离出 50 个化合物。对总离子流途中的各峰经质谱扫描后得到质谱图,经计算机检索 wiley7n.1 标准数据库并结合文献调研,共鉴定出 22 个成分,占提取物总量的 92.34%.用峰面积归一化法计算出各成分在挥发性成分中的相对含量,得知相对含量比较高的几个成分是:顺,顺-9,12-十八碳二烯酸 (40.66 %)、二十三烷 (12.13 %)、二十七烷 (5.98 %)、谷甾醇 (5.36 %)、二十一烷 (3.39 %)、二十五烷 (3.31 %)等,详细结果见表 1.

组分中含量最高的组分顺,顺-9,12-十八碳二烯酸,即亚油酸,占到总提取物的 40.66 %,是人体必需的但又不能在体内自行合成的不饱和脂肪酸,必须从膳食中摄取。亚油酸能够通过使脂肪酸代谢发生变化,从而影响肝脏及血磷脂酰胆碱(PC)的分子组成来降低血浆胆固醇水平[11]。陈静等的研究表明亚油酸能影响 PAI-1 基因表达[13],从而起到调整正常血浆纤溶活性的作用。研究还发现亚油酸能抑制肝星状细胞的增殖[12],抑制 MiaPaCa2 人胰腺癌细胞增殖、迁移和促进其凋亡的作用[14]。

除了亚油酸以外,含量较高的是谷甾醇和长链烃类。谷甾醇是植物中较为常见的一种甾醇,具有降低血清中的胆固醇[15]等活性。组分中含有的维生素 E 是动物正常生长和生育所必需,具有抗氧化、改善脂质代谢、抗动脉粥样硬化等功能;2,6-二叔丁基对甲基苯酚常作为动植物油、食品等的抗氧化剂。对甲氧基苯甲醇即茴香醇,常用作紫丁香、葵花香和银冬香型香精的变调剂;5,6,7,7a-四氢-4,7,7a-三甲基-2-(4H)-苯并呋喃酮,即二氢猕猴桃内酯,在食品工业和卷烟工业中有着重要的应用价值,尤其在卷烟工业中,因其具有独特的香气而影响着卷烟的香气质量。

通过以上对鼓槌石斛花正己烷提取物的 GC-MS 分析以及主要化学成分的活性分析,发现鼓槌石斛花中含有大量降血清中胆固醇及人体所必须的生理活性物质,因此,将鼓槌石斛花作为一种保健茶开发,既充分利用了生物资源,又有保健作用,具有一定的应用价值。

致谢

感谢国家自然科学基金青年人才项目(30800090)和植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室基金(P2010-ZZ012)的支持以及中国科学院昆明植物研究所测试中心余珍老师在测试过程中付出的辛勤劳动!

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1　鼓槌石斛花正己烷提取物的组分分析

Tab. 1　Component analysis of the extractive from the flower of Dendrobium chrysotoxum of hexane

序号	保留时间/min	化合物	相似度/%	分子式	相对含量/%
1	4.99	对甲氧基苯甲醇	94	$C_8H_8O_2$	0.03
2	9.26	2,6－二叔丁基－4－甲基苯酚	97	$C_{15}H_{24}O$	0.06
3	9.85	5,6,7,7a－四氢－4,4,7a－三甲基－2(4H)－苯并呋喃酮	94	$C_{11}H_{16}O_2$	0.04
4	18.13	十六烷酸	99	$C_{16}H_{32}O_2$	0.25
5	20.53	十八碳二烯酸甲酯	99	$C_{19}H_{34}O_2$	0.31
6	20.59	二十一烷	99	$C_{21}H_{44}$	3.39
7	20.65	十八碳三烯酸甲酯	89	$C_{19}H_{32}O_2$	0.05
8	21.43	顺,顺－9,12－十八碳二烯酸	99	$C_{18}H_{32}O_2$	40.66
9＋10	22.35	十八碳三烯醇	93	$C_{18}H_{32}O$	12.56
		二十二烷	99	$C_{22}H_{46}$	
11	23.66	二十三碳烯	99	$C_{23}H_{46}$	1.36
12	24.11	二十三烷	98	$C_{23}H_{48}$	12.13
13	25.75	二十四烷	99	$C_{24}H_{50}$	0.55
14	26.95	二十五碳烯	95	$C_{25}H_{50}$	0.38
15	27.34	二十五烷	96	$C_{25}H_{52}$	3.31
16	28.89	二十六烷	91	$C_{26}H_{54}$	0.26
17	30.75	二十七烷	96	$C_{27}H_{56}$	5.98
18	31.82	十八碳二烯酸单甘酯	49	$C_{21}H_{37}O_4$	0.56
19	35.74	二十九烷	93	$C_{29}H_{60}$	1.90
20	41.48	维生素 E	97	$C_{28}H_{46}O_2$	1.25
21	51.67	豆甾－5,22－二烯 －3－醇	98	$C_{29}H_{48}O$	1.95
22	55.55	谷甾醇	95	$C_{29}H_{50}O$	5.36

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，1999.

[2] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海：上海科学技术出版社，1985.

[3] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典一部[M]. 北京：化学工业出版社，2010.

[4] 彭师勋. 药物化学进展 3[M]. 北京：化学工业出版社，2002.

[5] 白音，包英华，金家兴. 我国药用石斛资源调查研究[J]. 中草药，2006(09)：1440－1442.

[6] 马国祥，徐国钧，徐珞珊，等. 鼓槌石斛化学成分的研究[J]. 药学学报，1994，29(10)：763－766.

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[7] 杨虹,龚燕晴,王峥涛,等.鼓槌石斛化学成分的研究[J].中草药,2001,32(11):15－17.
[8] 杨虹,王峥涛,徐珞珊,等.鼓槌石斛化学成分的研究[J].中国药科大学学报,2002,33(05):14－16.
[9] 龚燕晴,杨虹,刘赟,等.鼓槌石斛化学成分的研究Ⅲ[J].中国中药杂志,2006,31(04):304－306.
[10] 杨春,巫东堂,杨德贵.功能性即食糊的加工及营养评价[J].粮油食品科技,2001,9(5):31－32.
[11] 周鸿,山杉公男.亚油酸对大白鼠血胆固醇浓度及磷脂分子组成的影响[J].江西科学,2002,20(4):207～209.
[12] 陆伦根,曾民德,李继强,等.花生四烯酸和亚油酸对肝星状细胞增殖的影响[J].世界华人消化杂志,1999,7(1):10－11.
[13] 陈静,叶平,刘永学,等.亚油酸调控 HepG2 细胞 PA1－1 基因表达的机制研究[J].中国应用生理学杂志,2008,24(2):133－138.
[14] 陈传贵,陈剑秋,孙晋津.亚油酸对 MiaPaCa2 人胰腺癌细胞生物学行为的影响[J].天津医药,2009,37(1):34－37.
[15] 罗川,张万年.米邦塔仙人掌降血脂有效部位的气相色谱一质谱分析[J].天然产物研究与开发,2009,21(5):74－77.
[16] 卜伟,刘光明.土大黄中糖苷类化学成分的研究[J].大理学院学报,2010,9(6):7－9.

Study on Chemical Constituents of Volatile Oil from Flower of *Dendrobium Chrysotoxum* Lindl

LI Chang-tian[1], LI Cheng-bo[1,2], FAN Wei-wei[2],
WANG Cong[2], DONG Fa-wu[2], HU Jiang-miao[2]

(1. College of Chinese Traditional Medicine, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China;
2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201, China)

Abstract: Chemical constituents of the hexane extraction from flowers of *Dendrobium chrysotoxum* were studied by the method of GC-MS. The relative contents of various components were determined by area normalization method. 22 components were characterized and representing 92.34 % of the extraction. (*Z*,*Z*)-Octadeca-9,12-dienoic acid, as linolic acid, was the relative highest contents for 40.66%.

Key words: flowers of *Dendrobium chrysotoxum* Lindl.; hexane extraction; GC-MS; Linolic acid

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net