

钮子茎中石油醚提取物成分的 GC-MS 分析

赖普辉, 田光辉, 高艳妮, 蔡春雨, 刘存芳 (陕西理工学院化学学院, 陕西汉中 723001)

摘要 [目的]为秦巴山区钮子茎的综合开发利用提供理论依据。[方法]以石油醚为溶剂,采用超声法对秦巴山区野生的钮子茎粉末进行提取,得石油醚提取物,利用 GC-MS 分析对其成分进行分离、鉴定。[结果]从钮子茎的石油醚提取物中分离、鉴定出 49 种化合物,主要有萜类、脂肪酸、烯醇、烯炔、酚类化合物,占脂溶性成分总量的 95.15%。钮子茎的石油醚提取物中相对含量最高的组分是(-)-斯巴醇,为 22.07%,其次为棕榈酸,含量为 11.18%,再次是 β -芹子烯,含量为 9.20%,它们的结构中都含有不饱和双键,预示着钮子茎的石油醚提取物可能具有一定的生理活性。[结论]钮子茎的石油醚提取物具有良好的应用开发价值。

关键词 钮子茎;脂溶性成分;超声提取;GC-MS

中图分类号 S567.23⁺9 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2008)23-10026-02

GC-MS Analysis of the Composition of Petroleum Extraction from Stem of *Panax Japonicus*

LAI Pu-hui et al (College of Chemistry, Shaaxi University of Technology, Hanzhong, Shaanxi 723001)

Abstract [Objective] The study was to provide the basis for the comprehensive development and utilization of the stem of *Panax japonicus* in Qinba Mountains. [Method] With petroleum as solvent, the petroleum extraction from the powder of wild *P. japonicus* stem in Qinba Mountains extracted by ultrasonic, and its composition was separated and identified by GC-MS analysis. [Result] 49 compounds were separated and identified in the petroleum extraction of the stem of *P. japonicus*, and the main compounds were terpenes, fatty acids, enolase, olefins and phenolic compounds, which shared 95.15% of the total liposoluble constituents. The compound with highest relatively content was spathulenol (22.07%), the second was palmitic acid with the content of 11.18% and the third was selinene with the content of 9.20%. Their construction all contained unsaturated double bonds, which indicated that the petroleum extraction from the wild *P. japonicus* stem could had some physiological activity. [Conclusion] The petroleum extraction from the *P. japonicus* stem had good value on application and exploitation.

Key words Stem of *P. japonicus*; Liposoluble composition; Ultrasonic extraction; GC-MS

钮子 [*Panax pseudogiseng* Wall. Var. *major* (Burkfl) Li] 是一种五加科人参属植物,主要产于陕西南部的秦巴山区,是我国传统的中草药。其根状的茎称为钮子七,叶称为汉中参叶,钮子七主要用于治疗肺结核咯血、产后血瘀腹痛、肿毒恶疮、跌打损伤、风湿关节痛等;汉中参叶有清肺,止渴,防暑及滋补强壮作用^[1]。与竹节人参相似,可同样入药^[2]。和湖北鄂产五加科人参属植物的研究相比,钮子是一种有待于进一步开发利用的珍贵植物资源^[3]。有关秦巴山区钮子七挥发油的化学成分及其药用价值的研究和钮子茎、叶中微量元素的研究已有报道^[4-5],钮子茎脂溶性成分的研究尚未见文献报道。该研究采用超声法提取^[6]采自陕西南部留坝县的钮子茎粉末,以石油醚作为溶剂,得石油醚提取物,用 GC-MS 联用技术对该提取物进行分析,为秦巴山区钮子的综合开发利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂及材料

1.1.1 仪器。超声波提取器(型号 SB25-12DJ,宁波新芝生物科技股份有限公司生产);气相色谱-质谱联用仪(GC6890/MSD5973N,美国安捷伦公司);中草药粉碎机(型号 FW177,功率 1 200 W,天津市泰斯特仪器有限公司生产);电子天平(GR-200,日本制造)。

1.1.2 试剂。石油醚(40~60℃,西安化学试剂厂)。

1.1.3 材料。钮子茎采自陕西南部留坝县山区,钮子地上部分去叶、茎,阴干。

1.2 脂溶性物质的提取 称取钮子茎 50 g 并粉碎至 80~100 目,置于回流装置中,加适量的石油醚浸泡 10 min 后于

超声波提取器中进行超声提取,水浴蒸馏回收石油醚,得 5.0 ml 浅黄色粘稠状油状物,为石油醚提取物。

1.3 GC-MS 分析条件 利用气相色谱-质谱联用仪对石油醚提取物进行分离和结构测定,通过数据处理系统在 NIST (Library version 2.0) 谱库里计算机自动检索,确定钮子茎石油醚提取物化学成分。气相色谱条件:色谱柱为美国 J&W. HP-5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 弹性石英毛细管柱,载气为 99.999% 高纯 N₂ 气,流速为 1.0 ml/min,进样量 5 μl。GC 气化温度为 250℃,柱温 80℃ 保持 5 min 后,再以 4℃/min 的升温速率由 80℃ 升高至 290℃,保持 30 min。质谱条件:MSD 离子源为 EI 源,电子能量 70 eV,电离源温度 230℃,扫描范围(*m/z*): 40~600,分流比 10:1。

2 结果与分析

各色谱峰对应的质谱图经联用仪的计算机谱库检索进行定性,采用计算机检索 NIST 谱库,依据相似度的概率,给出可能的分子结构,结合人工谱图解析,按各峰的质谱碎片与文献核对,查阅相关的质谱资料,通过对基峰、质荷比和相对丰度等方面进行比较,分别对各峰加以鉴定,确认出 49 种化合物(表 1),各组分的相对含量是根据总离子流图由计算机采用峰面积归一化法计算而得。

从表 1 可知,主要有萜类、脂肪酸、烯醇、烯炔、酚类化合物,占脂溶性成分总量的 95.15%。钮子茎石油醚提取物的主要化学成分接近钮子七挥发油的主要成分,和钮子七挥发油化学成分相同的萜类有 α -石竹烯和 β -榄香烯,一些化学成分也和三七挥发油的主要成分相似,均以倍半萜、脂肪酸、酚类、苯衍生物、萘衍生物、烯炔、环烷烃酸、醇和醛酮等类化合物为主^[4,7-8]。钮子茎的石油醚提取物中相对含量最高的组分是(-)-斯巴醇,为 22.07%,其次为棕榈酸,含量为 11.18%,再次是 β -芹子烯,含量为 9.20%,这些相对含量较高的物质中都含有不饱和双键,而含有不饱和双键的化合物

基金项目 陕西省教育厅专项科研项目(04JK137)。

作者简介 赖普辉(1953-),男,陕西汉中中人,硕士,教授,从事天然产物化学研究。

收稿日期 2008-06-03

表 1 钮子茎中石油醚提取物的 GC-MS 分析结果

Table 1 Analysis result of petroleum ether extracts from the branch of *Panax japonicus* by GC-MS

峰号 Peak No.	保留时间//min Retention time	化合物名称 Name of compound	分子式 Molecular formula	分子质量 Molecular weight	相对含量//% Relative content
1	6.25	(E)-庚烯-2-醛	C ₇ H ₁₂ O	112	2.34
2	6.80	己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	4.33
3	7.46	1-乙基环己烯	C ₈ H ₁₄	110	0.27
4	8.79	3-辛烯-2-酮	C ₈ H ₁₄ O	126	0.29
5	9.19	间甲基苯酚	C ₇ H ₈ O	108	0.27
6	9.84	辛酸	C ₈ H ₁₆ O	144	0.24
7	9.93	邻甲基苯酚	C ₇ H ₈ O	108	0.37
8	10.28	2-甲基金刚烷-2-醇	C ₁₁ H ₁₈ O	166	2.86
9	13.26	癸酸	C ₁₀ H ₂₀ O	172	0.82
10	13.81	萘	C ₁₀ H ₈	128	0.281
11	14.92	2,3-二氢苯并呋喃	C ₈ H ₈ O	120	0.45
12	15.00	薄荷烯酮	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.28
13	16.53	月桂酸	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	0.50
14	17.44	5-丙烯基-苯并-间二杂环戊烯	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	162	2.24
15	17.62	(E,E)-十二碳-2,4-二烯醛		180	0.75
16	18.02	1,2,3-三甲氧基苯	C ₉ H ₁₂ O ₃	168	1.60
17	18.24	2-正庚基呋喃	C ₁₁ H ₁₈ O	166	0.75
18	19.62	3-氨基-2,6-二甲氧基吡啶	C ₇ H ₁₀ N ₂ O ₂	154	0.47
19	19.25	aciphyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.59
20	20.08	依兰烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.50
21	20.30	古巴烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.80
22	20.52	α-愈创木烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.23
23	20.54	β-榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.25
24	20.75	香草醛	C ₈ H ₈ O ₃	204	1.22
25	20.96	1,2,3-三甲氧基-5-甲基苯	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	182	0.92
26	21.66	α-葑烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.79
27	22.03	异榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	204	1.32
28	22.66	桉叶油二烯	C ₁₅ H ₂₄	204	1.83
29	22.74	δ-愈创木烯	C ₁₅ H ₂₄	204	4.22
30	22.96	β-愈创木烯	C ₁₅ H ₂₄	204	1.83
31	23.10	石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	204	3.01
32	23.30	2,3-二甲氧基-4-羟基苯乙酮	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	196	0.56
33	23.44	1(10),4-杜松二烯	C ₁₅ H ₂₄	204	1.15
34	23.62	α-石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.41
35	23.87	β-芹子烯	C ₁₅ H ₄₂	204	9.20
36	24.08	α-芹子烯	C ₁₅ H ₂₄	204	1.23
37	24.60	γ-杜松二烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.53
38	24.61	三甲基四氢苯并二氢呋喃酮	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	180	1.16
39	25.42	二氢呋达烯	C ₁₅ H ₂₀	200	0.18
40	26.48	(-)-斯巴醇	C ₁₅ H ₂₄ O	220	22.07
41	26.76	邻苯二甲酸二乙酯	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222	2.02
42	28.13	γ-依兰油烯	C ₁₅ H ₂₄	204	1.58
43	28.68	1H-Benzocyclohepten-7-ol-2,3,4,4a5,6,7,8-octahydro	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1.84
44	30.17	2,3-二羟基-1,1,3-三甲基-三苯基二氢茛	C ₁₈ H ₂₀	236	1.14
45	33.28	2,4-二苯基-4-甲基-2-戊烯	C ₁₈ H ₂₀	236	0.66
46	33.42	未知物			4.85
47	36.72	棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	11.18
48	40.69	亚油酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	2.05
49	41.42	硬脂酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	0.75
50	48.57	2,6,10,14,18-五甲基二十烷	C ₂₅ H ₅₂	352	0.87

往往表现出一系列的生理活性,认为不饱和和双键是活性中心。这些含量较高的物质结构特征预示着钮子茎的石油醚提取物可能具有一定的生理活性,具有良好的应用开发价值。该研究仅对钮子茎石油醚提取物的化学组成进行了 GC-MS 初步分析,该提取物的生物活性需要进一步探讨。

参考文献

- [1] 李世全. 秦岭巴山药物志[M]. 西安:陕西科学技术出版社,1987:229.
- [2] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编[M]. 北京:人民卫生出版社,1975:635-636.

(下转第 10231 页)

力、健康等人力资本的提高对经济增长的贡献远比物质、劳动力数量的增加重要得多。要解决农村问题,增加农民收入,必须解放思想,转变观念,树立“以人为本”的思想,进行人力资本的开发。这不仅对广大农民来说要树立这种思想,对各级政府部门及官员来说,也应该树立这种思想。因为人自身的发展及人力资本的积累、扩张才是推动社会发展的源泉,是完成社会经济的增长与各项发展指标的关键。要真正实施江泽民在中共十五大报告中强调的“使经济建设真正转移到依靠科技进步和提高劳动者素质的轨道上来”的战略,促进农民收入的增加,归根结底要靠农民自己去努力争取。通过转变观念,农民个人就会努力去正确看待自己知识能力的提高。政府部门要为农民人力资本的提高构筑外部环境,也即为人力资本形成途径的“外因”创造良好的氛围。

3.2 稳定农业生产,大力改造传统农业 目前,我国农村居民人均收入中,来自农业内部生产的比重仍占 50% 以上^[6]。没有农业生产的稳定,就不可能有农村居民人均收入来源的稳定。改造传统农业成功的关键是将技术进步以农业投入要素的实现形式嵌入到农业生产中。因此,一方面,必须加大农业科技研究的投入力度;另一方面则将科学技术转变成改造传统农业的现实生产要素。这二者之间一个重要的环节就是提高农业劳动者的素质,即国家应加大对农村教育、人力资本投资的投入力度。农村居民相对于城镇居民,在享受这些公共产品方面受到了不公平待遇,然而,相对于城镇,农村社会更需要政府的这些投入与扶持。农业科研具有一定的公共产品性质,而农村教育事业也需要国家财政的扶持。

3.3 统一城乡户籍制度 改革以限制人口流动为主要内容的传统二元户籍制度,建立适应市场经济发展要求的现代户籍制度。其核心是改二元的户籍制度为一元的户籍制度,取消农业、非农业户口二元制的管理模式,实行户籍人口按实际居住地登记,逐步实现统一的户籍制度。

3.4 逐步建立统一的城乡财税体制 把一部分农业产业化的财政投资改为周转金的形式,实行有偿无息、微息或者低息发放,支持生产,定期回收,周转使用或实行财政贴息,减轻农民支出,提高资金利润率,调动社会各方面投资农业产业化的积极性。

3.5 建立覆盖城乡的社会保障体系,逐步缩小城乡社会保障水平 建立农村社会保障制度是缩小城乡居民人均收入差距的一个重要手段。农民是庞大的弱势群体,其基本权益要靠社会保障来维护。我国现存的社会保障体系分为城市

和农村 2 块,保障重心放在城市,一般不包括农村,通过在农村建立相应的社会保障体系,逐步统一城乡社会保障体系,有利于促进城乡居民人均收入差距缩小,同时有效的社会保障会在一定程度上缓解农村人口“养儿防老”的观念,从注重孩子数量转而更注重孩子的质量。

3.6 加快城镇化建设 城镇化的发展不仅可以推动农业产业化的发展,也能吸纳大量的农业劳动力,为农业的规模经营、乡村工业化、农村市场化发展创造条件。由于我国长期以来执行着“城市偏向”的经济、社会政策,造成城乡关系失衡,形成了城乡割裂的“二元经济”结构,长期阻碍着农村经济的发展。为此要采取如下一些措施:①积极发展小城镇,引导乡镇企业向城镇集聚,完善农村市场体系,就近吸纳农村剩余劳动力,降低劳动力转移成本和风险;②加快城镇户籍管理制度的改革,建立开放式的户籍制度,在县(市)级城市不应受地区和户籍制度的限制,允许自由迁移及定居;③大、中城市定居的“门槛”应降低,只要进入者拥有房屋产权、稳定的职业和收入来源,就应该获得长久居住权。这样可以促使农民向城市流动,在第二、三产业中获取更多的收入。只有众多的农民从土地中解放出来,并彻底地离土离乡,才能为农业实现土地的规模经营,提高农业的劳动生产率和比较效益创造条件,提高农民的收入。所以,无论是从国民经济发展的近期目标还是长远目标来看,加快城市化和城镇化发展进程,促使第二、三产业扩张,为农业劳动力的流动拓展空间,都是促进农民增收的有效途径。

4 结语

通过研究城乡居民人均收入差距,探索农民人均收入增长途径,寻找形成城乡居民人均收入差距的原因及其积极影响和消极后果,无疑会对我国实现经济的稳定和持续发展,不断提高居民生活水平和生活质量,走向共同富裕,产生深远的影响。

参考文献

- [1] 陶纪坤. 国内城乡收入差距研究观点综述 [J]. 经济纵横, 2007(11): 54.
- [2] 何庆光. 我国城乡居民收入差距的统计分析 [J]. 市场论坛, 2007(1): 24.
- [3] SHULTZ T W. The value of the ability to deal with disequilibria [J]. Journal of Economic Literature, 1975, 13(3): 827-846.
- [4] 郭剑雄. 人力资本、生育率与城乡收入差距的收敛 [J]. 中国社会科学, 2005(3): 35.
- [5] 陈凌, 姚先国. 论人力资本的资源配置能力 [J]. 经济科学, 1997(4): 29.
- [6] 秦岭. 农业剩余劳动力的转移与中国的城镇化 [J]. 南京人口管理干部学院学报, 2002(2): 23-28.

(上接第 10027 页)

- [3] 刘朝霞, 刘坤. 鄂产人参属药用植物的研究概况 [J]. 时珍国医国药, 2003, 14(9): 571-573.
- [4] 蓝正学, 赖普辉, 韩森. 秦巴山区钮子七挥发油化学成分及药用价值的研究 [J]. 化学世界, 1995, 36(12): 641-643.
- [5] 张伟, 赖普辉. 秦巴山区钮子茎、叶中微量元素的研究 [J]. 广东微量元素科学, 2008, 15(1): 39-45.

- [6] 田光辉, 刘存芳, 赖普辉. 马齿苋多糖的超声提取及活性试验研究 [J]. 食品研究与开发, 2007, 28(2): 7-10.
- [7] 施丽娜, 刘润民, 曹树明, 等. 市售三七挥发油成分的研究 [J]. 昆明医学院学报, 1989(4): 68-69.
- [8] 刘刚, 鲍建材, 郑友兰, 等. 三七的化学成分研究进展 [J]. 人参研究, 2004(2): 10-17.