

海南桃金娘叶挥发油化学成分 GC-MS 分析

陈丽珍,任芯,李娟,艾朝辉,翟锐锐*
(海南医学院药学院,海口 571199)

[摘要] 目的:分析鉴定海南桃金娘叶的挥发油化学成分。方法:采用水蒸气蒸馏法提取海南桃金娘叶的挥发油,并用气相色谱-质谱联用技术对其化学成分及其含量进行分析。结果:从海南桃金娘叶的挥发油中共鉴定出 50 种化合物,占挥发油总量的 99.98%,且以萜类为主,其中主要成分有石竹烯(13.96%),石竹烯氧化物(13.15%),2,4,5 三甲基苯甲醛(9.15%),2-十二烯醛醇(8.55%),1,1,4,8-四甲基-4,7,10-环十一三烯(5.05%),反式-1,4-二甲基- β -亚甲基-环己醇(4.22%)。结论:海南桃金娘叶挥发油具有良好的应用价值,该研究为其药用功能提供了理论基础,及其综合开发利用提供了一定的理论依据。

[关键词] 桃金娘叶;挥发油;气相色谱-质谱;石竹烯

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)13-0089-04

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2014130089

Chemical Constituent of Volatile Oil in Folium Rhodomyrti Tomentosae from Hainan Province with GC-MS Analysis

[收稿日期] 20130906(015)

[基金项目] 国家级大学生创新训练项目(2013111810043);校级大学生创新实验计划项目(HYCX201210)

[第一作者] 陈丽珍,硕士,实验师,从事药用植物的有效成分分析研究,Tel:15103686573,E-mail:lichen@hqu.edu.cn

[通讯作者] *翟锐锐,硕士,实验师,从事中药、药学有效成分质量控制方法研究,Tel:15607650801,E-mail:zhairunui520@126.com

现采用 HP-5MS 毛细管柱,供试品中薄荷脑和樟脑峰未分开,且峰形较差,HP-INNOWAX 毛细管柱则比较适合此 4 种成分的分析,供试品溶液中的成分均能达到基线分离,阴性无干扰。

按照中药质量标准分析方法验证指导原则^[11]要求,分别进行了准确度、精密度等相关考察,建立了气相色谱同时测定清凉油中薄荷脑、樟脑、桉油精和丁香酚含量的方法,该方法科学合理,简便易行,可适用于清凉油中的薄荷脑、樟脑、桉油精和丁香酚的质量控制,为完善清凉油质量标准提供依据。

[参考文献]

[1] 国家食品药品监督管理局网站.数据查询[DB].
[2] 中华人民共和国卫生部药典委员会.卫生部药品标准中药成方制剂.第一册[S].北京:中华人民共和国卫生部药典委员会,1989:55.
[3] 王爱武,杨柳,张鉴.气-质联用同时测定双脑酚溶液中 3 种成分的含量[J].中国医院药学杂志,2014,34(1):41.

[4] 陈新国,董云平,黄俊忠.GC 法测定琥珀止痛膏中樟脑、薄荷脑、冰片、八角茴香油、桂皮醛和丁香酚的含量[J].药物分析杂志,2013,33(9):1603.
[5] 张伟,胡世强,陈娟,等.GC 法测定肚痛健胃整肠丸中薄荷脑、愈创木酚和丁香酚[J].中成药,2013,35(2):286.
[6] 李宜鲜,李彦超,宋汉敏,等.GC 法同时测定麝香追风膏中 7 个挥发性成分的含量[J].上海中医药杂志,2012,46(9):92.
[7] 陈海滨,池文杰,黄晓珊.气相色谱法测定风油精中 5 种成分的含量[J].海峡药学,2012,24(3):56.
[8] 何兵,田吉,刘艳,等.HPLC 测定 11 种中药挥发油中桉油精的含量[J].药物分析杂志,2012,32(5):769.
[9] 宗永辉.高效液相色谱法测定复方氧化锌涂剂中樟脑和苯酚含量[J].中国药业,2009,18(1):16.
[10] 陈江涛,关自梅.GC 法测定蛇胆川贝液中薄荷脑的含量[J].中国药师,2013,16(6):843.
[11] 国家药典委员会.中华人民共和国药典.一部[S].北京:中国医药科技出版社,2010:附录 130.

[责任编辑 顾雪竹]

CHEN Li-zhen, REN Xin, LI Juan, AI Zhao-hui, ZHAI Rui-rui*

(School of Pharmacy, Hainan Medical University, Haikou 571199, China)

[Abstract] **Objective:** Analyzing and identifying the constituents of the chemical constituent the Folium Rhodomyrti Tomentosae. **Method:** The essential oils were extracted by steam distillation, and then the constituents were separated and identified by GC-MS. **Result:** 50 compounds from the volatile oil were identified, which account for 99.98% of total volatile oils, and of them the main components are terpenes. The main constituents are caryophylleneoxide (13.15%), benzaldehyde, 2, 4, 5-trimethyl- (9.15%), 2-dodecenal (8.55%), 4, 7, 10-cycloundecatriene, 1, 1, 4, 8-tetramethyl-, cis, cis, cis (5.05%), cyclohexaneethanol, 4-methyl-, beta. -methylene-, trans- (4.22%). The content (13.96%) of caryophyllene is the highest. **Conclusion:** The essential oil from Folium Rhodomyrti Tomentosae showed high application value, and this study provided a chemical basis as a medicinal herb, and theoretical basis for the comprehensive utilization of the essential oil from leaf of Folium Rhodomyrti Tomentosae.

[Key words] Folium Rhodomyrti Tomentosae; volatile oil; GC-MS; caryophyllene

桃金娘别名山稔、岗稔、当梨、豆稔、多莲、桃娘, 主要分布于我国海南、广东、广西、福建等省区, 在日本、菲律宾等地也有^[1]。其根、茎、叶均可入药, 果实为药食两用资源。中医认为桃金娘可以养血、明目, 止痢, 赤白带, 生肌止血。据《全国中草药汇编》记载, 桃金娘叶健脾益血、收敛解毒, 可用于治疗头痛、肠胃炎、泻痢、痢疾、疮积、便血、外伤出血及疮疥等^[1]。

刘延泽^[2]等从桃金娘叶中首次分离鉴定得到 3 种 C-苷可水解丹宁, 即 pedunculagin (Rt-2), casuariin (Rt-3), 山稔甲素。侯爱君等^[3]从桃金娘叶中首次分离得到 3 种黄酮苷和 1 种可水解丹宁, 经化学和波谱分析确定其结构分别为杨梅素-3-O- α -L-鼠李糖苷, 杨梅素-3-O-a-L-呋喃阿拉伯糖苷, 杨梅素-3-O- β -D-葡萄糖苷和 2,3-六羟基联苷基-D-葡萄糖。陈涛^[4]等采用乙醚超声波萃取法提取广东山稔子果实中的挥发油, 以毛细管气相色谱-质谱联用技术对其进行分离鉴定出了 33 种化学成分, 以萜类为主, 含量较大的有 3-甲基- α -蒎烯 (64.21%)、反-石竹烯 (22.93%)、香橙烯 (1.88%)、杜松烯 (1.42%)。陈涛等^[5]以乙醚超声波萃取法提取, 氢氧化钾/甲醇衍生, 气质联用法分析确定了山稔子种子油中含有 14 种脂肪酸, 亚油酸含量 84.99%, 其次是饱和脂肪酸占 14.55%, 油酸含量 0.28%, 还含有少量的共轭亚油酸 (CLA)。

本研究采用水蒸气蒸馏法^[6]提取桃金娘叶的挥发油, 并用气相色谱-质谱 (GC-MS) 联用技术分析挥发油化学成分, 鉴定出 50 种化合物, 为该药用植物的综合开发和利用提供科学依据和参考。

1 材料

HP6890P5973MSD 型毛细管气相色谱-质谱联用仪 (美国 Hewlett-Packard 公司); 桃金娘 *Rhodomyrtus tomentosa* 的叶采集于海南省万宁市龙滚镇地区, 经海南医学院药学院中药教研室曾念开副教授鉴定。

2 方法

2.1 样品制备 取新采集的桃金娘叶洗净、晾干后粉碎, 用水蒸汽蒸馏法提取分离, 所得产物经脱水干燥, 得到有特殊气味的淡黄色透明油状液体, 密封保存, 供分析用。

2.2 气相色谱-质谱条件 色谱条件: 石英毛细管柱 HP-FFAP (0.25 mm \times 30 m, 0.25 μ m), 程序升温从 60 $^{\circ}$ C 开始, 以 4 $^{\circ}$ C \cdot min⁻¹ 升到 120 $^{\circ}$ C, 再以 6 $^{\circ}$ C \cdot min⁻¹ 升温到 250 $^{\circ}$ C, 载气 He, 流速 1.0 mL \cdot min⁻¹, 进样口温度 250 $^{\circ}$ C, 分流比 50:1。质谱条件: EI 源, 电离电压 70 eV, 离子源温度 230 $^{\circ}$ C, 扫描范围 m/z 10 ~ 500, 进样量 1.0 μ L。

3 结果与讨论

按上述实验条件对桃金娘叶挥发油进行 GC-MS 分析, 得到桃金娘叶挥发油总离子流图。根据 NIST 标准谱库检索与质谱裂解规律核对, 确认了桃金娘叶挥发油中 50 种化学成分; 用峰面积归一化法计算出各成分的相对含量见表 1。

结果表明, 桃金娘叶挥发油成分较复杂, 已鉴定出的 50 种化合物占挥发油总质量的 99.98%, 化合物类型以萜类为主, 其中以单萜与倍半萜居多; 含量最高的是石竹烯 (13.96%), 其他含量较高的是石竹烯氧化物 (13.15%), 2, 4, 5-三甲基苯甲醛 (9.15%), 2-十二烯醛醇 (8.55%), 1, 1, 4, 8-四甲

表 1 桃金娘叶挥发油的化学成分

No.	t_R /min	化合物	分子式	相对质量 分数/%
1	7.72	1S- α -蒎烯 1S-. <i>alpha.</i> -pinene	C ₁₀ H ₁₆	0.72
2	13.56	癸醛 decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	0.42
3	13.63	α -松油醇(+)-. <i>alpha.</i> -terpineol (p-menth-1-en-8-ol)	C ₁₀ H ₁₈ O	0.39
4	15.21	壬酸 nonanoic acid	C ₉ H ₁₈ O ₂	0.18
5	15.41	十一醛 undecanal	C ₁₁ H ₂₂ O	0.19
6	16.23	反-2-十二烯醛醇 2-dodecenal, (<i>E</i>)-	C ₁₂ H ₂₂ O	0.69
7	16.47	α -萜荳茄油烯 <i>alpha.</i> -cubebene	C ₁₅ H ₂₄	0.32
8	16.58	1-十二醇 1-dodecanol	C ₁₂ H ₂₆ O	0.59
9	16.75	2,4,6 三甲基苯甲醛 benzaldehyde, 2,4,6-trimethyl-	C ₁₀ H ₁₂ O	0.42
10	16.96	癸酸 <i>n</i> -decanoic acid	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	0.51
11	17.03	异戊酸苜酯 butanoic acid, 3-methyl-, phenylmethyl ester	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	0.34
12	17.25	2,4,5 三甲基苯甲醛 benzaldehyde, 2,4,5-trimethyl-	C ₁₀ H ₁₂ O	9.15
13	17.67	石竹烯 caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	13.96
14	17.89	香橙烯 1H-cycloprop [e] azulene, decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene-, [1aR-(1a. <i>alpha.</i> ,4a. <i>alpha.</i> ,7. <i>alpha.</i> ,7a. <i>beta.</i> ,7b. <i>alpha.</i>)]-	C ₁₅ H ₂₄	1.36
15	18.19	(<i>E</i>)-6,10 二甲基-5,9 十一碳二烯-2-酮 5,9-undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (<i>E</i>)-	C ₁₃ H ₂₂ O	0.34
16	18.31	1,1,4,8-四甲基-4,7,10-环十一三烯 4,7,10-cycloundecatriene, 1,1,4,8-tetramethyl-, <i>cis</i> , <i>cis</i> , <i>cis</i>	C ₁₅ H ₂₄	5.05
17	18.46	环癸烷 cyclodecane	C ₁₀ H ₂₀	2.30
18	18.73	2-十二烯醛醇 2-dodecenal	C ₁₂ H ₂₂ O	8.55
19	18.82	喇叭烯 1H-cycloprop [e] azulene, 1a,2,3,5,6,7,7a,7b-octahydro-1,1,4,7-tetramethyl-, [1aR-(1a. <i>alpha.</i> ,7. <i>alpha.</i> ,7a. <i>beta.</i> ,7b. <i>alpha.</i>)]-	C ₁₅ H ₂₄	1.11
20	18.95	杜松烯 naphthalene, 1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1S- <i>cis</i>)-	C ₁₅ H ₂₄	1.98
21	19.08	1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢-7-甲基-4-亚甲基-1-(1-异丙基)-(1 α ,4 $\alpha\beta$,8 α)-萘 naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-, (1. <i>alpha.</i> ,4a. <i>beta.</i> ,8a. <i>alpha.</i>)-	C ₁₅ H ₂₄	0.50
22	19.19	[1S-(1 α ,4 $\alpha\beta$,8 α)]-1,2,4a,5,8,8a-六氢-4,7-二甲基(1-甲基)-萘 naphthalene, 1,2,4a,5,8,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, [1S-(1. <i>alpha.</i> ,4a. <i>beta.</i> ,8a. <i>alpha.</i>)]-	C ₁₅ H ₂₄	1.59
23	19.50	(1S- <i>cis</i>)-1,2,3,4-四氢-1,6,8-三甲基-萘 naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-, (1S- <i>cis</i>)-	C ₁₅ H ₂₂	0.89
24	20.06	2,6-二甲基喹啉 quinoline, 2,6-dimethyl-	C ₁₁ H ₁₁ N	3.87
25	20.24	α -法尼烯 <i>alpha.</i> -farnesene	C ₁₅ H ₂₄	0.55
26	20.51	卡达-1(10),3,8-三烯 cadala-1(10),3,8-triene	C ₁₅ H ₂₂	0.92
27	20.61	2,4,5 三甲基苯甲酸 benzoic acid, 2,4,5-trimethyl-	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.47
28	20.80	月桂酸 dodecanoic acid	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	3.12
29	20.94	表蓝桉醇 epiglobulol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.36
30	21.03	1-甲基-8-(1-甲基亚乙基)-三环[4.4.0.02.7]癸-3-烯-3-甲醇 tricyclo[4.4.0.02.7]dec-3-ene-3-methanol, 1-methyl-8-(1-methylethyl)-	C ₁₅ H ₂₄ O	0.89
31	21.22	十六醛 hexadecanal	C ₁₆ H ₃₂ O	1.22
32	21.48	1-H 环丙烷[e]甘菊环烯-7-醇 1H-cycloprop [e] azulene-7-ol, decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene-, [1aR-(1a. <i>alpha.</i> ,4a. <i>alpha.</i> ,7. <i>beta.</i> ,7a. <i>beta.</i> ,7b. <i>alpha.</i>)]-	C ₁₅ H ₂₄ O	2.48

续表 1

No.	t_R /min	化合物	分子式	相对质量 分数/%
33	21.68	[1S-(1 α ,7 α ,8 $\alpha\beta$)]-1,2,3,5,6,7,8,8 a-八氢-1,4-二甲基-7-(甲基乙烯基)-萹 azulene, 1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-1,4-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-, [1S-(1.alpha., 7.alpha.,8a.beta.)]-	C ₁₅ H ₂₄	3.48
34	21.84	石竹烯氧化物 caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	13.15
35	22.16	苯甲醛苯肼 benzalphenylhydrazine	C ₁₃ H ₁₂ N ₂	0.84
36	22.33	葎草烯环氧化物 12-oxabicyclo[9.1.0] dodeca-3,7-diene, 1,5,5,8-tetramethyl-, [1R- (1R*,3E,7E,11R*)]-	C ₁₅ H ₂₄ O	1.59
37	22.47	2-异丙基-5-甲基-9-亚甲基-双环[4.4.0]癸-1-烯 bicyclo[4.4.0] dec-1-ene, 2-isopropyl- 5-methyl-9-methylene-	C ₁₅ H ₂₄	0.50
38	22.58	斯巴醇 spathulenol	C ₁₅ H ₂₄ O	1.28
39	22.89	反式-1,4-二甲基- β -亚甲基-环己醇 cyclohexaneethanol, 4-methyl-.beta.-methylene-, trans-	C ₁₀ H ₁₈ O	4.22
40	23.00	胡萝卜醇 daucol	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	0.31
41	23.11	卡达-1(10),3,8-三烯 cadala-1(10),3,8-triene	C ₁₅ H ₂₂	1.26
42	23.26	(Z,E)-5-(2-)-4,6,6-三甲基-3-环己烯醇 3-cyclohexen-1-ol,5-(2-butenylidene)-4,6,6- trimethyl-, (Z,E)-	C ₁₃ H ₂₀ O	0.52
43	23.35	1-苯基-二环[3.3.1]壬烷 bicyclo[3.3.1]nonane,1-phenyl-	C ₁₅ H ₂₀	1.21
44	23.60	异香橙烯环氧化物 isoaromadendrene epoxide	C ₁₅ H ₂₄ O	0.82
45	24.96	肉豆蔻酸 tetradecanoic acid	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0.48
46	26.13	棕榈油酸 9-hexadecenoic acid	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	0.25
47	26.23	植酮 2-pentadecanone,6,10,14-trimethyl-	C ₁₈ H ₃₆ O	0.34
48	27.36	假枯烯 benzene,1,2,4-tripropyl-	C ₁₅ H ₂₄	0.21
49	29.44	棕榈酸 n-hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	2.81
50	32.91	植物醇 phytol	C ₂₀ H ₄₀ O	1.28

基-4,7,10-环十一三烯(5.05%)。这些物质中不少成分有芳香的气味,对人体器官具有刺激或镇静作用,且有些具有特殊的药效。如石竹烯、香橙烯、杜松烯等对皮肤炎症及消化系统溃疡有较好的疗效,被广泛用于香料、食品工业、药物合成中间体;石竹烯还具有一定的平喘作用,是治疗老年慢性支气管炎的有效成分之一^[7]。石竹烯氧化物可治疗皮肤霉菌病,尤其适用于短期治疗甲霉菌病,同时还具有镇痛、清热解毒、利尿消肿的功效^[8]。因此对该药用植物资源的综合开发利用具有重要参考价值。本研究结果与已有报道有较大差别^[9],可能是由于研究对象的部位、产地、气候条件、生长环境、采收时间、贮藏及干燥方式等有关不同,应加强对药物资源的研究,建立统一质量控制标准。

[参考文献]

[1] 《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.

[2] 刘延泽,侯爱君,冀春茹,等.桃金娘中可水解丹宁的分离与结构[J].天然产物研究与开发,1996,10(1):14.

[3] 侯爱君,刘延泽,吴养洁.桃金娘中的黄酮苷和一种逆没食子丹宁[J].中草药,1999,30(9):53.

[4] 陈涛,余楚国,夏雪奎,等.山稔子挥发油化学组成研究[J].中山大学学报:自然科学版,2007,46(6):135.

[5] 陈涛,夏雪奎,陆慧宁,等.山稔子中脂肪酸的气相色谱-质谱联用分析[J].林产化学与工业,2008,28(3):108.

[6] 国家药典委员会.中华人民共和国药典.一部[S].北京:中国医药科技出版社,2010:附录XD.

[7] 国家医药管理局中草药情报中心站.植物有效成分手册[M].北京:人民卫生出版社,1987.

[8] 谭志伟,余爱农.茗荷嫩茎中挥发性化学成分分析[J].精细化工,2008,25(3):234.

[9] 王勇,赖伟勇,魏娜.GC-MS分析海南香茅挥发油成分[J].中国实验方剂学杂志,2012,18(4):134.

[责任编辑 顾雪竹]