

垂丝海棠叶脂溶性成分分析

冯发进^{1,2}, 尹震花², 张伟², 张前军¹, 康文艺^{1,2*}

(1. 贵州大学化学与化工学院, 贵阳 550025; 2. 黄河科技学院, 郑州 450006)

[摘要] 目的: 研究垂丝海棠叶脂溶性成分。方法: 采用气相色谱-质谱联用技术, 首次分析垂丝海棠叶脂溶性成分。结果: 从中鉴定出 85 个化合物, 占总峰面积的 80.73%。结论: 垂丝海棠叶脂溶性成分类型主要是酯类(25.66%)、酸类(19.01%)、烷烃类(14.68%)、醇类(11.33%), 其主要成分有棕榈酸(14.49%)、植醇(10.72%)、棕榈酸乙酯(5.32%)、亚油酸(4.65%)、2-甲基四氢呋喃(4.22%)、棕榈酸甲酯(4.07%)和己烷(4.03%)。

[关键词] 垂丝海棠; 脂溶性成分; 气相色谱-质谱

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)20-0100-04

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2014200100

Analysis of Fat-soluble Components in Leaves of *Malus halliana* Koehne by GC-MS

FENG Fa-jin^{1,2}, YIN Zhen-hua², ZHANG Wei², ZHANG Qian-jun¹, KANG Wen-yi^{1,2*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Huanghe Science and Technology College, Zhengzhou 450006, China)

[Abstract] **Objective:** To study fat-soluble components in leaves of *Malus halliana* Koehne. **Method:** The fat-soluble components of in leaves of *M. halliana* were analyzed by GC-MS for the first time. **Result:** Eighty-eight compounds were identified from the leaves of *M. halliana*, accounting for 80.79% of the total constituents. **Conclusion:** Esters (25.66%), acids (19.01%), alkanes (14.68%) and alcohols (11.33%) were the main compound types in leaves of *M. halliana*. Its main components were palmitic acid (14.49%), phytol (10.72%), ethyl palmitate (5.32%), linoleic acid (4.65%), 2-methyl tetrahydrofuran (4.22%), methyl palmitate (4.07%) and hexane (4.03%).

[Key words] *Malus halliana* Koehne; fat-soluble components; GC-MS

垂丝海棠为蔷薇科植物,产于江苏、浙江、安徽、陕西、四川和云南等地。生在山坡丛林或山溪边,海拔 50~1 200 m,各地常有栽培。其花性平,味淡、苦,具有调经和血之功效,主治血崩^[1-2]。目前,国内外关于垂丝海棠主要集中在园林美化、栽培繁育等生物学方面的报道^[3-4],此外,还有少量关于保健饮料方面的报道^[5],对其化学成分和药理作用研究较少,苑鹏飞等^[6]对垂丝海棠的花蕾和花挥发性成分进行了研究;药理研究表明,垂丝海棠叶具有抗

菌^[7]、 α -葡萄糖苷酶的抑制^[8]活性。本文利用 GC-MS 分析垂丝海棠叶的脂溶性成分,为进一步研究垂丝海棠叶的化学成分及其生物活性提供理论依据。

1 材料

GC 6890 N 型气相色谱仪(美国安捷伦公司)和 5975 型质谱仪(美国安捷伦公司);垂丝海棠叶于 2012 年 3 月采集于河南省开封市,经河南大学中药研究所李昌勤教授鉴定为蔷薇科物垂丝海棠 *Malus*

[收稿日期] 20140423(005)

[基金项目] 河南省教育厅科学技术研究重点项目(14B360011);郑州市科技攻关项目(20131015)

[第一作者] 冯发进,在读硕士,从事天然有机化学研究, Tel:18786049830, E-mail:839312564@qq.com

[通讯作者] *康文艺,教授,博士,从事中药活性成分及新药研究, E-mail:kangweny@hotmail.com

halliana Koehne 的叶,标本存在于黄河科技学院天然药物研究所。

2 方法与结果

2.1 脂溶性成分提取 将垂丝海棠叶(660 g)阴干,粉碎(40目),用70%乙醇室温浸泡2次,依次为2 d和2 d,合并提取滤液后浓缩,得乙醇总浸膏。总浸膏分散于水中,用石油醚萃取,减压浓缩得到垂丝海棠石油醚部位(约607 g)。

2.2 GC-MS 分析条件

2.2.1 气相色谱条件 HP-5 MS 石英弹性毛细管柱(0.1 μm \times 30.0 m \times 250 μm),载气为高纯氦气(99.999%),流速1.0 mL \cdot min⁻¹,进样口温度250 $^{\circ}\text{C}$;程序升温条件:色谱柱初始温度50 $^{\circ}\text{C}$ (保持2.0 min),以4 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至120 $^{\circ}\text{C}$ (保持2 min),最

后以6 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至230 $^{\circ}\text{C}$ (保持5 min);分流进样,分流比为10:1。

2.2.2 质谱条件 电离方式,EI源,电离能量70 eV,离子源温度为230 $^{\circ}\text{C}$,四极杆温度150 $^{\circ}\text{C}$,传输线温度为280 $^{\circ}\text{C}$,电子倍增器电压1 588 V。质量扫描范围 m/z 30 ~ 400,谱图检索采用Nist02.L进行检索。根据所得实验数据的分子离子峰,与质谱库中对应的化合物的分子离子峰比较,以其相似程度进行化合物检索。

2.3 结果 按上述实验方法和条件,对垂丝海棠叶溶性成分进行GC-MS分析,采用计算机质谱数据系统Nist 02.L进行检索,面积归一化法确定各成分的质量分数,各组分按照从气相色谱柱中流出的顺序,结果见表1。

表1 垂丝海棠叶脂溶性成分及其含量

No.	t_{R}/min	化合物	相对质量分数/%
1	1.85	neohexane 新己烷	1.35
2	1.98	2-methyl tetrahydrofuran 2-甲基四氢呋喃	4.22
3	2.09	hexane 己烷	4.03
4	2.25	2, 2, 3-trimethyl butane 2,2,3-三甲基丁烷	1.22
5	2.28	1-hexene 1-己烯	2.26
6	2.59	heptane 庚烷	1.87
7	2.64	3-methyl hexane 3-甲基己烷	1.97
8	2.73	Dimethylcyclopentane 二甲基环戊烷	1.26
9	2.78	1, 2-dimethyl cyclopentane 1,2-二甲基环戊烷	0.51
10	2.95	ethyl propionate 丙酸乙酯	0.03
11	3.08	2,2,3,3-tetramethyl butane 2,2,3,3-四甲基丁烷	0.01
12	3.15	cis-1,3-dimethyl cyclopentane 顺-1,3-二甲基环戊烷	0.05
13	3.18	hexahydrotoluene 甲基环己烷	0.04
14	3.22	2,2-dimethyl hexane 2,2-二甲基己烷	0.01
15	3.29	ethyl cyclopentane 乙基环戊烷	0.01
16	3.72	methylbenzene 甲苯	0.04
17	3.78	3-methyl heptane 3-甲基庚烷	0.01
18	10.46	phenethyl alcohol 苯乙醇	0.01
19	10.62	1,3-dimethyl-4-ethyl benzene 1,3-二甲基-4-乙基苯	0.01
20	12.13	1-dodecene 1-十二烯	0.01
21	12.34	dodecane 十二烷	0.01
22	13.99	n-nonoic acid 壬酸	0.01
23	15.26	cinnamyl alcohol 肉桂醇	0.02
24	15.51	1-methylnaphthalene 1-甲基萘	0.03
25	15.68	eugenol 丁香酚	0.01
26	17.03	1,2,4-trimethoxybenzene 1,2,4-三甲氧基苯	0.01
27	17.8	1-tetradecene 1-十四烯	0.04
28	18.04	tetradecane 十四烷	0.05
29	18.24	2,7-dimethyl naphthalene 2,7-二甲基萘	0.03
30	18.64	1,4-dimethyl naphthalene 1,4-二甲基萘	0.02
31	18.94	2,6-dimethyl naphthalene 2,6-二甲基萘	0.02
32	19.22	1,7-dimethyl naphthalene 1,7-二甲基萘	0.01
33	19.4	dimethyl phthalate 酞酸二甲酯	0.16
34	19.83	2,6-di-tert-butyl benzoquinone 2,6-二叔丁基苯醌	0.06
35	19.94	pentadecane 十五烷	0.12

续表 1

No.	t_R /min	化合物	相对质量分数/%
36	20.13	3-methyl tetradecane 3-甲基十四烷	0.01
37	20.21	(Z)-7-hexadecene (Z)-7-十六烯	0.01
38	20.56	4-methyl-1, 1'-biphenyl 4-甲基-1,1'-二联苯	0.02
39	21.13	2,4-di-tert-butylphenol 2,4-二叔丁基苯酚	0.07
40	21.47	dibenzofuran 二苯并呋喃	0.02
41	21.76	methyl laurate 月桂酸甲酯	0.02
42	21.9	2,3,5-trimethyl naphthalene 2,3,5-三甲基萘	0.02
43	22.29	elemicin 榄香素	0.09
44	22.73	dodecylic acid 月桂酸	0.06
45	22.87	2-methyl pentadecane 2-甲基十五烷	0.03
46	23.28	Hexyl Benzoate 苯甲酸己酯	0.01
47	23.38	fluorene 芴	0.03
48	23.72	1-hexadecylene 1-十六碳烯	0.31
49	23.94	hexadecane 十六烷	0.23
50	24.21	cedrol 雪松醇	0.04
51	25.72	2-methyl hexadecane 2-甲基十六烷	0.03
52	26.74	heptadecane 十七烷	0.2
53	27.46	methyl myristate 十四酸甲酯	0.15
54	28.14	3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyde 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醛	0.12
55	28.37	tetradecanoic acid 十四酸	0.21
56	28.64	2-methylheptadecane 2-甲基十七烷	0.19
57	28.79	phenanthrene 菲	0.14
58	29.26	1-octadecene 1-十八烯	0.9
59	29.43	octadecane 十八烷	0.29
60	29.59	phytane 植烷	0.25
61	30.02	methyl pentadecanoate 十五碳酸甲酯	0.09
62	30.47	plant ketone 植酮	0.63
63	30.96	diisobutyl phthalate 邻苯二甲酸二异丁酯	2.78
64	32.41	annulene 环轮烯	0.35
65	32.89	methyl palmitate 棕榈酸甲酯	4.07
66	33.15	isophytol 异植醇	0.54
67	33.39	1-nonadecene 1-十九烯	0.21
68	34.28	palmitic acid 棕榈酸	14.49
69	34.42	ethyl palmitate 棕榈酸乙酯	5.32
70	34.51	eicosane 二十烷	0.38
71	34.64	1-eicosene 1-二十碳烯	0.35
72	35.05	methyl heptadecanoate 十七酸甲酯	0.26
73	36.12	heptadecanoic acid 十七酸	0.7
74	36.77	methyl linolenate 亚麻酸甲酯	3.6
75	37.21	phytol 植醇	10.72
76	37.44	methyl palmitate 硬脂酸甲酯	1.03
77	37.68	oleinic acid 油酸	1.76
78	38.38	ethyl linoleate 亚油酸乙酯	4.65
79	38.5	palmitic acid 硬脂酸	1.78
80	38.82	butyl palmitate 棕榈酸丁酯	0.7
81	39.07	ethyl stearate 硬脂酸乙酯	2.61
82	39.95	docosane 二十二烷	0.28
83	41.11	docosanoic acid, methyl ester 二十二烷酸甲酯	0.19
84	41.58	cembrane 西松烷	0.03
85	42.08	tricosane 二十三烷	0.24
总计			80.73

3 讨论

由表 1 可以看出,从垂丝海棠叶脂溶性成分中

分析鉴定出了 85 个化合物,占总峰面积的 80.73%。其主要成分含有酯类(25.66%)、酸类

(19.01%)、烷烃类(14.68%)、醇类(11.33%)、烯烃类(4.45%)、呋喃类(4.24%)和芳香类(0.34%)等多种类型的化合物,其中酯类、酸类、烷烃类和醇类是其主要成分类型。

在垂丝海棠叶脂溶性成分中有月桂酸及其甲酯、十四酸及其甲酯、棕榈酸及其甲酯、乙酯和丁酯、十七酸及其甲酯、硬脂酸及其甲酯,可见在叶生长的过程中存在酸的酯化或酯类的水解反应。其中含量较高的棕榈酸是人体最重要的产能脂肪酸,它在甘油三酯上的位置分布对脂肪酸的消化和吸收有很大的影响^[9],研究发现饱和脂肪酸棕榈酸能够抑制 MIN6 细胞的生长和复制,显示出对 β 细胞的细胞毒性作用,通过抑制 PKB 磷酸化的激活而诱导糖尿病时胰岛 β 细胞的凋亡^[10-11]。

但是在脂溶性成分中只检测到了油酸,却没有其相应的酯类,这可能是在叶采集的时间相应的酯类已经完全水解。相反,在脂溶性成分中只检测到了亚麻酸甲酯和亚麻酸乙酯,却没有检测到亚麻酸,这可能是在叶采集的时间亚麻酸已经完全甲(或乙)酯化。不饱和脂肪酸是在人体内不能合成,必须由食物供给,具有降血脂、降胆固醇、抑制血小板聚集、抗氧化、调节免疫功能和影响中枢神经系统等作用^[12]。不同生长期,植物各部位的成分不同^[13-14],不同采集时间,垂丝海棠叶中不饱和脂肪酸含量会有所不同。

在垂丝海棠叶中,含有多种烷烃类化合物,占总峰面积的 14.68%,比如己烷(4.03%)、庚烷(1.87%)、十五烷(0.12%)、十六烷(0.23%)、十七烷(0.20%)、十八烷(0.29%)、二十烷(0.38%)、二十二烷(0.28%)、二十三烷(0.24%)等。这些饱和的脂肪烃是植物体蜡质的主要成分,与植物体的器官有关,一般叶被蜡质多于根,对植物起着保护的作用,并且一旦形成就不再参与物质代谢,是新陈代谢末端的产物^[15]。

在垂丝海棠叶中还含有植烷(0.25%)、植醇(10.27%)和植酮(0.63%)。植醇广泛分布于植物中,是组成叶绿素的一个部分,叶绿素水解可以得到植醇,同时植醇是合成维生素 K 及维生素 E 的原料,植酮是维生素 E 醋酸酯的中间体,可见,这 3 种化合物在植物光合作用、合成维生素等过程中起着重要的作用。

[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, 1974: 380.
- [2] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 158.
- [3] 唐桂梅. 蔷薇科树种在城市园林绿化中的应用[D]. 南京: 南京农业大学, 2007.
- [4] 许晓岗, 丁芳芳, 童丽丽. 垂丝海棠嫩子扦插生根的生理机制[J]. 东北林业大学学报, 2013, 41(5): 90.
- [5] 余梅, 尹艺林, 闵运江. 垂丝海棠保健饮料的加工工艺[J]. 安庆师范学院学报: 自然科学版, 2003, 9(3): 50.
- [6] 苑鹏飞, 姬志强, 康文艺. 垂丝海棠花蕾和花挥发性成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2010, 22(6): 1036.
- [7] Gu W. Bioactive metabolites from *Alternaria brassicicola* ML-P08, an endophytic fungus residing in *Malus halliana*[J]. World J Microbiol Biotechnol, 2009, 25(9): 1677.
- [8] 张伟, 常美芳, 金靖宜, 等. 垂丝海棠对 α -葡萄糖苷酶的抑制活性[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(4): 84.
- [9] Small D M. The effects of glyceride structure on absorption and metabolism[J]. Annu Rev Nutr, 1991, 11: 413.
- [10] 王威, 曹翠平, 陈颖, 等. 棕榈酸诱导胰岛素瘤细胞 MIN6 细胞凋亡[J]. 基础医学与临床, 2010, 30(4): 401.
- [11] 崔巍, 黄葶, 刘均利. 棕榈酸抑制胰岛 MIN6 细胞生长的分子机制[J]. 细胞与分子免疫学杂志, 2009, 25(3): 219.
- [12] 王景梓, 徐贵发. n-3 多不饱和脂肪酸的药理作用[J]. 食品与药品, 2005, 7(7A): 64.
- [13] 岳会兰, 毕宏涛, 于瑞涛, 等. 柴达木盆地不同生长期菊芋叶片绿原酸含量变化规律研究[J]. 食品工业科技, 2014, 35(1): 283.
- [14] 何丽丽, 林钻煌, 胡永志, 等. UPLC-DAD 法研究栽培两面针不同生长期不同部位有效成分的动态累积[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(13): 165.
- [15] 周荣汉, 段金殿. 植物化学分类学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2005.

[责任编辑 顾雪竹]