

# 杨桃不同部位脂溶性成分化学组成分析

廖彭莹<sup>1\*</sup>, 周忠玉<sup>2</sup>, 李耀华<sup>1</sup>, 吴亚萍<sup>1</sup>, 莫维玲<sup>1</sup>, 李承曼<sup>1</sup>

(1. 广西中医药大学, 南宁 530001;

2. 中国科学院华南植物园 中国科学院植物资源保护与可持续利用重点实验室, 广州 510650)

**[摘要]** 目的:分析杨桃叶、果实和根脂溶性成分的化学组成。方法:采用石油醚回流提取法获取杨桃不同部位的脂溶性成分,应用 GC-MS 联用技术分析化学组成。结果:从杨桃叶中鉴定了 11 个化合物,萜类成分相对含量最高(58.55%),从果实中鉴定了 31 个化合物,脂肪族成分相对含量最高(72.67%),从根中鉴定了 38 个化合物,芳香族成分相对含量最高(31.59%);叶和果实共有成分有壬醛和邻苯二甲酸二丁酯,叶和根共有成分为邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯,果实和根共有成分有十四烷、十七烷、十八烷和二十二烷。结论:杨桃不同部位脂溶性成分的化学组成有较大差异,研究结果为进一步阐明杨桃的活性物质基础提供了更多化学信息,有利于合理开发利用杨桃资源。

**[关键词]** 杨桃; 脂溶性成分; 叶; 果实; 根

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2016)22-0054-05

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfx.2016220054

**[网络出版地址]** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20160919.1033.006.html>

**[网络出版时间]** 2016-09-19 10:33

## Analysis of Chemical Compositions of Liposoluble Constituents from Different Parts of *Averrhoa carambola*

LIAO Peng-ying<sup>1\*</sup>, ZHOU Zhong-yu<sup>2</sup>, LI Yao-hua<sup>1</sup>, WU Ya-ping<sup>1</sup>,  
MO Wei-ling<sup>1</sup>, LI Cheng-man<sup>1</sup>

(1. Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530001, China;

2. Key Laboratory of Plant Resources Conservation and Sustainable Utilization,

South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

**[Abstract]** **Objective:** To analyze the chemical compositions of the liposoluble constituents from different parts of *Averrhoa carambola*. **Method:** The liposoluble constituents were extracted with petroleum ether as the solvent, and GC-MS method was used to analyze their chemical compositions. **Result:** The 11 compounds were identified from the leaves of *A. carambola*, and the relative contents of the terpenoids were highest (58.55%); 31 compounds were identified from the fruits, and the relative contents of aliphatics were highest (72.67%); 38 compounds were identified from the roots, and the relative contents of aromatics were highest (31.59%). Nonanal and dibutyl phthalate were both contained in the leaves and the fruits; 1, 2-benzenedicarboxylic acid and mono (2-ethylhexyl) ester were both contained in the leaves and the roots; tetradecane, heptadecane, octadecane and docosane were both contained in fruits and roots. **Conclusion:** Chemical compositions of the liposoluble constituents from different parts of *A. carambola* were quite different, and the results could provide more chemical

**[收稿日期]** 20151107(001)

**[基金项目]** 广西自然科学基金项目(2015GXNSFBA139116);中国科学院植物资源保护与可持续利用重点实验室开放课题(PCU201503);广西中医药大学中药学博士点建设工程开放课题(201410-12);广西中医药大学2014年博士研究生教育发展项目(050140002);广西中医药大学大学生科研训练课题(2015DXS11)

**[通讯作者]** \*廖彭莹, 硕士, 讲师, 从事中药化学研究, Tel: 13669688420, E-mail: gxlpy@163.com

information to clarify the active ingredients of *A. carambola*.

[Key words] *Averrhoa carambola*; liposoluble constituents; leaves; fruits; roots

杨桃广泛种植于热带,主要分布于广东、广西等地<sup>[1]</sup>。《中华本草》记载其叶祛风利湿、清热解毒,果实消热生津、利尿解毒,根祛风除湿、行气止痛、涩精止带<sup>[2]</sup>。药用植物的不同器官可能对有效成分有不同的累积规律,从而导致植株不同部位的有效成分存在差异,这与各器官的功效差异有着直接联系<sup>[3]</sup>。近年来从杨桃不同部位获得了多种功效不同的化学成分,包括多酚类<sup>[4]</sup>、醌类<sup>[5]</sup>、黄酮类<sup>[6-7]</sup>、生物碱类<sup>[8]</sup>、类胡萝卜素类<sup>[9]</sup>和多糖类<sup>[10]</sup>等,对挥发性成分也有相关报道,利用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)技术分析了杨桃果实和叶的挥发性成分<sup>[11-15]</sup>,对杨桃种子脂肪油成分进行了气相色谱分析<sup>[16]</sup>,但对杨桃不同部位脂溶性成分的化学组成分析比较未见报道。本文运用 GC-MS 对杨桃叶、果实和根的脂溶性成分化学组成分别进行了分析,对其中主要化学成分展开了对比研究,为阐明杨桃不同部位的活性物质基础提供更多化学信息。

## 1 材料

杨桃根、叶和果实于 2013 年 7 月采于广西南宁,经广西中医药大学朱意麟实验师鉴定为酢浆草科植物杨桃 *Averrhoa carambola* 的根、叶和果实,杨桃根、叶经干燥粉碎后,过 20 目筛备用,杨桃果实切成小颗粒备用。BSA224S 型电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司),HP6890/5973N 型气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦科技有限公司),RE-52AA 型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂)。

## 2 方法与结果

### 2.1 脂溶性成分的提取

分别称取杨桃叶、果实和根各 5 g,均加入 5 倍量石油醚回流提取 3 次,每次 1 h。将 3 次提取液合并、减压浓缩,得到油状提取物。

### 2.2 脂溶性成分的分析

#### 2.2.1 气相色谱分析条件

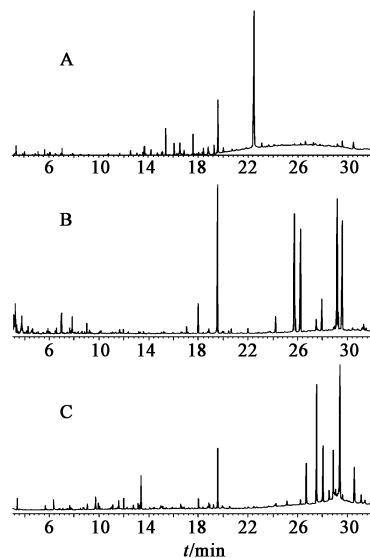
HP-5MS 石英毛细管柱(0.25 mm × 30 m, 0.25 μm),载气高纯氮气,进样量 1 μL,分流比 5:1,柱温 60 °C,溶剂延迟 3 min,程序升温条件以 20 °C · min<sup>-1</sup> 升温至 150 °C,维持 2 min,再以 6 °C · min<sup>-1</sup> 升温至 210 °C,维持 3 min,再以 6 °C · min<sup>-1</sup> 升温至 250 °C,维持 3 min,最后升温至 280 °C。

#### 2.2.2 质谱分析条件

电离方式 EI(电子轰击离子源),电子能量 70 eV,离子源温度 230 °C,接口温度 280 °C,扫描质量范围 *m/z* 50 ~ 550。

### 2.3 结果分析

按上述实验条件进样,得到杨桃叶、果实和根 3 个部位脂溶性成分的总离子流图,见图 1,对总离子流图中的各峰进行质谱扫描,经计算机检索 NIST05a, Wiley275 标准谱库结合文献对照<sup>[12-17]</sup>对各峰进行鉴定,同时运用峰面积归一化法计算了各成分的相对含量,具体结果见表 1。



A. 叶; B. 果实; C. 根

图 1 杨桃不同部位脂溶性成分的 GC-MS 总离子流

Fig. 1 Total ion current chromatogram of constituents of different parts from *Averrhoa carambola*

从杨桃叶中共鉴定出 11 个成分,相对含量之和占化合物检出总量的 81.55%,其中主要成分为萜类,占 58.55%,脂肪族类占 10.32%,芳香族类占 12.68%。其中含量最高的成分是叶绿醇(51.45%), > 5% 的成分还有邻苯二甲酸二丁酯(10.50%)。

从杨桃果实中共鉴定出 31 个成分,相对含量之和占化合物检出总量的 92.45%,其中主要成分为脂肪族类,占 72.67%,萜类占 0.26%,芳香族类占 19.52%。其中含量最高的成分是顺式-12-二十五烯(17.11%), > 5% 的成分还有 10-二十一烯(15.42%),十八烷(14.97%),十七烷(12.47%)和邻苯二甲酸二丁酯(13.74%)。

从杨桃根中共鉴定出 35 个成分,相对含量之和占化合物检出总量的 70.62%,其中主要成分为芳香族类,占 31.27%,脂肪族类占 18.27%,萜类占 21.08%,其中含量最高的成分是萘并[1,2-C]呋喃-5(3H)-酮(21.08%)。 > 5% 的成分还有 2,4,4',5-

表 1 杨桃不同部位脂溶性成分的 GC-MS 分析

Table 1 GC-MS analysis of liposoluble constituents of different parts from *Averrhoa carambola*

No.	$t_R$ /min	化合物	分子式	相对质量分数/%		
				叶	果实	根
1	3.45	反式对二甲甲基环己烷 <i>trans</i> -1,4-dimethyl-cyclohexane	$C_8H_{16}$	-	0.33	-
2	4.35	对二甲苯 <i>p</i> -xylene	$C_8H_{10}$	-	0.51	-
3	4.65	苏合香烯;styrene	$C_8H_8$	-	0.19	-
4	4.71	壬烷 nonane	$C_9H_{20}$	-	0.27	-
5	6.53	茚 indene	$C_9H_8$	-	0.18	-
6	6.64	反式十氢化萘 <i>trans</i> -decahydro-naphthalene	$C_{10}H_{18}$	-	0.26	-
7	7.01	正十一烷 undecane	$C_{11}H_{24}$	-	-	0.10
8	7.02	苯甲酸甲酯 benzoic acid, methyl ester	$C_8H_8O_2$	-	0.74	-
9	7.07	壬醛 nonanal	$C_9H_{18}O$	0.89	0.62	-
10	7.30	1,2,4,5-四甲苯 1,2,4,5-tetramethyl-benzene	$C_{10}H_{14}$	-	-	0.08
11	7.70	苯甲酸乙酯 benzoic acid, ethyl ester	$C_9H_{10}O_2$	-	0.29	-
12	7.71	3-十二烯 ( <i>Z</i> )-3-dodecene	$C_{12}H_{24}$	-	-	0.13
13	7.84	2-十二烯 ( <i>Z</i> )-2-dodecene	$C_{12}H_{24}$	-	-	0.26
14	7.90	萘 naphthalene	$C_{10}H_8$	-	0.71	-
15	7.91	十二烷 dodecane	$C_{12}H_{26}$	-	-	0.12
16	9.07	1-甲基萘 1-methyl-naphthalene	$C_{11}H_{10}$	-	0.60	-
17	9.26	反式-2,4-癸二烯醛 ( <i>E,E</i> )-2,4-decadienal	$C_{10}H_{16}O$	-	-	0.47
18	9.29	2-甲基萘 2-methyl-naphthalene	$C_{11}H_{10}$	-	0.19	-
19	9.92	癸酸 <i>n</i> -decanoic acid	$C_{10}H_{20}O_2$	-	-	1.24
20	10.14	2-十四烯 ( <i>E</i> )-2-tetradecene	$C_{14}H_{28}$	-	-	0.58
21	10.20	十四烷 tetradecane	$C_{14}H_{30}$	-	0.19	0.22
22	11.28	邻苯二甲酸二甲酯 dimethyl phthalate	$C_{10}H_{10}O_4$	-	-	0.44
23	11.76	十五烷 pentadecane	$C_{15}H_{32}$	-	-	0.74
24	12.02	2,4-二叔丁基苯酚 2,4- <i>bis</i> (1,1-dimethylethyl)-phenol	$C_{14}H_{22}O$	-	0.30	-
25	12.17	2,5-二叔丁基苯酚 2,5- <i>bis</i> (1,1-dimethylethyl)-phenol	$C_{14}H_{22}O$	-	-	0.94
26	12.57	二氢猕猴桃内酯 5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-2-(4H)-benzofuranone	$C_{11}H_{16}O_2$	1.38	-	-
27	13.31	3-十六烯 ( <i>Z</i> )-3-hexadecene	$C_{16}H_{32}$	-	-	0.51
28	13.42	十六烷 hexadecane	$C_{16}H_{34}$	-	-	0.34
29	13.55	邻苯二甲酸二乙酯 diethyl phthalate	$C_{12}H_{14}O_4$	-	-	3.05
30	15.13	十七烷 heptadecane	$C_{17}H_{36}$	-	12.47	0.35
31	15.22	2-甲基癸烷 2-methyl-decane	$C_{11}H_{24}$	-	-	0.54
32	15.31	二十五烷 pentacosane	$C_{25}H_{52}$	-	-	0.26
33	15.37	十四醛 tetradecanal	$C_{14}H_{28}O$	4.95	-	-
34	16.73	十八烯 1-octadecene	$C_{18}H_{36}$	-	-	0.50
35	16.84	十八烷 octadecane	$C_{18}H_{38}$	-	14.97	1.02
36	17.10	十五醛 pentadecanal	$C_{15}H_{30}O$	-	0.55	-
37	17.57	植酮 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone	$C_{18}H_{36}O$	3.90	-	-
38	18.03	邻苯二甲酸异壬酯 phthalic acid, isobutyl nonyl ester	$C_{21}H_{32}O_4$	-	2.07	-

续表 1

No.	$t_R$ /min	化合物	分子式	相对质量分数/%		
				叶	果实	根
39	18.25	环十六烷 cyclohexadecane	$C_{16}H_{32}$	-	-	0.18
40	18.51	十九烷 nonadecane	$C_{19}H_{40}$	-	-	0.20
41	18.79	十六醛 hexadecanal	$C_{16}H_{32}O$	1.85	-	-
42	18.89	14-甲基十五酸甲酯 14-methyl-pentadecanoic acid, methyl ester	$C_{17}H_{34}O_2$	-	0.51	-
43	18.97	棕榈酸甲酯 hexadecanoic acid, methyl ester	$C_{17}H_{34}O_2$	-	-	0.51
44	19.05	7,9-二叔丁基-1-氧杂螺(4,5)癸-6,9-二-2,8-二酮 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	$C_{17}H_{24}O_3$	-	-	0.32
45	19.26	异植物醇 isophytol	$C_{20}H_{40}O$	1.82	-	-
46	19.34	3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸甲酯 benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, methyl ester	$C_{18}H_{28}O_4$	-	-	0.46
47	19.57	邻苯二甲酸二丁酯 dibutyl phthalate	$C_{16}H_{22}O_4$	10.50	13.74	-
48	19.69	1,2-苯二甲酸丁基-2-甲基丙基酯 1,2-benzenedicarboxylic acid, butyl 2-methylpropyl ester	$C_{16}H_{22}O_4$	-	-	6.01
49	20.00	棕榈酸乙酯 hexadecanoic acid, ethyl ester	$C_{18}H_{36}O_2$	1.05	-	-
50	20.05	1-十九烯 1-nonadecene	$C_{19}H_{38}$	-	-	0.25
51	20.48	16-十八烯醛 16-octadecenal	$C_{18}H_{34}O$	-	0.27	-
52	22.04	二十一烷 heneicosane	$C_{21}H_{44}$	-	0.55	-
53	22.47	叶绿醇 phytol	$C_{20}H_{40}O$	51.45	-	-
54	23.73	亚麻醇 (Z,Z)-9,12-octadecadien-1-ol	$C_{18}H_{34}O$	-	-	0.13
55	24.24	亚麻酸 (Z,Z)-9,12-octadecadienoic acid	$C_{18}H_{32}O_2$	-	-	0.34
56	24.25	二十二烷 docosane	$C_{22}H_{46}$	-	1.52	1.81
57	24.34	2,6,10,14-四甲基-十八烷 2,6,10,14-tetramethyl-octadecane	$C_{22}H_{46}$	-	-	0.49
58	25.78	10-二十一烯 10-heneicosene	$C_{21}H_{42}$	-	15.42	-
59	25.86	顺式-9-二十三烯 (Z)-9-tricosene	$C_{23}H_{46}$	-	1.09	-
60	27.53	环二十四烷 cyclotetracosane	$C_{24}H_{48}$	-	1.35	-
61	27.59	2,4,4',5'-四氯联苯 2,4,4',5'-tetrachloro-biphenyl	$C_{12}H_6Cl_4$	-	-	15.75
62	27.97	二十四烷 tetracosane	$C_{24}H_{50}$	-	2.76	-
63	28.10	己二酸二(2-乙基己)酯 hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	$C_{22}H_{42}O_4$	-	-	6.66
64	29.22	顺式-12-二十五烯 Z-12-pentacosene	$C_{25}H_{50}$	-	17.11	-
65	29.29	顺式-9-二十三烯 Z-9-tricosene	$C_{23}H_{46}$	-	1.47	-
66	29.46	萘并[1,2-C]呋喃-5(3H)-酮 naphtho[1,2-C]furan-5(3H)-one	$C_{17}H_{26}O_4$	-	-	21.08
67	29.56	二十五烷 pentacosane	$C_{25}H_{52}$	1.58	-	-
68	30.45	邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯 1,2-benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl) ester	$C_{16}H_{22}O_4$	2.18	-	4.54
69	31.22	二十四烷醇 n-tetracosanol	$C_{24}H_{50}O$	-	0.48	-
70	31.34	二十六烷 hexacosane	$C_{26}H_{54}$	-	0.74	-

四氯联苯(15.75%),己二酸二(2-乙基己)酯(6.66%)和1,2-苯二甲酸丁基-2-甲基丙基酯(6.01%)。

比较杨桃叶、果实和根3个部位脂溶性成分的化学组成,叶和果实的共有成分有壬醛和邻苯二甲

酸二丁酯;叶和根共有成分为邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯;果实和根共有的成分为十四烷、十七烷、十八烷和二十二烷。共有成分的相对含量各不相同,其中差异较大的是果实和根的共有成分十七烷和十八烷,果实中的相对含量高于根,其中十七烷高

出 12.12% ,十八烷高出 13.95% 。

### 3 讨论

本文从杨桃不同部位共鉴定出 70 个化学成分,除壬醛、十四烷、十五烷、十六烷、十七烷、植酮、二十一烷、二十二烷和二十五烷外,其余成分在杨桃已有研究中均未见报道。杨桃叶、果实和根 3 个部位脂溶性成分的化学组成有较大差异,主要成分类型各不相同,共有成分数量少。叶绿醇是杨桃叶富含成分,是广泛存在于叶绿素的重要组成,为合成维生素 E 和 K<sub>1</sub> 的原料<sup>[17]</sup>。顺式-12-二十五烯及其他脂肪烃类成分在杨桃果实中较为丰富,相对含量之和达到 70.24% ,脂肪醛、醇等衍生物的相对含量为 2.43% ,此类成分均非香气成分的主要组成<sup>[11-14]</sup>。萜类成分蔡并[1,2-C]呋喃-5(3H)-酮在杨桃根中相对含量最高,但芳香族类和脂肪族类成分的种类更多。本文进一步丰富了杨桃物质基础的化学信息,为进一步探讨杨桃不同部位脂溶性成分的生物活性提供了实验依据,对综合开发利用杨桃资源有一定的参考意义。

GC-MS 联用技术是最成熟的联用分析方法之一,定性能力强,可分析色谱尚未分离的组分<sup>[18]</sup>,但在结构确定方面,计算机检索谱库只是根据相似度高低排列出可能组分,但相似度高的结构并非正确,因此,应综合分析质谱图与文献资料确定结构,减少盲目性<sup>[19]</sup>。

**[致谢]** 国家中医药管理局科研三级实验室中(壮)药化学与质量分析实验室、广西高校中药提取纯化与质量分析重点实验室提供实验仪器及场所。

#### [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. 第 43 卷[M]. 北京:科学出版社,1998:4.  
[2] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草. 第 4 卷[M]. 上海:上海科学技术出版社,1999:713.  
[3] 李萍. 生药学[M]. 北京:中国医药科技出版社,2005:137.  
[4] Suda C, Chumpunut C, Chalermkwun J, et al. Alkyl phenols from the wood of *Averrhoa carambola* [J]. Chin Chem Lett,2010, 21 (9): 1094-1096.  
[5] 温庆伟,陈春霞,梁杏梅,等. 阳桃根中苯醌类化合物的分离鉴定与含量测定[J]. 中国实验方剂学杂志,

2014,20(11):70-73.

[6] Cazarolli L H, Kappel V D, Pereira D F, et al. Anti-hyperglycemic action of apigenin-6-C- $\beta$ -fucopyranoside from *Averrhoa carambola* [J]. Fitoterapia, 2012, 83 (7): 1176-1183.  
[7] Yang D, Jia X C, Xie H H, et al. Further dihydrochalcone C-glycosides from the fruit of *Averrhoa carambola*[J]. LWT - Food Sci Technol, 2016, 65: 604-609.  
[8] Yang D, Xie H, Yang B, et al. Two tetrahydroisoquinoline alkaloids from the fruit of *Averrhoa carambola* [J]. Phytochem Lett, 2014, 7 (1): 217-220.  
[9] Jeana G, Raphael I, Gert E. Carotenoids of the fruit of *Averrhoa carambola* [J]. Phytochemistry, 1983, 22 (6): 1479-1481.  
[10] Carolina L, Marcello I, Lucimara M C C. Pectic type II arabinogalactans from starfruit (*Averrhoa carambola* L.) [J]. Food Chem, 2016, 199 (15): 252-257.  
[11] 刘胜辉,魏长宾,李伟才,等. 3 个杨桃品种的果实香气成分分析[J]. 果树学报,2008,25(1):119-121.  
[12] Glesni M L, Jennifer M A. Volatile components of starfruit[J]. Phytochemistry, 1990, 29 (1):165-172.  
[13] Otmar F, Peter S. Additional volatile constituents of carambola (*Averrhoa carambola* L.) fruit[J]. Flavour Frag J,1989, 4(4): 177-184.  
[14] Charles W W, Philip E S, Robert J K, et al. Volatile constituents of Carambola (*Averrhoa carambola* L.) [J]. J Agr Food Chem,1985, 33(2):199-201.  
[15] 廖彭莹,李兵,苗伟生,等. 阳桃叶挥发性成分的气相色谱/质谱分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17 (9):126-128.  
[16] Shiv K B. The composition of the oil of starfruit (*Averrhoa carambola* Linn.) seeds[J]. J Am Oil Chem Soc,1978, 55 (3):340-341.  
[17] 匡海学. 中药化学[M]. 2 版. 北京:中国中医药出版社,2011:183.  
[18] 孙毓庆,胡育筑. 分析化学[M]. 2 版. 北京:科学出版社,2006:575.  
[19] 魏刚. 中药 GC-MS 指纹图谱的方法学探讨[J]. 中药新药与临床药理,2005,16(1):73-76.

[责任编辑 顾雪竹]