

黄杞叶挥发油化学成分的 GC-MS 分析

胡东南¹, 蒋才武², 黄健军^{2*}

(1. 广西壮族自治区药用植物园, 南宁 530023; 2. 广西中医学院中药研究所, 南宁 530001)

[摘要] 目的:研究黄杞叶的挥发油成分。方法:采用水蒸气蒸馏法提取黄杞叶中的挥发油,并通过气相色谱-质谱(GC-MS)联用仪对其化学成分进行分析和鉴定,用色谱峰面积归一化法计算各组分相对百分含量。结果:从黄杞叶挥发油中共分离出 55 个组分,鉴定了其中 33 个化合物,占总量的 95.0%,主要成分为十六烷酸(hexadecanoic acid, 44.73%)、叶绿醇(phytol, 14.71%)、十八碳-9,12,15-三烯醛(9,12,15-octadecatriena, 12.24%)等。结论:分析结果可为黄杞叶的质量控制提供依据,并为提高黄杞叶的进一步开发利用提供参考。

[关键词] 黄杞;挥发油;气相质谱-质谱

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)21-0049-03

GC-MS Analysis of Chemical Components of Volatile Oil from Leaves of *Engelhardtia roxburghiana*

HU Dong-nan¹, JIANG Cai-wu², HUANG Jian-Jun^{2*}

(1. Guangxi Botanical Garden of Medicinal Plant, Nanning 530023, China;

2. Institute of Chinese Materia Medica, Guangxi Traditional Chinese Medical University, Nanning 530001, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze the volatile oil from the leaves of *Engelhardtia roxburghiana*. **Method:** The volatile oil was extracted from leaves of *E. roxburghiana* by steam distillation, the amount of the components from the volatile oil was separated and identified by GC-MS, and the relative content of each component was calculated by area normalization method. **Result:** Fifty five compounds were separated by GC and 33 of them were identified, which accounted for 95% of volatile oil. The major components were hexadecanoic acid (44.73%), phytol (14.71%), 9,12,15-octadecatriena (12.24%) et al. **Conclusion:** The analysis results can provide evidence for quality control and further exploitation of leaves of *E. roxburghiana*.

[Key words] *Engelhardtia roxburghiana*; volatile oil; GC-MS

黄杞叶为胡桃科植物黄杞 *Engelhardtia roxburghiana* wall 的叶。其味微苦,性凉;具有清热止痛的功效,主治脾胃湿滞、胸腹胀闷、感冒发热、疝气腹痛等症状^[1]。黄杞叶在广西民间一直用作甜茶饮用,可预防高血压,降血脂。李晨岚等研究发现

黄杞叶水提物和乙醇洗脱组分对体外 α -葡萄糖苷酶活性有明显的抑制作用,能显著提高正常小鼠的糖耐量^[2]。钟正贤等研究发现黄杞总黄酮对小鼠具有抗凝血、抗 ADP 引起的急性肺栓塞作用,可降低高胆固醇血症小鼠血脂和四氧嘧啶引起的糖尿病小鼠血糖,具有抗凝、降脂、降糖和增强机体免疫功能和体外抗凝、抗血小板聚集和抗血栓形成作用,能降低血液黏度和血脂水平,延长耐缺氧时间,具有明显的活血化痰作用^[3-4]。为进一步开发利用黄杞叶,本文对新鲜采集的黄杞叶(产自广西平南县)以水蒸气蒸馏法提取挥发油,气相质谱联用技术(GC-MS)鉴

[收稿日期] 20110407(005)

[第一作者] 胡东南,从事特色药用植物的引种、栽培、分析及产业化研究,E-mail:nnomdbn@126.com

[通讯作者] *黄健军,从事中药活性成分的研究,E-mail:hjj198110@163.com

定黄杞叶挥发油成分, 归一化法测定各成分相对含量。

1 仪器与试剂

Agilent 6890/5973N 气质联用仪(美国, Agilent), LG16-W 型高速微量离心机(北京医用离心机厂), 无水硫酸钠为分析纯; 黄杞叶药材于 2011 年 3 月采自广西平南县, 经广西壮族自治区药用植物园鉴定胡桃科植物黄杞 *E. roxburghiana* Wall 的新鲜叶。

2 方法

2.1 黄杞叶挥发油提取 取新鲜的黄杞叶 100 g, 剪碎, 加水 1 L, 浸泡 12 h, 按《中国药典》中水蒸气蒸馏法, 得到具有芳香气味的透明油状液体, 得油率 0.35%。提取的挥发油用适量乙酸乙酯溶解, 经无水硫酸钠干燥, 离心后取上清液, 待分析。

2.2 气相色谱-质谱分析条件

2.2.1 气相色谱条件 HP-5MS 毛细管色谱柱(0.25 $\mu\text{m} \times 30 \text{ m} \times 250 \mu\text{m}$)。程序升温条件: 柱温 80 $^{\circ}\text{C}$, 保留 3 min, 以 6 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$, 保留 3 min; 进样温度 250 $^{\circ}\text{C}$, 载气 He(1.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$); 柱前压 11 930 kPa, 分流比 20:1, 进样量 1.0 μL 。

2.2.2 质谱条件 电离方式 EI, 电子能量 70 eV, 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$, 加速电压 1 612 eV, 质谱接口

温度 280 $^{\circ}\text{C}$; m/z 50 ~ 550; 扫描间歇 2.94 次/s。

2.2.3 检测方法 取所得挥发油(乙酸乙酯溶液)进行 GC-MS 检测, 得到样品的总离子流图(图 1)。鉴定各种成分, 并用峰面积归一化法计算各成分在挥发油的相对含量。

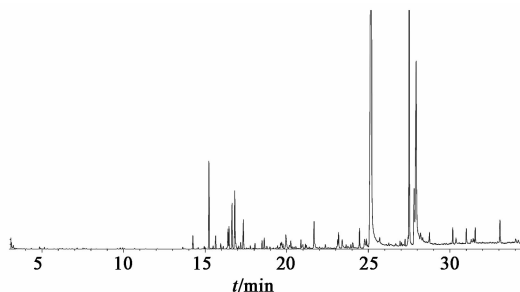


图 1 黄杞叶挥发油成分总离子流

3 结果

对总离子流图中各峰经质谱扫描, 本次试验共分离出 55 个峰, 得到的成分质谱经 HPMSD 化学工作站 NIST98, WILEY 标准谱图库检索, 人工谱图解析和查对相关资料, 鉴定出 33 种成分, 占其挥发油总相对含量的 95.0%, 黄杞叶水蒸气蒸馏的挥发油以十六烷酸(hexadecanoic acid, 44.7%)为主成分, 以叶绿醇(phytol, 14.7%), 十八碳-9,12,15-三烯醛(9,12,15-octadecatriene, 12.2%)为次主成分, 测定结果见表 1。

表 1 黄杞叶挥发油化学成分分析

No.	t_R/min	化合物	相对分子质量	分子式	相对含量 /%	符合度 /%
1	14.25	可巴烯 copaene	204.35	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.43	99
2	15.23	丁子香烯 caryophyllene	204.35	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	2.86	99
3	15.64	(+)-香橙烯(+)-aromadendrene	204.35	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.43	99
4	15.96	α -石竹烯 α -humulene	204.35	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.21	98
5	16.40	β -雪松烯 β -himachalene	204.35	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.75	90
6	16.47	α -姜黄烯 α -curcumene	204.35	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}$	0.71	99
7	16.64	β -蛇床烯 β -selinene	204.35	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	1.57	98
8	16.82	α -蛇床烯 α -selinene	204.35	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	2.27	94
9	17.18	γ -杜松烯 γ -cadinene	204.35	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.22	98
10	17.34	δ -杜松烯 δ -cadinene	204.35	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	1.08	95
11	18.06	反式-橙花叔醇 nerolidol	222.37	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$	0.17	91
12	18.62	喇叭茶烯 ledene	204.35	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.41	91
13	19.63	10,10-二甲基-2,6-二亚甲基-二环[7,2,0]十一烷-5- β -醇 10,10-dimethyl-2,6-dimethylenebicyclo[7.2.0]undecan-5. beta. -ol	220.35	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$	0.19	83
14	19.94	α -杜松醇 α -cafdinol	222.37	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$	0.98	98

续表 1

No.	t_R /min	化合物	相对分子质量	分子式	相对含量/%	符合度
15	20.87	正十五碳醛 pentadecanal	226.40	$C_{15}H_{30}O$	0.29	91
16	21.67	肉豆蔻酸 tetradecanoic acid	228.37	$C_{14}H_{28}O_2$	1.29	98
17	23.12	5,9,13-三甲基-4,8,12-十四三烯醛	248.40	$C_{17}H_{28}O$	0.34	80
18	23.18	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮 5,9,13-trimethyl-4,8,12-tetradecatrienal	268.48	$C_{18}H_{36}O$	0.51	87
19	23.40	正十五烷酸 pentadecanoic acid	242.40	$C_{15}H_{30}O_2$	0.43	83
20	24.78	棕榈油酸 9-hexadecenoic acid	254.41	$C_{16}H_{30}O_2$	0.59	87
21	24.89	异植物醇 isophytol	296.53	$C_{20}H_{40}O$	0.34	81
22	25.19	十六烷酸 hexadecanoic acid	256.42	$C_{16}H_{32}O_2$	44.73	99
23	25.70	二十烷 eicosane	282.55	$C_{20}H_{42}$	0.40	93
24	27.25	2,6,10,15-四甲基-十七烷 2,6,10,15-tetramethyl-heptadecan	296.57	$C_{21}H_{44}$	0.25	96
25	27.50	叶绿醇 phytol	295.53	$C_{20}H_{40}O$	14.71	91
26	27.81	十八碳-9,12-二烯酸 9,12-octadecadienoic acid	280.45	$C_{18}H_{32}O_2$	2.91	98
27	27.93	十八碳-9,12,15-三烯醛 9,12,15-octadecatrienal	280.45	$C_{18}H_{32}O_2$	12.24	91
28	28.74	二十二烷 docosane	310.60	$C_{22}H_{46}$	0.45	99
29	30.17	正三十烷 triacontane	450.87	$C_{32}H_{66}$	0.52	91
30	30.37	4,9,13,17-四甲基-4,8,12,16-十八四烯醛 4,9,13,17-tetramethyl-4,8,12,16-octadecatetraenal	316.52	$C_{22}H_{36}O$	0.29	86
31	31.00	4,8,12,16-四甲基-十七烷-4-交酯 4,8,12,16-tetramethylheptadecan-4-olide	324.54	$C_{21}H_{40}O_2$	0.65	90
32	31.55	二十四烷 tetracosane	338.65	$C_{24}H_{50}$	0.57	97
33	33.06	二十五烷 eicosane	352.68	$C_{25}H_{52}$	1.21	96

4 讨论

本文首次对黄杞叶挥发油化学成分进行研究,共分离出 55 个峰,通过 GC-MS 解析,鉴定出 33 种化合物,其主要成分为十六烷酸(hexadecanoic acid, 44.73%)、叶绿醇(phytol, 14.71%)、十八碳-9,12,15-三烯醛(9,12,15-octadecatriena, 12.24%)、 δ -杜松烯(γ -cadinene, 1.08%)等。

黄杞叶挥发油化学成分复杂,涵盖了烯、芳香环、酮、醇、醛和酯类等,它们中的大部分都具有较大的医药价值,在已鉴定出的化学成分中,十六烷酸和叶绿醇除具有抗病毒、抑菌、抗炎镇痛的作用外,在抗肿瘤、抗自由基、降脂等多方面也有显著的生理活性^[5]; δ -杜松烯具有很强的杀菌消炎、镇痛、解热、祛痰、止咳等功效^[6]。这些功效与黄杞叶的民间传统药用疗效一致。本研究为民间常用草药黄杞叶的应用提供了理论参考依据,为充分发挥黄杞叶植物资源丰富的优势,进一步开发应用研究及其质量指标

的制定提供参考依据。

[参考文献]

- [1] 广西中医药研究所. 广西药用植物名录[M]. 南宁:广西人民出版社,1986:326.
- [2] 李晨岚,王大鹏,蔡兵,等. 黄杞叶提取物降血糖作用的研究[J]. 中草药,2008, 39(11):1696.
- [3] 钟正贤,周桂芬,陈学芬,等. 黄杞总黄酮的实验研究[J]. 时珍国医国药,2000, 11(6):495.
- [4] 钟正贤,周桂芬,陈学芬,等. 黄杞总黄酮活血化瘀作用研究[J]. 广西中医药,1999, 22(4):45.
- [5] 郭洁文,杨振淮,潘竞轲,等. 蛇葡萄鼠植物抗病毒、抑菌和抗炎镇痛作用的研究概况[J]. 中医研究,2004, 17(5):57.
- [6] 韦志英,甄汉深,陆海琳,等. 山霍香挥发油成分的 GC-MS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2010, 16(6):91.

[责任编辑 蔡仲德]