

## 阳桃叶挥发性成分的气相色谱/质谱分析

廖彭莹, 李兵, 苗伟生, 卢汝梅\*

(广西中医学院, 南宁 530001)

**[摘要]** 目的:研究阳桃叶的挥发性成分。方法:采用水蒸气蒸馏法提取阳桃叶中的挥发性成分,用气相色谱-质谱联用仪进行分析鉴定,并采用峰面积归一化法测定了各成分的相对含量。结果:共分离出 50 个色谱峰,鉴定了其中 24 个化学成分,占化合物检出总量的 72.00%。结论:阳桃叶的挥发性成分主要为脂肪酸类、脂肪烷烃类及萜类。

**[关键词]** 阳桃叶 挥发性成分 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(2011)09-0126-03

## Analysis of Volatiles from Leaves of *Averrhoa carambola* by Gas Chromatography-Mass Spectroscopy

LIAO Peng-ying, LI Bing, MIAO Wei-sheng, LU Ru-mei\*

(Guangxi Traditional Medical University, Nanning 530001, China)

**[Abstract]** **Objective:** To study the volatiles from leaves of *Averrhoa carambola*. **Method:** The essential oils were extracted by steam distillation and analyzed by GC-MS. The relative content of each component was determined by area normalization. **Result:** Fifty peaks were separated and twenty-four of them were identified, representing about 72.00% of the total content. The main types of the volatiles were aliphatic acids, alkanes and terpenoids. **Conclusion:** This research could give a scientific basis for the further research on the leaves of *A. carambola*.

**[Key words]** leaves of *Averrhoa carambola*; volatile constituents; GC-MS

**[收稿日期]** 20101130(016)

**[通讯作者]** \* 卢汝梅, 教授, 研究方向: 中药活性成分及质量标准, Tel: 0771-3134025, E-mail: lrm1969@163.com

### 3 讨论

试验对供试品溶液制备中甲醇不同体积提取率分别进行考察 20, 25, 50 mL 溶剂中样品橙皮苷分别为 3.15, 3.24, 3.24 mg·g<sup>-1</sup>, 结果表明 25 mL 时已提取完全。

曾比较了甲醇-水-冰醋酸(35:65:1), 甲醇-水-冰醋酸(35:61:4), 乙腈-0.1% 磷酸(17:83), 乙腈-0.1% 磷酸(19:83), 结果以甲醇-水-冰醋酸(35:61:4) 的分离效果较为理想, 故确定为流动相。

采用 HPLC 测定新健胃片中橙皮苷的含量, 方法学考察结果本方法灵敏度高, 准确、可靠, 可作为该制剂新的质量控制方法。

### [参考文献]

- [1] 张金晓, 田义红, 郭传敏, 等. 新健胃片的药效学研究[J]. 中草药, 2005, 36(11): 1688.
- [2] 中国药典. 一部[S]. 2005: 132.
- [3] 运委, 张建苹. 高效液相色谱法测定蛇胆陈皮散中橙皮苷的含量[J]. 时珍国医国药, 2006, 17(5): 770.
- [4] 张远荣. 高效液相法测定健胃消食片中陈皮苷的研究[J]. 中华现代内科学杂志, 2005, 10(2): 908.
- [5] 吕贻胜. HPLC 法测定陈皮中橙皮苷含量[J]. 安徽医药, 2007(9): 796.

[责任编辑 蔡仲德]

酢浆草科阳桃属植物阳桃又名五敛子、五棱果,原产于印度、马来西亚,广泛种植于热带<sup>[1]</sup>,晋朝时传入我国,距今有上千年历史,主要分布在广东、广西、云南、福建、台湾等地,资源丰富。阳桃具有保健食疗作用,可用于治疗风热咳嗽、咽痛、烦渴、牙痛等。阳桃叶味涩、苦,性寒,归心、肺经,有祛风利湿、清热解毒、止痛的功效,主治风热感冒、小便不利、产后浮肿、痈疽肿毒、漆疮、跌打肿痛<sup>[2]</sup>。目前已发现阳桃果实含有挥发性成分、胡萝卜素<sup>[2]</sup>、黄酮<sup>[3]</sup>、多酚<sup>[4]</sup>及多糖<sup>[5]</sup>。从阳桃叶中分离出2个黄酮碳苷<sup>[6]</sup>,有学者还采用单因素试验和正交试验法研究了酸甜阳桃叶总黄酮成分的提取工艺<sup>[7-8]</sup>,测定了阳桃叶微量金属元素的含量<sup>[9]</sup>,但其挥发性成分尚未见研究报道。阳桃叶有特殊香气,我们采用水蒸气蒸馏法提取其挥发性成分,用气相色谱-质谱联用技术进行了成分分析,并与文献报道的阳桃果实挥发性成分进行了比较。

## 1 材料

阳桃叶于2009年9月采于广西南宁虎邱,自然晾干。经广西中医学院韦松基教授鉴定为酢浆草科阳桃属植物阳桃 *Averrhoa carambola* 的叶,标本存放于广西中医学院药学院。美国 Agilent HP6890/

5973N 气相色谱-质谱联用仪。

## 2 方法

**2.1 样品制备** 阳桃叶 94 g 经粉碎后采用水蒸气蒸馏法提取 8 h,至油量不再增加,得到淡黄色具有特殊香气的挥发油约 0.5 mL。用乙醚共约 3 mL 萃取 3 次,乙醚液用无水硫酸钠干燥,离心后取上清液用于进样分析。

**2.2 气相色谱-质谱联用仪分析条件** 气相色谱: HP-5MS 石英毛细管柱(0.25  $\mu\text{m}$   $\times$  0.25 mm  $\times$  30 m),载气为高纯氦气,进样量 1  $\mu\text{L}$ ,分流比 10:1,程序升温条件:柱温 70  $^{\circ}\text{C}$ ,以 3  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升温至 180  $^{\circ}\text{C}$ ,维持 3 min,再以 8  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升温至 250  $^{\circ}\text{C}$ ,维持 5 min。质谱条件:电离方式 EI,电子能量 70 eV,离子源温度 230  $^{\circ}\text{C}$ ,接口温度 280  $^{\circ}\text{C}$ ,质量范围  $m/z$  50 ~ 550。

## 3 结果与讨论

按上述实验条件进样,得到阳桃叶挥发性成分的总离子流图,共分离出 50 个峰。对总离子流图中的各峰进行质谱扫描,经计算机检索 NIST98, WILEY275 标准谱库结合文献对照,共鉴定出其中 24 个成分。采用峰面积归一化法计算出各成分在挥发性成分中的相对含量,结果见表 1。

表 1 阳桃叶的挥发性化学成分

No.	$t_{\text{R}}/\text{min}$	化合物	分子式	质量分数/%
1	3.31	苯甲醛 benzaldehyde	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$	2.37
2	4.34	苯乙酮 acetophenone	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	1.02
3	4.83	壬醛 nonanal	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	5.70
4	6.16	2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-羧醛 2,6,6-trimethyl-1-cyclohexene-1-carboxaldehyde	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	0.34
5	7.11	2-甲氧基-4-乙烯基-苯酚 2-methoxy-4-vinyl-phenol	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	0.54
6	7.75	1,2-二氢-1,1,6-三甲基萘 1,2-dihydro-1,1,6-trimethyl-naphthalene	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}$	0.58
7	7.80	1,2,3,4-四氢-1,1,6-三甲基萘 1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-trimethyl-naphthalene	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}$	0.53
8	8.36	十四烷 tetradecane	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	0.71
9	8.47	$\alpha$ -紫罗兰酮 4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-(E)-3-buten-2-one	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$	1.73
10	8.60	$\alpha$ -柏木烯 $\alpha$ -cedrene	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.87
11	8.67	香叶基丙酮 geranylacetone	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$	2.66
12	9.07	$\beta$ -紫罗兰酮 (E)-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-one	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$	4.34
13	9.31	1 $\beta$ ,4 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,6 $\beta$ ,7 $\beta$ -10(14)-香橙烯 1 $\beta$ ,4 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,6 $\beta$ ,7 $\beta$ -10(14)-aromadendrene	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.92
14	9.37	4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,7 $\beta$ -1(10),11-雅榄蓝二烯 4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,7 $\beta$ -1(10),11-eremophiladiene	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	0.80
15	9.41	十五烷 pentadecane	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	0.98
16	12.14	十七烷 heptadecane	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	0.61

续表 1

No.	$t_R$ /min	化合物	分子式	质量分数/%
17	14.37	植酮 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone	$C_{18}H_{36}O$	2.94
18	16.13	棕榈酸 <i>n</i> -hexadecanoic acid	$C_{16}H_{32}O_2$	29.11
19	18.30	二十一烷 heneicosane	$C_{21}H_{44}$	0.36
20	18.39	( <i>Z,Z,Z</i> )-9,12,15-十八烷三烯-1-醇( <i>Z,Z,Z</i> )-9,12,15-octadecatrien-1-ol	$C_{18}H_{32}O$	2.17
21	18.80	硬脂酸 octadecanoic acid	$C_{18}H_{36}O_2$	10.23
22	19.54	二十二烷 docosane	$C_{22}H_{46}$	0.67
23	20.69	二十三烷 tricosane	$C_{23}H_{48}$	1.22
24	23.20	二十五烷 pentacosane	$C_{25}H_{52}$	0.60

由表 1 可见,已鉴定出的 24 种化学成分的相对含量之和占化合物检出总量的 72.00%,其中脂肪酸类占 39.34%,萜类占 11.66%,脂肪烃类占 5.15%。阳桃叶主要的挥发性成分包括棕榈酸、硬脂酸、壬醛、 $\beta$ -紫罗兰酮、植酮、香叶基丙酮、苯甲醛、(*Z,Z,Z*)-9,12,15-十八烷三烯-1-醇及  $\alpha$ -紫罗兰酮。Glesni M、刘胜辉等<sup>[10-11]</sup>对阳桃果实的香气成分进行了分析,与阳桃叶相比,二者的挥发性成分存在差异,果实的香气成分以酯类及萜类成分为主,酯类成分居多<sup>[11]</sup>,但在阳桃叶中未检出酯类成分。阳桃果实和叶中均检出的挥发性成分则有棕榈酸<sup>[10,12]</sup>、 $\beta$ -紫罗兰酮<sup>[10-11,13]</sup>、香叶基丙酮<sup>[11]</sup>、1,2-二氢-1,1,6-三甲基萜<sup>[10]</sup>、1,2,3,4-四氢-1,1,6-三甲基萜<sup>[10]</sup>、2-甲氧基-4-乙炔基-苯酚<sup>[10]</sup>、十七烷<sup>[13]</sup>、苯甲醛<sup>[13]</sup>、苯乙酮<sup>[13]</sup>。其中  $\beta$ -紫罗兰酮有柏木、覆盆子的香型,香叶基丙酮具有新鲜的水果清香、玫瑰香及木香<sup>[11]</sup>,而在阳桃叶中检出的成分  $\alpha$ -紫罗兰酮具有紫罗兰的香气,三者 在阳桃叶中的相对含量达到 8.73%,因此构成阳桃叶特殊香气的成分主要为萜类。

[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.  
[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] 刘延吉,张旭,田晓艳. 阳桃黄酮提取及纯化工艺研究[J]. 沈阳农业大学学报,2009,40(4):491.  
[4] 吕群金,衣杰荣,丁勇. Folin-Ciocalteu 比色法测定杨桃的多酚含量[J]. 湖南农业科学,2009,7:99.  
[5] 朱银铃,谭竹钧,李伟才. 杨桃多糖的提取研究[J]. 食品工业科技,2008,29(3):105.  
[6] Araho D M, Akoshi M, Chou W, et al. A new flavone C-glycoside from the leaves of *Averrhoa carambola* [J]. Nat Med, 2005, 59(3):113.  
[7] 刘卫兵,陈翠,朱秋燕. 酸杨桃叶中总黄酮的提取工艺研究[J]. 广西科学,2008,15(1):64,74.  
[8] 晏全,刘卫兵,陈翠. 甜杨桃叶中总黄酮提取的最佳工艺[J]. 湖北农业科学,2008,4(1):98.  
[9] 晏全,刘卫兵,陈翠. 甜、酸杨桃叶中微量元素含量的测定[J]. 光谱实验室,2008,25(1):20.  
[10] Glesni M L, Jennifer M A. Volatile components of starfruit [J]. Phytochemistry, 1990, 29(1):165.  
[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.  
[12] Otmar F, Peter S. Additional volatile constituents of carambola (*Averrhoa carambola* L.) fruit [J]. Flavour Frag J, 1989, 4:177.  
[13] Charles W W, Philip E S, Robert J K, et al. Volatile constituents of Carambola (*Averrhoa carambola* L.) [J]. J Agric Food Chem, 1985, 33:199.

[责任编辑 邹晓翠]