

果上叶挥发性成分研究

盛世昌^{1,2}, 王道平³, 刘建华^{2*}, 高玉琼², 刘文炜², 李计龙^{1,2}

(1. 贵州大学, 贵阳 550025; 2. 贵州省生物技术研究开发基地, 贵阳 550002;

3. 贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵阳 550009)

[摘要] 目的: 研究果上叶中的挥发性成分。方法: 利用有机溶剂-水蒸气蒸馏法提取果上叶挥发油, 用 GC-MS 进行测定, 结合计算机检索技术对分离化合物进行结构鉴定, 应用色谱峰面积归一化法计算各成分的相对百分含量。结果: 分离鉴定出 38 种化学成分, 占挥发油总量 91.448%, 其中含量大于 2% 的分别为 Z-9-十八烯醛 18.075%、2,4-二叔丁基苯酚 3.264%、棕榈酸 5.413%、油酸 25.079%、二十三烷 6.344%、二十四烷 3.768%、1-十八烯酸单甘油酯 2.146%、亚油酸甘油酯 4.953%、二十五烷 4.332%、二十六烷 3.387%、二十七烷 3.841%、二十八烷 3.102%。结论: 本文采用气相色谱-质谱联用法对果上叶中的挥发性成分进行研究。

[关键词] 果上叶; 水蒸气蒸馏; 挥发性成分; 气相色谱-质谱联用

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2011)03-0080-03

Determination of Chemical Constituents of Volatile Oil from *Bulbophyllum odoratissimum*

SHENG Shi-chang^{1,2}, WANG Dao-ping³, LIU Jian-hua^{2*}, GAO Yu-qiong², LIU Wen-wei², LI Ji-long^{1,2}

(1. Guizhou university, Guiyang 550025, China;

2. Guizhou Institute of Biotechnology Research and Development, Guiyang 550002, China;

3. Key Laboratory of Natural Product Chemistry of the Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550009, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of the volatile oil from *Bulbophyllum odoratissimum*. **Method:** The chemical compositions of the volatile oil of the plants which were obtained by organic-steam distillation with hexane were analyzed by GC-MS. The constituents were identified by their mass spectra. The relative percentage of the oil constituents was calculated from the GC peak areas. **Result:** Thirty-eight kinds of chemical components were identified from *B. odoratissimum*. The amount of the identified components was accounted for 91.448% of all the volatile oil. The constituents whose relative content was more than 2% were determined as Z-9-octadecenal (18.075%), 2,4-Di-tertbutylphenol (3.264%), palmitic acid (5.413%), oleic acid (25.079%), tricosane (6.344%), tetracosane (3.768%), 1-Monoolein (2.416%), 1-monolinolein (4.953%), pontacosane (4.332%), hexacosane (3.387%), heptacosane (3.841%), octacosane (3.102%). **Conclusion:** The composition of volatile oils from *B. odoratissimum* by GC-MS.

[Key words] *Bulbophyllum odoratissimum*, steam distillation; volatile oil; GC-MS

[收稿日期] 20100809(003)

[基金项目] 贵州专项资金项目资助[黔科合院所创能(2009)4010]

[第一作者] 盛世昌, 在读硕士, 研究方向天然药物成分及生物活性, Tel: 0851-5713626, E-mail: zenjinming@126.com

[通讯作者] * 刘建华, 硕士生导师, Tel: 0851-5713626, E-mail: liujianhua58@yahoo.com.cn

果上叶 *Bulbophyllum odoratissimum*^[1] 又称子上叶、石枣子、岩果等。为土家族、苗族等民间常用药物,多用于治疗风湿、肺炎、咳嗽、跌打损伤等。目前已将果上叶开发成岩果止咳糖浆,用于治疗喉炎、咳嗽等疾病。近年来还发现果上叶具有抗癌、镇痛等作用^[3-4]。果上叶药材全国有20多种,来源于兰科石豆属、石仙桃属、厚唇兰属及贝母兰属的植物。据报道,贵州的果上叶来源于兰科4属7种^[5],湖南常用的来源于兰科2属3种^[6]。现在对果上叶及其挥发性成分的研究较少,本文利用简便的有机溶剂-水蒸汽蒸馏法提取果上叶的挥发油,并对其挥发油化学组成进行了定性定量的研究,为临床应用及科研提供参考。

1 材料

药材为果上叶(药材采自兴义,由贵州大学关平教授鉴定为兰科石豆属植物极香石豆兰 *B. odoratissimum*),所用试剂均为国产分析纯。美国安捷伦公司(Agilent) HP6890/HP5975C GC-MS 气质联用仪。

2 方法与结果

2.1 果上叶挥发油的提取 取果上叶粉 50 g,加入水 2 000 mL 及适量正己烷,采用《中国药典》挥发油提取装置^[7]提取,收集上层油状物,用无水硫酸钠干燥作为供试品。

2.2 气相色谱-质谱测定 取果上叶提取物 1 μL ,

进样,用 Agilent6890/5975C GC-MS 仪器进行分离测定。色谱柱为 HP-5MS Phenyl Methyl Siloxane(0.25 μm \times 250 μm \times 30 m)弹性石英毛细管柱,柱温 50 (保留 2 min),以 4 $\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 300 (保持 2 min);汽化室温度 250 ;载气为高纯度 He (99.99%);柱前压 7.62 Psi;流速 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;进样量 1 μL ;分流比 40:1。离子源 EI 源;离子源温度 230 ;四级杆温度 150 ;电子能量 70 eV;发射电流 34.6 μA ;倍增器电压 1 315 V;接口温度 280 ;溶剂延迟 4 min;质量范围 m/z 10 ~500。

2.3 定性定量分析 通过 HP MSD 化学工作站检索 Nist05 标准质谱图库和 WILEY275 质谱图库,同时结合有关质谱图文献解析,确认果上叶挥发性物质的化学成分。通过 HP MSD 化学工作站数据处理系统,按峰面积归一化法进行计算求出果上叶各化学成分的峰面积相对百分含量。

2.4 结果 果上叶化学组分图谱见图 1,各化学成分的峰面积相对百分含量见表 1。

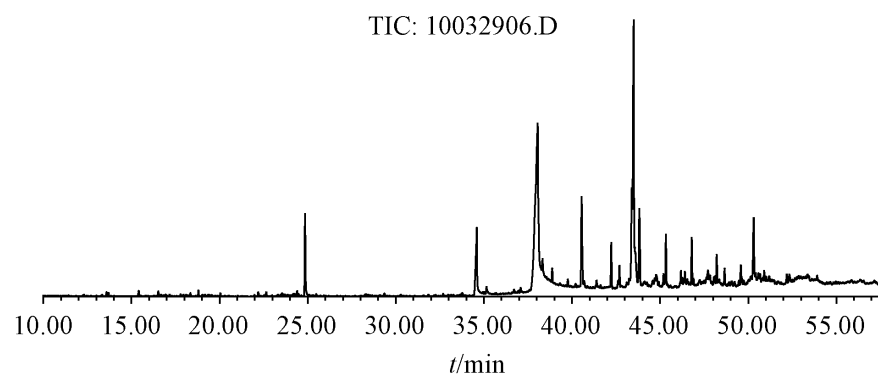


图 1 果上叶挥发性成分总离子流图

表 1 果上叶检出化学成分及相对含量

No.	保留时间 /min	化合物	分子式	相对分子质量	含量 /%
1	13.576	linalool 沉香醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154	0.109
2	13.689	nonanal 壬醛	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	142	0.121
3	15.395	silane, cyclohexyldimethoxymethyl-环己基二甲氧基 甲基硅烷	$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}$	188	0.212
4	16.507	estragol 茴香醚	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$	148	0.214
5	17.158	dodecane, 4-methyl- 4-甲基-十二烷	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	184	0.055
6	18.091	dodecane, 4,6-dimethyl- 4,6-二甲基十二烷	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	198	0.024
7	19.325	tridecane 十三烷	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	184	0.032
8	21.964	tetradecane 十四烷	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	198	0.044
9	22.190	(E)-. .-nitrostyrene (E)-. .-硝基苯乙烯	$\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2$	149	0.183
10	22.642	.-caryophyllene -石竹烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	0.150
11	23.547	hexadecane 十六烷	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	226	0.081
12	24.857	2,4-di-tert-butylphenol 2,4-二叔丁基苯酚	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$	206	3.264
13	28.561	1-heptadecene 1-十七碳烯	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}$	238	0.017
14	28.655	octadecane 十八烷	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	254	1.020
15	31.860	3-ethoxyphenylacetone hydroxyoxime 3-乙氧苯基羟 肟基丙酮	$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2$	193	0.047
16	32.679	methyl glycol phthalate 甲基乙二醇邻苯二甲酸酯	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6$	282	0.083

续表

No.	保留时间 /min	化合物	分子式	相对分子质量	含量 /%
		7, 9-di-tert-butyl-1-oxaspiro[4. 5]			
17	33. 782	deca-6, 9-diene-2, 8-dione 7, 9-二叔丁基-1-1-氧杂螺 [4. 5]-6, 9-二烯-2, 8-二酮	C ₁₇ H ₂₄ O ₃	276	0. 155
18	34. 574	palmitic acid 棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	5. 413
19	35. 026	9, 17-octadecadienal 9, 17-十八二烯醛	C ₁₈ H ₃₂ O	264	0. 042
20	35. 158	9-octadecenal, (Z)-顺-9-十八烯醛	C ₁₈ H ₃₄ O	266	0. 529
21	37. 090	heptadecane, 2, 6, 10, 15-tetramethyl-2, 6, 10, 15-四 甲基十七烷	C ₂₁ H ₄₄	296	1. 837
22	37. 957	oleic acid 油酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	25. 079
23	39. 314	9, 17-octadecadienal 9, 17-十八二烯醛	C ₁₈ H ₃₂ O	264	0. 298
24	40. 577	tricosane 二十三烷	C ₂₃ H ₄₈	324	6. 344
25	42. 217	tetracosane 二十四烷	C ₂₄ H ₅₀	338	3. 768
26	42. 701	1-monolein 1-十八烯酸单甘油酯.	C ₂₁ H ₄₀ O ₄	356	2. 146
27	43. 093	9, 12-octadecadien-1-ol 9, 12-十八二烯-1 醇	C ₁₈ H ₃₄ O	266	0. 192
28	43. 395	1-monolinolein 亚油酸甘油酯	C ₂₁ H ₃₈ O ₄	354	4. 953
29	43. 499	Z-9-octadecenal Z-9-十八烯醛	C ₁₈ H ₃₄ O	266	18. 075
30	43. 819	pentacosane 二十五烷	C ₂₅ H ₅₂	352	4. 332
31	44. 582	dilauryl ether 双十二烷基乙醚	C ₂₄ H ₅₀ O	354	0. 359
32	44. 686	octadecane, 5, 14-dibutyl-5, 14-二丁基-十八烷,	C ₂₆ H ₅₄	366	0. 440
33	45. 332	hexacosane 二十六烷	C ₂₆ H ₅₄	366	3. 387
34	46. 810	heptacosane 二十七烷	C ₂₇ H ₅₆	380	3. 841
35	48. 223	octacosane 二十八烷	C ₂₈ H ₅₈	394	3. 102
36	48. 673	squalene 角鲨烯	C ₃₀ H ₅₀	410	0. 721
37	49. 582	nonacosane 二十九烷	C ₂₉ H ₆₀	408	0. 576
38	50. 916	triacontane 三十烷	C ₃₀ H ₆₂	422	0. 203
				合计	91. 448

3 讨论

在果上叶挥发性成分中共分离鉴定出 38 个化学成分, 占挥发油总量的 91. 448%, 多为萜类化合物(单萜、倍半萜)和链状芳香族化合物(烷烃、醇、酯及羧酸)等, 其中相对含量较高的为 Z-9-十八烯醛 18. 075%、2, 4-二叔丁基苯酚 3. 264%、棕榈酸 5. 413%、油酸 25. 079%、二十三烷 6. 344%、二十四烷 3. 768%、1-十八烯酸单甘油酯 2. 146%、亚油酸甘油酯 4. 953%、二十五烷 4. 332%、二十六烷 3. 387%、二十七烷 3. 841%、二十八烷 3. 102%。其中棕榈酸, 有显著抑制病原真菌菌丝生长和孢子萌发的作用^[8], 而本品中含量最高的成分油酸, 可为合成硝基油酸提供一定的原料, 据相关文献报道, 其硝基衍生物硝基油酸经预处理 48 h, 可减轻 LPS 所致的系统及局部性炎症反应, 并改善肾脏、肝脏及心血管系统功能障碍^[9]。以上检测分析结果可以看出, 果上叶的挥发性成分是很丰富的, 需从不同角度和不同方法对其进行研究, 本文是首次对果上叶的挥发性化学成分进行研究, 为综合利用果上叶提供了科学依据。果上叶容易与石斛相互混淆, 通过本文

对其挥发性成分的研究, 为果上叶与石斛的鉴别提供一些依据。

[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, 2005: 195.
- [2] 李宗汉, 唐心遂. 复方果上叶止咳糖浆治疗急、慢性支气管炎疗效观察[J]. 成空药学, 1992, 6(2): 24.
- [3] 吴斌, 吴德康, 陈坚波. 广东石豆兰不同提取部位抗肿瘤实验研究[J]. 南京中医药大学学报, 2004, 20(2): 114.
- [4] 刘建新, 周青, 连其深. 石仙桃对中枢神经系统的作用[J]. 赣南医学院学报, 2004, 24(2): 119.
- [5] 胡成钢, 云雪林. 贵州果上叶药用植物的整理[J]. 中草药, 1996, 27: 195.
- [6] 瞿显友, 杨文兴. 土家族常用子叶的鉴别[J]. 中国民族医药杂志, 1998, 4(1): 41.
- [7] 中国药典. 一部[S]. 2005: 133.
- [8] 李晶, 阮维斌, 陈永智, 等. 天然脂肪酸类物质对温室连作黄瓜和番茄幼苗生长的影响[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(3): 1022.
- [9] Haiping W. Nitro-oleic acid protects against endotoxin-induced endotoxemia and multi-organ injury in mice[J]. Am J Physiol Renal Physiol, 2010, 297(3): F553.

[责任编辑 顾雪竹]