

山莓叶挥发油化学成分的分析

程 怡¹, 程天印^{2*}¹中南大学 湘雅二医院, 长沙 410083; ²湖南农业大学 动物医学院, 长沙 410128

摘要:本研究以水蒸气蒸馏法提取山莓叶挥发油, 气相色谱-质谱法 (GC-MS) 鉴定挥发油的成分, 峰面积归一化法确定各成分的相对含量, 结果表明: 山莓叶挥发油含化学成分 133 种, 其中 88 种成分得以鉴定; 在挥发油成分中, 二十一烷 (C₂₁H₄₄) 相对含量最多, 为 15.7%, 其次为植物醇 (C₂₀H₄₀O) 和 (+)-香橙烯 (C₁₅H₂₄), 相对含量依次为 12.3%, 7.98%。

关键词: 山莓叶; 挥发油; 气相色谱-质谱法

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

On the Constituents of the Volatile Oils from *Rubus corchorifolius* Leaf by GC-MS

CHENG Qia¹, CHENG Tian-yin^{2*}¹The second xiangya hospital, Central South University, Changsha 410078, China;²College of Veterinary Medicine, Hunan Agricultural University, Changsha, Changsha 410128, China

Abstract: The volatile oil of *Rubus corchorifolius* leaf was extracted by steam distillation, its constituents were analyzed and identified with gas chromatography-mass (GC-MS), and adopted the peak area normalizing to quantitate. The results show that 133 constituents were separated from the volatile oil, and 88 compounds of them were identified. The relative content of Heneicosane (C₂₁H₄₄) in the volatile oil is 15.7%, that of Poyhtol (C₂₀H₄₀O) and (+)-Aromadendrene (C₁₅H₂₄) are 12.3% and 7.98% respectively.

Key words: *Rubus corchorifolius*; the volatile oils; GC-MS

山莓 (*Rubus corchorifolius* L. f.), 蔷薇科、悬钩子属植物, 又名三月泡、悬钩子、龙船泡、牛奶泡、泡儿刺等, 根、茎、叶、果均可入药^[1], 是苗医常用的药材之一^[2]。山莓叶性平, 微苦, 具有清热利咽、解毒敛疮、消肿解毒的功效, 主治咽喉肿痛、多发性脓肿、乳腺炎等症^[3]。湖南湘西民众常用鲜叶治疗鸡、猪下痢。山莓广泛分布在我国除东北、内蒙古、新疆、西藏外的其他各省、市、自治区, 野生资源蕴藏量极大^[1]。为了更好地利用这一野生草药资源, 笔者对山莓叶的药用成分和药效作用进行了观察、研究, 本文是对其挥发油成分的分析结果。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 主要仪器

GC-MS 联用仪 (QP2010 型): 日本岛津

挥发油提取器 (BB89hfyttq 型): 北京中西远大科技有限公司

1.1.2 试验样品

实验用山莓叶采自湖南吉首, 经湖南农业大学生物科学技术学院植物科学系朱卫平教授鉴定为蔷薇科植物山莓 (*Rubus corchorifolius* Linn. f.) 的叶, 标本保存于湖南农业大学动物医学院中兽药实验室。

1.2 方法

1.2.1 挥发性成分的提取^[4,5]

精密称取山莓叶干粉 200.00 g, 加水 800.00 mL, 按 2005 版《中国药典》一部附录 XD 方法 (甲法) 提取挥发油 6 h。以乙醚萃取挥发油 2 次; 合并萃取液, 然后于 40~50 °C 水浴挥去乙醚; 用无水硫酸钠脱水, 得纯净挥发油。

1.2.2 GC-MS 分析^[6]

1.2.2.1 气相色谱条件

载气为氦气 (99.999%), 流速为 1.0 mL/min 柱前压 50kPa, 汽化室温度 250 °C, OV-1 甲基硅橡胶毛细管柱 (25 m × 0.25 mm)。程序升温: 起始柱

温 110 ℃,以升温速率 2 ℃/min,升温到 280 ℃,保持 10 min。进样量 1 μL,分流比 20:1。

1.2.2.2 质谱条件

电离方式为 EI,电子能量为 70 eV,电子源温度 230 ℃,接口温度 280 ℃,检测量为 0.75 KV,质量扫描范围为 50-444 amu,分辨率为 2500。

1.2.2.3 定性定量分析

用气相色谱-质谱-计算机联用仪进行分析鉴定,通过 G1701BA 化学工作站数据处理系统,检索 Nist147 标准质谱图库,结合有关文献人工谱图解析,确认挥发油的各个化学成分。

通过 G1701BA 化学工作站数据处理系统,按峰面积归一化法进行定量分析,分别求得各化学成分在山莓叶挥发油中的相对质量分数。

2 结果与分析

2.1 提取结果

由 200 g 山莓叶提取获得挥发油 0.11 mL,即得油率为 0.005% (V/W)。挥发油为淡黄色油状物,具有特殊的香味。

2.2 谱图分析结果

在 1.2.2 项的设定条件下对山莓叶挥发油进行分析,得到山莓叶挥发油化学成分的总离子流图。

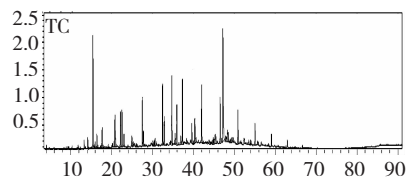


图 1 山莓叶挥发性成分总离子流图

Fig. 1 The total ions chromatogram of the volatile oil from *R. corchorifolius*

气相色谱仪从山莓叶挥发油分离出 133 种组分,经过质谱计算机数据系统检索鉴定了 88 种成分,其中烷类共 45 种,醇类 9 种,烯类 6 种。

在被鉴定的 88 种山莓叶挥发油成分中含量最多的是二十一烷 ($C_{21}H_{44}$),占 15.7%,其次为植物醇 ($C_{20}H_{40}O$) 和 (+)-香橙烯,相对含量依次为 12.3%,7.98%。

表 1 山莓叶挥发油主要成分

Table 1 The main constituents of the volatile oil from *R. corchorifolius* leaf

序号 No.	保留时间 RT(min)	相对含量 Content(%)	化合物名称 Name of compounds	分子式 Formula	分子量 MV
1	32.449	15.70	二十一烷 Heneicosane	$C_{21}H_{44}$	296.57
2	47.194	12.25	植物醇 Phytol	$C_{20}H_{40}O$	296.54
3	15.420	7.98	(+)-香橙烯 (+)-Aromadendrene	$C_{15}H_{24}$	204.35
4	34.709	4.65	1,2-环氧十八烷 1,2-Epoxyoctadecane	$C_{18}H_{36}O$	268.48
5	32.873	4.27	植烷 Phytane	$C_{20}H_{42}$	282.55
6	27.492	3.13	正十七烷 n-Heptadecane	$C_{17}H_{34}$	240.47
7	35.930	2.96	邻苯二甲酸二辛酯 Dioctyl phthalate	$C_{20}H_{30}O_6$	366.45
8	55.043	2.90	三十六烷 Hexatriacontane	$C_{36}H_{74}$	506.97
9	15.941	2.83	十六烷 n-Hexadecane	$C_{16}H_{34}$	226.44
10	20.802	2.79	十二烷酸 Lauric acid	$C_{12}H_{24}O_2$	200.31
11	22.132	2.64	蓝桉醇 (-)-Globulol	$C_{15}H_{26}O$	226.37
12	40.329	2.56	L-抗坏血酸-2,6-二棕榈酸酯 L-Ascorbyl dipalmitate	$C_{38}H_{68}O_8$	652.00
13	50.862	2.26	二十二烷 n-Docosane	$C_{22}H_{46}$	310.60
14	34.182	1.99	溴代十六烷 n-Hexadecyl bromide	$C_{16}H_{33}Br$	305.35
15	27.760	1.52	降植烷 Pristane	$C_{19}H_{40}$	268.59
16	39.593	1.44	异植物醇 Isophytol	$C_{20}H_{40}O$	296.53
17	17.691	1.40	十五烷 n-Pentadecane	$C_{15}H_{32}$	212.42
18	48.311	1.14	1,8-二氧杂环十七烷-9-酮 1,8-Dioxacycloheptadecan-9-one	$C_{15}H_{28}O_3$	256.00
19	40.408	1.05	十二烷基环己烷 Dodecylcyclohexane	$C_{18}H_{36}$	252.48
20	48.456	1.00	2-壬炔酸甲酯 2-Nonynoic acid	$C_{10}H_{16}O_2$	168.00

3 讨论

山莓叶中含有生物碱、有机酸、黄酮及其甙类、多糖、香豆素及内酯、酚类、鞣质、多肽及蛋白质、皂甙、三帖类、蒽醌、强心苷等多类药用成分⁽²⁾⁽⁷⁾,但仅个别成分被鉴定,如,6-甲氧基-7-羟基香豆素(*Scopletin*)⁽⁸⁾、对映-贝壳杉烷-3 α ,16 α ,17,19-四醇和对映-2-羰基-16 α -羟基-贝壳杉烷-17- β -D-葡萄糖苷⁽⁹⁾。

山莓叶挥发油的化学成分以烷类最多,其次分别为醇类、烯类和酮类。与毛莓叶挥发油成分构成相差较大。谭明雄从茅莓叶挥发油中鉴定出20种成分,其中有机酸类化合物7种,醇酚4种,醛3种,烷类2种⁽⁴⁾。

参考文献

- 1 Flora of China Editorial Committee(中国植物志编委会). Flora of China(Vol. 37). Beijing: Science Press. 1985.
- 2 Wang SQ(王世清), Pan WG(潘文刚), Zhang ZY(张志勇). Species identification and ingredients study of Sanyuepao. *Chin J Ethnomed Ethnopharm*(中国民族民间医药杂志), 2002, 54: 47-62.
- 3 Fujian Institute of Pharmaceutical Research(福建医药研究所). Flora of Fujian. Fuzhou: Fujian People's Publishing House, 1979.

- 4 Tan MX(谭明雄), Wang HS(王恒山), Li S(李霜), et al. Studies on the chemical constituents of the essential oil from the leaves of *Rubus parvifolius*. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发), 2003, 15: 32-33.
- 5 Chinese Pharmacopoeia Commission(国家药典委员会). Pharmacopoeia of the People's Republic of China(中华人民共和国药典). Beijing: People's Medical Publishing House, 2005.
- 6 Liu XQ(刘向前), Chen SZ(陈素珍), Ni N(倪娜). Studies on the chemical constituents of the volatile oil from *Artemisia argyi* leaves by GC-MS. *J Chin Med Mater*(中药材), 2005, 28: 1070-1071.
- 7 Dong ZS(董振生), Cheng TY(程天印), Li D(李丹), et al. Studies on chemical composition and antimicrobial effect of the alkaloid of *Rubus Corchorifolius*. *J Animal Sci Veterinary Med*(畜牧兽医杂志), 2008, 27(6): 25-30.
- 8 Chen BH(陈炳华), Yu W(余望), Liu JQ(刘剑秋). A primary study on coumarin component in the stems and leaves of *Rubus corchorifolius* L. f. *J Fujian Teachers Univ*(福建师范大学学报), 2001, 17(3): 81-83.
- 9 Zhang M(张敏), Cao Y(曹庸), Du FL(杜方麓), et al. Isolation and identification of two new diterpenoid from *Rubus corchorifolius* L. f. *Acta Pharm Sin*(药学学报). 2007, 42: 1155-1158.

(上接第516页)

- 3 Li G(李刚). Chemical constituents of three endolichenic fungi. Jinan: Shandong University(山东大学), MSc. 2012.
- 4 J Carmichael, WG DeGraff, AF Gazdar, et al. Evaluation of a tetrazolium-based semiautomated colorimetric assay: assessment of chemosensitivity testing. *Cancer Research*, 1987, 47: 936.
- 5 Zhang P(张鹏), Bao HY(包海鹰), Tu LGE(图力古尔). Chemical constituents from sporophore of *Hericium coraloides*(I). *Chin Tradit Herb Drug*(中草药), 2012, 12.
- 6 Chen P(陈苹), Wu J(吴娇), Dai HF(戴好富), et al. Chemical constituents from endophytic fungus S26 of *Cephalotaxus hainanensis*. *Chin J Med Chem*(中国药物化学杂志), 2008, 18: 279-283.
- 7 Ma ZM(马志敏), Chen XR(陈兴荣). Chemical constituents of *Thamnia vermicularis*. *LiShiZhen Med Mater Med*

Res(时珍国医国药), 2001, 12: 872-873.

- 8 Wang N(王宁), Wang JH(王金辉), Li X(李铤). Chemical constituents of the aerial part of *Bupleurum chinense DC*. *J Shenyang Pharm Univ*(沈阳药科大学学报), 2005, 22: 342-344.
- 9 Vleggaar R, PS Steyn, DW Nagel. Constitution and absolute configuration of austdiol, the main toxic metabolite from *Aspergillus ustus*. *J Chem Soc, Perkin Trans. 1*, 1974: 45-49.
- 10 Xu J, et al. Chromones from the endophytic fungus *Pestalotiopsis* sp. isolated from the Chinese mangrove plant *Rhizophora mucronata*. *J Nat Prod*, 2009, 72: 662-665.
- 11 Capon RJ, Stewart M, Ratnayake R, et al. Citromycetins and Bilains A-C: New Aromatic Polyketides and Diketopiperazines from Australian marine-derived and terrestrial *Penicillium* spp. *J Nat Prod*, 2007, 70: 1746-1752.