

文章编号:1001-6880(2014)7-1051-05

民族药木耳菜挥发油成分和脂溶性成分 GC-MS 分析

周杨晶,李发荣*,吴臻,宋双红,王喆之

陕西师范大学生命科学学院 教育部药用资源与天然药物化学重点实验室,西安 710062

摘要:采用水蒸气蒸馏法和索氏提取法提取木耳菜挥发油和脂溶性成分,利用GC-MS技术鉴定挥发油和脂溶性成分。鉴定出47个挥发油成分和20个脂溶性成分。其挥发油成分主要有依兰烯(7.30%)、 δ -杜松烯(6.85%)、氧化石竹烯(5.90%)、1,5,9-三甲基-12-(1-甲基乙基)-4,8,13-环戊二烯并环辛四烯-1,3-二醇(5.83%)等。脂溶性成分主要有8,11-十八碳二烯酸甲酯(16.09%)、棕榈酸甲酯(12.15%)、花生酸甲酯(7.06%)、亚麻酸甲酯(7.00%)等。

关键词:木耳菜;挥发油;脂溶性成分;GC-MS分析

中图分类号:R284.1;Q946.9

文献标识码:A

GC-MS Analysis Volatile Oil and Fat-soluble Components of *Gynura cusimbua*

ZHOU Yang-jing, LI Fa-rong*, WU Zhen, SONG Shuang-hong, WANG Zhe-zhi

College of Life Sciences Shaanxi Normal University, Key Laboratory of Ministry of Education for Medicinal Resources and Natural Pharmaceutical Chemistry, Xi'an 710062, China

Abstract: The volatile oil and fat-soluble components of *Gynura cusimbua* were extracted by hydrodistillation and Soxhlet extraction, followed by the analysis using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). 47 and 20 kinds of volatile oil and fat-soluble components were detected and identified in the extracts of *G. cusimbua*. The volatile oil of *G. cusimbua* mainly contained ylangene (7.30%), δ -cadinene (6.85%), caryophyllene oxide (5.90%) and 1,5,9-trimethyl-12-(1-methylethyl)-4,8,13-Cyclotetradecatriene-1,3-diol (5.83%). The fat-soluble components of *G. cusimbua* mainly contained 8,11-octadecadienoic acid, methyl ester (16.09%), hexadecanoic acid, methyl ester (12.15%), eicosanoic acid, methyl ester (7.06%) and linolenic acid methyl ester (7.00%).

Key words: *Gynura cusimbua*; volatile oil; fat-soluble; GC-MS analysis

民族药木耳菜为菊科菊三七属植物木耳菜 *Gynura cusimbua* (D. Don) S. Moore 的全草。又名箐跌打、石头菜、西藏三七草。始载于《思茅中草药》^[1]。性味甘、苦,平。具有接筋续骨,消肿散瘀的功效。主治骨折,跌打扭伤,风湿性关节炎。分布于四川、云南、西藏。生于海拔1350~3400 m的林下、山坡或路边草丛中,印度、尼泊尔、缅甸、泰国也有分布。为四川云南彝族、拉祜族等少数民族地区用药^[2]。本文对国产木耳菜挥发油成分和脂溶性成分进行分析研究,为进一步合理开发利用这一民族药物资源提供科学依据。

1 仪器、试剂与材料

1.1 仪器与试剂

QP-2010型气相色谱-质谱联用仪(日本 SHI-

MADZU 公司);FZ102 微型植物粉碎机(黄骅市中兴有限责任公司);SL202N 型药物电子天平(上海明桥精密科学仪器有限公司);索氏提取装置;水蒸气蒸馏提取装置。试剂均为分析纯。

1.2 材料

木耳菜 2010 年 10 月采自四川会理县,海拔 2000 m,鉴定为菊科菊三七属植物木耳菜 *Gynura cusimbua* (D. Don) S. Moore 的全草。凭证标本保存于陕西师范大学生命科学学院标本室。

2 实验方法

2.1 挥发油成分分析

2.1.1 挥发油成分的提取

取粉碎后的干燥木耳菜全草 100.00 g 应用水蒸气蒸馏法提取 5 h。用乙醚 1 mL 对馏出物进行萃取,取上层有机相于具塞试管中,经无水硫酸钠干燥

后,过滤,密封,稀释,进行 GC-MS 分析。

2.1.2 挥发油的 GC-MS 分析条件

GC 条件: RTX-5MS 弹性石英毛细管色谱柱 ($0.25\text{ mm} \times 30\text{ m}, 0.25\text{ }\mu\text{m}$)。采用程序升温: $80\text{ }^\circ\text{C}$ 开始,以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 $160\text{ }^\circ\text{C}$,再以 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 $165\text{ }^\circ\text{C}$,最后以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 $260\text{ }^\circ\text{C}$,保持 2 min ,进样口温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$;载气为高纯度氦气 (99.999%),柱内载气流量 $3\text{ mL}/\text{min}$;分流比为 $20:1$;进样量 $1\text{ }\mu\text{L}$ 。

MS 条件: EI 离子源;离子源温度 $200\text{ }^\circ\text{C}$;接口温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$;电子能量 70 eV ;倍增器电压 0.9 kV ;溶剂延时 3.5 min ;扫描范围 $40\sim600\text{ amu}$ 。

2.2 脂溶性成分分析

2.2.1 脂溶性成分的提取和甲酯化

取粉碎后的干燥木耳菜全草 20.00 g 置于索氏提取器中,参照李星等^[3]的文献提取木耳菜脂溶性成分并甲酯化。

2.2.2 脂溶性成分的 GC-MS 条件

GC 条件: RTX-5MS 弹性石英毛细管色谱柱 ($0.25\text{ mm} \times 30\text{ m}, 0.25\text{ }\mu\text{m}$)。采用程序升温: $100\text{ }^\circ\text{C}$ 开始, $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 $200\text{ }^\circ\text{C}$,再以 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 $220\text{ }^\circ\text{C}$,保持 2 min ,最后以 $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 $260\text{ }^\circ\text{C}$,保持 2 min 。进样口温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$;载气为高纯度氦气 (99.999%),柱内载气流量 $3\text{ mL}/\text{min}$;分流比为 $20:1$;进样量 $1\text{ }\mu\text{L}$ 。

MS 条件: EI 离子源;离子源温度 $200\text{ }^\circ\text{C}$;接口温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$;电子能量 70 eV ;倍增器电压 0.9 kV ;溶剂延时 4 min ;扫描范围 $40\sim600\text{ amu}$ 。

3 结果与讨论

实验应用水蒸气蒸馏法和索氏提取法从木耳菜的干燥全草中提取挥发油成分和脂溶性成分,运用 GC-MS 联用技术进行分析,鉴定出 47 个挥发油成分和 20 个脂溶性成分,总离子流图见图 1 和图 2。通过 NIST27 以及 NIST147 谱库的检索,结合面积归一化法对所含的各种成分进行分析,结果见表 1 和表 2。结果显示木耳菜的挥发油成分主要为依兰烯 (7.30%)、 δ -杜松烯 (6.85%)、氧化石竹烯 (5.90%)、1,5,9-三甲基-12-(1-甲基乙基)-4,8,13-环戊二烯并环辛四烯-1,3-二醇 (5.83%)。木耳菜

的脂溶性成分主要有烷类、不饱和脂肪酸和醇,其中脂肪酸 9 个,主要为不饱和脂肪酸,其不饱和度为 1 的 7 个,不饱和度为 3 的 1 个,不饱和度为 4 的 1 个。1 个醇类即叶绿醇,含量高达 14.86%。

有文献研究发现氧化石竹烯有明显的镇痛和抗炎作用^[4];桉油精也有抗炎作用,用于治疗支气管哮喘气道炎症,其机制与抑制花生四烯酸代谢和人类单核细胞细胞因子肿瘤坏死因子、白介素 1β 、白三烯 B_4 、血栓素 B_2 等的产生有关^[5,6];石竹烯有平喘作用,用于治疗老年慢性支气管炎,对皮肤炎症及消化系统溃疡也有较好的疗效^[7];愈创醇具有镇咳、祛痰作用,用于治疗支气管炎^[8]。说明氧化石竹烯、桉油精、石竹烯、愈创醇等可能是木耳菜抗炎作用的物质基础。

正十六烷酸具有较强的增强心肌活性^[9]。角鲨烯有降低血清胆固醇水平和保护心血管的作用,体外和动物实验还显示角鲨烯可有效地抑制结肠癌、肺癌和皮肤癌^[10]。叶绿醇是制备维生素 E 和维生素 K 的中间体,有降低胆固醇的作用,能够阻碍动物性胆固醇被人体吸收,被称作血管清道夫^[11]。本实验通过对木耳菜挥发性成分和脂溶性成分的研究,发现其具有多种活性成分,为今后深入研究开发木耳菜这一民族药物资源提供一定的基础资料和参考价值。

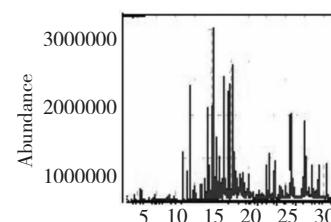


图 1 木耳菜挥发油总离子流图

Fig. 1 GC-MS Total ion chromatogram (TIC) of volatile oil of *G. cusimba*

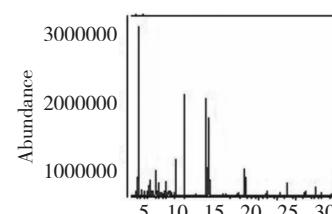


图 2 木耳菜脂溶性成分总离子流图

Fig. 2 GC-MS TIC of fat-soluble components of *G. cusimba*

表 1 木耳菜挥发油成分鉴定结果

Table 1 Compounds identified in the volatile oil of *G. cusimba*

编号 No.	保留时间 RT/min	化合物名称 Compound	分子式 Molecular Formula	相对 含量 RC(%)
1	4.56	Tetradecane 十四烷	C ₁₄ H ₃₀	0.10
2	5.33	Linalool 芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.28
3	7.27	α,α,4-Trimethyl-3-cyclohexene-1-methanol α,α,4-三甲基-3-环己烯-1-甲醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.18
4	9.15	4,6-Dimethyl-dodecane 4,6-二甲基-十二烷	C ₁₄ H ₃₀	0.18
5	10.95	α-Cubebene α-毕澄茄烯	C ₁₅ H ₂₄	1.74
6	11.61	Copaene 古巴烯	C ₁₅ H ₂₄	1.02
7	11.96	1,2,3,4,4a,5,6,8a-Octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-, (1α,4aβ,8aα)-naphthalene (1α,4aβ,8aα)-7-甲基-4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢化萘	C ₁₅ H ₂₄	4.48
8	12.50	(1,1-Dimethyldecyl)-benzene (1,1-二甲基癸基)-苯	C ₁₈ H ₃₀	0.48
9	12.69	Caryophyllene 石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	0.55
10	13.49	α-Caryophyllene α-石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	0.55
11	13.94	β-Cadinene β-杜松烯	C ₁₅ H ₂₄	0.85
12	14.44	Guaiol 愈创醇	C ₁₅ H ₂₆ O	4.82
13	14.56	α-Murolene α-衣兰油烯	C ₁₅ H ₂₄	1.41
14	14.67	Aromadendrene 香橙烯	C ₁₅ H ₂₄	0.37
15	14.93	Ledol 喇叭醇	C ₁₅ H ₂₆ O	3.77
16	15.09	δ-Cadinene δ-杜松烯	C ₁₅ H ₂₄	6.85
17	15.32	Cadina-1(2),4-diene 1(2),4-杜松二烯	C ₁₅ H ₂₄	0.80
18	15.58	1,2-Dihydro-1,1,6-trimethyl-naphthalene 1,1,6-三甲基-1,2-二氢化萘	C ₁₃ H ₁₆	3.00
19	15.93	Nerolidol 橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	1.99
20	16.43	Spathulenol 匙叶桉油烯醇	C ₁₅ H ₂₄ O	1.46
21	16.55	Caryophyllene oxide 氧化石竹烯	C ₁₅ H ₂₄ O	5.90
22	16.71	Hexadecane 十六烷	C ₁₆ H ₃₄	2.30
23	17.07	Carotol 胡萝卜醇	C ₁₅ H ₂₆ O	2.23
24	17.21	1,5,9-Trimethyl-12-(1-methylethyl)-4,8,13-cyclotetradecatriene-1,3-diol 1,5,9-三甲基-12-(1-甲基乙基)-4,8,13-环戊二烯并环辛四烯-1,3-二醇 1,2,3,4,4a,7,8,8a-Octahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-,	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	5.83
25	17.39	[1R-(1α,4β,4aβ,8aβ)]-1-naphthalene [1R-(1α,4β,4aβ,8aβ)]-1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-1,2,3,4,4a,7,8,8a-八氢萘烯-1-醇	C ₁₅ H ₂₆ O	1.85
26	17.67	Ylangene 依兰烯	C ₁₅ H ₂₄	7.30
27	18.05	4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-3-butene-2-ol 4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-醇	C ₁₃ H ₂₂ O	2.92
28	18.33	Thujopsene 罗汉柏烯	C ₁₅ H ₂₄	2.95
29	19.09	1a,2,3,5,6,7,7a,7b-Octahydro-1,1,4,7-tetramethyl-, [1aR-(1aα,7a,7aβ,7bα)]-1H-cycloprop[e]azulene	C ₁₅ H ₂₄	1.64
30	19.33	[1aR-(1aα,7a,7aβ,7bα)]-1a,2,3,5,6,7,7a,7b-八氢-1,1,4,7-四甲基-1H-环丙奥 8,14-Cedranoxide 8,14-雪松烯环氧化物	C ₁₅ H ₂₄ O	1.87
31	20.00	Hexadecanal 十六醛	C ₁₆ H ₃₂ O	2.16
32	22.47	Eucalyptol 桉油精	C ₁₀ H ₁₈ O	1.70
33	23.47	1,2-Epoxyhexadecane 1,2-环氧十六烷	C ₁₆ H ₃₂ O	0.98
34	23.61	6,10,14-Trimethyl-2-Pentadecanone 6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	C ₁₈ H ₃₆ O	1.68
35	24.12	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester 邻苯二甲酸二异丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0.47

36	25.66	<i>n</i> -Hexadecanoic acid 正十六烷酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	4.90
37	26.16	Octadecane 十八烷	C ₁₈ H ₃₈	0.29
38	27.42	Heneicosane 二十一烷	C ₂₁ H ₄₄	0.48
39	27.62	Phytol 叶绿醇	C ₂₀ H ₄₀ O	3.03
40	28.14	Oxacycloheptadec-8-en-2-one 氧杂环十七碳-8-烯-2-酮	C ₁₆ H ₂₈ O ₂	0.25
41	28.52	Eicosane 二十烷	C ₂₀ H ₄₂	1.37
42	28.65	Acetic acid, octadecyl ester 十八烷基酯乙酸	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	0.20
43	28.82	Octadecanal 十八醛	C ₁₈ H ₃₆ O	0.15
44	29.51	Tricosane 二十三烷	C ₂₃ H ₄₈	1.54
45	30.42	Tetratetracontane 四十四烷	C ₄₄ H ₉₀	0.84
46	31.33	Pentacosane 二十五烷	C ₂₅ H ₅₂	0.63
47	32.38	Heptadecane 十七烷	C ₁₇ H ₃₆	0.29

表2 木耳菜脂溶性成分鉴定结果

Table 2 Compounds identified in the fat-soluble components of *G. cusimbua*

编号 No.	保留时间 RT/min	化合物名称 Compound	分子式 Molecular Formula	相对 含量 RC(%)
1	5.79	α -Cubebene α -毕澄茄烯	C ₁₅ H ₂₄	0.41
2	6.14	Copaene 古巴烯	C ₁₅ H ₂₄	1.39
3	6.28 ^{1,2,3,4,4a,5,6,8a-Octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-,(1α,4aβ,8aα)-naphthalene (1α,4aβ,8aα)-7-甲基-4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢化萘}		C ₁₅ H ₂₄	13.32
4	9.90	Methyl tetradecanoate 十四烷酸甲酯	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	1.38
5	11.05	Pentadecanoic acid, methyl ester 十五烷酸甲酯	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0.30
6	11.22	Hexadecyl-oxirane 十六烷基环氧乙烷	C ₁₈ H ₃₆ O	3.63
7	12.39	Hexadecanoic acid, methyl ester 棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	12.15
8	13.99	Heptadecanoic acid, methyl ester 十七烷酸甲酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.31
9	15.30	8,11-Octadecadienoic acid, methyl ester 8,11-十八碳二烯酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	16.09
10	15.43	Linolenic acid methyl ester 亚麻酸甲酯	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	7.00
11	15.65	Phytol 叶绿醇	C ₂₀ H ₄₀ O	14.86
12	15.89	16-Methyl-heptadecanoic acid, methyl ester 16-甲基-十六烷酸甲酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	2.23
13	18.04	Hexadecyl-oxirane 十六烷基环氧乙烷	C ₁₈ H ₃₆ O	0.67
14	19.78	Nonacosane 二十九碳烷	C ₂₉ H ₆₀	0.60
15	20.59	Eicosanoic acid, methyl ester 花生酸甲酯	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	7.06
16	25.41	Heneicosane 二十一烷	C ₂₁ H ₄₄	0.67
17	26.25	Docosanoic acid, methyl ester 山嵛酸甲酯	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	3.51
18	28.73	Octadecanal 十八醛	C ₁₈ H ₃₆ O	1.95
19	30.16	Tetratetracontane 四十四烷	C ₄₄ H ₉₀	2.30
20	32.90	Squalene 角鲨烯	C ₃₀ H ₅₀	4.76

参考文献

1 State Administration of Traditional Chinese Medicine “Chinese Maeria Medica” editorial board (国家中医药管理局

《中华本草》编委会). Chinese Materia Medica (中华本草), Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1999. Vol 7, 853-854.

2 Zhang SY(张绍云), Fu KC(付开聪), Ni Y(倪亚), et al.

- The report of the medicinal plants used to treat the wound injury of the Lahu minority doctor. *J Yunnan Univ TCM*(云南中医学院学报),2007,30(6):18-20.
- 3 Li X(李星), Wang ZZ(王喆之). Analysis of fat-soluble components of Irkutsk Anemone Rhizome by GC-MS. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发), 2008, 20: 1040-1042.
- 4 Chavan MJ, Wakte PS, Shinde DB. Analgesic and anti-inflammatory activity of Caryophyllene oxide from *Annona squamosa* L. bark. *Phytomedicine*, 2010, 17:149-151.
- 5 Juergens UR, Stöber M, Vetter H. Inhibition of cytokine production and arachidonic acid metabolism by eucalyptol(1.8-cineole) in human blood monocytes *in vitro*. *Eur J Medic Res*, 1998, 3:508-510.
- 6 Juergens UR, Dethlefsen U, Steinkamp G, et al. Anti-inflammatory activity of 1.8-cineol (eucalyptol) in bronchial asthma: a double-blind placebo-controlled trial. *Respir Medic*, 2003, 97:250-256.
- 7 Na Z(纳智). Chemical constituents of essential oil from leaves of three species of *Clausena*. *Biomass Chem Engineer*(生物质化学工程), 2006, 40(2):19.
- 8 Shen HL(沈宏林), Xiang NJ(向能军), Xu Y(许永), et al. Analysis of fat-soluble components of *Ophiopogon Japonicus* by GC-MS. *Chin J Spectro Lab*(光谱实验室), 2008, 25: 669-672.
- 9 Kerial C, Bontemps L, Demaison L, et al. Influence on the myocardial and blood activity course of the characteristics of the labelled fatty acid injected i. v. into mice. *Eur Heart J*, 1985, 6(Suppl B):13-19.
- 10 Yue CJ, Jiang Y. Impact of methyl jasmonate on squalene biosynthesis in microalga *Schizochytrium mangrovei*. *Process Biochem*, 2009, 44:923-927.
- 11 Zhu JJ(朱俊洁), Meng XY(孟祥颖), Wu Y(乌娘), et al. Analysis of the essential oils from fruits, stems, leaves, barks and trunk cores of *Prunus padns* Linn. *Chin J Anal Chem*(分析化学), 2005, 33 :1615-1618.

(上接第 1076 页)

- 5 Hu SQ(胡胜全), Yu HM(余惠旻), Liu TS(刘塔斯), et al. Neuroprotective effects of water extract of ginseng on SH-SY5Y cell apoptosis induced by amyloid β peptide. *Lishizhen Med Mater Med Res*(时珍国医国药), 2009, 20, 257-259.
- 6 Hu SQ, Han RW, Ma SH, et al. Protection against 1-methyl-4-phenylpyridinium ion (MPP^+) -induced apoptosis by water extract of ginseng (*Panax ginseng* C. A. Meyer) in SH-SY5Y cells. *J Ethnopharmacol*, 2011, 135:34-42.
- 7 Zhang S, Ye J, Dong G. Neuroprotective effect of baicalein on hydrogen peroxide-mediated oxidative stress and mitochondrial dysfunction in PC12 cells. *Mol Neurosci*, 2010, 40: 311-320.
- 8 Liao HB(廖红波), Liu P(刘屏), Hu Y(胡园), et al. The research of antidepressant and neuroprotective effect of Piperine. *Chin J Chin Mater Med*(中国中药杂志), 2009, 34: 1562-1565.
- 9 Jin Y(金英), Wang Y(王英), Liu WZ(刘婉珠), et al. Regulation of excitatory amino acid release by N-methyl-D-aspartate receptors in rat hippocampus. *J Jinzhou Med Colg*(锦州医学院学报), 2004, 25:1-4.
- 10 Zhang B(张斌), Xia ZL(夏作理), Zhao XM(赵晓民), et al. Establishment and evaluation of oxidative stress models. *Chin J Clin Rehabil*(中国临床康复), 2006, 44:112-114.
- 11 Li SD(李树殿), Fu L(富力), Lu Q(鲁岐), et al. Comparative study of active ginseng, fresh ginseng, dry ginseng and red ginseng ingredients (I). *J Ginseng Res*(人参研究), 1991, 4:23-24.
- 12 Li SD(李树殿), Sun XQ(孙晓秋), Chen D(陈丹), et al. Comparative study of active ginseng, fresh ginseng, dry ginseng and red ginseng ingredients(II). *J Ginseng Res*(人参研究), 1992, 1:6-8.
- 13 Li X(李霞), Sun LW(孙立伟), Shen Y(申野). The review of the activities of ginseng water-solute protein. *China Prac Med*(中国实用医药), 2010, 27:243-244.