

扁桃叶挥发油化学成分的研究

蒙丽丽¹, 刘红星¹, 吴怀恩²

(1. 广西师范学院 化学与生命科学学院, 南宁 530001; 2. 广西中医学院, 南宁 530001)

摘要: 采用水蒸气蒸馏法提取, 运用气相色谱—质谱联用技术(GC-MS), 首次对扁桃叶挥发油的化学成分进行分析, 并用气相色谱面积归一化法测定各成分的相对百分含量。共鉴定出其中的38种化合物, 占挥发油总量的94.52%, 其主要成分为: 大根香叶烯(18.33%), 喇叭醇(9.46%), 石竹烯(9.04%), δ -杜松烯(5.73%), 1R- α -蒎烯(5.32%), β -榄香烯(4.90%), α -古芸烯(4.26%), 5-甲基-2-(1,1-二甲基乙基)-苯酚(3.78%), 别芳萜烯(3.45%), δ -榄香烯(3.41%), γ -芹子烯(3.27%), 斯巴醇(3.20%), 其中多种成分具有生物活性。本结果为综合开发利用扁桃叶提供理论依据。

关键词: 扁桃叶; 挥发油; GC-MS

中图分类号: Q946.91 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2011)02-0278-03

Study on the chemical constituent of volatile oil from the leaves of *Mangifera persiciformis*

MENG Li-Li¹, LIU Hong-Xing¹, WU Huai-En²

(1. Chemistry and Life Science College, Guangxi Teachers Education University, Nanning 530001, China; 2. Guangxi Traditional Chinese Medical University, Nanning 530001, China)

Abstract: Volatile oil, extracted from the leaves of *Mangifera persiciformis* by steam distillation, was analyzed by gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS) for the first time. The relative contents in the volatile oil were determined by peak area normalization. 38 components were identified, which accounted for 94.52% of the volatile oil of the leaves. The major compositions were Germacrene D(18.33%), Ledol(9.46%), Caryophyllene(9.04%), δ -Cadinene(5.73%), 1(R)- α -Pinene(5.32%), β -Elemene(4.90%), α -Gurjunene(4.26%), Phenol, 2-(1,1-dimethyl-ethyl)-5-methyl-(3.78%), allo-aromadendrene(3.45%), δ -Elemene(3.41%), Selina-3,7(11)-diene(3.27%), Spathulenol(3.20%), and many of the components had biological activity. This study will provide theoretic basis for the multiple utilization and developments of the leaves of *M. persiciformis*.

Key words: leaves of *Mangifera persiciformis*; volatile oil; GC-MS

扁桃(*Mangifera persiciformis*)又称天桃木、酸果,为漆树科芒果属常绿阔叶乔木,主要分布在云南、贵州、广西等省区。其树形和果实与芒果相似,但叶子较窄小,果实也较小、稍扁,果肉柔软多汁,香甜似蜜,为亚热带名果。扁桃能入药,有理气健脾的功能,还有治积食不化及小肠疝气痛等功效,为广西

地方习用药材。扁桃叶有显著的镇咳、祛痰作用,能显著延长乙酰胆碱对豚鼠的致喘潜伏期,并有一定的抗炎症渗出作用(思秀玲等,1995)。广西有丰富的扁桃资源,然而目前人们对该植物的综合开发利用的研究较少,只对扁桃叶化学成分(思秀玲等,1995)及扁桃叶中芒果苷的含量进行了研究(黄海滨

收稿日期: 2010-06-21 修回日期: 2010-12-11

基金项目: 广西教育厅科研项目(200807MS105); 广西师范学院实验教学和实验技术项目(073421)[Supported by Research Project of Education Department of Guangxi(200807MS105); Project on Experiment Teaching and Technique of Guangxi Teachers Education University(073421)]

作者简介: 蒙丽丽(1972-),女(壮族),广西上林人,硕士,主要从事教学及植物有效成分分离提纯研究工作,(E-mail)mll_0001@163.com。

等,2004),对扁桃叶挥发油化学成分的研究还未见报道。为此,笔者采用水蒸气蒸馏法提取扁桃叶的挥发油,并用气相色谱—质谱联用(GC-MS)方法对挥发油成分进行了研究,用面积归一化法测定各成分的相对百分含量,共鉴定出 38 个相对含量超过 0.10%的化合物。所鉴定成分均为首次从该植物中获得,本研究可为将来开发利用这一植物资源提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

扁桃叶采自广西师范学院校园,由广西大学农学院徐炯志高级实验师鉴定。Agilent GC6890/MS5973 气相色谱—质谱仪(美国安捷伦公司生产);HP-5MS 毛细管柱(30 mm×0.25 mm×0.25 μm);电子天平(FA2004 型,上海衡平仪器仪表厂);Jk800 型离心沉淀器(上海精科实业有限公司);挥发油提取器;微型离心管。

1.2 挥发油的提取

称取新鲜扁桃叶 130 g,剪碎,放入 1 000 mL 挥发油提取器中,加 600 mL 蒸馏水,水蒸气蒸馏 6 h,收集挥发油,用无水硫酸钠脱水,得到具有特殊香味浅黄色油状物,收油率为 0.16%。

1.3 分析条件

色谱条件:载气为氦气(99.99%),流速为 1 mL/min,进样量 0.5 μL;分流比 100:1;进样口温度为 250 ℃;程序升温为 70~280 ℃,70 ℃保持 1

min,以 10 ℃/min 升至 120 ℃,保持 3 min,以 2 ℃/min 升至 150 ℃,保持 1 min,再以 30 ℃/min 升至终止温度 280 ℃,保持 1 min。质谱条件:接口温度:250 ℃,电离方式:EI,电子能量:70 eV,离子源温度:230 ℃。四极杆温度:150 ℃,谐调方式:标准调谐,质量扫描范围:45-550 u,电子倍增电压:1 247 V。

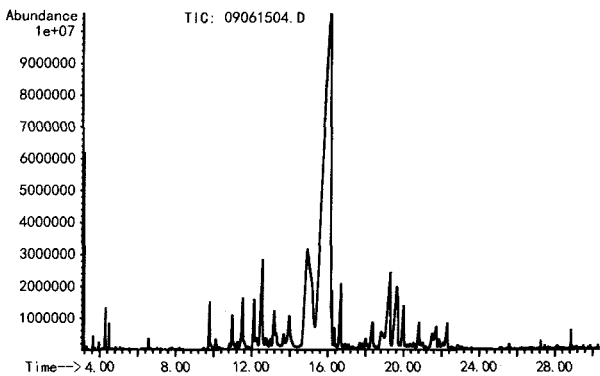


图 1 扁桃叶挥发油的总离子流图
Fig.1 Total ion current diagram of the volatile oil from leaves of *Mangifera persiciformis*

2 结果与分析

按上述色谱条件和质谱条件对挥发油进行分析,得总离子流图(图 1)。各色谱峰经 HP6890/5973(N)化学工作站 Wiley275、NIST02.L、NIST98.L 标准质谱图库进行检索分析,结合相关文献共确认 38 个相对含量超过 0.10%的成分(表 1)。

从表 1 看出,扁桃叶挥发油含量较丰富,已鉴定

表 1 扁桃叶挥发油的化学成分及含量
Table 1 Chemical constituents of the volatile oil from leaves of *Mangifera persiciformis*

序号 Serial number	保留时间 Retention time (min)	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	相对含量 Relative content (%)	匹配度 Matching degree (%)
1	3.15	1R-α-蒎烯 1(R)-α-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	5.32	95
2	3.34	α-蒎烯 Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene,2,6,6-trimethyl-,(+ /-)-	C ₁₀ H ₁₆	136	0.16	95
3	3.64	β-蒎烯 (-)Beta-pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.34	97
4	3.96	α-水芹烯 α-phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.22	87
5	4.29	β-水芹烯 β-Phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	136	1.41	91
6	4.49	顺-β-罗勒烯 cis-β-Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.68	94
7	6.56	α-松油醇 (+)-α-Terpineol(p-menth-1-en-8-ol)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.32	90
8	9.49	1,5,5-三甲基-6-亚甲基环己烯 1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.11	93
9	9.79	δ-榄香烯 δ-Elementene	C ₁₅ H ₂₄	204	3.41	97
10	10.12	咕巴烯 Copaene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.81	96
11	10.84	表圆线藻烯 Epizonarene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.38	94
12	10.98	萜澄茄油烯 alpha-Cubebene	C ₁₅ H ₂₄	204	2.81	98

续表 1

序号 Serial number	保留时间 Retention time (min)	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	相对含量 Relative content (%)	匹配度 Matching degree (%)
13	11.25	β -丁香烯 β -Bourbonene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.47	81
14	11.50	β -榄香烯 β -Elemene	C ₁₅ H ₂₄	204	4.90	96
15	12.11	α -古芸烯 α -Gurjunene	C ₁₅ H ₂₄	204	4.26	99
16	12.50	石竹烯 Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	9.04	97
17	12.75	β -古芸烯 β -Gurjunene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.71	95
18	12.98	绿花烯 Viridiflorene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.49	83
19	13.16	别芳萜烯 allo-aromadendrene	C ₁₅ H ₂₄	204	3.45	99
20	13.68	α -石竹烯 α -Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	1.06	97
21	14.84	大根香叶烯 Germacrene D	C ₁₅ H ₂₄	204	18.33	98
22	16.19	β -雪松烯 β -Himachalene	C ₁₅ H ₂₄	204	2.60	95
23	16.34	γ -杜松烯 γ -Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.92	98
24	16.65	δ -杜松烯 δ -Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	204	5.73	94
25	16.93	杜松 1,4 二烯 Cadina-1(2),4-diene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.28	98
26	17.10	γ -依兰油烯 γ -Murolene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.19	94
27	17.69	β -马榄烯 β -Maaliene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.30	95
28	17.83	γ -榄香烯 γ -Elemene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.24	91
29	18.00	表蓝桉醇 Epiglobulol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.72	96
30	18.34	γ -芹子烯 Selina-3,7(11)-diene	C ₁₅ H ₂₄	204	3.27	91
31	18.86	斯巴醇 Spathulenol	C ₁₅ H ₂₄ O	220	3.20	96
32	19.58	喇叭醇 Ledol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	9.46	93
33	19.97	5-甲基-2-(1,1-二甲基乙基)-苯酚 Phenol, 2-(1,1-dimethylethyl)-5-methyl-	C ₁₁ H ₁₆ O	164	3.78	80
34	20.53	绿花白千层醇 Viridiflorol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.33	86
35	21.50	1,7,7-三甲基-2-乙烯基二环[2.2.1]-2-庚烯 1,7,7-Trimethyl-2-vinylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene	C ₁₂ H ₁₈	162	1.60	83
36	22.26	α -杜松醇 α -cadinol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	2.49	95
37	27.25	植酮 Hexahydrofarnesyl acetone	C ₁₈ H ₃₆ O	268	0.19	95
38	28.85	植醇 Phytol	C ₂₀ H ₄₀ O	296	0.54	91

出相对含量超过 0.10% 的 38 种化合物占挥发油总量的 94.52%。其主要化学成分为:大根香叶烯(18.33%),喇叭醇(9.46%),石竹烯(9.04%), δ -杜松烯(5.73%),1R- α -蒎烯(5.32%), β -榄香烯(4.90%), α -古芸烯(4.26%),5-甲基-2-(1,1-二甲基乙基)-苯酚(3.78%),别芳萜烯(3.45%), δ -榄香烯(3.41%), γ -芹子烯(3.27%),斯巴醇(3.20%),占挥发油总量的 74.16%。

3 讨论

在所鉴定的化合物中,大香叶烯 D(Germacrene D)对大肠杆菌和枯草芽孢杆菌具有显著的抗菌作用(张劲松等,2006)。喇叭醇为非洲大蜗牛抗菌条带的主要成分(陈寅山等,2008)。以石竹烯为主要成分的挥发油不但对大肠埃希菌、肠炎沙门菌、金黄色葡萄球菌、福氏志贺菌有显著地抑制和灭活作用(刘存芳等,2007;黄晓冬等,2004),还对作物病原菌具有较强的抑菌作用(江贵波等,2008)。蒎烯既具

有广谱的抗真菌作用,还具有镇痉作用(杜泽乡等,2008)。在临床上,主要含 β -榄香烯的榄香烯注射液对恶性胸、腹腔积液、脑瘤、呼吸道和消化道肿瘤用于一线治疗,对妇科肿瘤、乳腺癌、皮肤癌、骨转移癌、淋巴瘤、白血病等用于二线治疗。 δ -榄香烯也具有一定的抗肿瘤作用(王茜莎等,2009)。

研究表明,扁桃叶挥发油所含主要化合物具有生物活性且含油量较丰富。本结果对扁桃叶的产品开发有较大意义。

参考文献:

- Chen YS(陈寅山),Lin J(林静),Xu GY(许高云),*et al.* 2008. The antibacterial activities and chemical components of lipid substances from the cephalopodium and viscera of *Achatina fulica* (非洲大蜗牛头足部和内脏团的抗菌活性物质及化学成分分析)[J]. *Nat Product Res Develop*(天然产物研究与开发),20:416-421
- Du ZX(杜泽乡),Mo SL(莫善列),Gong SJ(龚受基),*et al.* 2008. Chemical constituents of volatile oil from *Porella parphyllia* (细尖光萼苔挥发性成分的分析)[J]. *Guihaia*(广西植物),28(3):422-423

(下转第 277 页 Continue on page 277)

该化合物为乙酸橙酰胺。

化合物 IV 十六烷酸, 白色片状晶体, mp 49~50 °C。EI-MS m/z (%): 256 [M]⁺ (30.2), 213 (16.7), 171 (8.7), 157 (8.7), 129 (20.8), 97 (36.7), 69 (55.3), 55 (81.7); 将其与十六烷酸对照品比较, TLC 中 R_f 值及显色行为一致, 与对照品混合熔点不下降。以上波谱数据与文献(刘海等, 2009)一致, 故鉴定该化合物为十六烷酸。

化合物 V 2,4-二羟基-3,6-二甲基苯甲酸甲酯, 黄色粉末, mp 140~142 °C。EI-MS m/z (%): 196 [M]⁺ (20.2), 164 (72), 136 (100), 107 (20), 53 (28), 39 (24.4); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 12.04 (1H, s, 2-OH), 6.21 (1H, s, H-5), 5.17 (1H, s, 4-OH), 3.92 (3H, s, H-1'), 2.46 (3H, s, 6-Me), 2.10 (3H, s, 3-Me); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 163.14 (C-2), 157.98 (C-4), 140.13 (C-6), 130.93 (C-7), 110.51 (C-5), 108.46 (C-3), 105.20 (C-1), 7.63 (3-Me), 51.81 (OMe), 24.09 (6-Me)。以上波谱数据与文献(Rainer 等, 2003; Sonja 等, 2006)一致, 鉴定该化合物为 2,4-二羟基-3,6-二甲基苯甲酸甲酯。

化合物 VI β-谷甾醇, 白色针晶(石油醚-乙酸乙酯), mp 135~137 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。将其与 β-谷甾醇对照品比较, TLC 中 R_f 值及显色行为一致, 与对照品混合熔点不下降, 故鉴定该化合物为 β-谷甾醇。

致谢 核磁和质谱数据分别由贵州省、中国科

学院天然产物化学重点实验室张建新副研究员和王道平老师测定。

参考文献:

- 何顺志, 徐文芬. 2007. 贵州中药资源研究[M]. 贵阳: 贵州科技出版社: 192
- Chen FZ(陈封政), Xiang Q(向清), Li SH(李书华). 2008. Chemical constituents in the leaves of *Alsophila spinulos* (孑遗植物桫欏叶化学成分的研究)[J]. *Acta Bot Boreal-Occident sin* (西北植物学报), **28**(6): 1 246-1 249
- Huang Y(黄元), Dong Q(董琦), Qiao SY(乔善义). 2007. Studies on the chemical constituents from *Stellaria media* (II) (繁缕化学成分研究(II))[J]. *Pham J China PLA* (解放军药学报), **23**(3): 185-187
- Liang Y(梁妍), Tian WX(田维熙), Ma XF(马晓丰). 2009. Chemical constituents of caulis *Polygoni multiflori* (首乌藤的化学成分)[J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), **26**(7): 536-538
- Liu H(刘海), Zhou X(周欣), Zhao C(赵超), et al. 2009. Chemical constituents of *Reineckia carnea* (吉祥草化学成分研究)[J]. *China Pharm* (中药药房), **12**(20): 914-915
- Rainer G, Maki K, Li XC, et al. 2003. Furanone phthoquinones, atraric acid and a benzofuran from the stem barks of *Newbouldia laevis*[J]. *Phytochemistry*, **64**: 583-587
- Sonja S, Maria P, Aria B, et al. 2006. Activity-Guided isolation of an antiandrogenic compound of *Pygeum africanum* [J]. *Planta Med*, **72**: 547-551
- Zhao CC(赵春超), Shao JH(邵建华), Wang JH(王金辉), et al. 2006. Chemical constituents in fruits of *Ailanthus altissima* (凤眼草的化学成分)[J]. *Chin Trad Herb Drug* (中草药), **37**(12): 1 768-1 771
- Zhou JH(邹建华), Yang JS(杨峻山). 2004. Study on chemical constituents isolated from *Semiaquilegia adoxoides* (天葵的化学成分研究)[J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), **39**(4): 256-257

(上接第 280 页 Continue from page 280)

- Huang HB(黄海滨), Dan H(戴航), Li XJ(李学坚), et al. 2004. Determination of content of Mandelic Manqiferin in different producing areas by RP-HPLC method (RP-HPLC 法测定不同产地扁桃叶中芒果苷的含量)[J]. *Guangxi J Trad Chin Med* (广西中医药), **27**(2): 51-52
- Huang XD(黄晓冬), Liu JQ(刘剑秋). 2004. Chemical constituents and antibacterial of the essential oil from the leaves of *Syzygium buxi folium* (赤楠叶精油的化学成分及其抗菌活性)[J]. *J Trop Subtrop Bot* (热带亚热带植物学报), **12**(3): 233-236
- Jiang GB(江贵波), Zeng RS(曾任森), Chen SX(陈少雄), et al. 2008. Identification and antimicrobial effects of volatiles in traditional Chinese medicine herb *Artemisia lavandulaefolia* (中药野艾挥发性物质的抗菌活性与成分鉴定)[J]. *J Shenyang Agric Univ* (沈阳农业大学学报), **39**(4): 495-498
- Liu CF(刘存芳), Tian GH(田光辉). 2007. Study on volatile components and antimicrobial activity of the essential oil from

- Polygonum amplexicaule* (抱茎蓼挥发油成分及其抗菌活性的研究)[J]. *Nat Product Res Develop* (天然产物研究与开发), **19**: 447-451
- Si XL(思秀玲), Wei S(韦松), Xu XJ(许学健), et al. 1995. Studies on chemical constituents in the leaves of *Mangifera persici formis* (扁桃叶化学成分研究)[J]. *China J Chin Mat Med* (中国中药杂志), **20**(5): 295-296
- Wang QS(王茜莎), Yang W(杨威), Li M(李明), et al. 2009. Anti-tumor effects of δ-elemene in vivo and in vitro (δ-榄香烯体内外抗肿瘤作用研究)[J]. *China Pharm* (中国药房), **9**: 650-653
- Zhang JS(张劲松), Li B(李博), Chen JK(陈家宽), et al. 2006. Chemical constituents and antimicrobial activity of volatile oil from *Solidago canadensis* (加拿大一枝黄花挥发油成分及其抗菌活性)[J]. *J Fudan Univ: Nat Sci Edi* (复旦学报·自然科学版), **45**(3): 412-416