

山稔子挥发油化学组成研究^{*}

陈 涛^{1,2}, 余楚国³, 夏雪奎⁴, 陆慧宁⁴, 杨伯伦¹

(1. 西安交通大学能源与动力工程学院, 陕西 西安 710049)

(2. 广东省深圳市宝安区西乡人民医院, 广东 深圳 518102)

(3. 广东省深圳市宝安区保健委员会办公室, 广东 深圳 518101)

(4. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 采用乙醚超声波萃取法提取广东稔子中的挥发油。以毛细管气相色谱—质谱联用技术对其进行分离、鉴定, 鉴定了 33 种化学成分。并用面积归一法确定其相对含量。研究结果表明稔子挥发油中含有 3 甲基- α 蒎烯, 反石竹烯, 香树烯 (香橙烯), 萜澄茄烯 (杜松烯) 等多种具有药理活性的成分。因此, 广东稔子是一种具有较好前景的天然药用资源。

关键词: 山稔子; 挥发油; GC/MS

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2007) 06-0135-03

山稔子 (*Fructus rhodomyrti*) 又名石都稔子 (《本草拾遗》)、倒稔子 (《岭表录异》)、海漆、倒粘子 (《苏沈良方》)、豆稔干 (广西)、稔子干、岗稔 (广东) 为桃金娘科植物桃金娘 (*Rhodomyrtus tomentosa* (Ait.) Hassk.) 的果实, 广泛分布在广东、广西、福建等地, 野生山稔子可以直接提供可食果品和食品加工原料。据《全国中草药汇编》和《中药大辞典》记载: “岗稔味甘、涩, 性平。功能养血、止血, 涩肠, 固脱。用于: ① 产后或病后体虚, 以及由此引起的头晕、耳鸣; ② 劳伤咳血, 鼻衄, 便血, 血崩, 外伤出血; ③ 痢疾、泄泻、脱肛。此外, 烫伤、刀伤, 煨存性研末外用”。作为中成药, 在很多治疗贫血、白细胞减少症、慢性苯中毒、传染性肝炎、中心性视网膜炎、妇女血崩症、痢疾、肠炎等的方剂中均有其配伍, 中成药有复方岗稔肝炎片和从其叶子中提取出的桃金娘油^[1-4]。尽管山稔子作为中药在使用, 但是因对其化学成分研究较少, 限制和制约了山稔子的开发应用, 随着中药现代化的发展, 对山稔子的深度开发提出更高的要求。本文首次利用乙醚提取, 气质联用 (GC-MS) 的方法, 对山稔子挥发油的化学成分进行了研究。对峰面积大于 0.02% 的化学成分进行了检索, 鉴定出 33 种挥发性物质。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂 Voyager 气相色谱—质谱联用仪; 精密电子天平; 超声仪; 山稔子 (广东); 乙醚 (广州试剂厂, 重蒸)。

1.2 挥发油的提取 取粉碎的山稔子种子于索氏

提取器中, 用乙醚作溶剂, 超声波回流提取 12 h 蒸馏回收溶剂, 得到稔子果实挥发油, 粗提物的收率为 2.3%。密封待测。

1.3 挥发油成分的鉴定 得到的挥发油装入顶空瓶, 80℃顶空固相微萃取, 静置 30 min 用气相色谱—质谱—计算机联用仪进行分析。

GC 条件: 色谱柱为 BPX5 (25 m×0.22 mm×0.25 μ m) 石英毛细管柱; 柱温由 30℃以 10℃/min 升温至 220℃; 保持 3 min; 连接口温度 230℃; 载气 He 柱前压 60 kPa 分流比为 15:1 流量为 1 mL/min。MS 条件: E 离子源, 70 eV 扫描质量范围 15~522 u 离子源温度 200℃。

2 结果和讨论

按上述实验条件, 对山稔子果实的挥发油进行了 GC/MS 分析, 得到山稔子果实挥发油总离子流色谱图 (图 1)。

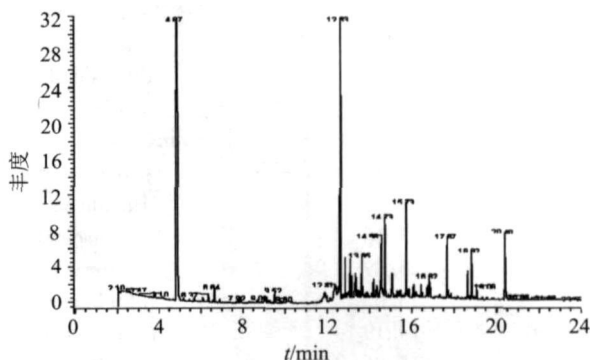


图 1 山稔子挥发油 GC/MS 总离子流图
Fig 1 GC/MS total ion chromatogram of essential oil from *Fructus rhodomyrti*

* 收稿日期: 2007-03-12

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (63116)

作者简介: 陈涛 (1970 年生) 男, 博士研究生; 通讯联系人: 杨伯伦; E-mail blunyang@mail.xjtu.edu.cn

根据 NIST 标准谱库检索和质谱裂解规律核对, 分别鉴定了山稔子果实挥发油中 33 种化学成分, 另外有 3 种成分没有确定 (表 1)。从表中可以得出在 33 种化学成分中, 大于 1% 的有 5 种, 以萜类为主, 占挥发油总量的 70.07%, 利用峰面积归一化法计算了各化合物的相对含量。其余成分因其含量甚微, 质谱信息量不足而未能确认其结构。分析结果表明: 以萜类为主。含量较大的有 3-Methyl apopinene (3 甲基- α 蒎烯), trans-Caryophyllene (反石竹烯), (+)-Aromadendrene (香橙烯), δ -Cadinene (杜松烯)。这些物质中不少成分有芬

芳的气味, 对人体器官具有刺激或镇静作用, 而且有些具有特殊的药效, 如石竹烯、香橙烯等对皮肤炎症及消化系统溃疡有较好的疗效, 石竹烯、大根香叶烯等都广泛用于香料、食品工业、药物合成中间体, 香橙烯、杜松烯等不仅是常用的香料源, 还具有杀菌作用。杜松醇在促进人体荷尔蒙分泌、提高甲状腺的渗透等方面起着重要作用^[5]。石竹烯还具有一定的平喘作用, 是治疗老年慢性支气管炎的有效成分之一^[6]。本研究结果对该植物资源的综合开发利用具有参考价值。

表 1 山稔子挥发油化学组成及其相对含量
Tab 1 Chemical components and their relative intensity of the essential oil from the F. ructus rhodomyrti

峰号	t_R /min	化合物	分子式	相对分子质量	相对强度
1	2.47	Isopropyl propyl ketone	$C_7H_{14}O$	114	0.11
2	2.63	n-Hexanal	$C_6H_{12}O$	100	0.07
3	3.62	Ethylbenzene	C_8H_{10}	106	0.07
4	3.79	1-Hexanol	$C_6H_{14}O$	102	0.20
5	4.87	3-Methyl apopinene	$C_{10}H_{16}$	136	64.21
6	5.47	cis-Hept-2-enal	$C_7H_{12}O$	112	0.07
7	5.72	Cyclohexene	$C_{10}H_{16}$	136	0.20
8	6.08	Ethyl hexanoate	$C_{18}H_{36}O_2$	144	0.22
9	6.59	p-Cymene	$C_{10}H_{14}$	134	0.08
10	6.64	(-)-Limonene	$C_{10}H_{16}$	136	0.54
11	6.91	不确定	—	—	0.13
12	7.81	iso-Amyl 2-methyl butyrate	$C_{10}H_{20}O_2$	172	0.18
13	7.92	Apple oil	$C_{10}H_{20}O_2$	172	0.13
14	8.32	Fenchyl acetate	$C_{12}H_{20}O_2$	196	0.06
15	8.68	(-)-cis-Sabinol	$C_{10}H_{16}O$	152	0.08
16	9.08	不确定	—	—	0.08
17	9.20	Campfol	$C_{10}H_{18}O$	154	0.08
18	9.28	4-Terpineol	$C_{10}H_{18}O$	154	0.07
19	9.52	Terpineol	$C_{10}H_{18}O$	154	0.40
20	9.80	1-Verbenone	$C_{10}H_{14}O$	150	0.12
21	9.89	trans-Carveol	$C_{10}H_{16}O$	152	0.05
22	11.69	Ethyl citral	$C_{11}H_{18}O$	166	0.06
23	12.16	β -Elemen	$C_{15}H_{24}$	204	0.12
24	12.63	trans-Caryophyllene	$C_{15}H_{24}$	204	22.93
25	12.87	(+)-Aromadendrene	$C_{15}H_{24}$	204	1.36
26	13.10	Humulene	$C_{15}H_{24}$	204	1.20
27	13.16	(+)-Aromadendrene	$C_{15}H_{24}$	204	0.80
28	13.29	Torreyol	$C_{15}H_{26}O$	222	0.37
29	13.65	δ -Cadinene	$C_{15}H_{24}$	204	1.42
30	14.19	α -Calacorene	$C_{15}H_{20}$	200	0.65
31	15.86	不确定	—	—	0.34
32	16.10	2,2,2',5,5'-Tetramethyl-1,1'-biphenyl	$C_{16}H_{18}$	210	0.44
33	16.44	4-Methyl-9-octadecene	$C_{19}H_{38}$	266	0.64
34	18.82	Ethyl hexadecanoate	$C_{18}H_{36}O_2$	284	1.88
35	19.08	Isopropyl Palmitate	$C_{19}H_{38}O_2$	298	0.48
36	19.34	4,5,6,7,8,8,9,10-octahydro-4,8-Dimethyl-2-isopropylphenanthrene	$C_{19}H_{28}$	256	0.15

参考文献:

[1] 付文卫, 赵春杰, 窦德强, 等. 标准桃金娘油药理及临床研究进展[J]. 中成药, 2003 25(12): 1009—1011

[2] 朱国平. 标准桃金娘油肠溶胶囊治疗慢性支气管炎感染加重期的疗效观察[J]. 江苏药学与临床研究, 2004 12(5): 42—43

[3] 李再香. 标准桃金娘油改善功能性鼻内窥镜术后症状得疗效[J]. 医药导报, 2004 23(5): 319

[4] 陈凯. 桃金娘油辅助治疗 C 型鼓室导抗图的分泌性中耳炎[J]. 中国新药与临床杂志, 2002 21(5): 280—282

[5] 徐年军, 白海波, 严小军, 等. 黄金茶原植物山腊梅中挥发性成分分析[J]. 分析测试学报, 2006 25(1): 90—93

[6] 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物有效成分手册[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1987.

Analysis of Volatile Components from the Fructus rhodomyrti

CHEN Tao², YU Chu guo¹, XIA Xue ku¹, LIU Hu i ning², YANG Bo jun¹

- (1. School of Energy and Power Engineering Xi'an Jiao Tong University Shan Xi Xi'an 710049 China
2. Shenzhen Bao'an Xixiang People's Hospital of Guangdong Shenzhen 518102 China
3. Shenzhen Bao'an Health Care Committee of Guangdong Shenzhen 518101 China
4. School of Chemistry and Chemical Engineering Sun Yat sen University Guangzhou 510275 China)

Abstract: The volatile oil was extracted from the Fructus rhodomyrti using ethyl ether by supersonic. The chemical constituents in the essential oils were analyzed by GC/MS. The relative contents of the constituents were determined by peak area normalization method. Thirty three identified compounds mainly included methyl apopinene, trans-caryophyllene, (+)-armadendrene, δ -cadinene, which had high pharmacological effect. Fructus rhodomyrti is a kind of natural drug resource, which holds enormous potential.

Key words: Fructus rhodomyrti; volatile oils; GC/MS

(上接第 124 页)

Diversification of Spatial Shape and Direction of Urban Land-cover Landscape Maps under Different Extents

GONG Jian zhong², XIA Bei cheng¹

- (1. School of Environmental Science and Engineering Sun Yat sen University Guangzhou 510275 China
2. School of Geographical Sciences, Guangzhou University Guangzhou 510006 China)

Abstract: The response of indices of indices of urban land-cover landscape was studied using data of urban land-cover landscape transferred from TM remote sensing images. The diversification of the landscape indices under different spatial shapes and directions was the key problem discussed. It revealed that urban land-cover landscape was obviously relative to spatial shape and direction of landscape map. Indices SHAPE_M and CONTAG were very sensitive to the extent of landscape. Indices LPI, ED and SHDI were sensitive to . The sensitivity of landscape indices to spatial shapes of landscape was different. The response of index CONTAG to spatial shape of landscape is the lowest, and the response of index LPI to triangle landscape map was the highest. The response of index SHDI to triangle landscape map was not sensitive, but was sensitive to the shapes of square, long bar and cycle. The response of indices to the direction of landscape was sensitive. Index LPI got different responses in W-E and S-N directions of long bar landscape shape.

Key words: effect of extent; diversification of spatial shape; diversification of direction; land-cover; Guangzhou