

## 不同产地及种属罗布麻叶挥发油的 GC-MS 成分分析

张冠东,郝旭亮,赵晶晶,李青山\* (山西医科大学药学院,太原 030001)

**摘要:**目的 分析不同产地及种属罗布麻叶挥发油的化学成分。方法 用水蒸气蒸馏法提取罗布麻叶挥发油,以气相色谱-质谱联用技术进行挥发油的化学成分分析。结果 不同产地及种属罗布麻叶挥发油的化学成分有较大的不同。运城红麻中含有较多的烯、酮、酸,占挥发油含量的 31.78%,并首次从中得到 7-甲基-6,9-二烯-氧杂环十二烷-2-酮、3-叔丁基-4-羟基茴香醚、高胡椒乙胺、芴、菲及叶绿醇;东北红麻中含有较多的酸、酮,占挥发油含量的 28.44%,首次从中得到 2-甲基-6-对甲基苯基-2-庚烯、肉豆蔻醛;陕西红麻中含有较多的烯、酮,占挥发油含量的 39.89%,首次从中得到长叶烯、柏木烯、香叶基丙酮、棕榈酸及其甲酯;运城白麻中含有较多的长链碳原子饱和烃类物质,占挥发油含量的 19.88%,此外含有占挥发油 18.03%的酮类物质。结论 不同产地采集的生药材,其挥发性物质的含量和成分有一定的差别,罗布麻的挥发性成分应分别加以研究利用。

**关键词:**罗布麻叶;挥发油;气相色谱-质谱

中图分类号:R284.1 文献标识码:B 文章编号:1007-7693(2009)03-0207-04

### Analysis of Constituents of Volatile Oil in *Apocynum Venetum* L. from Various Habitats and Different Species

ZHANG Guandong, HAO Xuliang, ZHAO Jingjing, LI Qingshan\* (Shanxi Medical University Pharmacy College, Taiyuan 030001, China)

**ABSTRACT:OBJECTIVE** To study the constituents of volatile oil in *Apocynum venetum* L. from various habitats and different species. **METHODS** The volatile oil was extracted by water distillation method and analyzed by GC-MS. **RESULTS** The constituents of volatile oil in *Apocynum venetum* L. from various habitats and different species have obvious differences. The main constituents from Yuncheng *Apocynum venetum* L. represented 31.78% of the total oil, oxacyclododeca-6, 9-dien-2-one, 7-methyl, fluorene, phytol, 3-tertbutyl-4-hydroxyanisole, piperonylamine, phenanthrene were found firstly. The main constituents of the volatile oils from Dongbei *Apocynum venetum* L. found firstly were benzene, 1-(1, 5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl, tetradecanal. The main constituents of the volatile oil from Shanxi *Apocynum venetum* L. represented 39.89%, longifolene, cedrene, 5,9-undecadien-2-one, 6, 10-dimethyl-(E), n-Hexadecanoic acid, hexadecanoic acid, methyl ester were found for the first time. Lastly the main constituents from Yuncheng *Pocynum hendersonii* W. represented 19.88% of the total oil, most of them were saturated hydrocarbons. **CONCLUSION** Essential substances are different in quantity and quality in various habitats and different species. The main constituents of the volatile oil from *Apocynum venetum* L. should be made use of differently.

**KEY WORDS:** *Apocynum venetum* L.; volatile oil; gas chromatography-mass spectrometry

罗布麻叶为夹竹桃科多年生草本植物罗布麻 (*Apocynum venetum* L.) 的干燥叶。罗布麻又名野麻、泽漆麻、茶叶花,罗布麻含黄酮类化合物、生物碱、强心苷、氨基酸和微量元素,现代用于治疗高血压病、心悸头晕、慢性支气管炎、高血脂等症状<sup>[1]</sup>。罗布麻在国内有两个属三个种,罗布麻属罗布麻,学

名 *Apocynum venetum* L., 即红麻;白麻属有两个种,通称为白麻,即白麻和大叶白麻。罗布麻遍布于我国华北、西北及黄河流域的盐碱沙荒地区,资源丰富。罗布麻叶挥发油的化学成分由于产地、品种、生长环境、栽培变异等因素的影响而有较大区别<sup>[2]</sup>。有关挥发油成分的研究曾有报道<sup>[3,4]</sup>,但是植株的生

基金项目:山西省自然科学基金(20031102);山西省科技攻关基金(2006031201-02)

作者简介:张冠东,女,硕士研究生 \*通信作者:李青山,男,博士,教授,博士生导师 Tel: (0351)4690322 E-mail: qingshanl@yahoo.com

长环境条件影响挥发油的成分,相同提取方法但不同产地的罗布麻挥发油的化学成分和含量也可能表现不同。笔者采用 GC-MS 首次对陕西、东北及运城等地的罗布麻叶挥发油的化学成分做了比较分析,旨在为进一步研究利用罗布麻的挥发性成分提供科学的依据。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与实验材料

安捷伦 6890N/5973I 气相色谱-质谱联用仪; RE-52AA 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂);可调式电热套(型号 MH5000,容量 5000 mL);挥发油提取器(根据国家药典规定制造);陕西红麻(购于山西省药材公司,于 8 月份采摘),东北红麻(购于山西省华阳药业,于 6 月份采摘),运城红麻(购于运城市药材公司中药饮片厂,于 8 月份采摘),由山西医科大学药学院生药教研室高建平教授鉴定为 *Apocynum venetum* L.。运城大叶白麻(购于运城药材公司,于 7 月份采摘),由山西医科大学药学院生药教研室高建平教授鉴定为 *Poacynum hendersonii* (Hook. f.) Woodson。

### 1.2 样品制备

称取不同产地及种属罗布麻叶,粉碎过 30 目筛、加 8 倍量水、浸泡 6 h,按文献[2]甲法提取,用挥发油提取器提取 7 h 后,用少许乙醚分数次萃取挥发油,再用无水硫酸钠干燥乙醚部分,在旋转蒸发器上挥去乙醚,称定重量,然后用 10 mL 乙醚稀释保存至冰箱中,供 GC-MS 分析用。

### 1.3 测试条件

表 1 罗布麻叶挥发油的化学成分及相对含量

Tab 1 The constituents and their relative contents of volatile oils from *Apocynum venetum* L.

NO.				化合物	相对含量/%			
#1	#2	#3	#4		运城红麻	东北红麻	陕西红麻	运城白麻
3	1		2	1-甲基-萘	0.882	2.027		1.837
7	2	1		1,5-二甲基-萘	2.954	2.758	2.689	1.848
6	3		5	2,7-二甲基-萘	1.776	2.842		1.698
5	8	7	6	4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯)-3-丁烯-2-酮	2.271	3.232	7.845	4.24
		10	9	2,3,6-三甲基-萘		1.050	1.236	1.309
13	11	11	11	(Z)-3-己烯-1-醇-苯甲酸	3.849	2.136	2.284	10.433
14	12		12	芴	1.372	1.654		1.559
		9	13	十六烷		1.405		1.615
15	21		14	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	5.494	12.246		5.740
		22	18	6,10,14-三甲基-5,9,13-十五碳三烯-2-酮			3.033	1.874
25	26	19		2,6,10,14-四甲基-十六烷	1.610		1.120	3.071
9		6	23	(E)6,10-二甲基-5,9-十一双烯-2-酮(香叶基丙酮)	2.435		4.270	
	5		8	(Z)6,10-二甲基-5,9-十一双烯-2-酮		2.785		2.151
10		8		十二烷	0.808		1.615	
4			3	1-(2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯)-2-丁烯-1-酮	0.808			1.579

气相色谱条件:色谱柱为 HP-5 弹性石英毛细管柱(25 m × 0.25 mm, 0.25 μm);柱温 60 °C 保持 0.6 min, 60 ~ 100 °C, 程序升温速率 6 °C · min<sup>-1</sup>, 恒温 3 min, 100 ~ 250 °C, 程序升温速率 6 °C · min<sup>-1</sup>, 恒温 5 min;汽化室温度 250 °C;溶剂延迟 3 min;传输线温度 280 °C;分流/不分流毛细管进样口, 不分流进样, 进样体积 0.2 μL;载气 He;载气流量 0.9 mL · min<sup>-1</sup>。

质谱条件:电子轰击源;离子源温度 230 °C;四极杆温度 160 °C;电子能量 70 eV;发射电流 34.6 μA;电子倍增器电压 1 541 V;质量扫描范围 m/z 20 ~ 500。

### 1.4 实验方法

取罗布麻叶挥发油乙醚稀释液 0.2 μL, 用气相色谱-质谱-计算机联用仪进行分析鉴定。通过安捷伦 GC-MSD5973(I/N) 化学工作站数据处理系统, 检索 NIST02 谱图库, 与标准谱图进行对照复合, 再结合有关文献进行人工谱图解析, 确认罗布麻叶挥发油的各个化学成分。并通过 GC-MSD5973(I/N) 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, 求得各化学成分在挥发油中的相对百分含量。

## 2 实验结果

对不同产地及种属罗布麻叶所提挥发油, 按上述测试条件进行了 GC-MS 分析, 对每个色谱峰的化合物给出特定的 MS 峰, 经计算机库贮存信号的检索及对质谱图进行解析确定化合物, 其主要成分与文献报道<sup>[3-4]</sup> 挥发油成分有较大不同, 并用峰面积归一法计算各组分的相对百分含量, 结果见表 1。

NO.				化合物	相对含量/%			
#1	#2	#3	#4		运城红麻	东北红麻	陕西红麻	运城白麻
8	6			3-叔丁基-4-羟基茴香醚	1.053	1.379		
1				5-甲基-2-(1-甲基)-2-环己醇-1-酮	1.124			
2				2-甲基-萘	1.498			
21		27	20	3-甲基-十七烷	1.132		1.536	1.874
24	14			十三烷	1.640	1.091		
11				2,6-二叔丁对甲酚(BHT)	0.808			
18	17			十七烷	1.784	2.939		
22	19			菲	0.983	1.451		
20	24			十三烷酸	6.278	5.330		
23			22	叶绿醇(植醇)	2.808			1.526
12				7-甲基-6,9-二烯-氧杂环十二烷-2-酮	6.044			
16				氧化石竹烯	2.341			
17				2-甲酰基-1-乙醛-2-环戊烯	1.368			
19	16			2-十二烷基-1,3-丙二醇	1.246	1.126		
	22	20		2,2-二甲基-邻苯二甲酸		2.715	1.835	
	4			4-乙基-1-叔丁基-苯		1.074		
	15			肉豆蔻醛		0.891		
	18		21	2,6,10,15-四甲基-十七烷		1.195		2.143
	26			2,6,10,14-四甲基-十五烷		1.572		
	7			2-甲基-6-对甲基苯基-2-庚烯		1.849		
	20			10-甲基-十二烷		1.205		
	23			十九烷		0.832		
	13			2,3-二甲基-1,5-二乙烯基-环己烷		3.192		
	25			二十烷		1.442		
		4		柏木烯			4.859	
		10		8-十二烯醇			1.924	
		12		6,6-二甲基-3-甲基-双环[3.1.1]庚烷			3.663	
		13		2,6,6-三甲基-十二烷			1.613	
		14		2,2-二甲基-十氢化萘			4.472	
		15		R(-)3,7-二甲基-1,6-辛二烯			1.565	
		16		4-甲基-十七烷			3.764	
		17		1-甲基-环十二烯			6.922	
		18		6-丙基-十三烷			1.420	
		19		6,10-二甲基-2-十一酮			9.805	
		21		十五烷			1.172	
		23		棕榈酸甲酯			2.039	
		24		棕榈酸			5.228	
		25		4,6-二甲基-十二烷			2.086	
		2		长叶烯			1.589	
		3		2,6-二甲基-萘			4.133	
		5		1,4-二异丙基-苯			2.264	
			24	二十三烷				4.161
			25	11-葵烷基-二十一烷				3.899
			26	1-十八烷烯				2.091
			27	二十七烷				1.164
			1	(E)-6-甲基-3,5-辛二烯-2-醇				1.285
			4	十四烷				0.618
			7	4-(1,1-二甲基乙基)-苯乙醛				1.438
			9	4-甲基-联苯				1.123
			15	4-(1-异丙基)-联苯				0.813
			16	1-甲基-2-(4-甲基-苯基)-次甲基-苯				0.813
			17	十七烷				1.253

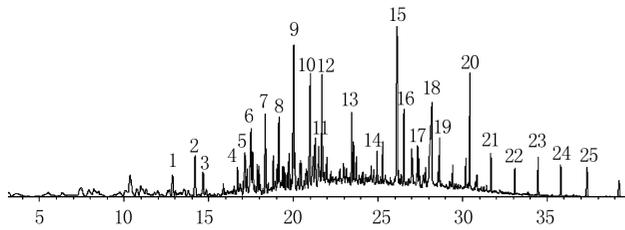


图1 运城红麻挥发油气相色谱图

Fig 1 Gas chromatogram of volatile oil from Yuncheng *Apocynum venetum* L.

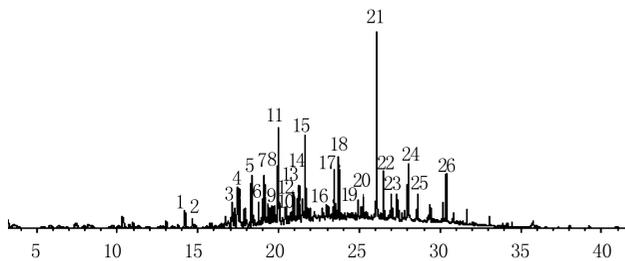


图2 东北红麻挥发油气相色谱图

Fig 2 Gas chromatogram of volatile oil from Dongbei *Apocynum venetum* L.

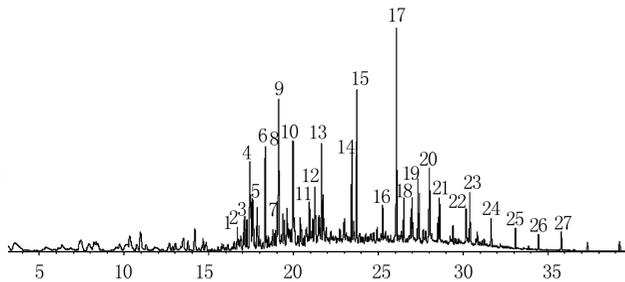


图3 陕西红麻挥发油气相色谱图

Fig 3 Gas chromatogram of volatile oil from Shanxi *Apocynum venetum* L.

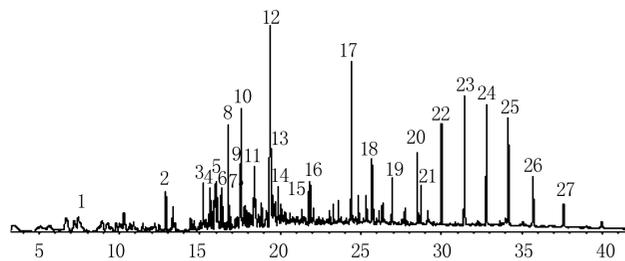


图4 运城白麻挥发油气相色谱图

Fig 4 Gas chromatogram of volatile oil from Yuncheng *Poacynum hendersonii*(Hook. f.) Woodson

### 3 小结与讨论

由表可见,各种罗布麻挥发油中醇、烷、酮、酸、醛以及苯和萘的衍生物等的含量有较大的差异,运城红麻中含有较多的烯、酮、酸,占挥发油含量的31.78%,尤其含有2,6-二叔丁基对甲酚和氧化石竹烯。2,6-二叔丁基对甲酚是一种酚类抗氧化剂,又称防老剂264,食品加工工业用做抗氧化剂,用于食品油及含油脂较多的加工食品中,可防止由于氧和热引起的变色、变味等氧化酸败现象。氧化石竹烯具有抗炎、解痉、强心、降血脂<sup>[4]</sup>、平喘、抗肿瘤、抗菌和镇咳作用<sup>[3]</sup>。东北红麻种含有较多的酸、酮,占挥发油含量的28.44%,含有12.25%的6,10,14-三甲基-2-十五烷酮,与其他罗布麻形成明显的区别。陕西红麻中含有较多的烯、酮,占挥发油含量的39.89%,运城白麻中除含有占挥发油18.03%的酮以外,还含有较多的烃类物质,占挥发油含量的19.88%。首次从不同罗布麻的挥发油中得到7-甲基-6,9-二烯-含氧杂环十二烷-2-酮、3-叔丁基-4-羟基茴香醚、高胡椒乙胺、芬、菲及叶绿醇、2-甲基-6-对甲基苯基-2-庚烯、肉豆蔻醛;长叶烯、柏木烯、香叶基丙酮、棕榈酸及其甲酯。

由结果分析可知,植株的种属及生长的环境条件影响罗布麻挥发油的成分,药材质量与地域环境的关系十分密切。不同的采集时间、季节和样品保存时间的长短也可能是造成化学成分差异的原因。因此,不同产地及种属罗布麻的挥发油应分别加以研究利用。

### REFERENCES

- [1] XING S Y. Natural Medical Health Fiber-*Apocynum venetum* L. [J]. Beijing Textile Journal(北京纺织),2001,22(3):56-57.
- [2] DU Z L, WANG J Y, WU M B. Comparison of volatile oils from Citrus Bergamot extracted by different methods with GC-MS [J]. China Pharmaceuticals(中国药业),2006,5(3):21-22.
- [3] FAN W G, XIE C X, LI F, et al. Analysis of volatile oil from *Apocynum venetum* L. by gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Chin Mass Spectrometry Society(质谱学报),2005,26(2):93-95.
- [4] CHEN M G, HOU D Y, HUI R H. Analysis of volatile oil from *Apocynum venetum* L. by gas chromatography Mass spectrometry [J]. J Anshan Normal Univ(鞍山师范学院学报),2005,7(6):61-63.

收稿日期:2008-05-07