

广东产尾巨桉叶挥发油化学成分的 GC-MS 分析

黄炳生¹, 周晓农², 朱 丹², 李明亚^{3*}, 陈婷婷³

(1. 广东药学院中药学院, 广东 广州 510006; 2. 中国疾病预防控制中心寄生虫病预防控制所, 上海 200025; 3. 广东药学院药科学院, 广东 广州 510006)

摘要 目的: 研究广东产尾巨桉叶挥发油的化学成分。方法: 采用水蒸气蒸馏法提取广东产尾巨桉叶挥发油, 用气相色谱-质谱联用技术进行分离测定, 结合计算机检索技术对分离的化合物进行结构鉴定, 应用气相色谱峰面积归一化法确定各组分的相对含量。结果: 首次确定了广东产尾巨桉叶挥发油中 41 个化合物, 其主要成分为桉叶油素 (26.63%), 其次是 α -蒎烯 (13.44%), 蓝桉醇 (9.15%), 乙酸松香酯 (6.34%), 香橙烯 (5.52%), α -松油醇 (5.43%), 愈创木醇 (2.29%) 等。采用峰面积归一法计算各组分的相对含量, 所鉴定成分占总馏出峰面积的 93.80%。结论: 首次确定了广东产尾巨桉叶挥发油的 41 个化合物, 为综合利用尾巨桉叶挥发油奠定了基础。

关键词 尾巨桉叶; 挥发油; 化学成分; 气相色谱-质谱联用

中图分类号: R284.1/R284.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4454(2012)08-1268-03

尾巨桉 (*Eucalyptus urophylla* S. T Blake \times *E. grandis* W. Hill ex Maiden) 是广西东门林场于 1986 年采用尾叶桉和巨桉杂交获得的第一批杂交种。目前, 尾巨桉无性系已在两广、海南、福建、云南、贵州和江西赣南部分地区大面积推广应用, 其中广东省尾巨桉人工林已经超过 33 万 hm^2 ^[1,2]。经鉴定, 尾巨桉是目前最高产的桉树良种之一, 也是现阶段我国南方工业用材林最速生树种之一^[3]。桉树叶可提炼挥发油, 广泛用于香料调味业、香水业、化妆品业、医药化工原料等, 具有镇痛、解热、平喘等功效, 常用来治疗流行感冒、咽喉炎、肺炎、急性肾盂肾炎、痢疾、丝虫病、烧烫伤、乳腺炎、丹毒、皮炎、湿疹、脚癣等疾病。将桉叶油、刺柏油、薰衣草油和香叶油掺和在一起, 能制成一种有效制止关节和肌肉疼痛的按摩油^[4]。关于尾巨桉叶挥发油化学成分分析研究国内外还很少见有报道。本研究首次采用水蒸气蒸馏法提取广东产尾巨桉叶挥发油, 通过 GC-MS 定性定量分析了尾巨桉叶挥发油的主要化学成分, 共鉴定出 41 个化合物, 占总峰面积的 93.80%, 该研究为尾巨桉叶的开发利用提供了实验依据。

1 仪器与材料

挥发油提取器: 安捷伦 6890N-5973I 气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦科技有限公司); NIST02.L 标准谱库; 所用化学试剂均为分析纯。

实验用尾巨桉叶于 2010 年 8 月采摘于广东省樟木头林场谢岗分场, 经华南农业大学林学院黄少伟教授鉴定为尾巨桉, 即为 *Eucalyptus urophylla* \times *E. grandis*。

2 方法与结果

2.1 挥发油的提取 将 100 g 尾巨桉干叶剪碎后置于 1 000 mL 圆底蒸馏瓶中, 加 600 mL 蒸馏水浸泡 24 h, 按照 2010 年版中国药典一部附录 XD “挥发油测定法”甲法^[5]项下方法测定, 保持微沸 5 h, 经无水乙醚萃取、分离, 加入活化过的无水硫酸钠脱水, 得淡黄色油状物 0.40 mL, 称量得 0.26 g, 密封避光保存备用。

2.2 挥发油的检测条件

2.2.1 气相色谱条件: 色谱柱: HP-5MS 弹性石英毛细管 (0.25 mm \times 30 m \times 0.25 μm); 载气为高纯氮气, 柱前压 47 kPa, 分流比 30:1, 柱流量 1.0 mL/min, 进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$, 检测器温度 280 $^{\circ}\text{C}$, 接口温度 250 $^{\circ}\text{C}$ 。程序升温: 初始温度为 60 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min, 然后以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 120 $^{\circ}\text{C}$, 再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 150 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min, 继续以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 250 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 保持 3 min。

2.2.2 质谱条件: 电离源: 电子轰击 (EI) 离子源, 电子能量 70 eV, 电子倍增器电压 1.5 kV, 质量扫描范围 40 ~ 400 amu, 全扫描方式。进样量: 1.0 μL 。检索数据库为 NIST02.L 标准谱库, 采用面积归一化法计算各成分相对含量。

2.3 实验结果 首次用 GC-MS 联用法对广东产尾巨桉叶挥发油进行了分析, 最终确定了 41 个组分, 占挥发油总量的 93.80% (见图 1、表 1)。

由表 1 可知, 已鉴定了其中的 41 个化合物, 所鉴定成分占色谱峰总流出面积的 93.80%, 其中相对含量最大的是桉叶油素 (26.63%), 其他含量较多的成

收稿日期: 2012-03-26

基金项目: 重要寄生虫病检测和监测技术研究基金项目 (2008ZX10004-011)

作者简介: 黄炳生 (1985-), 男, 在读硕士生, 主要从事中药及复方药理和毒理研究; E-mail: hbsiyelin@163.com。

通讯作者: 李明亚, Tel: 020-39352131, E-mail: mingyal@yahoo.com.cn。

分是 α -蒎烯(13.44%), 蓝桉醇(9.15%), 乙酸松香酯(6.34%), 香橙烯(5.52%), α -松油醇(5.43%), 愈创木醇(2.29%) 等。在广东产尾巨桉叶挥发成分中, 主要是萜类、萜醇类、烯类和酯等化合物。

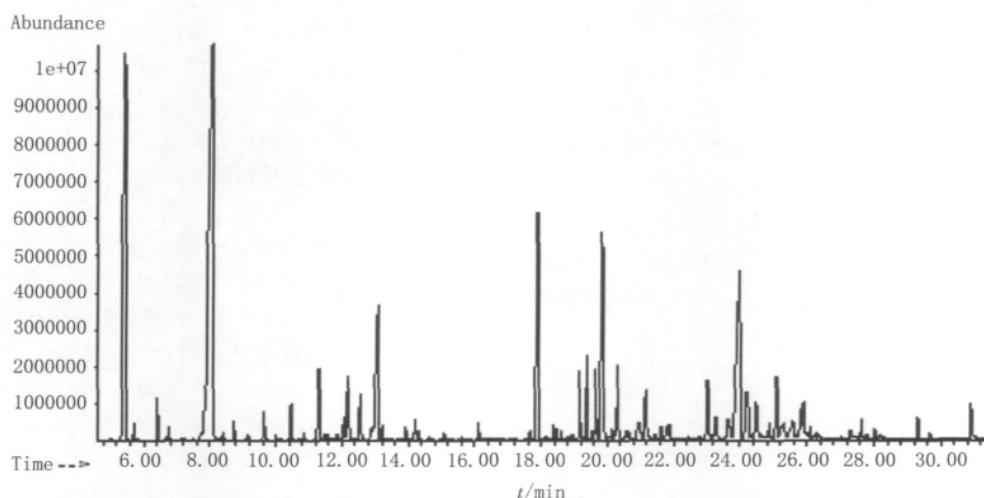


图1 广东产尾巨桉叶挥发油总离子流图

表1 广东产尾巨桉叶挥发油化学成分分析结果

编号	保留时间/min	化合物名称	分子式	相对含量/%	编号	保留时间/min	化合物名称	分子式	相对含量/%
1	5.44	α -蒎烯(α -Pinene)	C ₁₀ H ₁₆	13.44	22	19.90	β -丁香烯(β -caryophyllene)	C ₁₅ H ₂₄	0.34
2	5.72	樟脑萜(Camphene)	C ₁₀ H ₁₆	0.27	23	20.31	香橙烯((+)-Aromadendrene)	C ₁₅ H ₂₄	1.63
3	6.42	β -蒎烯(β -Pinene)	C ₁₀ H ₁₆	0.73	24	20.92	桉叶烯(Eudesmene)	C ₁₅ H ₂₄	0.34
4	6.75	月桂烯(Myrcene)	C ₁₀ H ₁₆	0.22	25	20.98	长叶烯(Longifolene)	C ₁₅ H ₂₄	0.42
5	8.08	桉叶油素(Eucalyptol)	C ₁₀ H ₁₈ O	26.63	26	21.15	喇叭烯((+)-Ledene)	C ₁₅ H ₂₄	1.34
6	8.11	罗勒烯(Ocimene)	C ₁₀ H ₁₆	0.31	27	21.63	杜松烯(Cadinene)	C ₁₅ H ₂₄	0.29
7	8.73	异松油烯(Terpinolene)	C ₁₀ H ₁₆	0.34	28	21.79	脱氢香橙烯(Aromadendrene, dehydro-)	C ₁₅ H ₂₂	0.36
8	9.64	4-萜烯(4-Carene)	C ₁₀ H ₁₆	0.70	29	21.87	白菖蒲烯(Calmenene)	C ₁₅ H ₂₂	0.39
9	10.46	葑醇(exo-Fenchol)	C ₁₀ H ₁₈ O	0.76	30	23.04	喇叭茶醇(Ledol)	C ₁₅ H ₂₆ O	1.86
10	11.31	松香芹醇(cis-Carveol)	C ₁₀ H ₁₆ O	1.81	31	23.28	表蓝桉醇(Epiglobulol)	C ₁₅ H ₂₆ O	0.77
11	12.18	龙脑(Borneol)	C ₁₀ H ₁₈ O	1.72	32	23.66	匙叶桉油烯醇(Ledene)	C ₁₅ H ₂₄ O	1.05
12	13.09	α -松油醇(α -Terpineol)	C ₁₀ H ₁₈ O	5.43	33	23.99	蓝桉醇(Globulol)	C ₁₅ H ₂₆ O	9.15
13	13.21	桃金娘烯醇(Myrtenol)	C ₁₀ H ₁₆ O	0.31	34	24.19	愈创木醇(Guaiol)	C ₁₅ H ₂₆ O	2.29
14	13.92	香芹醇(Carveol)	C ₁₀ H ₁₆ O	0.35	35	24.88	巴伦西亚橘烯(Valencene)	C ₁₅ H ₂₄	0.38
15	16.11	乙酸龙脑酯((-)-Bornyl acetate)	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.36	36	25.26	沉香螺醇(Agarospirol)	C ₁₅ H ₂₆ O	0.52
16	17.90	乙酸松香酯(Terpinyl acetate)	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	6.34	37	25.31	(-)-10-表- γ -桉叶醇(γ -Selinenol)	C ₁₅ H ₂₆ O	0.36
17	18.38	异喇叭烯(Ledene)	C ₁₅ H ₂₄	0.18	38	25.58	杜松醇(Cadinol)	C ₁₅ H ₂₆ O	0.62
18	19.17	α -古芸烯(α -Gurjunene)	C ₁₅ H ₂₄	1.19	39	25.91	β -桉叶醇(β -Eudesmol)	C ₁₅ H ₂₆ O	1.01
19	19.38	石竹烯(Caryophyllene)	C ₁₅ H ₂₄	1.54	40	29.31	植酮(Phytone)	C ₁₈ H ₃₆ O	0.34
20	19.65	白菖蒲烯(Calamenene)	C ₁₅ H ₂₄	1.40	41	30.90	邻苯二甲酸二丁酯(Dibutyl phthalate)	C ₁₆ H ₂₂ O	0.79
21	19.84	香橙烯((+)-Aromadendrene)	C ₁₅ H ₂₄	5.52					

3 讨论

首次采用气相色谱-质谱联用技术对广东产尾巨桉叶挥发油进行研究,共鉴定了41个化合物,占色谱峰总流出面积93.80%。其中相对含量最大的

是桉叶油素(26.63%),其他含量较多的成分是 α -蒎烯(13.44%), 蓝桉醇(9.15%), 乙酸松香酯(6.34%), 香橙烯(5.52%), α -松油醇(5.43%), 愈创木醇(2.29%) 等。研究结果表明: 广东产尾巨桉

叶挥发油成分与桉属其它品种相比具有成分种类少、桉叶油素成分含量相对高的特点。本研究为以后广东该品种桉叶挥发油的开发利用打下了基础。

尾巨桉叶挥发油中主要化学成分是单萜和倍半萜化合物及其衍生物。其中桉叶油素、 α -蒎烯、蓝桉醇、乙酸松香酯、香橙烯和 α -松油醇等单萜类化合物的含量较大。从表1可以看出,倍半萜类化合物在植物体内常以醇、酮、内酯等形式存在于挥发油中,是挥发油中高沸点部分的主要组成部分。这些萜类化合物具有止血、抗炎、止痛、消肿、健胃、清热解毒等多种功效^[6-8],这与桉叶的药效基本一致,而且多数具有较强的香气和生物活性,是医药、食品、化妆品工业的重要原料。

广东产尾巨桉叶挥发油的成分与文献报道桉叶油的化学成分具有相似性,但仍存在一定的差异。殷清华等^[9]分析了尾叶桉U6桉树叶挥发油的化学成分,其主要化学成分为桉油精、3,7,7-三甲基-二环(4.1.0)庚-2-烯、 α , α ,4-三甲基-3-环己烯-1-甲醇、喇叭茶醇等;黄瑶等^[10,11]分析了广西尾叶桉中挥发油的化学成分,其主要化学成分为1,8-桉叶素、乙酸松油酯、 α -蒎烯、松油醇、蓝桉醇和喇叭茶醇等。研究表明不同品种桉叶油化学成分的种类和含量都有很大的差异,这可能与桉树的品种、生长条件及环境等有关。该研究进一步地证明了不同品种桉叶油的化学成分存在差异,这也为桉叶油产品的质控、鉴

定以及综合利用提供了依据。

参 考 文 献

- [1] 郭祥泉. 尾巨桉与马尾松不同混交处理3年生造林研究[J]. 福建林学院学报, 2003, 23(4): 338-342.
- [2] 彭万喜, 李凯夫, 何嘉凤, 等. 尾巨桉仿黑胡桃的染色工艺研究[J]. 木材加工机械, 2005, 16(2): 15-18.
- [3] 宋永芳. 我国桉树资源的利用与展望[J]. 林产化工通讯, 1998, (4): 3-7.
- [4] 傅冠民. 芳香疗法的由来、作用及其应用[J]. 香料香精化妆品, 2002, 5(10): 28-31.
- [5] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[S]. 一部. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 附录62.
- [6] Ramezani H, Singh H P, Batish, DR, et al. Antifungal activity of the volatile oil of *Eucalyptus citriodora* [J]. *Fitoterapia*, 2002, 73(3): 261-263.
- [7] 韦学丰, 邓年方. 桉树叶的开发利用[J]. 贺州学院学报, 2008, 24(2): 133-136.
- [8] 赵晓颀, 陈晓辉, 谭晓婧, 等. GC同时测定高良姜挥发油中 α -蒎烯、 β -蒎烯、桉油精和 α -松油醇的含量[J]. 中国中药杂志, 2009, 34(21): 2751-2753.
- [9] 殷清华, 梁振益, 陈祥平, 等. 桉树叶挥发油化学成分的研究[J]. 化学分析计量, 2008, 17(3): 30-31.
- [10] 黄瑶, 田玉红, 刘雄民, 等. 尾叶桉叶精油的成分分析及抑菌效果初探[J]. 北方园艺, 2010, (6): 26-28.
- [11] 田玉红, 刘雄民, 陶明有. 巨尾桉叶挥发性成分的提取及成分分析[J]. 广西科学院学报, 2006, 22(S): 466-468.

超临界 CO₂ 萃取法与水蒸气蒸馏法提取 凉粉草挥发油及其 GC-MS 分析

陈飞龙¹, 邢学锋, 汤庆发*

(南方医科大学中医药学院/广东省中药制剂重点实验室, 广东 广州 510515)

摘要 目的: 对超临界二氧化碳萃取法及水蒸气蒸馏法提取的凉粉草挥发油化学成分进行比较研究。方法: 采用超临界二氧化碳萃取法及水蒸气蒸馏法提取凉粉草挥发油, 用 GC-MS 法对挥发油进行化学成分的分析鉴定, 用面积归一化法获得各化合物的相对百分含量。结果: 从超临界 CO₂ 萃取法提取的挥发油鉴定出 40 个成分, 从水蒸气蒸馏法提取的挥发油鉴定出 34 个成分, 两者共有成分 21 个。结论: 两种方法提取的挥发油主要成分相近, 但含量有较大差异。

关键词 凉粉草; 挥发油; GC-MS; 超临界 CO₂ 萃取法; 水蒸气蒸馏法

中图分类号 R284.1/R284.2 **文献标识码** A **文章编号** 1001-4454(2012)08-1270-04

收稿日期: 2012-02-29

作者简介: 陈飞龙(1976-), 男, 硕士, 主要从事化学分析及天然产物的开发研究; Tel: 020-62789112, 13711195719, E-mail: 11195719@163.com
 163.com, 994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

* 通讯作者: 汤庆发, E-mail: tangqf96@163.com。