天然药物化学

# 广东尾叶桉叶挥发油化学成分的气相色谱-质谱分析

陈婷婷¹周晓农²朱丹²李明亚¹庞小雄¹何启华¹

(1.广东药学院 药科学院 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)

摘要:目的 研究广东尾叶桉叶挥发油的化学成分。方法 采用水蒸气蒸馏法提取广东尾叶桉叶挥发油,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 首次确定了广东尾叶桉叶挥发油中 38 个化合物 所鉴定成分占总馏出峰面积的 97.76%。主要成分为 1.8-桉叶素(38.13%)、 $\alpha$ -蒎烯(10.71%)、薄荷醇(9.79%)、 $\alpha$ -松油醇(7.41%)、异蒲勒醇(5.51%)、右旋香茅醇(5.22%)、乙酸松香酯(5.03%)等。结论 确定了广东尾叶桉叶挥发油的化学成分 与文献报道尾叶桉挥发油的成分具有相似性 .但仍存在一些差异 ,为综合利用桉叶挥发油奠定了基础。

关键词: 广东尾叶桉叶; 挥发油; 化学成分; 气相色谱-质谱联用

中图分类号: R 284.1 文献标识码: A doi: 10.3969/j. issn. 1006-8783. 2011.05.005

文章编号: 1006-8783(2011) 05-0464-04

GC-MS analysis of volatile oil constituents from Eucalyptus urophylla S. T. Blakely leaves

CHEN Ting-ting<sup>1</sup> ZHOU Xiao-nong<sup>2</sup> ZHU Dan<sup>2</sup> ,LI Ming-ya<sup>1</sup> ,PANG Xiao-xiong<sup>1</sup> ,HE Qi-hua<sup>1</sup> (1. Department of Pharmacy Guangdong Pharmaceutical university Guangzhou 510006 ,China; 2. National institute of parasitic diseases Chinese Center For Disease Control And Prevention , Shanghai 200025 ,China)

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents of volatile oil from Eucalyptus urophylla S. T. Blakely leaves collected in Guangdong Province of China. Methods The volatile oil was extracted with steam distillation method and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method. The relative amount of each constituent was calculated by peak area normalization. Results Thirty-eight constituents in volatile oil from Eucalyptus urophylla S. T. Blakely leaves in Guangdong Province were identified amounting to 97.76% of the total area of the peaks. The principal constituents were eucalyptol (38.13%) alpha-pinene (10.71%) menthol (9.79%) alpha-terpineol (7.41%) meomenthol (5.51%), (R)—citronellol (5.22%) alpha-terpinyl acetate (5.03%) and so on. Conclusion The constituents of the volatile oil from Eucalyptus urophyllaS. T. Blakely leaves in Guangdong Province were successfully identified. Compared with the reports, our findings suggest great similarity and little differences, which provides the foundation for further comprehensive utilization of the volatile oil.

**Key words**: *Eucalyptus urophylla* S. T. Blakely leaves in Guangdong Province; volatile oil; chemical constituent; GC-MS

收稿日期: 2011-06-09

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,民口1-ZX05)

作者简介: 陈婷婷(1985 -) ,女 ,硕士研究生 ,从事新药筛选与作用机制研究 ,Email: ctt\_tina@ 126. com; 通讯作者: 李明亚 (1956 -) ,男 教授 ,硕士生导师 ,主要从事药理学研究 ,电话: 020-39352131 ,Email: mingyal@ yahoo. com. cn。

网络出版时间: 2011-09-27 11: 12 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/44.1413. R. 20110927.1112.001. html

尾叶桉(Eucalyptus urophylla S. T. Blakely)为桃金娘科桉属植物 是一种重要的经济树种 具有速生、高产、优质、耐寒能力强等特点 原产于印度尼西亚 在我国广东、广西、云南、四川等地均有栽培。该树种枝叶繁茂 桉叶和幼枝富含挥发油 挥发油具有疏风解表、清热解毒、化痰理气、杀虫止痒等功效[1-3]。由于桉叶油具有杀菌作用和清新的气味 也可用做防腐剂和杀菌剂。目前我国桉叶油的产品主要是蓝桉油和柠檬桉油 对桉叶油成分的研究也大多集中于这 2 种桉叶油 而对于国内种植的其他种类桉树叶油的化学成分研究还较为欠缺[4-9]。关于尾叶桉叶挥发油化学成分分析国内外报道较少[10-13],本研究首次采用水蒸气蒸馏法提取广东尾叶桉叶的挥发油 并通过 GC-MS 技术对其进行了化学成分分析,旨在为桉叶油的开发应用提供参考依据。

#### 1 仪器与试药

挥发油提取器; 6890N-5973I 气相色谱-质谱联用 仪(美国安捷伦科技有限公司); NISTO2. L 标准谱库。

尾叶桉叶采自广东省樟木头林场 经中国林业科学研究院热带林业研究所甘四明研究员鉴定为尾叶桉( Eucalyptus urophyllaS. T. Blakely ); 所用化学试剂均为分析纯。

#### 2 方法与结果

#### 2.1 挥发油的提取

将  $100~\mathrm{g}$  尾叶桉干叶剪碎后置于  $1~000~\mathrm{mL}$  圆底蒸馏瓶中  $, \mathrm{m}~600~\mathrm{mL}$  蒸馏水浸泡  $24~\mathrm{h}$  按照  $2010~\mathrm{f}$  版《中国药典》一部附录  $\mathrm{X}~\mathrm{D}$  "挥发油测定法"甲法  $^{[14]}$ 测定,保持微沸  $5~\mathrm{h}$  经无水乙醚萃取、分离,加入活化过的无水  $\mathrm{Na_2SO_4}$  脱水,得挥发油  $0.~98~\mathrm{g}$ ,为淡黄色油状物,且具有浓郁的特殊香味。密封避光保存备用。

#### 2.2 实验条件

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

质谱条件: 电离源为电子轰击(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  $40 \sim 400$  V ,全扫描方式 ,进样量为 1.0  $\mu$ L。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的相对含量。

#### 2.3 数据处理及质谱检索

各分离组分用美国国家标准局 NIST02. L 标准 谱库及 CLASS5000 质谱检索定性 ,并按各峰的质谱 裂片图与文献 [15]核对确定广东尾叶桉叶挥发油 的主要成分 ,用峰面积归一法测定各组分的相对含量 结果见图 1、表 1。

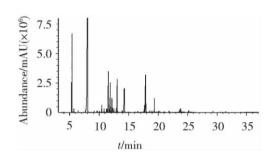


图1 广东尾叶桉叶挥发油总离子流图

Figure 1 Total ionic current chromatograms of the volatile oil from *Eucalyptus urophylla* S. T. Blakely leaves in Guangdong

结果显示 广东尾叶桉叶挥发油中确定的 38 个化合物占挥发油总量的 97.76%。广东尾叶桉叶挥发油的主要成分为萜类和萜醇类化合物 其中相对含量最高的是 1 ,8-桉叶素 (38.13%) ,其次是  $\alpha$ -蒎烯 (10.71%)、薄荷醇 (9.79%)、 $\alpha$ -松油醇 (7.41%)、异蒲勒醇 (5.51%)、右旋香茅醇 (5.22%)、乙酸松香酯 (5.03%)等,这 7 种成分共占尾叶桉叶挥发油成分的 81.80%。

### 3 讨论

本研究结果与文献所报道的桉叶挥发油的化学成分具有相似性,但仍存在一些差异。如殷清华等[10]分析了海南尾叶桉中精油的化学成分,主要为桉油精、3,7,7-三甲基-二环庚-2-烯、α,α-4-三甲基-3-环己烯-1-甲醇、喇叭茶醇等;黄瑶等[11]分析了广西尾叶桉中精油的化学成分,主要为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;陈虹霞等[12]分析了非洲尾叶桉中精油的化学成分,主要为1,8-桉叶素、乙酸松油脂、α-古芸烯、香木兰烯、别香橙烯、喇叭烯、蓝桉醇和喇叭茶醇等。文献

研究表明不同产地尾叶桉叶挥发油化学成分的种类大体相同。但含量有所差异。这可能与桉树的种类、生长条件及环境等有关。本研究进一步证明了不同

产地同种桉树叶的挥发油化学成分存在差异,这也为桉叶油产品的鉴定、质量控制以及综合利用提供了依据。

表 1 广东尾叶桉叶挥发油化学成分分析结果

Table 1 Analytical results of chemical constituents of the volatile oil from Eucalyptus urophylla S. T. Blakely leaves in Guangdong

序号	$t_{\mathrm{R}}$ /min	化合物	分子式	相对含量/%	相似度/%
1	5.39	α-蒎烯 α-Pinene	$C_{10}H_{16}$	10.71	96
2	5.72	莰烯 Camphene	$C_{10}H_{16}$	0.49	96
3	6.42	β-蒎烯 β-Pinene	$C_{10}H_{16}$	0.21	94
4	7.74	对-聚伞花素 p-Cymene	$C_{10}H_{14}$	0.88	97
5	8.04	1 8-桉叶素 Eucalyptol	$C_{10}H_{18}O$	38.13	98
6	8.09	罗勒烯 Ocimene	$C_{10}H_{16}$	0.15	96
7	9.64	异松油烯 Terpinolene	$C_{10}H_{16}$	0.41	95
8	10.37	玫瑰醚 Rose oxide	$C_{10}H_{18}O$	0.09	94
9	10.46	葑醇 Fenchol	$C_{10}H_{18}O$	1.13	97
10	10.85	龙脑烯醛 Campholenic aldehyde	$C_{10}H_{16}O$	0.50	90
11	11.28	会醇 Sabinol	$C_{10}H_{16}O$	0.68	87
12	11.58	薄荷醇 Menthol	$C_{10}H_{20}O$	9.79	99
13	11.76	香茅醛 Citronellal	$C_{10}H_{18}O$	0.92	98
14	11.91	异蒲勒醇 Neomenthol	$C_{10}H_{18}O$	5.51	97
15	12.07	香芹蒎酮 Pinocarvone	$C_{10}H_{14}O$	0.19	87
16	12. 18	2-莰醇 Borneol	$C_{10}H_{18}O$	2.25	91
17 18	12. 27 13. 06	洋薄荷醇 Isopulegol α-松油醇 α-Terpineol	$C_{10}H_{18}O \\ C_{10}H_{18}O$	0.62	94 91
19	13.00	α	$C_{10}H_{18}O$ $C_{10}H_{16}O$	7.41 0.33	91 96
20	13.92	台斤醇 Carveoi 右旋香茅醇 citronellol (R) –	$C_{10}H_{16}O$ $C_{10}H_{20}O$	5.22	96 96
21	16. 11	乙酸龙脑酯 Bornyl acetate	$C_{10}H_{20}O_2$	0.16	96
21	10111	乙酸133-三甲基2-氧杂双环	#1220 # 2	0.10	, ,
22	17.67	[2 2 2]-6-辛酯 Acetic acid 1, 3 3-trimethyl-2-Oxabicyclo[2 2, 2]octan-6-yl ester	$C_{12}H_{20}O_3$	0.86	94
23	17.86	乙酸松香酯 α-Terpinyl acetate	$C_{12}H_{20}O_2$	5.03	90
24	17.91	乙酸香叶酯 Geranyl acetate	$C_{12}H_{20}O_2$	0.92	96
		·			
25	18.59	香叶醇 Geraniol	$C_{10}H_{18}O$	0.22	90
26	18.95	茉莉酮 cis-Jasmon	$\mathrm{C}_{11}\mathrm{H}_{16}\mathrm{O}$	0.12	99
27	19.37	石竹烯 Caryophyllene	$C_{15}H_{24}$	1.67	99
28	19.78	香橙烯 Aromadendrene	C15H24	0.10	99
29	20.11	α-石竹烯 α-Caryophyllene	$C_{15}H_{24}$	0.20	98
30	20.28	香橙烯 Aromadendrene	$C_{15}H_{24}$	0.16	99
31	21.12	喇叭烯 Ledene	$C_{15}H_{24}$	0.13	97
32	21.86	白菖蒲烯 Calamenene	$C_{15}H_{22}$	0.25	96
33	23.60	桉油烯醇( -) -Spathulenol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	0.62	99
34	23.82	蓝桉醇 Globulol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	0.96	95
35	24. 11	喇叭茶醇 Ledol	CC <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	0.04	95
36	25. 20	荜澄茄油烯醇 Cubenol	$C_{15}H_{24}O$	0.37	93
37	25.56	T-木罗醇 T-Muurolol	$C_{15}H_{26}O$	0.14	86
38	29.32	植酮 Phytone	$C_{18}H_{36}O$	0. 19	91

研究结果表明,广东尾叶桉挥发油中相对含量最高的是 1 & 桉叶素(38.13%),该成分在其他品种桉叶油中的含量也很高。 1 & 桉叶素能抑制多种杂草的生长,可开发成生物农药;也可以治疗流感、细菌性痢疾、肠炎及各种感染,可用作口腔清洁剂的防败血病和除臭组分;还可抑制食欲,可用于食欲亢进的治疗及减肥<sup>[13]</sup>。 1 & 桉叶素的上述功效与桉叶的药效基本一致,而且它具有较浓郁的香气和较强的生物活性,是医药、食品、化妆品工业的重要原料。具有良好的开发前景。

本实验首次采用 GC-MS 联用仪分析广东尾叶桉叶挥发油的化学成分,为建立该药材的质量标准奠定基础,并为更好地开发、利用我国药用资源提供了依据。

#### 参考文献:

- [1] 王颖 宋爱华 刘艳梅 ,等. 蓝桉叶挥发油化学成分分析 研究 [J]. 精细化工中间体 2008 ,38(2):70 -72.
- [2] 唐伟军 周菊峰 李晓宁 等. 大叶桉叶挥发油的化学成分研究[J]. 分析科学报 2006 22(2):182-186.
- [3] 李建华 周敏君 郎书源 等. 桉叶挥发油对几种寄生虫的驱杀作用的研究[J]. 贵阳医学院学报 2000 25(4):
- [4] 田玉红 刘雄民 周永红 等. 柠檬桉叶挥发性成分的提取及成分分析[J]. 色谱 2005 23(6):651-654.
- [5] 孙汉董 ,丁靖垲 ,丁立生 ,等. 桉叶油的化学成分 [J]. 云

- 南植物研究 1985 7(3):351-354.
- [6] 涟漪. 桉树油[J]. 国外医药: 植物药分册 2006 21(3): 138-139.
- [7] BOLAND D J ,BROPHY J J ,HOUSE A P N. Eucalyptus leaf oils ~ use ,chemistry ,distillation and marketing [M].
  [S. L. ]: Inkata Press ,1991: 58 – 158.
- [8] 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.
- [9] PANDEY R ,KALRA A ,TANDON S et al. Essential oils as potent sources of nematicidal compounds [ J ]. J Phytopathology 2000 ,148(4): 501 – 502.
- [10] 殷清华 梁振益 陈祎平 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.
- [11] 黄瑶 川玉红 刘雄民 筹. 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.
- [12] 陈虹霞, 王成章, 4 种非洲桉树叶挥发油的化学成分研究[J]. 生物质化学工程 2010, 44(6): 23-27.
- [13] 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.
- [14] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2010 年版一部[M]. 北京: 中国医药科技出版社 2010: 附录 62.
- [15] 丛浦珠 苏克曼. 分析化学手册: 质谱分析 [M]. 北京: 化学工业出版社 2008: 881.

(责任编辑: 刘晓涵)

## 研究表明: 一种新纳米粒子可用于治疗肿瘤

北卡罗莱纳大学实验室研究的一种新型的纳米粒子在癌症化疗过程中显示出更好的药物传递性能。Wenbin Lin 博士等人将这项研究发表于 2011 年 9 月 14 日的德国旗舰化学杂志 *Angewandte Chemie* 上。

在实验室研究中, Lin 和他的同事开发了一种新型的纳米粒子,并测试了该粒子的功能。该粒子可以存储更多的药物,且在粒子从血液到达靶点的过程中药物不会从粒子中泄露出来。

在验证实验中,他们测试了粒子将治疗量的化疗药物奥沙利铂运到结肠和胰腺肿瘤的性能。奥沙利铂粒子对极难治的胰腺肿瘤具有明显的生长抑制作用,该纳米粒的治疗效果比普通的奥沙利铂强 2~3 倍。该纳米粒子与其他纳米粒子的区别是: 载药量极大且具有靶向性 药品的释放依赖于肿瘤自然产生的大量还原性分子。

Lin 解释说 '我们开发的 polysilsesquioxane (PSQ) 粒子可以携带极大量的化疗药物——奥沙利铂。粒子在正常生理情况下处于稳定状态,但当遇到大量的还原剂(肿瘤微环境具有高浓度还原性物质)时 粒子可以快速释放药物。因此 与大多数现有粒子相比较,它们很少漏药且对肿瘤更具有靶向性。我们需要彻底确定 PSQ 粒子的药代动力学和其他重要属性,这样才能将其应用到临床。"

(来源: Science Daily 温玉琴编译)