

# 托里桉叶挥发油化学成分的气相色谱 – 质谱联用分析

陈婷婷<sup>1</sup>, 周晓农<sup>2</sup>, 朱 丹<sup>2</sup>, 庞小雄<sup>1</sup>, 李明亚<sup>1</sup>, 黄炳生<sup>1</sup>

(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 研究广东托里桉叶挥发油的化学成分。方法 采用水蒸气蒸馏法提取挥发油, 用气相色谱 – 质谱联用技术进行分离鉴定, 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成分的相对含量。结果 确定了广东托里桉叶挥发油中 30 个化合物, 其主要成分为  $\alpha$ -松油醇 (35.77%), 其次是苯甲醛 (5.48%) 等。占色谱峰总流出面积的 80.68%。结论 首次确定了广东托里桉叶挥发油的 30 个化合物, 为综合利用奠定了基础。

**关键词:** 广东托里桉叶; 挥发油; 化学成分; 气相色谱 – 质谱联用

中图分类号: R284

文献标志码: A

文章编号: 1673 – 4610(2011) 10 – 0620 – 04

## GC-MS Analysis of Volatile Constituents of Essential Oil from *Corymbia torelliana* Leaves

CHEN Ting-ting<sup>1</sup>, ZHOU Xiao-nong<sup>2</sup>, ZHU Dan<sup>2</sup>, PANG Xiao-xiong<sup>1</sup>, LI Ming-ya<sup>1</sup>, HUANG Bing-sheng<sup>1</sup>

(1. Department of Pharmacy, Guangdong Pharmaceutical College, Guangzhou, Guangdong 51006, 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 *Corymbia torelliana* leaves collected in Guangdong province of China. **Methods** The volatile oil constituents were extracted by steam distillation from *Corymbia torelliana* leaves, and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method. The relative amount of each constituent was calculated by peak area normalization method. **Results** Thirty constituents in volatile oil from *Corymbia torelliana* leaves in Guangdong province were identified, accounting to 80.68% of the total area of the peaks. The major constituents in oil fraction were  $\alpha$ -Terpineol (35.77%), followed by Benzaldehyde (5.48%), Longifolene (4.62%), Guaiol (2.94%), Borneol (2.80%), 1R- $\alpha$ -Pinene (2.53%) and so on. **Conclusion** Thirty constituents of the volatile oil from *Corymbia torelliana* leaves in Guangdong province are successfully identified for the first time, which provides foundation for further comprehensive utilization of volatile oils.

**Key words:** *Corymbia torelliana* leaves; volatile oil; chemical constituent; GC-MS

基金项目: 重要寄生虫病检测和监测技术研究基金项目(编号: 2008ZX10004 – 011, 民口 1 – ZX05)

作者简介: 陈婷婷, 在读硕士生, 从事新药筛选与作用机制研究, E-mail: ctt\_tina@126.com

通讯作者: 李明亚, 教授, 硕士生导师, 从事药理学、临床药理学及中药药理学教学及研究, Tel: 020 – 39352131, E-mail: mingyal@yahoo.com.cn

托里桉 [*Corymbia torelliana*], 又名卡达桉、毛叶桉等, 为桃金娘科伞房属植物, 原产于澳大利亚, 我国主要种植于云南、广东、广西及川西等省区。桉叶可入药, 其味微辛、微苦、平, 有疏风解热、抑菌消炎、防腐止痒和杀虫的功效。是中国南方常用的中草药。用于预防流行性感冒、流行性脑脊髓膜炎、上呼吸道感染、咽喉炎、支气管炎、肺炎、急、慢性肾盂肾炎、痢疾、丝虫病, 外用治烧烫伤、蜂窝组炎、乳腺炎、疖肿、丹毒、水田皮炎、皮肤湿痒、脚癣等<sup>[1-3]</sup>。如将桉叶油、刺柏油、薰衣草油和香叶油掺和在一起, 用于关节和肌肉疼痛的按摩油<sup>[4]</sup>。桉叶提取的桉叶油具有令人愉快的香味, 是重要的香料用油, 广泛应用于调味、香水、化妆品、医药化工原料等。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, 但对于国内种植的其他种类桉树的化学成分的研究还较欠缺<sup>[5-10]</sup>。关于托里桉叶挥发油化学成分分析研究国内外还未见报道。本研究首次采用水蒸气蒸馏法提取托里桉叶挥发油, 通过 GC-MS 分析了托里桉叶挥发油的主要化学成分, 共鉴定出 30 个化合物, 占总馏出峰面积的 80.68%, 该研究为托里桉树叶的开发利用提供了实验依据。

## 1 仪器与试剂

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。

实验用托里桉叶于 2010-08 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桃金娘科伞房属植物托里桉(*Corymbia torelliana*)。

## 2 方法与结果

### 2.1 提取挥发油

取 100 g 托里桉干叶, 剪碎, 置 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<sup>[11]</sup>项下方法测定, 保持微沸 5 h, 观察到提取器中的油量不再增加,

停止加热, 放置 1 h, 油水分层, 收集油层(1)。水层经无水乙醚萃取、用分液漏斗进行分离, 收集乙醚层, 用旋转蒸发器低温回收乙醚溶剂, 得到油层(2)。合并油层(1)和(2), 加入经活化的无水硫酸钠脱水, 抽滤, 得淡黄色油状物 0.40 ml, 称重得 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×30 m×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 °C, 检测器温度 280 °C, 接口温度 250 °C。程序升温: 初始温度为 60 °C, 保持 1 min, 再以 4 °C/min 的速率升至 120 °C, 从 10 °C/min 的速率升至 150 °C/min, 保持 5 min, 继续以 10 °C/min 的速率升至 250 °C/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 v, 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

确定了 30 个组分, 占挥发油总量的 80.68% (见图 1、表 1)。其中相对含量最大的是 α-松油醇(35.77%), 其他含量较多的成分是苯甲醛(5.48%), 长叶烯(4.62%), 愈创木醇(2.94%), 2-蒎醇(2.80%), α-蒎烯(2.53%)等。在广东产托里桉叶挥发成分中, 主要是萜类、萜醇类、烯类和酯等化合物。

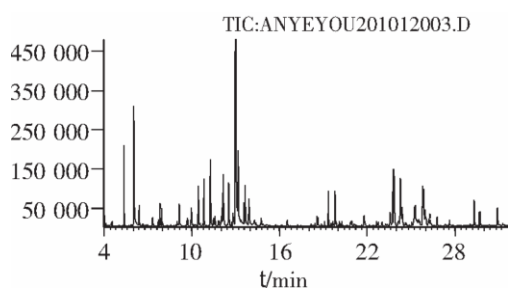


图 1 广东托里桉叶挥发油总离子流图

表 1 广东托里桉叶挥发油化学成分分析结果

序号	保留时间(min)	化合物	分子式	分子量	相对含量(%)	相似度(%)
1	4.06	o-Xylene 对二甲苯	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	0.38	95
2	5.36	alpha.-Pinene α-蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	2.53	97
3	6.01	Benzaldehyde 苯甲醛	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O	106	5.48	96
4	6.41	beta.-Pinene β-蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.76	91
5	7.70	Carvacrol 香芹酚	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	0.28	93
6	7.82	Limonene 柠檬烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.92	90

续上表

序号	保留时间( min)	化合物	分子式	分子量	相对含量( %)	相似度( %)
7	7.93	Eucalyptol 桉叶油素	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.65	98
8	10.44	Fenchol ,exo-葑醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	1.66	97
9	10.85	Campholenic aldehyde 龙脑烯醛	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	2.11	90
10	11.98	Piperitone 胡椒酮	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.29	93
11	12.05	Carvopinone 香芹蒎酮	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	0.83	93
12	12.15	Borneol 2-蒎醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	2.80	91
13	12.53	4-Terpineol 4-蒎烯醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	2.18	94
14	13.01	alpha.-Terpineol $\alpha$ -松油醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	35.77	91
15	13.63	Piperitenone 胡椒烯酮	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	2.05	98
16	13.91	Carveol 香芹醇	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	1.50	96
17	14.74	Carvone 香芹酮	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	152	0.35	93
18	18.59	Geraniol 香叶醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.43	94
19	19.36	Caryophyllene 石竹烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1.21	99
20	19.78	( + ) -Aromadendrene 香橙烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1.31	98
21	20.11	alpha.-Caryophyllene $\alpha$ -石竹烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.20	96
22	23.80	Longifolene 长叶烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	4.62	95
23	24.27	Guaiol 愈创木醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	2.94	97
24	25.23	Agarospinol 沉香螺醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	1.27	91
25	25.29	$\gamma$ -Selinenol $\gamma$ -桉叶醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	1.26	95
26	25.79	beta.-Selinenol $\beta$ -桉叶醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	2.03	97
27	25.86	alpha.-Selinenol $\alpha$ -桉叶醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	2.04	99
28	25.96	Isoaromadendrene epoxide 环氧异香橙烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	0.92	95
29	29.32	Phytone 植酮	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	268	1.07	94
30	30.90	Dibutyl phthalate 邻苯二甲酸二丁酯	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278	0.84	90

3 讨论

首次采用气相色谱 – 质谱联用技术对广东托里桉叶挥发油进行研究 ,共鉴定了 30 个化合物 ,占色谱峰总流出面积的 80.68%。其中主要成分是  $\alpha$ -松油醇 (35.77%) ,其次是苯甲醛 (5.48%) ,长叶烯 (4.62%) ,愈创木醇 (2.94%) ,2-蒎醇 (2.80%) , $\alpha$ -蒎烯 (2.53%) ,4-蒎烯醇 (2.18%) ,龙脑烯醛 (2.11%) ,胡椒烯酮 (2.05%) , $\alpha$ -桉叶醇 (2.04%) , $\beta$ -桉叶醇 (2.03%) 等。研究结果表明: 广东托里桉叶挥发油成分与桉属其它品种相比具有成分种类少、 $\alpha$ -松油醇含量相对高的特点。除  $\alpha$ -松油醇 (35.77%) 和苯甲醛 (5.48%) 相对含量较高以外 ,其余成分均未超过 5% ,有利于分离和纯化  $\alpha$ -松油醇 ,为利用  $\alpha$ -松油醇合成其他医药化工产品提供有利条件。本研究为广东该品种桉叶挥发油的开发利用打下了基础。

托里桉叶挥发油中主要化学成分是单蒎和倍半蒎化合物及其衍生物。倍半蒎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。这些蒎类化合物具有止血、抗炎、止痛、消肿、健胃、清热解毒等多种功效<sup>[12-14]</sup> ,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。

托里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 ,但仍存在较大的差异。王颖等<sup>[15]</sup> 分析了云南蓝桉叶挥发油的化学成分 ,其主要化学成分为 1  $\beta$ -桉叶素 , $\alpha$ -蒎烯 ,别香橙烯 ,乙酸松油酯 ,香橙烯 ,蓝桉醇 , $\alpha$ -松油醇等; 黄瑶等<sup>[16]</sup> 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  $\beta$ -桉叶素、乙酸松油酯、 $\alpha$ -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] 田玉红. 广西桉叶挥发性成分分析及抗菌抗氧化性能研究[D]. 广西南宁: 广西大学 2006.
- [2] Xiang DY. Discussion about sustainable development strategy of Eucalyptus plantation in Guangxi at the new century [J]. Guangxi Forestry Science 2002 31(3): 114-121.
- [3] 涟漪. 桉树油[J]. 国外医药: 植物药分册 2006 21(3): 138-139.
- [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] 杨秀伟, 郭庆梅. 蓝桉果实化学成分的研究[J]. 中国中药杂志 2007 32(6): 496-499.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 谈满良, 汪治, 周立刚, 等. 蓝桉果实中的脂溶性成分[J]. 西北植物报 2006 26(10): 2146-2149.
- [9] 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.
- [10] Hou AJ, Liu YZ, Yang H, *et al.* Hydrolysable tannins and related polyphenols from Eucalyptus globules [J]. Journal of Asian Natural Products Research 2000, 2(3): 205-212.
- [11] 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 2010.1 附录 62.
- [12] Ramezani H, Singh HP, Batish DR, *et al.* Antifungal activity of the volatile oil of Eucalyptus citriodora [J]. Fitoterapia, 2002, 73(3): 261-263.
- [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] 赵晓颀, 陈晓辉, 谭晓婧, 等. GC 同时测定高良姜挥发油中  $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、桉油精和  $\alpha$ -松油醇的含量[J]. 中国中药杂志 2009 34(21): 2751.
- [15] 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.
- [16] 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.

(收稿日期: 2011-06-29)

(上接第 613 页)

## 参考文献

- [1] Ito K, Chung KF, Adcock IM. Update on glucocorticoid action and resistance [J]. J Allergy Clin Immunol, 2006, 117(3): 522-543.
- [2] Schleimer RP. Glucocorticoids suppress inflammation but spare innate immune responses in airway epithelium [J]. Proc Am Thorac Soc, 2004; 1(3): 222-230.
- [3] Vandermeer J, Sha Q, Lane AP, Schleimer RP. Innate immunity of the sinonasal cavity: expression of messenger RNA for complement cascade components and toll-like receptors [J]. Arch Otolaryngol Head Neck Surg, 2004; 130(12): 1374-1380.
- [4] 张罗, 顾之燕. 鼻用皮质类固醇安全性相关问题的研究进展[J]. 中华耳鼻咽喉头颈外科杂志, 2005; 40(7): 552-556.
- [5] Shuto T, Imasato A, Jono H, *et al.* Glucocorticoids synergistically enhance nontypeable Haemophilus influenzae-induced Toll-like receptor 2 expression via a negative cross-talk with p38 MAP kinase [J]. J Biol Chem, 2002; 277(19): 17263-17270.
- [6] Rozkova D, Horvath R, Bartunkova J, *et al.* Glucocorticoids severely impair differentiation and antigen presenting function of dendritic cells despite upregulation of Toll-like receptors [J]. Clin Immunol, 2006; 120(3): 260-271.
- [7] Imasato A, Desbois-Mouthon C, Han J, *et al.* Inhibition of p38 MAPK by glucocorticoids via induction of MAPK phosphatase-1 enhances nontypeable Haemophilus influenzae-induced expression of toll-like receptor 2 [J]. J Biol Chem, 2002; 277(49): 47444-47450.
- [8] Zhang N, Truong-Tran QA, Tancowny B, *et al.* Glucocorticoids enhance or spare innate immunity: effects in airway epithelium are mediated by CCAAT/enhancer binding proteins [J]. J Immunol, 2007; 179(1): 578-589.
- [9] Dong Z, Yang Z, Wang C. Expression of TLR2 and TLR4 messenger RNA in the epithelial cells of the nasal airway [J]. Am J Rhinol 2005; 19(3): 236-239.
- [10] Bross-Soriano D, Arrieta-Gómez JR, Prado-Calleros H. Infections after endoscopic polypectomy using nasal steroids [J]. Otolaryngol Head Neck Surg, 2004; 130(3): 319-322.

(收稿日期: 2011-04-01)