

柠檬桉叶挥发油化学成分气相色谱-质谱分析研究

陈婷婷¹, 黄炳生¹, 周晓农², 朱 丹², 李明亚¹, 庞小雄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 研究广东产柠檬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柠檬桉叶挥发油, 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 首次确定了广东产柠檬桉叶挥发油中 33 个化合物, 其主要成分是薄荷醇 (34.33%)、新薄荷醇 (16.11%)、右旋香茅醇 (13.93%)、香茅醛 (12.42%)、孟二醇 (5.16%) 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 96.07%。结论 确定了广东产柠檬桉叶挥发油的化学成分, 与文献报道具有相似性, 但仍存在差别, 结果提示下一步有必要对柠檬桉叶挥发油成分新的药理作用进行深入研究, 为综合利用柠檬桉叶挥发油奠定基础。

【关键词】 柠檬桉叶; 广东; 挥发油; 化学成分; 气相色谱-质谱

文章编号: 1009-5519(2012)01-0003-03 中图分类号: R917 文献标识码: A

GC-MS analysis of volatile constituents of essential oil from *Corymbia citriodora* Hook.f. Leaves CHEN Ting-ting¹, HUANG Bing-sheng¹, ZHOU Xiao-nong², ZHU Dan², LI Ming-ya¹, PANG Xiao-xiong¹ (1. Department of Pharmacy, Guangdong Pharmaceutical College, Guangzhou, Guangdong 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 *Corymbia citriodora* Hook.f. leaves produced in Guangdong province. **Methods** The volatile oil constituents were extracted by steam distillation from *Corymbia citriodora* Hook.f. 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-three compounds in volatile oil from *Corymbia citriodora* Hook.f. leaves produced in Guangdong province were identified, amounting for 96.07% of the total peak areas. The principal constituents were menthol (34.33%), neomenthol (16.11%), 6-octen-1-ol, 3,7-dimethyl-, (R)- (13.93%), citronellal (12.42%), p-menthane-3,8-diol (5.16%) and so on. **Conclusion** The volatile oil constituents from *Corymbia citriodora* Hook.f. leaves produced in Guangdong province can be successfully determined and identified. Compared with the reports, our findings suggest that they are similarity and differences, and prompt that the next step is necessary to study their pharmacological effects with further research, which provides the foundation for further comprehensive utilization of volatile oils.

【Key words】 *Corymbia citriodora* Hook.f.; volatile oil; Chemical constituent; Gas chromatography-mass spectrometry

柠檬桉又名白树、油桉、留久香, 为桃金娘科伞房属植物, 以叶和果实入药。原产澳大利亚, 现广泛分布于我国云南、福建、广东、广西等省区。柠檬桉是产油率较高的树种, 桉树油, 无色至淡黄色液体, 有似樟脑和冰片的气味。柠檬桉叶和幼枝含挥发油、苦味质、鞣质和树脂等多种成分, 挥发油占 0.5%~2.0%, 其中含有的多数成分为萜类、萜醇类、酮和酯等化合物^[1-2]。药理研究表明柠檬油具有疏风解热、祛湿解毒、杀虫等功能, 已由中国药典收载。用于医药配制止咳剂、漱口水、除虫剂油膏和配制牙膏、牙粉、糖果等香精。它是含氧量极高的精油, 所以, 对呼吸系统疾病有极好的疗效, 具有非常强的杀菌和杀病毒的功效, 吸入桉树精油蒸汽对治疗感冒有明显的疗效, 它可以让鼻塞立即得到缓和, 还能抑制感冒病毒滋生。桉树精油用途很广, 还可用于居家护理, 对于脚气及其他的霉菌感染、伤口、头皮屑、疱疹、蚊虫叮咬、气喘、喉咙痛、喉炎、咳嗽、发烧、水痘、皮肤感染等, 都极具疗效^[3-7]。

为了阐明柠檬油的药效物质作用的基础, 本实验首次采用水

蒸气蒸馏法提取广东产柠檬桉叶挥发油, 通过气相色谱-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。研究结果表明, 其挥发油成分与文献^[8]报道柠檬桉叶挥发油的成分具有相似性, 但仍有很大差别。该研究为桉叶油产品的质控和鉴定提供了可靠的方法, 为桉叶油的综合利用提供了较全面的依据。

1 实验资料与方法

1.1 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。实验用柠檬桉叶采摘于广东省樟木头林场, 经华南农业大学林学院黄少伟教授鉴定为柠檬桉 (*Corymbia citriodora* Hook.f.)。

1.2 实验方法

1.2.1 挥发油的提取 将 100 g 柠檬桉干叶剪碎后置于 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 D“挥发油测定法”甲法^[9]项下方法测定, 保持

基金项目: 国家重大科技专项基金资助项目 (2008ZX10004-011)。

通讯作者: 李明亚 (E-mail: mingyal@yahoo.com.cn)。

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,得挥发油 1.74 g,从外观看均为淡黄色透明,且具有浓郁的特殊香味。密封避光保存备用。

1.2.2 实验条件 所用仪器为美国 Agilent 5973N-6890 气相色谱-质谱联用仪。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 ℃,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 的速率升至 150 ℃,保持 5 min,继续以 10 ℃/min 的速率升至 250 ℃,保持 3 min。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,扫描范围质量 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,采用峰面积归一化法计算各成分相对含量。

1.2.3 数据处理及质谱检索 样品经 GC-MS 分析,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核对确定柠檬桉叶挥发油的主要成分,用峰面积归一法测定各组分相对含量(结果见表1、图1)。

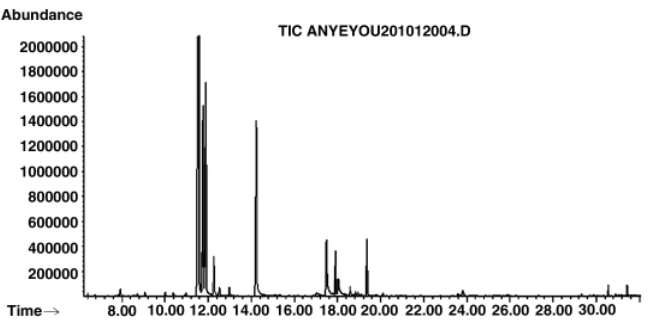


图1 广东柠檬桉叶挥发油总离子流图

2 实验结果

本实验采用水蒸气蒸馏法提取柠檬桉叶挥发油,通过气相色谱-质谱技术,结合计算机检索对分离的化合物进行了结构鉴定,确定其中 33 个化合物,占挥发油总量的 96.07%(见表 1、图 1)。研究结果显示,广东产柠檬桉叶挥发油中主要成分为萜类、萜醇类和烯类等化合物,其中,相对含量最大的是薄荷醇(34.33%),其

表1 广东柠檬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(kD)	相对含量(%)	相似度(%)
1	4.05	邻二甲苯(p-Xylene)	C ₈ H ₁₀	106	0.04	95
2	5.36	α-蒎烯(alpha-Pinene)	C ₁₀ H ₁₆	136	0.11	97
3	6.41	β-蒎烯(beta-Pinene)	C ₁₀ H ₁₆	136	0.14	95
4	6.75	月桂烯(beta-Myrcene)	C ₁₀ H ₁₆	136	0.05	94
5	7.71	对聚伞花素(P-Cymene)	C ₁₀ H ₁₄	134	0.05	91
6	7.84	α-松油醇(alpha-terpineol)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.13	94
7	7.93	桉叶油素(Eucalyptol)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.43	97
8	8.72	异松油烯(G-terpinene)	C ₁₀ H ₁₆	136	0.10	93
9	9.06	柠檬烯(Limonene)	C ₁₀ H ₁₆	136	0.19	96
10	10.01	芳樟醇(Linalool)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.20	96
11	10.37	玫瑰醚(Rose oxide)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.17	93
12	11.56	薄荷醇(Menthol)	C ₁₀ H ₂₀ O	156	34.33	99
13	11.77	香茅醛(Citronellal)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	12.42	96
14	11.89	新薄荷醇(Neomenthol)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	16.11	99
15	12.26	异胡薄荷醇(Isomenthol)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	2.68	94
16	12.52	新异胡薄荷醇(Neoisomenthol)	C ₁₀ H ₂₀ O	156	0.66	96
17	12.99	α-松油醇(p-menth-1-en-8-ol)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.57	93
18	14.24	右旋香茅醇[6-Octen-1-ol,3,7-dimethyl-(R)-]	C ₁₀ H ₂₀ O	156	13.93	96
19	14.47	香茅醇(Citronellol)	C ₁₀ H ₂₀ O	156	0.04	94
20	15.09	香叶醇(Geraniol)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.11	95
21	17.03	香茅酸(Rhodinic acid)	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	0.42	94
22	17.49	孟二醇(p-Menthane-3,8-diol)	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172	5.16	93
23	17.78	萜品醇(Terpineol)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.26	94
24	17.91	二氢月桂烯(Dihydromyrcene)	C ₁₀ H ₁₈	138	2.31	96
25	18.59	β-柠檬醇[(z)-geraniol]	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.47	91
26	18.95	茉莉酮(cis-Jasmon)	C ₁₁ H ₁₆ O	164	0.26	98
27	19.36	石竹烯(Caryophyllene)	C ₁₅ H ₂₄	204	2.76	99
28	20.11	α-石竹烯(alpha-Caryophyllene)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.17	97
29	20.29	香橙烯(Aromadendrene)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.04	95
30	23.59	桉油烯醇(Spathulenol)	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.24	98
31	23.82	蓝桉醇(Globulol)	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.57	99
32	29.32	植酮(Phytone)	C ₁₈ H ₃₀ O	268	0.11	90
33	30.90	邻苯二甲酸二丁酯(Dibutyl phthalate)	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	0.84	91

次是新薄荷醇(16.11%)、右旋香茅醇(13.93%)、香茅醛(12.42%)、孟二醇(5.16%)等。

3 讨 论

首次采用 GC-MS 联用法分析广东产柠檬桉叶挥发油, 共鉴定出 33 个化合物, 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 96.07%。其主要成分为薄荷醇(34.33%)、新薄荷醇(16.11%)、右旋香茅醇(13.93%)、香茅醛(12.42%)、孟二醇(5.16%)等。田玉红等^[8]曾对柠檬桉叶油的化学成分进行了研究, 其主要成分为香茅醛、香茅醇、乙酸香茅酯等。研究结果表明, 广东产柠檬桉叶挥发油与文献报道柠檬桉挥发油的化学成分具有相似性, 但仍存在差别, 与其他品种桉树油的差别也较大, 这可能与桉树的种类、产地、样品的采集和分析条件的差异有关, 直接影响了桉叶油产品的质控、鉴定以及综合利用。

研究结果表明, 柠檬桉叶油的化学成分中相对含量最大的是薄荷醇(34.33%), 该成分比其他品种桉叶油所含的高。薄荷脑可用作牙膏、香水、饮料和糖果等的赋香剂。在医药上用作刺激药, 作用于皮肤或黏膜, 有清凉止痒作用; 内服可作为驱风药, 用于头痛及鼻、咽、喉炎症等。这与桉叶的药效基本一致, 而且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。但有文献报道其药效与其含有其他成分如桉叶油素有关, 结果提示下一步有必要对柠檬桉挥发油成分新的药理作用进行深入研究。

本实验首次通过 GC-MS 联用法分析广东产柠檬桉叶挥发油, 可以明确其所含成分, 从而为建立此药材的质量标准奠定全面可靠的依据, 同时, 为此药材指纹图谱的研究提供必要手段。为

更好地开发、利用我国的药用资源提供依据, 同时对 GC-MS 联用技术在中药质控中的应用, 进行一些探索性研究。

参考文献

- [1] 孙汉董, 丁靖坤, 丁立生, 等. 桉叶油的化学成分[J]. 云南植物研究, 1985, 7(3): 351-354.
- [2] 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]. 南宁: 广西大学, 2006.
- [3] Hou AJ, Liu YZ, Yang H, et al. Hydrolyzable tannins and related polyphenols from Eucalyptus globules[J]. Journal of Asian Natural Products Research, 2000, 2(3): 205-212.
- [4] 李建华, 周敏君, 裴学丽. 桉叶油霜抗蠕形螨的疗效观察[J]. 中国人兽共患病杂志, 2001, 17(3): 98-99.
- [5] 李建华, 周敏君, 郎光源, 等. 桉叶挥发油对几种寄生虫驱杀作用的研究[J]. 贵阳医学院学报, 2000, 25(4): 362-365.
- [6] 罗嘉良, 宋永芳. 三种桉叶油化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 1991, 3(3): 79-83.
- [7] 张淑宏, 金 声, 王卫亚. 桉叶油挥发性成分的研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 1991, 27(4): 414-418.
- [8] 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.
- [9] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 附录 62.

(收稿日期: 2011-09-22 修回日期: 2011-10-25)

(本文编辑: 王海英)

(上接第2页)

但吴跃煌等^[10]以颌下皮瓣修复 16 例供区有术前放疗史, 放疗剂量为 5 000~7 000 cGy, 仅有 1 例出现皮瓣坏死, 认为常规剂量的放疗不会影响颌下皮瓣的应用。本组 5 例患者术前无放疗史, 术后 4 例皮瓣未见坏死, 术后 1 个月放疗未见皮瓣坏死, 故认为选用颌下岛状皮瓣宜选用供区术前无放疗史患者。术后放疗不影响皮瓣的成活。

3.8 术后护理与皮瓣成活 该组 5 例患者术后均给予口腔护理, 每日 3~4 次, 4 例患者皮瓣成活。笔者认为术后口腔护理对于皮瓣的成活比较重要, 可有效减少皮瓣感染坏死的发生率。

4 结 论

颌下岛状瓣血供稳定且充足, 邻近面部, 组织弹性及颜色与口腔颌面部组织接近, 皮瓣制取简便, 手术时间短, 成活率高, 术后放疗不影响皮瓣成活, 供区缺损可一期拉拢缝合, 且外形及功能良好, 对于老年患者尤其适用。该皮瓣目前已成为修复口腔颌面部软组织缺损选用皮瓣中重要的一员, 其应用价值仍可进一步拓展。

参考文献

- [1] Martin D, Pascal JF, Baudet J, et al. The submental island flap: a new donor site. Anatomy and clinical applications as a free or pedicled flap[J]. Plast Reconstr Surg, 1993, 92(5): 867-873.

- [2] 吴宝金, 陆春才, 朱晓红, 等. 颌下岛状皮瓣的应用解剖学[J]. 中华烧伤杂志, 1997, 13(4): 285-287.
- [3] 李国萍, 陈绍春, 武要洪, 等. 颌下逆行岛状皮瓣修复眼窝缺损的解剖学研究[J]. 口腔颌面外科杂志, 2010, 20(1): 10-12.
- [4] 李国萍, 李晓江, 隋 军, 等. 颌下逆行带蒂岛状皮瓣的应用解剖研究[J]. 中华耳鼻咽喉头颈外科杂志, 2007, 42(4): 268-272.
- [5] 张选奋, 徐永成, 李荟元, 等. 颌下岛状皮瓣的解剖与临床应用[J]. 中华医学美容杂志, 1998, 4(1): 53-55.
- [6] Kim JY, Kim SK, Koshima I, et al. An anatomic study and clinical applications of the reversed submental perforator-based island flap[J]. Plast Reconstr Surg, 2002, 109(7): 2204-2210.
- [7] 姜 平, 钟世镇, 徐达传. 面部表浅肌肉腱膜系统(SMAS)的解剖学研究[J]. 中国临床解剖学杂志, 1999, 17(4): 320-322.
- [8] 蒋 斌, 房 敏, 蒋松琪, 等. 颌下岛状皮瓣在头颈外科的应用[J]. 上海口腔医学, 2000, 9(4): 194-196.
- [9] Pistre V, Pelissier P, Martin D, et al. The submental flap: its uses as a pedicled or free flap for facial reconstruction[J]. Clin Plast Surg, 2001, 28(2): 303-309.
- [10] 吴跃煌, 唐平章, 邓永发, 等. 颌下岛状皮瓣应用结果回访[J]. 中华口腔医学杂志, 2002, 37(6): 21-23.

(收稿日期: 2011-10-09)

(本文编辑: 王海英)