

GC-MS 分析海南白沙产裸花紫珠叶挥发油的化学成分

王勇^{1,2,3}, 孔杜林¹, 董琳^{1,2,3}, 李永辉^{1,2,3}, 杨卫丽^{1*}

(1. 海南医学院药学院, 海口 571199; 2. 海南省热带药用植物研究开发重点实验室, 海口 571199;
3. 海口市黎族医药重点实验室, 海口 571199)

[摘要] **目的:**研究海南白沙产裸花紫珠叶挥发油中的化学成分。**方法:**采用水蒸气蒸馏法从裸花紫珠叶中提取挥发油,并通过气相色谱-质谱联用技术对其化学成分进行测定,结合计算机检索技术对分离的化合物进行鉴定,同时采用峰面积归一化法确定各成分的相对百分含量。**结果:**从海南白沙产裸花紫珠挥发油中共分离出76个组分,鉴定了其中的70种成分,所鉴定的成分占总挥发油成分的98.69%,其中相对百分含量较高的成分有 β -蒎烯(20.70%), α -蒎烯(9.41%),石竹烯氧化物(6.90%),石竹烯(6.65%),邻伞花烃(6.62%),反式-4-侧柏醇(5.85%)和桃金娘烯醇(5.61%)等。**结论:**海南白沙产裸花紫珠挥发油的化学成分主要为单萜及其含氧衍生物。

[关键词] 裸花紫珠; 挥发油; 气相色谱-质谱; 海南

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)02-0094-05

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2015020094

GC-MS Analysis of Chemical Constituents in Volatile Oil from Leaves of *Callicarpa nudiflora* in Baisha, Hainan WANG Yong^{1,2,3}, KONG Du-lin¹, DONG Lin^{1,2,3}, LI Yong-hui^{1,2,3}, YANG Wei-li^{1*} (1. School of Pharmaceutical Sciences, Hainan Medical University, Haikou 571199, China; 2. Hainan Povincial Key Laboratory of R&D on Tropical Medicinal Herbs, Haikou 571199, China; 3. Haikou Municipal Key Laboratory of Li Nationality Medicines, Haikou 571199, China)

[Abstract] **Objective:** To investigate the chemical constituents in the volatile oil from the leaves of *Callicarpa nudiflora* in Baisha, Hainan. **Method:** The essential oil was extracted by water steam distillation and its chemical constituents were separated, determined and identified by gas chromatography-mass spectrometry combined with computer retrieval in compound databases. The relative percentage content of each compound was calculated by peak area normalization method. **Result:** The 76 compounds were separated and 70 of them were identified, which covered 98.69% of the total oil. The major constituents with higher relative content were β -pinene (20.70%), α -pinene (9.41%), caryophyllene oxide (6.90%), caryophyllene (6.65%), *o*-cymene (6.62%), *trans*-4-thujanol (5.85%) and myrtenol (5.61%). **Conclusion:** The major chemical constituents in the volatile oil from the leaves of *C. nudiflora* in Baisha, Hainan are monoterpenes and their oxygenated derivatives.

[Key words] *Callicarpa nudiflora*; volatile oil; GC-MS; Hainan province

裸花紫珠为马鞭草科植物裸花紫珠的干燥地上部分,在我国主要分布于广东、广西、海南等地。裸花紫珠性凉、味苦涩,具有抗菌、止血、收敛、凉血、清热解毒、散瘀消肿之功效,主治各种炎症、外伤出血、

跌打肿痛、风湿肿痛、肺结核咳血、胃肠出血等。裸花紫珠为海南大宗道地药材之一,也是海南黎族医生常用的药材之一^[1]。

裸花紫珠的化学成分丰富,主要有黄酮类、苯乙

[收稿日期] 20140403(010)

[基金项目] 海南省自然科学基金项目(813192)

[第一作者] 王勇, 硕士, 副研究员, 从事南药与黎药提取工艺与质量标准研究, Tel: 0898-66895337, E-mail: wangyong_1982_2004@aliyun.com

[通讯作者] * 杨卫丽, 硕士, 副教授, 从事生药学研究, Tel: 0898-31350722, E-mail: weilu-yang@126.com

醇苷类、萜类及挥发油类成分^[2-7]。关于裸花紫珠挥发油的化学成分,王治平等对广东产裸花紫珠挥发油的化学成分进行了分析,但鉴定率只有48.3%^[7]。为了解海南白沙产裸花紫珠叶的化学成分,本研究采用GC-MS联用技术对水蒸气蒸馏法制备的海南白沙产裸花紫珠挥发油进行成分分析,为裸花紫珠叶的进一步开发和利用提供参考依据。

1 仪器与试剂

GCMS-QP 2010 Plus 型气相色谱-质谱联用仪[配有电子轰击离子源(EI),四级杆质量分析器,GC-MS Solution 数据处理系统,日本岛津公司]; RTX-5MS 毛细管色谱柱(0.25 mm × 30 m, 0.25 μm)(美国,RESTEK)。

裸花紫珠于2013年7月采自海南省白沙县,经作者鉴定为马鞭草科裸花紫珠 *Callicarpa nudiflora* 的干燥地上部分。无水乙醇(分析纯,广州市化学试剂厂)。

2 方法与结果

2.1 裸花紫珠叶挥发油的制备 取裸花紫珠叶,低温干燥后剪碎。称取100 g,加入蒸馏水1 500 mL,浸泡2 h,按《中国药典》2010年版一部附录XD^[8]中挥发油测定方法,经水蒸气蒸馏得到淡黄色的透明液体,收率为0.4%。取裸花紫珠挥发油适量,加无水乙醇2 mL溶解,摇匀,即得。

2.2 GC-MS 分析条件 气相色谱:RTX-5MS 石英毛细管柱(0.25 mm × 30 m, 0.25 μm),程序升温(初始温度75 °C,保持3 min,先以3 °C · min⁻¹升到150 °C,再以10 °C · min⁻¹升到250 °C,保持5 min),载气为He,柱流量1 mL · min⁻¹,吹扫流量3 mL · min⁻¹,进样口温度260 °C,分流比50:1。

质谱:EI 电离方式,电子倍增管电压1 847 V,电子能量70 eV,离子源温度220 °C,接口温度270 °C,

扫描间隔0.3 s,扫描速度1 666,扫描质量范围 *m/z* 45 ~ 500。

2.3 成分分析 按GC-MS分析条件,取供试品溶液1.0 μL进样,得裸花紫珠叶挥发油的总离子流图见图1,各色谱峰相应的质谱图经人工解析及NIST08, NIST08s 数据库检索,按各色谱峰的质谱碎片图与文献核对,对基峰、质核比和相对丰度等方面进行直观比较鉴定各成分,同时采用色谱数据处理系统,以峰面积归一化法计算海南白沙产裸花紫珠叶挥发油中各组分的相对百分含量。

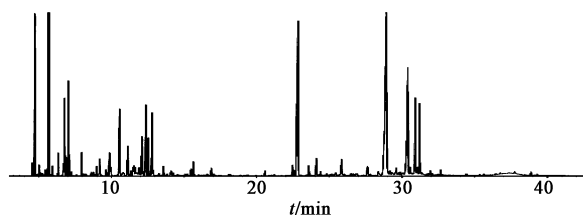


图1 海南白沙产裸花紫珠叶挥发油的GC-MS总离子流
Fig. 1 TIC chromatogram of essential oil in leaves of *Callicarpa nudiflora* from Baisha county, Hainan province

2.4 结果 从海南白沙产裸花紫珠叶的挥发油中,共分离得到76个组分,鉴定并确认出了其中的70个化合物,所鉴定的成分占总挥发油成分的98.69%,其中单萜类化合物13个(42.73%),以β-蒎烯含量最高,达20.70%,其次是α-蒎烯(9.41%)、邻伞花烃(6.62%);单萜含氧衍生物25个(31.10%),其中含量较高的化合物为反式-4-侧柏醇(5.85%)、桃金娘烯醇(5.61%);倍半萜11个,其含量约占10.19%,其中含量较高的成分为石竹烯(6.65%);倍半萜含氧衍生物15个(13.29%),其中主要成分为石竹烯氧化物(6.90%);其他烃类及其含氧化合物6个,占1.40%。见表1。

表1 海南白沙产裸花紫珠叶挥发油的化学成分

Table 1 Chemical constituents of essential oil in leaves of *Callicarpa nudiflora* from Baisha county, Hainan province

No.	<i>t_R</i> /min	化合物名称	分子式	相对分子质量	相对质量分数/%	相似度/%	保留指数
1	4.55	α-侧柏烯 α-thujene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.66	99	902
2	4.73	α-蒎烯 α-pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	9.41	99	948
3	5.01	莰烯 camphene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.43	98	943
4	5.08	2,4(10)-莰二烯 2,4(10)-thujadiene	C ₁₀ H ₁₄	134	0.18	99	879
5	5.42	蘑菇醇 matsutake alcohol	C ₈ H ₁₆ O	128	0.59	99	969
6	5.53	香桉烯 sabinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.38	99	897

续表 1

No.	t_R /min	化合物名称	分子式	相对分子质量	相对质量分数/%	相似度/%	保留指数
7	5.69	β -蒎烯 β -pinene	$C_{10}H_{16}$	136	20.70	99	943
8	5.94	β -月桂烯 β -myrcene	$C_{10}H_{16}$	136	0.49	99	958
9	6.34	α -水芹烯 α -phellandrene	$C_{10}H_{16}$	136	1.51	99	969
10	6.70	(+)-4-萜烯 (+)-4-carene	$C_{10}H_{16}$	136	0.48	97	919
11	6.78	邻伞花烃 <i>o</i> -cymene	$C_{10}H_{14}$	134	6.62	98	1 042
12	7.04	反式-4-侧柏醇 <i>trans</i> -4-thujanol	$C_{10}H_{18}O$	154	5.85	98	1 041
13	7.25	β -罗勒烯 β -ocimene	$C_{10}H_{16}$	136	0.20	99	976
14	7.96	γ -松油烯 γ -terpinen	$C_{10}H_{16}$	136	1.29	99	998
15	8.24	α -羟基松油醇 α -hydroxy terpineol	$C_{10}H_{18}O_2$	170	0.05	97	1 031
16	8.61	α -柠檬醛 α -citral	$C_{10}H_{16}O$	152	0.12	99	1 155
17	8.98	萜品油烯 <i>terpinolene</i>	$C_{10}H_{16}$	136	0.38	99	1 052
18	9.19	芳樟醇 <i>linalool</i>	$C_{10}H_{18}O$	154	0.72	99	1 082
19	9.64	小茴香醛 <i>fenchol</i>	$C_{10}H_{18}O$	154	0.34	99	1 138
20	9.86	α -龙脑烯醛 α -campholenal	$C_{10}H_{16}O$	152	1.36	99	1 155
21	10.56	松香芹醇 <i>pinocarveol</i>	$C_{10}H_{16}O$	152	2.45	99	1 131
22	10.81	橙花醛 <i>neral</i>	$C_{10}H_{16}O$	152	0.18	91	1 125
23	11.12	松香芹酮 <i>pinocarvone</i>	$C_{10}H_{14}O$	150	1.38	99	1 114
24	11.33	反式-3(10)-萜烯-2-醇 <i>trans</i> -3(10)-carene-2-ol	$C_{10}H_{16}O$	152	0.25	98	1 131
25	11.47	α -水芹烯-8-醇 α -phellandren-8-ol	$C_{10}H_{16}O$	152	0.71	92	1 125
26	11.54	(-)-莰醇 (-)-borneol	$C_{10}H_{18}O$	154	0.99	97	1 138
27	11.65	顺式-香芹酚 <i>cis</i> -carveol	$C_{10}H_{16}O$	152	0.25	96	1 206
28	11.78	隐品酮 <i>cryptone</i>	$C_9H_{14}O$	138	0.15	89	1 069
29	11.90	桃金娘醛 <i>myrtanal</i>	$C_{10}H_{16}O$	152	0.24	99	1 126
30	12.10	松油烯-4-醇 <i>terpinen-4-ol</i>	$C_{10}H_{18}O$	154	2.35	99	1 137
31	12.37	(1 <i>R</i>)-(-)-桃金娘烯醛 (1 <i>R</i>)-(-)-myrtenal	$C_{10}H_{14}O$	150	3.96	99	1 136
32	12.53	α -松油醇 α -terpineol	$C_{10}H_{18}O$	154	2.24	99	1 143
33	12.81	桃金娘烯醇 <i>myrtenol</i>	$C_{10}H_{16}O$	152	5.61	99	1 191
34	13.26	反式辣薄荷醇 <i>trans</i> -piperitol	$C_{10}H_{18}O$	154	0.15	98	1 175
35	13.58	反式-香芹酚 <i>trans</i> -carveol	$C_{10}H_{16}O$	152	0.43	99	1 216
36	14.10	枯茗醛 <i>p</i> -cumaric aldehyde	$C_{10}H_{12}O$	148	0.21	99	1 230
37	14.25	香芹酮 <i>carvone</i>	$C_{10}H_{14}O$	150	0.17	99	1 190
38	15.47	紫苏醛 <i>perilla aldehyde</i>	$C_{10}H_{14}O$	150	0.22	99	1 207
39	15.63	水芹醛 <i>phellandral</i>	$C_{10}H_{16}O$	152	0.65	99	1 175
40	16.87	紫苏醇 <i>perillol</i>	$C_{10}H_{16}O$	152	0.22	99	1 261
41	20.56	β -大马酮 β -damascenone	$C_{13}H_{18}O$	190	0.42	99	1 440
42	22.47	α -柏木烯 α -cedrene	$C_{15}H_{24}$	204	0.76	99	1 403
43	22.85	石竹烯 <i>caryophyllene</i>	$C_{15}H_{24}$	204	6.65	99	1 494

续表 1

No.	t_R /min	化合物名称	分子式	相对分子质量	相对质量分数/%	相似度/%	保留指数
44	23.58	香树烯 alloaromadendren	$C_{15}H_{24}$	204	0.20	99	1 386
45	24.10	α -石竹烯 α -caryophyllene	$C_{15}H_{24}$	204	1.30	99	1 579
46	24.39	(+)-香橙烯 (+)-aromadendrene	$C_{15}H_{24}$	204	0.11	99	1 386
47	24.81	β -紫罗兰酮 β -ionone	$C_{13}H_{20}O$	192	0.11	95	1 457
48	25.44	β -金合欢烯 β -farnesene	$C_{15}H_{24}$	204	0.12	98	1 440
49	25.83	大根香叶烯 B germacrene B	$C_{15}H_{24}$	204	0.61	98	1 603
50	26.49	胡椒烯 copaene	$C_{15}H_{24}$	204	0.07	97	1 221
51	26.63	去氢白菖烯 calamenene	$C_{15}H_{22}$	202	0.26	91	1 537
52	26.81	柏木烷 cedrane	$C_{15}H_{26}$	206	0.04	96	1 393
53	26.90	δ -杜松烯 δ -cadinene	$C_{15}H_{24}$	204	0.08	94	1 469
54	27.62	异长叶烷酮 isolongifolone	$C_{15}H_{24}O$	220	0.23	99	1 507
55	28.36	辛苯 octylbenzene	$C_{14}H_{22}$	190	0.09	99	1 452
56	28.93	石竹烯氧化物 caryophyllene oxide	$C_{15}H_{24}O$	220	6.90	99	1 507
57	29.19	白千层醇 vridiflorol	$C_{15}H_{26}O$	222	0.07	98	1 530
58	29.30	榄香醇 elemol	$C_{15}H_{26}O$	222	0.04	98	1 522
59	29.60	环氧葎草烯 humulene epoxide	$C_{15}H_{26}O$	222	0.16	98	1 592
60	29.77	9-柏木酮 9-cedranone	$C_{15}H_{24}O$	220	0.05	95	1 564
61	29.89	表蓝桉醇 epiglobulol	$C_{15}H_{26}O$	222	0.06	99	1 530
62	30.03	反式-Z- α -没药烯环氧化物 <i>trans</i> -Z- α -bisabolene epoxide	$C_{15}H_{24}O$	220	0.05	97	1 531
63	30.40	4,4-二甲基四环[6.3.2.0(2,5).0(1,8)]十三烷-9-醇 tetracyclo[6.3.2.0(2,5).0(1,8)]tridecan-9-ol, 4,4-dimethyl	$C_{15}H_{24}O$	220	3.60	99	1 490
64	30.56	β -柏木烯-9 α -醇 β -cedren-9 α -ol	$C_{15}H_{24}O$	220	0.16	99	1 586
65	30.91	异香橙烯环氧化物 isoaromadendrene epoxide	$C_{15}H_{24}O$	220	0.93	99	1 281
66	31.07	反式-长叶松香芹醇 <i>trans</i> -longipinoicarveol	$C_{15}H_{24}O$	220	0.11	98	1 599
67	31.21	香橙烯氧化物 aromadendrene oxide	$C_{15}H_{24}O$	220	0.86	99	1 462
68	31.42	顺式-澳白檀醇 <i>cis</i> -lanceol	$C_{15}H_{24}O$	220	0.03	87	1 737
69	32.65	顺式-Z- α -没药烯环氧化物 <i>cis</i> -Z- α -bisabolene epoxide	$C_{15}H_{24}O$	220	0.07	99	1 531
70	38.87	顺式-湿地松酸甲酯 methyl <i>cis</i> -communate	$C_{21}H_{32}O_2$	316	0.04	99	2 176

3 讨论

本研究中海南白沙产裸花紫珠叶的挥发油成分的种类和含量与文献[7]报道的广东产裸花紫珠叶的挥发油成分有相似性也有一些差别。海南产裸花紫珠叶挥发油的主要成分为单萜及其含氧衍生物,约占挥发油总量的 73.83%、其次是倍半萜及其含氧衍生物。其中含量最高的是 β -蒎烯(20.70%),其次是 α -蒎烯(9.41%),石竹烯氧化物(6.90%),石竹烯(6.65%),邻伞花烃(6.62%),反式-4-侧柏

醇(5.85%)和桃金娘烯醇(5.61%)。而广东产裸花紫珠叶挥发油的主要成分为倍半萜及其含氧衍生物,如石竹烯氧化物(23.86%),1,5,5,8-四甲基-12-含氧双环[9.1.0]十二烷-3,7-二烯(16.38%), α -石竹烯(8.13%)、石竹烯(6.99%)等^[7]。

两者也存在较多的共有成分,如石竹烯、石竹烯氧化物、香橙烯、反式-Z- α -没药烯环氧化物、白千层醇等^[7]。这可能与裸花紫珠的地理位置、气候环境、土壤条件、采收时间、干燥方式等因素有

关,这些因素均会影响挥发油成分的种类和含量,另外提取工艺对挥发油成分也有一定影响。此外,这些共有成分在紫珠属其他植物如广东紫珠、全缘叶紫珠、枇杷叶紫珠、紫珠的挥发油中均有检出^[9-12],只是在含量上存在差异,这为传统上不同来源的紫珠属植物作为紫珠药材使用提供了科学依据。

[参考文献]

[1] 蔡金平,董琳,关薇薇,等.裸花紫珠的研究进展[J].现代药物与临床,2012,27(1):60-64.
[2] 高飞鹏,汪豪,叶文才,等.裸花紫珠叶的化学成分[J].中国药科大学学报,2010,41(2):120-123.
[3] Liang J, Qi J, Li L, et al. Flavonoids from *Callicarpa nudiflora* leaves [J]. Chem Nat Compd, 2011, 47(1): 110-111.
[4] 张洁,李宝泉,冯锋,等.裸花紫珠的化学成分及其止血活性研究[J].中国中药杂志,2010,35(24):3297-3301.
[5] 董琳,王金辉,刘明生.裸花紫珠叶中的酚酸类化学

成分[J].沈阳药科大学学报,2010,27(4):290-291.

[6] 董琳,刘明生,王金辉.裸花紫珠的脂溶性化学成分[J].中国药物化学杂志,2009,19(5):371-374.
[7] 王治平,樊化,杨珂,等.裸花紫珠挥发油化学成分的气相色谱-质谱联用分析[J].时珍国医国药,2006,17(9):1640-1641.
[8] 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XD.
[9] 贾安,杨义芳,孔德云,等.广东紫珠挥发油化学成分的GC-MS分析及体外抗菌活性[J].中药材,2012,35(3):415-418.
[10] 柴玲,林朝展,祝晨蓁,等.全缘叶紫珠叶挥发油化学成分分析[J].中药材,2010,33(3):382-385.
[11] 林朝展,柴玲,祝晨蓁,等.枇杷叶紫珠叶挥发油化学成分的研究[J].时珍国医国药,2010,21(9):2275-2277.
[12] 汪南平,密鹤鸣.紫珠叶挥发油成分的GC/MS分析[J].分析测试通报,1987,6(3):72-73.

[责任编辑 顾雪竹]

《中国医药导报》杂志 欢迎订阅 欢迎投稿

《中国医药导报》杂志是国家卫生和计划生育委员会主管、中国医学科学院主办的医药卫生期刊,现为旬刊,国内统一刊号:CN11-5539/R,国际标准刊号 ISSN1673-7210,邮发代号:80-372,本刊系中国科技核心期刊(中国科技论文统计源期刊)、美国化学文摘(CA)收录期刊、解放军医学图书馆中文生物医学期刊文献数据库收录期刊,所刊登的文章被万方数据、中国知网、中文科技期刊数据库全文收录。每期定价20元,全年36期优惠价540元。

本刊设专家论坛、综述、论著、实验研究、药理与毒理、临床研究、药物与临床、麻醉与镇痛、医学检验、病理分析、影像与介入、病例报告、医疗器械、中医中药、生物医药、药品检验、制剂与技术、药师与临床、不良反应监测、药物经济学、调查研究、护理研究、教育研究、科研管理、法规与标准、卫生研究、医疗管理、产业与市场、医药监管、工作探讨等栏目。是广大医药卫生科研、教育、医护、药事、经营管理等人员了解医药研究进展、发展动态,展示医药科研成果,学习先进经验,探讨工作难题,交流和提高业务学术水平的得力助手,也是发表医药学术论文的阵地。在本刊发表的论文可获得继续教育学分。本刊订户凭订阅读单复印件投稿优先发表。

社址:北京市朝阳区惠惠家园惠润园(壹线国际)5-3-601 邮编:100025

投稿热线:010-59679061 59679063 发行热线:010-59679533

传真:010-59679056 投稿邮箱:yydb@vip.163.com

网址:www.yiyadaobao.com.cn