

3 个产地一口盅挥发性成分 GC-MS 分析

王颖¹, 高玉琼², 王巧荣¹, 刘建华^{3*}, 张洁¹

(1. 贵州大学 药学院, 贵阳 550025; 2. 贵州省生物技术研究开发基地, 贵阳 550002;
3. 贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵阳 550002)

[摘要] 目的:对贵州、云南和广西 3 个产地的一口盅挥发性成分进行分析和比较,为了一口盅的开发与综合利用提供参考。方法:采用有机溶剂-水蒸气蒸馏法提取一口盅挥发油,气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术分析挥发油的成分及含量。结果:贵州产一口盅中共检出 35 个峰,鉴定出化合物 27 个;云南产一口盅共检出 29 个峰,鉴定出化合物 24 个;广西产一口盅共检出 18 个峰,鉴定出化合物 17 个。其中共有成分 15 个,含量最高者均为 1,8-桉叶素(贵州 34.861%,云南 35.947%,广西 35.704%)。其他相对含量 >5% 的共有成分依次为:(+)-香橙烯, α -水芹烯, α -蒎烯和(-)-蓝桉醇。结论:3 个产地的一口盅的挥发性成分相近,种类和含量略有不同。

[关键词] 一口盅; 水蒸气蒸馏; 气相色谱-质谱联用; 挥发油

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)09-0067-04

[doi] 10.13422/j.cnki.sjfx.2015090067

GC-MS Analysis of Volatile Constituents of Fruit of *Eucalyptus globulus* from Three Producing Areas

WANG Ying¹, GAO Yu-qiong², WANG Qiao-rong¹, LIU Jian-hua^{3*}, ZHANG Jie¹ (1. School of Pharmacy, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Guizhou Institute of Biotechnology Research and Development, Guiyang 550002, China; 3. The Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province and Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze and compare the volatile constituents of fruit of *Eucalyptus globulus* collected from Guizhou, Yunnan and Guangxi provinces, so as to provide an experimental reference for the further research and utilization of them. **Method:** The volatile oil was extracted by steam distillation with *n*-hexane as entrainer, and analyzed by GC-MS. **Result:** 27, 24, 17 compounds were identified from the fruit of *E. globulus* collected in Guizhou, Yunnan and Guangxi, respectively. There were 15 common compounds. 1, 8-cineole was verified to be the main component (Guizhou 34.861%, Yunnan 35.947%, Guangxi 35.704%). The other same components (relative content >5%) were as follows: (+)-aromadendrene, α -phellandrene, α -pinene and (-)-globulol. **Conclusion:** Volatile components of the fruit of *E. globulus* from the three areas were similar, but kinds and the contents were slightly different.

[Key words] the fruit of *Eucalyptus globulus*; steam distillation; GC-MS; volatile oil

一口盅系桃金娘科蓝桉的干燥果实^[1],广泛分布于福建、广东、广西、四川、贵州和云南等地,又称“一口钟”^[2]。民间主要用于治疗流行性感、疟疾、丹毒、跌打损伤、小儿烫伤、湿疹、菌痢、荨麻疹、丝虫病、哮喘以及由真菌引起的皮肤病^[3]。一口盅有抗肿瘤、镇痛抗炎、抗菌、抑制哮喘、预防心肌缺

血、免疫调节等药理作用,其主要化学成分为挥发油、三萜类及氨基酸类等^[4-5]。2010 年版《中国药典》对蓝桉叶片提取的桉油有收载^[6],但对其果实一口盅挥发油的分析没有收载。郭庆梅等^[1]对采自江西井冈山的一口盅挥发油成分进行了 GC-MS 分析,鉴定出 31 种化合物;汤洪波等^[2]对黔产蓝桉

[收稿日期] 20140821(005)

[基金项目] 贵州专项资金项目[黔科合院所创能(2009)4010号,黔科合成字(2013)5028号,黔科合人才团队(2014)4011号]

[第一作者] 王颖,在读硕士,从事中草药药理与制剂学研究,Tel:18798843430,E-mail:wangying090128@163.com

[通讯作者] *刘建华,研究员,硕士生导师,从事中药新药研究开发,Tel:0851-3834065,E-mail:khliujh@163.com

果实挥发油化学成分进行了 GC-MS 分析, 鉴定出 27 种化合物; 刘玉明等^[7]对采自广西雷州林场的蓝桉果实挥发油成分进行分析, 鉴定出 31 个成分; 肖顺昌等^[8]对南宁市售一口盅药材运用 GC-MS 联用技术对其精油的化学成分进行分析, 鉴定出 36 种化学成分。以上研究均为对单一产地一口盅挥发性成分分析。本文采用有机溶剂-水蒸气蒸馏法提取挥发油, 并采用 GC-MS 及计算机检索技术, 按峰面积归一化法进行计算, 对具有典型喀斯特地貌的贵州、云南和广西 3 个产地的一口盅挥发性成分进行 GC-MS 分析和比较^[9-10]。

1 材料

HP-6890/HP5973 型 GC-MS 气质联用仪(美国惠普公司)。正己烷、无水硫酸钠均为国产分析纯。一口盅于 2012 年 5 月购买市售品种, 产地分别为贵州、云南、广西 3 个产地, 经贵阳中医学院陈德媛研究员鉴定为桃金娘科植物蓝桉 *Eucalyptus globulus* 的干燥果实。

2 方法

提取方法为取一口盅药材 100 g, 粉碎成粗粉, 置于圆底烧瓶中加入 1 500 mL 水及适量正己烷, 采用 2010 年版《中国药典》挥发油测定装置提取^[6], 收集得上层无色油状物, 用无水硫酸钠干燥作为供试品^[9]。

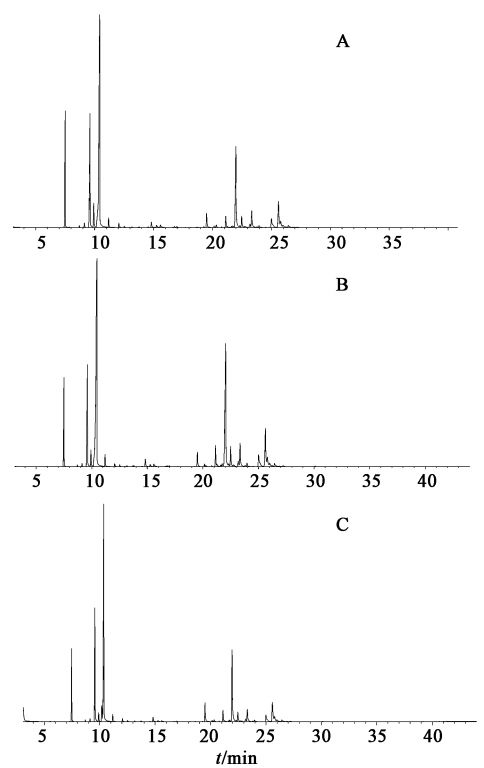
色谱条件为 HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane 弹性石英毛细管柱(250 $\mu\text{m} \times 30 \text{ m}$, 0.25 μm), 进样量 1 μL , 气化室温度 250 $^{\circ}\text{C}$, 柱温 50 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min, 以 4 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 230 $^{\circ}\text{C}$, 保持 20 min; 柱前压 105.05 kPa, 载气流量 2.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 载气为高纯度氦气(99.999%), 分流比 40:1。

质谱条件为离子源 EI, 电子能量 70 eV, 发射电流 34.6 μA , 倍增器电压 1 936 V, 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$, 四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$, 质量范围 m/z 10 ~ 550, 接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$ 。

3 结果

分别取贵州、云南和广西产一口盅粗粉 100 g, 分别得到挥发油 3.6, 2.6, 3 mL。GC-MS 联用技术对所得挥发油进行分离解析, 应用 HPMSD 化学工作站 NIST05.L 标准质谱图库和 WILEY275.L 质谱图库进行检索, 并与挥发性成分相关文献进行对比, 初步确定了一口盅挥发性物质的化学成分。贵州产一口盅检出 35 个峰, 鉴定出 27 个化合物, 鉴定出的化合物占挥发油总量的 97.69%; 云南产一口盅检出 29 个峰, 鉴定出 24 个化合物, 鉴定出的化合物占

挥发油总量的 98.15%; 广西产一口盅检出 18 个峰, 鉴定出 17 个化合物, 鉴定出的化合物占挥发油总量的 99.36%。总离子流图见图 1, 各挥发性成分分析结果见表 1。



A. 贵州产; B. 云南产; C. 广西产

图 1 3 个产地一口盅挥发性成分 GC-MS 总离子流

Fig.1 GC-MS total ion chromatogram of essential oil from fruit of *Eucalyptus globulus* in three different places

4 讨论

对 3 个产地的一口盅挥发性成分进行分析比较, 发现共有成分有 15 个, 分别占挥发油总量的 93.196% (贵州), 93.833% (云南), 94.849% (广西)。相对百分含量 >5% 的 5 种相同成分分别为 1,8-桉叶素 34.861% (贵州), 35.947% (云南), 35.704% (广西); (+)-香橙烯 15.770% (贵州), 18.921% (云南), 15.055% (广西); α -水芹烯 12.249% (贵州), 9.919% (云南), 15.300% (广西); α -蒎烯 9.125% (贵州), 6.295% (云南), 8.225% (广西); (-)-蓝桉醇 5.760% (贵州), 5.591% (云南), 5.049% (广西)。实验结果表明 3 个地区一口盅挥发性主要成分差异不明显, 种类和含量略有不同, 这可能与 3 个地区的地貌特征(同为喀斯特地形)、气候条件(同属于亚热带季风气候)等因素相似有关。

刘玉明等^[7]研究的蓝桉果实采自广西雷州林

表 1 3 个产地一口盅挥发性成分及相对质量分数

Table 1 Percentage of volatile constituents of fruit of *Eucalyptus globulus* in three producing areas

| 保留时间/min | | | 化合物名称 | 相对质量分数/% | | |
|----------|--------|--------|--|----------|--------|--------|
| 贵州 | 云南 | 广西 | | 贵州 | 云南 | 广西 |
| 7.516 | 7.497 | 7.469 | α -蒎烯 α -pinene | 9.125 | 6.295 | 8.225 |
| 8.704 | 8.704 | - | β -蒎烯 β -pinene | 0.160 | 0.124 | - |
| 9.137 | 9.137 | 9.128 | 月桂烯 myrcene | 0.379 | 0.271 | 0.387 |
| 9.637 | 9.609 | 9.561 | α -水芹烯 α -phellandrene | 12.249 | 9.919 | 15.300 |
| 9.948 | 9.929 | 9.901 | α -萜品烯 α -terpinene | 2.428 | 1.505 | 1.269 |
| - | - | 10.193 | 对甲基异丙基苯 <i>p</i> -cymene | - | - | 2.896 |
| 10.485 | 10.466 | 10.362 | 1,8-桉叶素 1,8-cineole | 34.861 | 35.947 | 35.704 |
| 11.201 | 11.201 | 11.173 | γ -萜品烯 γ -terpinene | 0.823 | 3.702 | 0.966 |
| - | 11.616 | - | 未知 unknown | - | 0.273 | - |
| 12.068 | 12.059 | 12.059 | α -萜品烯 α -terpinolene | 0.276 | 0.193 | 0.357 |
| 12.511 | 12.521 | - | 异戊酸异戊酯 isopentyl isopentanoate | 0.082 | 0.110 | - |
| - | 13.171 | - | 顺-对薄荷烷-2-烯-1-醇 <i>cis-p</i> -menth-2-en-1-ol | - | 0.127 | - |
| 14.820 | 14.830 | 14.811 | 4-萜烯醇 terpinene-4-ol | 0.616 | 0.839 | 0.803 |
| 15.263 | 15.263 | - | α -松油醇 α -terpineol | 0.313 | 0.290 | - |
| 15.593 | 15.593 | - | 未知 unknown | 0.231 | 0.226 | - |
| 16.771 | - | - | 香芹艾菊酮 carvotanacetone | 0.120 | - | - |
| 16.969 | - | - | 未知 unknown | 0.147 | - | - |
| 19.278 | - | - | 未知 unknown | 0.095 | - | - |
| 19.514 | 19.504 | 19.495 | α -乙酸松油酯 α -terpinenyl acetate | 1.815 | 1.464 | 3.442 |
| 20.145 | 20.136 | - | (-)-异喇叭烯 (-)-isolekene | 0.203 | 0.187 | - |
| 20.249 | - | - | α -古巴烯 α -copaene | 0.075 | - | - |
| 20.333 | - | - | 乙酸香叶酯 geranyl acetate | 0.356 | - | - |
| 20.786 | 20.786 | - | 未知 unknown | 0.091 | 0.113 | - |
| 21.153 | 21.144 | 21.125 | α -古云烯 α -gurjunene | 1.790 | 2.051 | 1.612 |
| 21.738 | 21.728 | - | 白菖油萜 calarene | 0.230 | 0.303 | - |
| 22.058 | 22.049 | 21.945 | (+)-香橙烯 (+)-aromadendrene | 15.770 | 18.921 | 15.055 |
| 22.341 | - | - | 未知 unknown | 0.317 | - | - |
| 22.510 | 22.501 | 22.473 | 别香橙烯 alloaromadendrene | 1.871 | 2.185 | 1.830 |
| 22.746 | - | - | 未知 unknown | 0.216 | - | - |
| - | - | 23.170 | 未知 unknown | - | - | 0.642 |
| 23.189 | 23.180 | - | γ -古芸烯 γ -gurjunene | 0.646 | 0.708 | - |
| 23.368 | 23.349 | 23.311 | 喇叭烯 ledene | 3.394 | 2.973 | 2.913 |
| 23.802 | - | - | γ -杜松萜烯 γ -cadinene | 0.137 | - | - |
| 23.971 | 23.962 | - | δ -杜松萜烯 δ -cadinene | 0.383 | 0.414 | - |
| 25.017 | 25.008 | 24.989 | 蓝桉醇 epiglobulol | 2.335 | 2.467 | 2.291 |
| 25.658 | 25.630 | 25.583 | (-)-蓝桉醇 (-)-globulol | 5.760 | 5.591 | 5.049 |
| 25.818 | 25.800 | 25.771 | 白千层醇 viridiflorol | 1.494 | 1.561 | 1.258 |
| 26.016 | 26.007 | - | 未知 unknown | 0.672 | 0.691 | - |
| 26.450 | 26.450 | - | 未知 unknown | 0.541 | 0.550 | - |

场,水蒸气蒸馏法提取的挥发油中主要成分为1,8-桉叶素(26.41%),蓝桉醇(16.92%),石竹烯(16.34%),水芹烯(8.36%)等。汤洪波等^[2]对采自贵州毕节的黔产一口盅进行研究,水蒸气蒸馏法提取挥发油中含量较高的有石竹烯(21.83%),蓝桉醇(16.64%),1,8-桉叶素(14.11%)等。表明喀斯特地区产一口盅的挥发性主要成分基本相同。郭庆梅,杨秀伟^[1]对产自江西井冈山的蓝桉果实水蒸气蒸馏后产物进行分析后发现,含量较高的成分为别香橙烯(26.94%),蓝桉醇(25.02%),喇叭烯(6.91%),表蓝桉醇(5.87%),1,8-桉叶素(3.83%)。说明不同产地的一口盅主成分种类相近,但含量相差较大。有研究发现,1,8-桉叶素、蓝桉醇、水芹烯均有较好的抗菌作用,1,8-桉叶素、水芹烯还有一定的杀虫作用, α -蒎烯、水芹烯等是应用广泛的香精香料,主要应用于食品调味、化妆品调香等领域^[11-14]。本文对贵州、云南、广西3产地一口盅挥发性成分的分析结果可以为该区域的一口盅开发、综合利用和药材质量控制提供参考依据。

[参考文献]

[1] 郭庆梅,杨秀伟. 一口盅挥发油成分的GC-MS分析[J]. 中草药,2005,36(2):189-190.
[2] 汤洪波,周欣,雷培海,等. 黔产蓝桉果实挥发油化学成分 GC-MS 分析[J]. 分析测试学报,2005,24(增刊):96-100.
[3] 陈琳. 蓝桉的研究进展[J]. 中国药业,2009,18(4):

61-62.

[4] 肖梁,陈芳芳,刘斌,等. 一口钟的化学成分及药理研究进展[J]. 吉林医药学院学报,2008,8(29):235-237.
[5] 隋晓丽,娄红祥. 一口钟化学成分及质量控制研究概况[J]. 中药材,2011,34(5):823-826.
[6] 国家药典编委会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2010:389,附录63.
[7] 刘玉明,柴逸峰,吴玉田,等. 蓝桉果实挥发油成分GC-MS分析[J]. 中国中药杂志,2003,28(12):1160-1161.
[8] 肖顺昌,温鸣章,伍岳宗,等. 中草药“一口钟”的原植物鉴定及其精油的化学成分[J]. 天然产物研究与开发,1990,12(2):51-53.
[9] 黎明,王巧荣,刘建华,等. 望江南子挥发性成分的GC-MS分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,19(19):122-126.
[10] 徐淑楠,司攀,高玉琼,等. 脱皮马勃挥发性成分的GC-MS分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2012,18(16):132-134.
[11] 王文元,顾丽莉,吴志民. 1,8-桉叶油素的研究进展[J]. 食品与药品,2007,9(2):56-59.
[12] 谈满良. 蓝桉果实抗菌化合物的初步研究[D]. 北京:中国农业大学,2006.
[13] 陆凌霄,李明,赵梨,等. 水芹烯的来源·合成及应用[J]. 安徽农业科学,2010,38(26):14361-14363.
[14] 李凝. α -蒎烯化学性质的应用[J]. 广西化工,2010,29(1):36-38,48.

[责任编辑 顾雪竹]

《中国实验方剂学杂志》入选“2015—2016 RCCSE 中国核心学术期刊”

由武汉大学中国科学评价研究中心(RCCSE)、武汉大学图书馆、中国科教评价网(www.nseac.com)共同研制的第4版《RCCSE 中国学术期刊评价研究报告——权威、核心学术期刊排行榜(2015—2016)》已于2015年1月13日公布,《中国实验方剂学杂志》被评定为“RCCSE 中国核心学术期刊(A)”,在参评的112本中医学与中药学类期刊中综合排名第15名。

本次学术期刊评价在重点突出期刊学术影响力的同时,也注重了对期刊网络传播效率和期刊即时反应速率的考察,主要评价指标有:总被引频次、2年影响因子、即年指标、基金论文比、Web即年下载率、二次文献转载量(或国外重要数据库收录情况)和专家定性评价。参评期刊共6201种,排名前5%的“RCCSE 中国权威学术期刊”(A⁺)316种,排名前5%~20%的“RCCSE 中国核心学术期刊”(A)和排名前20%~30%的“RCCSE 中国核心学术期刊(扩展版)”(A⁻)共1572种,准核心的学术期刊1848种(B⁺),一般期刊1828(B)种,较差期刊637种(C)。

“RCCSE 中国核心学术期刊”是继“中文核心期刊(北大)”和“中国科技核心期刊”之后国内推出的又一核心期刊评价体系。