

# 气质联用法鉴别柳叶润楠叶挥发油中化学成分

牛燕燕, 钟琼芯\*, 陈光英, 韩倩倩, 陈伟娜, 范雪, 贾姗姗

(海南师范大学化学与化工学院, 热带药用植物化学教育部重点实验室, 海口 571158)

**[摘要]** 目的: 鉴别柳叶润楠叶挥发油中化学成分并测定其相对含量。方法: 采用水蒸气蒸馏法提取柳叶润楠新鲜叶中挥发油。运用 GC-MS 分析挥发油中化学成分并测定其相对含量, GC-MS 条件为 HP-FFAP 石英毛细管柱(0.25 mm × 30 m, 0.25 μm), 起始温度 40 °C, 以 5 °C · min<sup>-1</sup> 升温速率升温至 200 °C 维持 5 min, 以 8 °C · min<sup>-1</sup> 升温速率升温至 280 °C 维持至完成分析, 载气为氦气(99.999%), 柱流量 1.0 mL · min<sup>-1</sup>, 进样口温度 250 °C, 分流比 50:1, EI 电离源 70 eV, 离子源温度 230 °C, 四极杆温度 180 °C, 溶剂延迟 2.5 min, 扫描范围 *m/z* 50 ~ 550。结果: 挥发油提取率 1.05%, 共得到 68 种化合物, 鉴定出 55 种(占挥发油总质量的 77.10%), 其中烯类化合物 26 个, 醇类化合物 12 个, 相对质量分数较高的组分为 (*Z*)-橙花叔醇(12.62%)、匙桉醇(7.48%)、喇叭茶醇(5.38%)。结论: GC-MS 可用于鉴别和测定挥发性成分含量, 为柳叶润楠的开发利用提供实验依据。

**[关键词]** 柳叶润楠; 挥发油; 化学成分; GC-MS; 匙桉醇; 喇叭茶醇

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)23-0079-04

**[doi]** 10.11653/syfj2013230079

## Identification of Chemical Components in Volatile Oil from *Machilus salicina* Hance by GC-MS

NIU Yan-yan, ZHONG Qiong-xin\*, CHEN Guang-ying, HAN Qian-qian,  
CHEN Wei-na, FAN Xue, JIA Shan-shan

(Key Laboratory of Tropical Medicinal Plant Chemistry, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China)

**[收稿日期]** 20130410(013)

**[基金项目]** 国际科技合作项目(S2013ZR0211); 国家自然科学基金项目(81160391)

**[第一作者]** 牛燕燕, 硕士, 实验师, 从事天然药物化学研究, E-mail: niuyanyan1986@126.com

**[通讯作者]** \* 钟琼芯, 教授, 从事植物学研究, Tel: 0898-65889422, E-mail: zhongqx@163.com

- [8] Pereira, Paulo Sérgio, França, et al. Chemical constituents from *Tabernaemontana catharinensis* root bark; a brief NMR review of indole alkaloids and *in vitro* cytotoxicity[J]. *Química Nova*, 2008, 31: 20.
- [9] Clivio P, Richard B, Deverre J R, et al. Alkaloids from leaves and root bark of *Ervatamia hirta* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(1): 3785.
- [10] Cantrell, Charles L, Rajab. Antimycobacterial ergosterol-5, 8-endoperoxide from *Ajuga remota* [J]. *Planta Medica*, 1999, 65(8): 732.
- [11] Alberto Madinaveitia, Matias Reina, Gabriel de la Fuente, et al. Obovamine, a new indole alkaloid from *Stemmadenia obovat* [J]. *Prod*, 2002, 65: 669.
- [12] Toh-Seok Kam, Kooi-Mow Sim. Five new iboga alkaloids from *tabernaemontana corymbosa* [J]. *J Nat Prod*, 2002, 65: 669.
- [13] 周光雄, 杨永春, 石建功. 金缕半枫荷化学成分研究[J]. *中草药*, 2002, 33(7): 589.
- [14] 周渊, 冀保全, 王伟, 等. 宽叶荨麻化学成分的研究[J]. *中草药*, 2008, 39(9): 1296.
- [15] 姜北, 赵勤实, 彭丽艳. 雪茶化学成分研究[J]. *云南植物研究*, 2002, 24(4): 525.
- [16] 海芳, 唐旭利, 李国强. 红树植物老鼠簕中的甾醇成分[J]. *中国海洋药物杂志*, 2009, 28(3): 23.
- [17] 贾陆, 李东, 敬林林, 等. 黄秋葵石油醚部位化学成分研究 II [J]. *中国中药杂志*, 2011, 36(7): 891.

[责任编辑 邹晓翠]

**[ Abstract ] Objective:** To identify chemical components in volatile oil from *Machilus salicina* Hance and determine their relative contents. **Method:** Volatile oil from fresh leaves of *M. salicina* Hance was extracted by hydrodistillation. GC-MS was adopted to analyze chemical constituents in volatile oil and determined their relative contents, mass spectrometric conditions were as follows: HP-FFAP quartz capillary column (0.25 mm × 30 m, 0.25 μm), the starting temperature 40 °C, heated to 200 °C with 5 °C·min<sup>-1</sup>, maintained 5 min, then with 8 °C·min<sup>-1</sup> heated to 280 °C until completion of analysis, helium as the carrier gas (99.999%), column flow rate 1.0 mL·min<sup>-1</sup>, inlet temperature 250 °C, split ratio 50:1, EI ionization source 70 eV, ion source temperature 230 °C, quadrupole temperature 180 °C, solvent delayed 2.5 min, scan range of *m/z* 50-550. **Result:** Yield of volatile oil was 1.05%, 68 kinds of compounds were obtained and 55 kinds of compounds (accounted for 77.10% of total mass of volatile oil) were identified, 26 of them was olefinic compounds, 12 of them was alcohol compounds, the concentration of (*Z*)-nerolidol, spoon eudesmol and ledol were 12.62%, 7.48% and 5.38%, respectively. **Conclusion:** GC-MS could be used to identify and determine content of volatile components, this study could provide experimental basis for development and utilization of *M. salicina* Hance.

**[ Key words ]** *Machilus salicina*; volatile oil; chemical constituents; GC-MS; spoon eudesmol; ledol

润楠属植物被广泛用于传统医药,具有镇痛、消炎、抗菌和抗感染等较显著的生物活性,主要用于治疗腹胀、腹泻、扭挫伤等症<sup>[1]</sup>。目前,有关润楠属植物化学成分的报道较少,已分离得到的化学成分主要包括木质素类、脂肪酸类衍生物及少量倍半萜类、生物碱类和黄酮类成分;其挥发油成分主要含有香橙烯、杜松烯、蓝桉醇、芳樟醇、匙叶桉油烯醇、萹草烯等,芳樟醇和匙叶桉油醇具有较高的药用价值<sup>[1-4]</sup>。柳叶润楠又名柳楠、柳叶楨楠、水边楠、柳叶楠、米樟稔等,主要生长于贵州南部、云南南部、广东、广西及海南等地<sup>[5]</sup>。《新华本草纲目》记载柳叶润楠具有消肿解毒的功效,可用于治疗痈肿疮毒、疔毒内攻、耳目肿痛等。本实验通过水蒸气蒸馏法提取柳叶润楠新鲜叶中挥发油成分,采用 GC-MS 对挥发油成分进行分析,运用归一化法测定各成分的相对含量<sup>[6]</sup>,为探索柳叶润楠的药用价值提供实验依据。

## 1 材料

5975B/6890N 型气相色谱-质谱联用仪、DB-5 型石英毛细管柱(0.25 mm × 30 m, 0.25 μm)(美国安捷伦公司)。新鲜柳叶润楠叶(于 2012 年 9 月采自海南陵水白水岭热带森林自然保护区,由海南师范大学生命科学学院钟琼芯教授鉴定为樟科润楠属植物柳叶润楠 *Machilus salicina* Hance,标本现存放于海南师范大学热带药用植物化学省部共建教育部重点实验室),水为二次纯水,所用试剂均为分析纯。

## 2 方法与结果

**2.1 挥发油的提取** 取柳叶润楠新鲜叶片 150 g,水 2 L,分两批按 2010 年版《中国药典》一部附录 XD 挥发油测定法(不加二甲苯)测定,采用水蒸气

蒸馏法提取 6 h,乙醚萃取 3 次,将乙醚层用无水硫酸钠干燥后于 35 °C 水浴回收,计算提取率。

### 2.2 GC-MS 分析条件

**2.2.1 进样条件** 样品瓶温度 100 °C,定量环(1.0 mL)温度 110 °C,传输线温度 120 °C,气相平衡时间 5.5 min,样品平衡时间 7.0 min,样品瓶加压时间 0.1 min,定量环增量时间 0.5 min,样品环平衡时间 0.05 min,进样时间 1.0 min。

**2.2.2 GC 条件** HP-FFAP 石英毛细管柱(0.25 mm × 30 m, 0.25 μm),起始温度 40 °C,以 5 °C·min<sup>-1</sup>升温速率升温至 200 °C 维持 5 min,以 8 °C·min<sup>-1</sup>升温速率升温至 280 °C 维持至完成分析,载气为氦气(99.999%),柱流量 1.0 mL·min<sup>-1</sup>,进样口温度 250 °C,分流比 50:1, EI 电离源 70 eV,离子源温度 230 °C,四极杆温度 180 °C,溶剂延迟 2.5 min,扫描范围 *m/z* 50 ~ 550。

## 3 结果与讨论

利用水蒸气蒸馏法提取柳叶润楠挥发油,共得到特殊香味的浅黄色油状物 1.58 g,挥发油提取率 1.05%。挥发油的总离子流色谱图见图 1,结果共分离出 68 个峰,总离子流色谱图中各峰经质谱扫描后得到相应质谱图,经过计算机质谱数据系统检测(质谱数据库 NIST05 库)并结合保留时间和相关文献资料,共鉴定出 55 个化合物,占挥发油总质量的 77.10%,其中烯类化合物 26 个,醇类化合物 12 个,相对质量分数较高的组分为(*Z*)-橙花叔醇(12.62%)、匙桉醇(7.48%)、喇叭茶醇(5.38%)。各组分的相对质量分数按色谱峰面积归一化法计算得到,结果见表 1。挥发性醇类一般具有令人兴奋

的调和性气味且具有抗腐败、抗滤过性病毒的特性,橙花叔醇具有橙花味,香气持久,匙桉醇具有平喘、祛痰的药理活性和细胞毒活性<sup>[6]</sup>;1-石竹烯是一种双环倍半萜类化合物,可用于治疗产妇生产后的烦躁忧郁情绪<sup>[7]</sup>;叶绿醇是一种无环二萜类化合物,可作为合成维生素 K1 及维生素 E 的中间体。通过对柳叶润楠挥发性化学成分的分析鉴定及含量测定,为黎药柳

叶润楠叶的开发利用提供了科学依据。

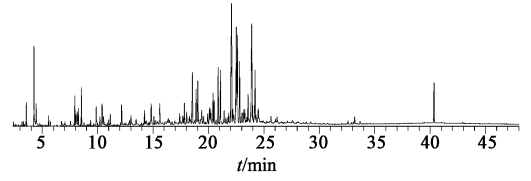


图1 柳叶润楠叶挥发油总离子流 GC-MS

表1 柳叶润楠叶挥发油中化学成分鉴定及其相对含量测定

No.	保留时间 /min	化合物名称	分子式	相对分子 质量	相对质量 分数/%
1	2.41	3-羟基丁酮	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88	0.21
2	3.19	3-甲基巴豆醛	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	84	0.20
3	4.46	正己醇	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102	1.34
4	5.58	侧柏烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.41
5	5.74	2-蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.18
6	7.56	(1S)-(+) -3-蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.23
7	7.88	对-伞花烃	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	0.11
8	7.94	邻异丙基甲苯	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	1.40
9	8.04	双戊烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.86
10	8.16	桉叶油醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.74
11	8.26	β-罗勒烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.91
12	8.54	(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	1.80
13	9.23	六氯乙烷	C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	234	0.10
14	9.65	十一碳烯	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	154	0.14
15	9.87	对异丙基苯甲醇	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	1.32
16	10.00	沉香醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.15
17	10.20	6-甲基-3,5-戊二烯-2-酮	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	124	0.58
18	10.54	1-十一炔	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub>	152	0.71
19	12.16	(-) -4-萜品醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	1.11
20	12.80	2,6-二甲醇-3,5,7-辛三烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.10
21	14.69	(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.18
22	15.09	左旋乙酸冰片酯	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	0.55
23	17.33	杜松烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.19
24	17.41	α-蒎烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.84
25	17.83	β-榄香烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1.35
26	18.04	10-十一烯醛	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O	168	1.11
27	18.28	α-古芸烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.58
28	18.56	1-石竹烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	3.83
29	18.74	香树烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.52
30	19.04	(+) -香橙烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	2.90
31	19.13	β-瑟林烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.32
32	19.40	丁香烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1.21
33	19.94	2,3,4,4α,5,6,8α-八氢萘	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.88
34	20.21	(-) -α-芹子烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1.31
35	20.42	(+) -g-古芸烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	2.11
36	20.52	α-衣兰油烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1.37
37	20.69	β-红没药烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.32

续表 1

No.	保留时间 /min	化合物名称	分子式	相对分子 质量	相对质量 分数/%
38	20.88	1,2,3,5,6,8 <i>a</i> -六氢-4,7-二甲基-1-异丙基萘	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	3.39
39	21.08	δ-杜松烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	3.55
40	21.41	1,2,4 <i>a</i> ,5,6,8 <i>a</i> -六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基)-萘	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1.06
41	21.57	α-二去氢菖蒲烯	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub>	200	0.53
42	21.76	α-橄榄醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.43
43	22.09	( <i>Z</i> )-橙花叔醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	12.62
44	22.51	匙桉醇	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	7.48
45	22.82	喇叭茶醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	5.38
46	23.19	α-环氧葎草烯 II	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	1.07
47	23.27	1,2,3,4,4 <i>a</i> ,7-六氢-1-异丙基-4,7-二甲基萘	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1.06
48	23.38	顺- <i>Z</i> -α-环氧化红没药烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.30
49	23.66	δ-芹子烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.52
50	24.12	β-桉叶醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.44
51	24.20	α-毕橙茄醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	3.63
52	26.61	环氧异香树烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	0.15
53	33.18	叶绿醇	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	296	0.60
54	40.35	邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278	2.45
55	48.18	十八烷	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	254	0.25

[参考文献]

[1] 刘明韬. 瑶山润楠的化学成分和生物活性研究[D]. 北京:中国协和医科大学,2007.  
 [2] 王玉芹,孙亚军,施献儿. 薰衣草精油的化学成分与药理活性[J]. 国外医药:植物药分册,2004,19(1):5.  
 [3] 程鹏,潘勤,许善初. 薰衣草精油的生物活性[J]. 国外医药:植物药分册,2008,23(1):7.

[4] 刘波,刘明韬,甘茂罗,等. 瑶山润楠根的化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2012,37(9):1227.  
 [5] 吴德邻. 海南及广东沿海岛屿植物名录[M]. 北京:科学出版社,1994:15.  
 [6] 金文闻,王晴芳,李硕,等. 新疆产玛咖的挥发油成分研究[J]. 食品科学,2009,30(12):241.  
 [7] 刘存芳,田光辉. 抱茎蓼挥发油成分及其抗菌活性的研究[J]. 天然产物研究与开发,2007,19(3):447.

[责任编辑 仝燕]