

小花山小橘叶、茎挥发油 GC-MS 分析

马雯芳^{1,2}, 朱意麟², 贾智若^{1,2}, 赵芯芝², 甄汉深^{2*}

(1. 成都中医药大学, 四川 成都 610075; 2. 广西中医药大学, 广西南宁 530001)

[摘要] 目的: 分析小花山小橘叶、茎中挥发油成分, 对比二者成分差异, 为小花山小橘进一步研究奠定基础。方法: 采用水蒸气蒸馏法分别提取小花山小橘叶、茎的挥发油成分, 应用 GC-MS 技术分离和鉴定各化学组分, 用峰面积归一化法计算各化学成分的相对含量。结果: 从小花山小橘叶的挥发油成分中鉴定了 38 个化合物, 占总量的 92.28%; 从其茎挥发油成分中鉴定了 36 个化合物, 占总量的 80.57%。结论: 小花山小橘叶、茎挥发油成分差异较大, 但二者均以石竹烯含量最高。

[关键词] 小花山小橘; 叶; 茎; 挥发油; 气相色谱-质谱联用

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)01-0095-04

GC-MS Analysis of Chemical Constituents of Volatile Oil from Leaves and Stems of *Glycosmis parviflora*

MA Wen-fang^{1,2}, ZHU Yi-lin², JIA Zhi-ruo^{1,2}, ZHAO Xin-zhi², ZHEN Han-shen^{2*}

(1. Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 610075, China;

2. Guangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanning 530001, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze and identify the chemical components and compare the chemical constituents of volatile oil from leaves and stems of *Glycosmis parviflora*, providing scientific basis for its further research. **Method:** The essential oil was extracted by steam distillation. The constituents were separated and identified by GC-MS. The relative content of each constituent was determined by area normalization method. **Result:** 38 and 36 compounds were identified respectively in the volatile compounds of leaves and stems, accounted for 92.28% and 80.57% of total essential oil. **Conclusion:** The chemical constituents of volatile oils were different between the leaves and stems, but the relative content of caryophyllene was the highest in the essential oil both.

[Key words] *Glycosmis parviflora*; leaves and stems; volatile oil; GC-MS

小花山小橘是芸香科山小橘属植物, 传统使用以叶入药^[1], 在广西、福建、台湾、广东、云南等地均有分布^[2], 药用资源丰富^[3]。其在广西有悠久的历史, 壮医认为该药物通龙路火路, 调气道谷道,

可用于食滞、胃痛、感冒、咳嗽、鼻衄、跌打损伤等^[1]。目前对其生药鉴别已有研究^[4-5], 但未见有其化学成分相关报道。GC-MS 法是分析挥发性成分常用的方法^[6-7], 小花山小橘叶、茎气味芳香, 为了进一步开发利用药用资源, 扩大小花山小橘的药用部位, 笔者采用 GC-MS 法对小花山小橘的叶、茎挥发油成分进行对比分析研究, 为其进一步开发利用提供参考。

1 仪器与试剂

Agilent HP6890plus/5973N 气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦公司), G1701DAMSD 化学工作站, HDM2000 型调温恒温电热套(国华牌), CG-16W 高速微量离心机(北京医用离心机厂)。

小花山小橘叶、茎采自广西南宁四塘, 经广西中

[收稿日期] 20120716(017)

[基金项目] 广西卫生厅项目(Z2012191); 广西自然科学基金创新研究团队项目(2011GXNSFF018006); 广西科学研究与技术开发计划项目(桂科能 0100027-1)

[第一作者] 马雯芳, 博士, 硕士学位, 从事中药、民族药成分及质量控制研究。Tel: 0771-3137585, E-mail: alswen@163.com

[通讯作者] *甄汉深, 教授, 博士研究生导师, 从事中药和药学专业教学与科研。Tel: 0771-3137585, E-mail: Szhen@163.com

医药大学蔡毅教授鉴定为芸香科植物小花山小橘 *Glycosmis parviflora* (Sims) Kurz 的叶、茎。无水 Na_2SO_4 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

2 方法与结果

2.1 挥发油的提取 取新鲜小花山小橘叶、茎, 切碎, 分别称取 150 g, 置 2 000 mL 圆底烧瓶中, 加蒸馏水 1 200 mL, 浸泡过夜, 照挥发油测定法(《中国药典》附录 XD), 提取 5 h, 停止加热, 将水缓缓放出, 至油层上端到达刻度 0 线上面 5 mm 处为止。放置 30 min, 再开启活塞使油层下降至恰与刻度零线齐平, 读取挥发油量, 并计算药材的得油率。结果见表 1。挥发油经无水硫酸钠干燥, 备用。

表 1 小花山小橘叶、茎挥发油含量

| 部位 | 颜色 | 气味 | 挥发油含量 /mL | 挥发油得率 /% |
|----|------|------|--------------|-------------|
| 叶 | 浅黄绿色 | 香气浓郁 | 0.2 | 0.13 |
| 茎 | 浅黄绿色 | 香气浓郁 | 0.1 | 0.07 |

2.2 GC-MS 分析条件

2.2.1 色谱条件 HP-5MS 色谱柱 (0.25 mm × 30 m, 0.25 μm), 色谱柱程序升温 (初始温度 60 °C, 保持 2 min, 以 15 °C · min⁻¹ 的速率升温至 140 °C, 保持 10 min, 以 15 °C · min⁻¹ 的速率升温至 280 °C, 保持 3 min), 载气氦气, 流速 1.0 mL · min⁻¹, 进样口温度 250 °C, 检测器温度 280 °C, 溶剂延迟 3 min, 分流比为 100:1, 进样量 0.4 μL。

2.2.2 质谱条件 电离方式 EI, 电子能量 70 eV,

表 2 小花山小橘叶、茎挥发油成分对比分析

| No. | 化合物 | 分子式 | 相对含量/% | |
|-----|---|--|--------|------|
| | | | 叶 | 茎 |
| 1 | (E)-3-己烯-1-醇 3-hexen-1-ol, (E)- | C ₆ H ₁₂ O | 0.06 | - |
| 2 | 叶醇 leaf alcohol | C ₆ H ₁₂ O | 0.71 | - |
| 3 | (1S)-β-蒎烯 (1S)-(1)-beta-pinene | C ₁₀ H ₁₆ | - | 0.47 |
| 4 | 双戊烯 Dipentene | C ₁₀ H ₁₆ | - | 1.88 |
| 5 | 1,3,3-三甲基[2.2.1.0(2,6)]庚烷 tricyclo[2.2.1.0(2,6)]heptane, 1,3,3-trimethyl- | C ₁₀ H ₁₆ | - | 0.53 |
| 6 | 3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯 1,3,6-octatriene, 3,7-dimethyl- | C ₁₀ H ₁₆ | 0.05 | 3.31 |
| 7 | 芳樟醇 linalool | C ₁₀ H ₁₈ O | 0.15 | 1.00 |
| 8 | 苯乙酸乙酯 ethyl phenylacetate | C ₁₀ H ₁₂ O ₂ | - | 0.41 |
| 9 | α-蒎品烯 α-terpinen | C ₁₀ H ₁₆ | - | 0.18 |
| 10 | 4-甲基-1-异丙基-4-乙烯基-3-环己醇 4-ethenyl-4-methyl-1-(propan-2-yl)-3-(prop-1-en-2-yl)cyclohexane | C ₁₅ H ₂₄ | 0.42 | - |
| 11 | (Z)-2-甲氧基-4-(1-丙烯基)-苯酚 phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (Z)- | C ₁₀ H ₁₂ O ₂ | 0.11 | - |
| 12 | α-蒎烯 α-copaene | C ₁₅ H ₂₄ | - | 0.20 |

四级杆温度 150 °C, 倍增电压 1 247 eV, 接口温度 280 °C, 扫描范围 m/z 45 ~ 550。

2.2.3 检测方法 小花山小橘叶、茎挥发油进行 GC-MS 检测, 分别得到总离子流色谱图, 见图 1、2, 经计算机 NIST08 和 Wiley275 谱库检索, 并与标准图谱对照, 结合人工谱图解析, 确认挥发油中的主要化学成分, 并采用峰面积归一化法计算各成分在挥发油中的相对含量。

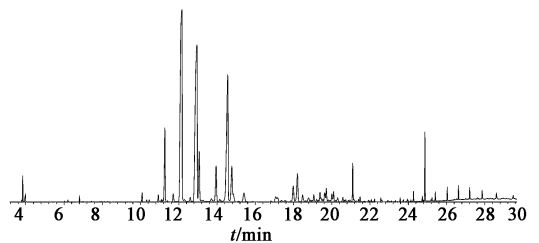


图 1 小花山小橘叶挥发油总离子流

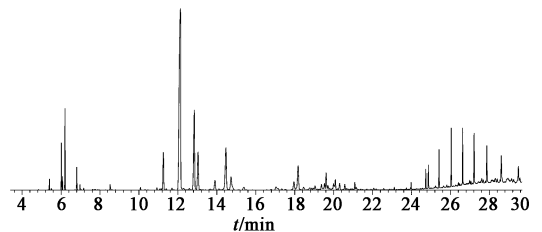


图 2 小花山小橘茎挥发油总离子流

2.3 结果 从小花山小橘叶挥发油中分离出 60 个色谱峰, 鉴定了 38 个化合物, 占总量的 92.28%; 从茎挥发油中分离得到 63 个色谱峰, 鉴定了 36 个化合物, 占总量的 80.57%, 结果见表 2。

续表

| No. | 化合物 | 分子式 | 相对含量/% | |
|-----|---|--|--------|-------|
| | | | 叶 | 茎 |
| 13 | 萜澄茄烯 cubebene | C ₁₅ H ₂₄ | 0.36 | - |
| 14 | 波旁烯 bourbonene | C ₁₅ H ₂₄ | - | 0.12 |
| 15 | (S)-1-甲基-1-次乙基-2,4-(1-甲基乙烯基)-环己烷 cyclohexane,1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-,(S)- | C ₁₅ H ₂₄ | 4.33 | 3.50 |
| 16 | 1,2-二甲氧基-4-(2-丙烯基)-苯 benzene,1,2-dimethoxy-4-(2-propenyl)- | C ₁₁ H ₁₄ O ₂ | - | 0.12 |
| 17 | 二环[7.2.0]-4,11,11-三甲基-8-亚甲基-4-十一烯 bicyclo[7.2.0]undec-4-ene,4,11,11-trimethyl-8-methylene- | C ₁₅ H ₂₄ | - | 0.22 |
| 18 | [1R-(1R*,4Z,9S*)]-4,11,11-三甲基-8-亚甲基-二环[7.2.0]-4-十一烯 bicyclo[7.2.0]undec-4-ene,4,11,11-trimethyl-8-methylene-,[1R-(1R*,4Z,9S*)]- | C ₁₅ H ₂₄ | 0.57 | - |
| 19 | 石竹烯 caryophyllene | C ₁₅ H ₂₄ | 25.93 | 33.15 |
| 20 | 别香橙烯 L-alloaromadendrene | C ₁₅ H ₂₄ | 0.25 | 0.16 |
| 21 | (Z)-β-金合欢烯 (Z)-β-farnesene | C ₁₅ H ₂₄ | - | 9.56 |
| 22 | (E)-β-金合欢烯 (E)-β-farnesene | C ₁₅ H ₂₄ | 23.04 | - |
| 23 | n-石竹烯 n-caryophyllene | C ₁₅ H ₂₄ | 3.48 | 4.18 |
| 24 | 木罗烯 muurolene | C ₁₅ H ₂₄ | 0.31 | 0.12 |
| 25 | 大根香叶酮 D germacrene D | C ₁₅ H ₂₄ | 2.97 | 1.25 |
| 26 | 芹子烯 selinene | C ₁₅ H ₂₄ | - | 0.16 |
| 27 | 双环大根香叶烯 bicylogermacrene | C ₁₅ H ₂₄ | - | 6.37 |
| 28 | 榄香烯 elemene | C ₁₅ H ₂₄ | 14.37 | - |
| 29 | 没药烯 bisabolene | C ₁₅ H ₂₄ | 3.21 | 2.39 |
| 30 | 香橙烯 aromadendrene | C ₁₅ H ₂₄ | 0.61 | - |
| 31 | d-萜澄茄烯 d-cadinene | C ₁₅ H ₂₄ | 1.15 | 0.53 |
| 32 | S-(Z)-3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇 1,6,10-dodecatrien-3-ol,3,7,11-trimethyl-, [S-(Z)]- | C ₁₅ H ₂₆ O | 0.41 | - |
| 33 | 斯巴醇 spathulenol | C ₁₅ H ₂₄ O | 1.39 | - |
| 34 | 石竹烯氧化物 caryophyllene oxide | C ₁₅ H ₂₄ O | - | 0.13 |
| 35 | 绿花白千层醇 viridiflorol | C ₁₅ H ₂₆ O | - | 0.44 |
| 36 | 4-甲基-1-亚甲基-7-(1-亚异丙基)-萘 naphthalene, decahydro-4a-methyl-1-methylene-7-(1-methylethylidene)-,(4ar-trans)- | C ₁₅ H ₂₄ | 0.58 | - |
| 37 | (E)-1H-7a-甲基-1-乙亚基八氢-茛 1H-indene,1-ethylideneoctahydro-7a-methyl-, (E) | C ₁₂ H ₂₀ | 0.39 | 0.27 |
| 38 | 10,10-二甲基-2,6-二亚甲基二环[7.2.0]-5-十一烯醇 10,10-dimethyl-2,6-dimethylenebicyclo[7.2.0]undecan-5-πol | C ₁₅ H ₂₄ O | - | 1.34 |
| 39 | 杜松烯 cadinene | C ₁₅ H ₂₄ | - | 0.36 |
| 40 | [+]-表二环倍半水芹烯(+)-epi-bicyclosesquiphellandrene | C ₁₅ H ₂₄ | 0.79 | - |
| 41 | 杜松醇 cadinol | C ₁₅ H ₂₆ O | 0.47 | 0.46 |
| 42 | (+)-香橙烯(+)-aromadendrene | C ₁₅ H ₂₄ | - | 0.74 |
| 43 | 马榄烯 maaliene | C ₁₅ H ₂₄ | 0.60 | - |
| 44 | 环氧化异香树烯 isoaromadendrene epoxide | C ₁₅ H ₂₄ O | 0.33 | 0.61 |
| 45 | 3,7,11,16-四甲基-十六碳酸-2,6,10,14-四烯醇 hexadeca-2,6,10,14-tetraen-1-ol,3,7,11,16-tetramethyl-, (E,E,E)- | C ₂₀ H ₃₄ O | - | 0.52 |

续表 1

| No. | 化合物 | 分子式 | 相对含量/% | |
|-----|--|--|--------|------|
| | | | 叶 | 茎 |
| 46 | 合金欢醇 farnesol | C ₁₅ H ₂₆ O | 1.44 | - |
| 47 | 8-(1-亚异丙基)-二环[5.1.0]辛烷 bicyclo[5.1.0]octane, 8-(1-methylethylidene)- | C ₁₁ H ₁₈ | 0.18 | - |
| 48 | 十九烷 nonadecane | C ₁₉ H ₄₀ | - | 0.12 |
| 49 | 异植物醇 isophytol | C ₂₀ H ₄₀ O | 0.12 | - |
| 50 | 棕榈酸乙酯 ethyl palmitate | C ₁₈ H ₃₆ O ₂ | 0.09 | - |
| 51 | 橙花叔醇 nerolidol | C ₁₅ H ₂₆ O | 0.27 | - |
| 52 | 二十一烷 heneicosane | C ₂₁ H ₄₄ | 0.13 | 0.79 |
| 53 | 叶绿醇 phytol | C ₂₀ H ₄₀ O | 1.80 | 1.04 |
| 54 | 二十二烷 docosane | C ₂₂ H ₄₆ | 0.24 | 1.57 |
| 55 | 三十烷 triacontane | C ₃₀ H ₆₂ | 0.33 | - |
| 56 | 三十四烷 tetratriacontane | C ₃₄ H ₇₀ | - | 2.37 |
| 57 | 9-甲基十九烷 nonadecane, 9-methyl- | C ₂₀ H ₄₂ | 0.33 | - |
| 58 | 正四十四烷 tetratetracontane | C ₄₄ H ₉₀ | 0.31 | - |

注：“-”表示无此成分。

3 讨论

小花山小橘叶、茎挥发油成分主要为萜类、醇类、萹类、酯类、烷类、芳香族类、烯类成分，二者均以萜类为主要成分。小花山小橘的叶、茎挥发油化学成分差异较大，但二者主要成分具有一定相似性，共有成分 16 个，分别占叶、茎相对含量 45.19%，54.33%。从小花山小橘的叶挥发油中分离出 60 个色谱峰，鉴定了其中 38 个化合物，占总量的 92.28%，以石竹烯含量最高(25.93%)；从茎挥发油中分离得到 63 个色谱峰，鉴定了其中 36 个化合物，占总量的 80.57%，亦以石竹烯含量最高(33.15%)。石竹烯具有局麻、抗炎、驱虫、抗焦虑、抗抑郁、镇咳、祛痰等广泛药理作用，以其为先导化合物进行结构优化与改造已研发制备系列化合物，现在备受广泛关注^[8-9]，小花山小橘叶、茎中均以石竹烯含量较高，其开发前景值得关注。

芸香科植物一般含有丰富的挥发油，挥发油含量高低可为小花山小橘的质量评价提供参考，但挥发油与其功效的相关性还有待进一步研究。

[参考文献]

[1] 广西壮族自治区食品药品监督管理局. 广西壮族自治区

区壮药质量标准. 第 1 卷[S]. 南宁: 广西科学技术出版社, 2008: 38.

[2] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草. 第 4 册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 939.

[3] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 附录 181.

[4] 冯达星, 詹若挺, 薛秀清. 山小桔叶的形态组织鉴定[J]. 基层中药杂志, 2001, 15(2): 31.

[5] 詹若挺, 曾惠, 梁永枢, 等. 东风桔药材的原植物调查及生药学研究[J]. 广州中医药大学学报, 2000, 17(2): 170.

[6] 邵帅, 严铭铭, 毕胜男, 等. 小飞蓬挥发性化学成分的 GC-MS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(8): 116.

[7] 林培玲, 曾建伟, 罗永东, 等. GC-MS 分析草珊瑚根茎叶的挥发油成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(11): 105.

[8] 刘晓宇, 陈旭冰, 陈光勇. β-石竹烯及其衍生物的生物活性与合成研究进展[J]. 林产化学与工业, 2012, 32(1): 104.

[9] 陈旭冰, 全诚, 陈光勇. β-石竹烯的研究进展[J]. 山东化工, 2011, 40(7): 34.

[责任编辑 顾雪竹]