

枫香叶挥发油化学成分的 GC-MS 分析

张韻慧¹, 冯靖¹, 晋兴华¹, 姚小青^{1,2}, 杨朝竣^{1*}

(1. 天津大学 药物科学与技术学院, 天津 300072; 2. 天津红日药业股份有限公司, 天津 301700)

[摘要] 目的:对枫香叶挥发油的化学成分进行气相色谱-质谱分析。方法:采用水蒸气蒸馏法提取枫香叶挥发油,运用气相色谱-质谱(GC-MS)联用方法,DB-5 石英毛细管柱,程序升温,以 EI 离子源和四级杆质量分析器对提取的挥发油化学成分进行分析鉴定,质谱图采用 NIST05 谱库检索结合人工谱图分析,鉴定主要化学成分,并用归一化法测定其相对含量。结果:提取出的枫香叶挥发油分析鉴定出 25 种化学成分结构,占总挥发油含量的 92.81%,其中包含萜烯类物质 18 种、脂肪族物质 5 种和芳香族物质 2 种,主要成分为 α -蒎烯(34.48%)、 β -蒎烯(19.25%)和柠檬烯(26.97%)。结论:枫香叶挥发油主要化学成分为萜烯类物质并含有丰富的药理活性化学成分,报道了 10 种该挥发油中所含有的化学成分,为了解枫香叶挥发油成分和进一步开发应用提供了科学依据。

[关键词] 枫香叶; 挥发油; 气相色谱-质谱; α -蒎烯; β -蒎烯; 柠檬烯

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)22-0081-03

Components Analysis of Volatile Oil from *Liquidambar formosana* Leaves by GC-MS

ZHANG Yun-hui¹, FENG Jing¹, JIN Xin-hua¹, YAO Xiao-qing^{1,2}, YANG Zhao-jun^{1*}

(1. College of Pharmaceuticals & Biotechnology Tianjin University, Tianjin 300072, China;
2. Tianjing Chase Sun Pharmaceutical Co. Ltd, Tianjin 301700, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze the components of volatile oil from *Liquidambar formosana* leaves by gas chromatograph-mass spectrometry (GC-MS). **Method:** The constituents of volatile oil extracted with steam distillation from maple leaves were analyzed by GC-MS. A capillary column DB-5 was used. The column temperature was controlled by a program and the MS analysis was performed with EI and quadrupole mass analyzer. The chemical composition was identified by NIST05 searching and mass spectra comparing and the relative content was calculated by area normalization method. **Result:** The result showed that 25 compounds which accounted for 92.81% of crude volatile oil were identified. Among the compounds, 18 compounds were terpenes, 5 compounds were aliphatics and 2 compounds were aromatics. The major constituents were α -pinene (34.48%), β -pinene (19.25%) and limonene (26.97%). **Conclusion:** The terpenes were the major components of the volatile oil, besides pharmacological components. Ten kinds of components of volatile oil were first reported. The result provided a scientific basis for understanding the constituents of volatile oil and further exploitation of *Liquidambar formosana* leaves.

[Key words] *Liquidambar formosana*; volatile oil; GC-MS; α -pinene; β -pinene; limonene

枫香又名枫树、三角枫、乌饭木,属于金缕梅科 枫香属植物,在中国主要分布于广西、云南、海南等

[收稿日期] 20120117(012)

[基金项目] 国家科技部创新基金项目(06C26211200048)

[第一作者] 张韻慧,教授、博士生导师,学士,从事药物分析、药物制剂学研究,Tel:022-27401186,13920111590, E-mail: yunhuiz1186@yahoo.com.cn

[通讯作者] *杨朝竣,博士,从事制剂、药物分析研究,Tel:022-27401186,13802046460, E-mail: hbdxfj2005@sina.com

地区。枫香树的叶、树皮、果实和树脂在中国传统医学中均有重要药用价值。枫香叶提取物制剂还被应用在口腔外科手术中,用于止血消炎^[1];枫香树的干燥成熟果实路路通具有祛风活络、利水通经等功效,可用于治疗关节痛痹,麻木拘挛,水肿胀满,乳少经闭等症,含有的路路通酸还有抗炎的功用^[2]。枫香提取物对皮肤的光老化具有防护作用^[3];另外,枫香脂及其挥发油还具有抗血栓的作用^[4];枫香叶中富含黑色素在广西、云南等地少数民族有用其染制乌饭的传统历史。

本文参考《中国药典》应用水蒸气蒸馏、挥发油提取器等方法^[5]提取了枫香叶挥发油成分;应用气相色谱-质谱联用谱仪(GC-MS)测定挥发油化学成分^[6-7],经计算机检索对其分析鉴定、并研究测定了各成分的相对含量,为进一步研究枫香叶挥发油的药理学及质量控制提供依据。

1 材料

枫香叶 2011 年 4 月采自广西,经天津中医药大学中药学院黄世渠教授鉴定为枫香 *Liquidambar formosana* Hance 的叶。标本自存,标本号 201104。试剂乙醚、无水硫酸钠等均为分析纯(天津大学江天化工技术有限公司)。

Finnigan TRACE MS 2000 型气相色谱-质谱联用仪器(美国 Thermo Finnigan 公司产品)、Xcalibur 工作站、DB-5 MS 毛细管气相色谱柱(0.25 mm × 30 m, 0.25 μm)、NIST05 数据库;挥发油提取器。

2 挥发油的 GC-MS 分析

2.1 挥发油的提取 取清洁枫香叶适量,加入蒸馏水,搅拌机中打浆后置圆底烧瓶中,加水和少许沸石,缓慢蒸馏 6 h。收集挥发油提取器中得到的油层,出油率为 2.81%。加入乙醚稀释并加入无水硫酸钠干燥过夜。吸取过夜后的样品溶液、用有机膜过滤,得到待测液体。该液体为浅黄色。且除具有乙醚气味外,还具有明显的枫香叶香气。

2.2 提取物分析 应用 GC-MS 对提取液成分进行分析鉴定。将气相色谱分离得到的每个成分的色谱峰进行质谱鉴定,以 NIST05 数据库中的对照物质的质谱图检索、比较。确定未知物成分。色谱条件:DB-5 毛细管柱,载气为氦气,流速 1 mL·min⁻¹,柱温 40 °C 保持 3 min,20 °C·min⁻¹程序升温升至 90 °C 保持 1 min,后以 4 °C·min⁻¹,升至 280 °C 保持 2 min,进样口温度及检测器温度均为 280 °C;进样量 0.2 μL,分流比 1:40。质谱条件:EI 电离,离子源温度 280 °C,电子能量 70 eV,扫描范围 *m/z* 35 ~ 450,扫描速度 2 000 amu·min⁻¹。

3 结果与分析

枫香叶挥发油经 GC-MS 分离鉴定得到的气相色谱-质谱总离子流图见图 1。将各色谱峰对应的质谱图经质谱库(NIST05)自动检索、人工检索和解析,共鉴定出相似度(SI)达 85% 以上的化合物 25 个,占挥发油总含量的 92.81%,具体结果见表 1。其中包含 18 种萜烯类物质,占挥发油总含量的 90.93%,5 种脂肪族物质,占挥发油总含量的 0.93%;2 种芳香族物质,占挥发油总含量的 0.95%。主要成分为 α-蒎烯(34.48%)、β-蒎烯(19.25%)和柠檬烯(26.97%)。此外,百分含量超过 1% 的成分还有 β-月桂烯(1.62%)、萘品油烯(1.45%)和 β-石竹烯(2.57%)。

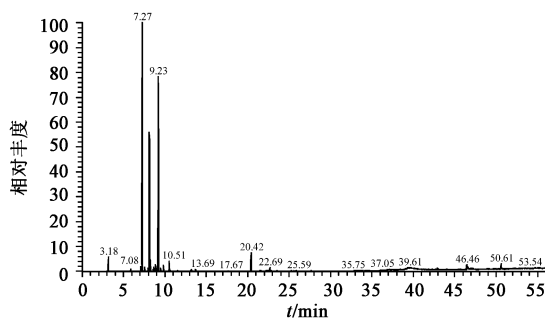


图 1 枫香叶挥发油气相质谱总离子流图

表 1 枫香叶挥发油化学成分分析

No.	<i>t_R</i> /min	化合物	分子式	相对分子量	质量分数/%
1	5.89	(<i>E</i>)-2-hexenal (<i>E</i>)-2-己烯醛	C ₆ H ₁₀ O	98	0.25
2	7.08	α-thujene α-侧柏烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.67
3	7.27	α-pinene α-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136	34.48
4	7.56	camphene 菝烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.55
5	8.12	β-pinene β-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136	19.25
6	8.25	β-myrcene β-月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	136	1.62
7	8.66	α-phellandrene α-水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.56
8	9.07	4-isopropyltoluene 4-异丙基苯	C ₁₀ H ₁₄	134	0.9
9	9.23	limonene 柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	136	26.97

续表

No.	t_R /min	化合物	分子式	相对分子量	质量分数/%
10	9.49	(<i>E</i>)- β -ocimene (<i>E</i>)- β -罗勒烯	$C_{10}H_{16}$	136	0.43
11	9.83	γ -terpinene γ -萜品烯	$C_{10}H_{16}$	136	0.86
12	10.51	terpinolene 萜品油烯	$C_{10}H_{16}$	136	1.45
13	10.62	0-methyl-isopropenyl benzene 邻甲基异丙烯苯	$C_{10}H_{12}$	132	0.05
14	10.94	linalool 芳樟醇	$C_{10}H_{18}O$	154	0.05
15	11.56	1,5,5,6-tetramethyl-1,3-cyclohexadiene 1,5,5,6-四甲基-1,3-环己二烯	$C_{10}H_{16}$	136	0.06
16	13.18	4-terpineol 4-萜品醇	$C_{10}H_{18}O$	154	0.25
17	13.69	α -terpinenol α -萜品醇	$C_{10}H_{18}O$	154	0.28
18	17.67	β -elemene β -榄香烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.09
19	20.42	β -caryophyllen β -石竹烯	$C_{15}H_{24}$	204	2.57
20	21.48	α -caryophyllen α -石竹烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.05
21	22.36	(+)-Epi-bicyclosesquiphellandrene (+)-表双环倍半水芹烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.05
22	22.54	(+)-ledene (+)-喇叭烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.08
23	22.69	γ -elemene γ -榄香烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.46
24	25.59	globulol 蓝桉醇	$C_{15}H_{26}O$	222	0.10
25	50.61	squalene 角鲨烯	$C_{30}H_{50}$	411	0.73

4 结论

枫香叶中富含挥发油,用水蒸气蒸馏法提取的挥发油主要成分为萜烯类化合物。挥发油中的 β -月桂烯、 α -水芹烯、邻甲基异丙烯苯、1,5,5,6-四甲基-1,3-环己二烯、 α -石竹烯、(+)-表双环倍半水芹烯、(+)-喇叭烯、 γ -榄香烯、蓝桉醇和角鲨烯等成分为首次报道。其中主要成分 α -蒎烯和 β -蒎烯具有抗炎、镇咳以及平喘的功效^[8];柠檬烯对细菌和真菌均具有抑制作用并有抗肿瘤活性^[9-10]。 α -水芹烯被用作高级香料、手性催化、天然杀虫剂、薄荷脑、祛痰剂、功能材料等领域^[11]; β -石竹烯有平喘的作用^[8]; γ -萜品烯也具有抗菌作用^[12]; 榄香烯具有抗病毒、平喘、抗菌等活性^[13]等。角鲨烯具有强抗氧化,增强体质和抗疲劳的功效,还具有抗肿瘤和调节免疫的作用^[14-15]。枫香叶挥发油含有的药用价值成分丰富,开发利用潜力巨大。

[参考文献]

- [1] 段穆德. 枫香叶制剂在口腔外科应用的临床观察 [J]. 口腔颌面外科杂志, 1996, 6(1): 68.
- [2] 刘婷, 孙玉茹, 秦彩玲, 等. 路路通酸的抗炎镇痛作用 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2006, 12(12): 45.
- [3] 肖伟洪, 周磊, 扬春华. 江西四种野生金缕梅科植物对强紫外致小鼠皮肤光老化防护作用研究 [J]. 江西化工, 2004, 20(2): 112.
- [4] 朱亮, 郭济贤. 枫香脂及其挥发油抗血栓作用 [J]. 中草药, 1991, 22(9): 404.

- [5] 中国药典. 一部[S]. 2010: 附录 63.
- [6] 陆海鹏, 黄秋洁, 梁晓东, 等. 箭杆风根挥发油化学成分 GC-MS 分析 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(17): 103.
- [7] 周燕园. 水蒸气蒸馏与超临界 CO_2 萃取香胶木叶挥发油化学成分的 GC-MS 分析 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(2): 116.
- [8] 孙文基, 绳金房. 天然活性成分简明手册 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1998.
- [9] 陈君石, 闻芝梅. 功能性食品的科学 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2002.
- [10] 王伟江. 天然活性单萜-柠檬烯的研究进展 [J]. 中国食品添加剂, 2005, 6(1): 33.
- [11] 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(26): 14361.
- [12] CARSON C F, RILEY T V. Antimicrobial activity of the major components of the essential oil *Melaleuca alternifolia* [J]. J Appl Bacteriol, 1995, 74: 264.
- [13] 危英, 张旭, 危莉, 等. 杏叶防风挥发油成分分析 [J]. 贵阳中医学院学报, 2005, 27(4): 56.
- [14] 高贵桃, 杨敏丽, 梁新华. 超声波辅助提取甘草角鲨烯及粗脂肪成分分析 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(18): 5.
- [15] 周金煦, 李晓玉, 汤宝娣, 等. 角鲨烯的抗肿瘤和免疫调节作用 [J]. 中国药理学与理学杂志, 1990, 4(2): 151.

[责任编辑 顾雪竹]