

广西九里香挥发油 GC-MS 研究

刘偲翔¹, 董晓敏¹, 刘布鸣^{2*}, 林霄², 何开家²

(1. 广西中医学院, 南宁 530001; 2. 广西中医药研究院, 南宁 530022)

[摘要] 目的: 对广西原产地的广西九里香挥发油进行气相-质谱研究。方法: 水蒸气蒸馏法提取广西九里香挥发油, 气相色谱-质谱联用(GC-MS)法鉴定化学成分, 归一化法测定各成分相对含量。结果: 从广西九里香挥发油中共分离出 50 多个组分, 鉴定了其中 36 个化合物, 占总量的 90% 以上, 主要成分为香叶醛(Geraniol, 19.33%)、橙花醛(Neral, 17.26%)、乙酸香叶酯(Geranyl acetate, 11.27%)、香茅醛(Citronellal, 11.12%)等。结论: 广西九里香挥发油中含萜类、醛类、烃类等多种化学成分, 本实验为广西九里香的进一步开发利用提供了科学依据。

[关键词] 广西九里香; 挥发油; 气相色谱-质谱

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-9903(2010)03-0026-03

GC-MS Analysis of Volatile Oil from *Murraya kwangsiensis* in Guangxi

LIU Si-xiang¹, DONG Xiao-min¹, LIU Bu-ming^{2*}, LIN Xiao², HE Kai-jia²

(1. Guangxi Traditional Chinese Medical University, Nanning, Guangxi 530001, China;

2. Guangxi Institute of Traditional Medical and Pharmaceutical Sciences, Nanning, Guangxi 530022, China)

[Abstract] Objective: The essential oil from *Murraya kwangsiensis* (Huang) Huang in Guangxi was analyzed by GC-MS. **Methods:** The essential oil was extracted from *Murraya kwangsiensis* (Huang) Huang by steam distillation. The chemical constituents of essential oil were identified by GC-MS and their relative contents were calculated by area normalization method. **Results:** More than 50 compounds were separated by GC and 36 of them were

[收稿日期] 2009-07-27

[基金项目] 广西科学基金应用基础研究专项(桂科基 0832024); 广西创新能力建设项目(08-05-01-D)

[通讯作者] * 刘布鸣, Tel: (0771) 5883405; E-mail: liubuning@yahoo.com.cn

对不同含水量川芎药材切制的饮片进行有效成分的含量测定, 结果显示, 两种有效成分的含量随干燥时间呈现一定的变化趋势。鲜切饮片的藁本内酯含量最高, 之后随放置时间的增加而显著降低, 而阿魏酸则与之相反, 随干燥时间的增加而增加。当川芎药材含水量为 22% ~ 38% 时, 有效成分藁本内酯、阿魏酸的含量与传统方法炮制的饮片含量相近。因此, 可将含水量作为川芎饮片产地加工的主要控制参数。

本实验以含水量为指标优选产地加工饮片适宜的切制条件, 并将其与传统方法炮制的饮片进行比较研究, 建立了以药材含水量和有效成分含量为质

控指标的产地加工模式, 弥补了鲜切与传统炮制方法的不足。

[参考文献]

- [1] 张云. 白芍药材产地加工工艺初探[J]. 中国中药杂志, 2007, 32(10): 903.
- [2] 吕文海, 王姣, 张力中, 等. 山东丹参饮片产地加工方法与质量分析[J]. 中成药, 2004, 26(8): 637.
- [3] 张村, 李丽, 耿立冬, 等. 川芎药材有效成分鉴别及其含量标准研究[J]. 北京中医药大学学报, 2005, 28(2): 66.

identified, which accounted for over 90% of the peak areas of essential oil. The major components were geranial (19.33%), neral (17.26%), geranyl acetate (11.27%), citronellal (11.12%) and etc. **Conclusion:** The volatile oils mainly consisted of terpenes, aldehydes, hydrocarbon. The present experiments provided a scientific basis for the further exploitation and utilization of this herb.

[Key words] *Murraya kwangsiensis* (Huang) Huang; volatile oil; GC-MS

广西九里香为芸香科植物广西九里香 *Murraya kwangsiensis* (Huang) Huang 的枝叶, 分布于广西, 因具有浓烈的柠檬样香味, 又名山柠檬。其味辛、苦, 性微温; 功能疏风解表, 活血消肿; 主治感冒、麻疹、角膜炎、跌打损伤、骨折^[1], 有重要的药用价值。

有报道移栽广东后的广西九里香精油的化学成分, 主要含乙酸香叶酯、香叶醇、橙花醇等^[2], 但对广西原产地广西九里香挥发油化学成分未见报道。本文对广西武鸣县新鲜采集的广西九里香枝叶以水蒸气蒸馏法提取挥发油, 气相质谱联用 (GC-MS) 鉴定化学成分, 归一化法测定各成分相对含量, 为进一步开发利用广西九里香药材资源提供科学依据。

1 仪器与试剂

美国 HP 6890A 气相色谱-5973N 质谱联用仪, 广西九里香于 2009 年 6 月采于广西武鸣县, 经广西中医药研究院何开家主任药师鉴定为广西九里香 (*Murraya kwangsiensis* (Huang) Huang) 新鲜枝叶。

2 挥发油的提取

取广西九里香新鲜枝叶 1 000 g, 粉碎, 置于 3 000 mL 圆底烧瓶中, 加水适量, 按《中华人民共和国药典》^[3] 中挥发油测定法甲法水蒸气蒸馏法, 经水蒸汽蒸馏得到浅黄色、柠檬气味的透明液体, 经无水硫酸钠干燥后得广西九里香挥发油, 得油率 0.25%。

3 气相色谱-质谱分析条件

HP-5MS 石英毛细管色谱柱 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm); 柱温: 65 ~ 250 程序升温, 初始温度 65, 保持 5 min, 升温速率 8 °C · min⁻¹ 升至 180, 保持 2 min, 20 °C · min⁻¹ 升至 250, 保持 2 min; 载气: He, 柱流量 1.0 mL · min⁻¹, 分流比: 100:1; 进样口温度 250, EI 电离方式, 离子源温度 250; 电离能量 70 eV; 扫描质量范围: 35 ~ 500 amu; 进样量: 0.2 μL。色谱峰面积归一化法计算各主要成分的相对含量。

4 化学成分分析

在上述条件下对挥发油进行 GC-MS 测试, 得到样品的总离子流图 (TIC) 见图 1。对总离子流图中各峰经质谱扫描, 得到的成分质谱图经 HPMSD 化学工作站 NIST98 标准质谱数据库检索, 并把主要色谱峰的质谱裂片图与文献^[4] 核对, 对基峰、质荷比和相对丰度等进行比较, 并结合有关图谱解析, 分别对主要色谱峰加以确认, 从而鉴定出挥发油中大部分化学成分; 并通过 HPMSD 化学工作站数据处理系统, 按峰面积归一化法计算各化合物在挥发油中的百分含量。见表 1。

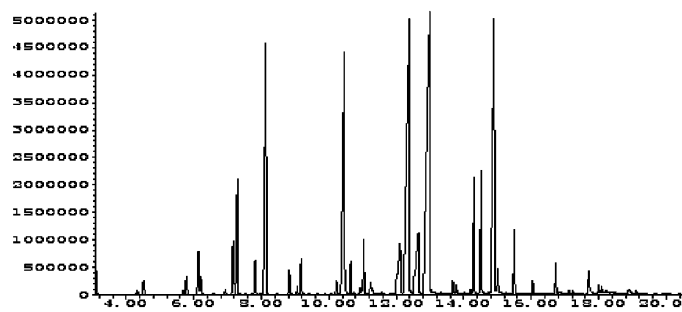


图 1 广西九里香挥发油成分总离子流图

5 结果与讨论

从广西九里香挥发油中分离出 50 多个组分, 确认了其中的 36 个组分, 所鉴定的组分占挥发油色谱峰总峰面积的 90% 以上。主要成分为香叶醛 (Geranial, 19.33%)、橙花醛 (Neral, 17.26%)、乙酸香叶酯 (Geranyl acetate, 11.27%)、香茅醛 (Citronellal, 11.12%)、-松油烯 (-Terpinene, 8.63%)、香叶醇 (Geraniol, 3.85%)、柠檬烯 (Limonene, 3.42%)、乙酸橙花酯 (Neryl acetate, 3.25%)、香茅醇 (Citronellol, 3.19%) 等。对于广西九里香挥发油, 本实验研究为广西原产地广西九里香, 共鉴定了挥发油中的 36 个成分, 文献^[2] 为移栽广东的广西九里香, 鉴定了 24 个成分。本文首次从广西九里香挥发油中鉴定出: -水芹烯、香芹酚、萹烯、薄荷醇、松油醇、香茅醇、4-乙烯基-2-甲氧基-苯酚、芹子烯、石竹烯、

表 1 广西九里香挥发油化学成分分析结果

编号	保留时间 tR/min	化合物名称 Compound	分子 量 M	MS 基峰 Base peak	分子式 Formula	相对百 分含量% Relative content%	符合 度 Quality %
1	4.32	桉烯 Sabinene	136	93	C ₁₀ H ₁₆	0.10	94
2	4.51	-蒎烯 -Pinene	136	93	C ₁₀ H ₁₆	0.47	95
3	5.68	月桂烯 myrcene	136	93	C ₁₀ H ₁₆	0.10	91
4	5.78	-蒎烯 -Pinene	136	93	C ₁₀ H ₁₆	0.57	97
5	6.21	-水芹烯 -Phellandrene	136	93	C ₁₀ H ₁₆	0.53	91
6	6.58	-水芹烯 -Phellandrene	136	93	C ₁₀ H ₁₆	0.16	91
7	6.93	-松油烯 -Terpinene	136	121	C ₁₀ H ₁₆	0.15	97
8	7.17	伞花烃 Cymene	134	119	C ₁₀ H ₁₄	1.74	97
9	7.29	柠檬烯 Limonene	136	68	C ₁₀ H ₁₆	3.42	94
10	7.82	罗勒烯 Ocimene	136	93	C ₁₀ H ₁₆	0.97	94
11	8.11	-松油烯 -Terpinene	136	93	C ₁₀ H ₁₆	8.63	94
12	8.83	萘烯 Carene	136	93	C ₁₀ H ₁₆	0.63	97
13	9.07	香芹酚 Carvacrol	150	135	C ₁₀ H ₁₄ O	0.17	90
14	9.17	芳樟醇 Linalool	154	71	C ₁₀ H ₁₈ O	0.96	97
15	10.2	薄荷醇 Cyclohexanol	154	69	C ₁₀ H ₁₈ O	0.54	96
16	10.4	香茅醛 Citronellal	154	69	C ₁₀ H ₁₈ O	11.12	95
17	10.6	异胡薄荷酮 Isopulegone	152	67	C ₁₀ H ₁₆ O	0.7	90
18	10.9	松油醇 Terpinenol	154	71	C ₁₀ H ₁₈ O	0.18	95
19	11.0	胡薄荷酮 Pulegone	152	81	C ₁₀ H ₁₆ O	1.40	90
20	11.2	橙花醇 nerol	154	59	C ₁₀ H ₁₈ O	0.46	91
21	12.1	香茅醇 Citronellol	156	69	C ₁₀ H ₂₀ O	3.19	97
22	12.4	橙花醛 Neral	152	41	C ₁₀ H ₁₆ O	17.26	90
23	12.7	香叶醇 Geraniol	154	69	C ₁₀ H ₁₈ O	3.85	93
24	13.0	香叶醛 Geranial	152	69	C ₁₀ H ₁₆ O	19.33	97
25	13.7	4-乙基-2-甲氧基-苯酚 2-methoxy-4-vinylguaiacol	150	150	C ₉ H ₁₀ O ₂	0.39	95
26	14.3	乙酸香茅酯 Citronellyl acetate	198	69	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	2.75	91
27	14.5	乙酸橙花酯 Neryl acetate	196	69	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	3.25	91
28	14.9	乙酸香叶酯 Geranyl acetate	196	69	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	11.27	90
29	15.0	芹子烯 Selinene	204	93	C ₁₅ H ₂₄	0.68	98
30	15.5	石竹烯 Caryophyllen	204	93	C ₁₅ H ₂₄	1.53	99
31	16.1	-石竹烯 -Caryophyllene	204	93	C ₁₅ H ₂₄	0.29	97
32	16.7	-榄香烯 -Elemene	204	121	C ₁₅ H ₂₄	0.70	89
33	17.1	萘澄茄烯 Cadirene	204	161	C ₁₅ H ₂₄	0.15	97
34	17.7	橙花叔醇 Nerolidol	222	41	C ₁₅ H ₂₆ O	0.75	91
35	18.00	斯巴醇 Spathulenol	220	43	C ₁₅ H ₂₄ O	0.20	93
36	18.92	杜松醇 Cadinol	222	161	C ₁₅ H ₂₆ O	0.12	90

-榄香烯、橙花叔醇、萘澄茄烯、斯巴醇、杜松醇等 15 种文献^[2]中未曾报道的成分。实验结果与文献^[2]相同成分有 19 个,但大部分成分含量差异很大,如实验中 -松油烯、香茅醛、乙酸橙花酯、含量分别为 8.63、11.12、3.25、11.27,而移栽的相应含量:2.39、0.82、8.20、26.37^[2]。可见,植物生长区域、土壤、地理和气候因素的差异,会对挥发油组分有一定影响。该挥发油主要成分涵盖了烯、芳香环、酮、酚、醇、醛和酯类等,它们中的绝大部分都具有较大的化工和医药价值,证明广西九里香挥发油具有广阔市场前景和良好的开发利用潜力。对本品挥发性成分的分析研究,为综合利用广西九里香植物资源、进一步开发应用研究及其质量指标的制订等提供必要的参考数据。

[参考文献]

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 [M]. 第四册,上海:上海科技出版社,1999,4:942.
- [2] 李钊,张宏达,朱亮峰. 广西九里香精油的化学成分 [J]. 云南植物研究,1988,10(3):359.
- [3] 国家药典委员会,中华人民共和国药典[S]. 一部,北京:化学工业出版社,2005:附录 57.
- [4] 丛浦珠,李笋玉. 天然有机质谱学[M]. 北京:中国医药科技出版社,2003:783.