

气相色谱-质谱联用法测定广玉兰果壳和种子中挥发性化学成分

范小春^{1,2}, 梁光义^{1,2*}, 曹佩雪², 王道平²

(1. 贵阳中医学院, 贵阳 550002; 2. 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: 分析广玉兰果壳和种子的挥发性成分, 并比较其异同与含量差异。方法: 采用水蒸气蒸馏法分别提取果壳和种子中的挥发性成分, 用气相色谱-质谱对其挥发性成分进行鉴定。结果: 从广玉兰果壳中分离出 111 种组分, 共鉴定了 79 种化合物, 占挥发油总量的 56.54%; 从种子中分离出 88 种组分, 共鉴定了 58 种化合物, 占挥发油总量的 46.02%; 其中果壳和种子的共有成分 21 种(果壳占总挥发油含量的 28.46%, 种子占 33.77%)。结论: 为进一步研究开发广玉兰的果壳与种子提供依据。

[关键词] 广玉兰; 挥发性成分; 气质联用(GC-MS)

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-9903(2010)07-0093-06

Analysis of Volatile Chemical Constituents in Hull and Seeds of *Magnolia grandiflora* by GC-MS Spectrometry

FAN Xiao-chun^{1,2}, LIANG Guang-yi^{1,2*}, CAO Pei-xue², WANG Dao-ping²

(1. Guiyang College of Traditional Chinese Medicine, Guiyang 550002, China;

2. The Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province and Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

[Abstract] Objective: To analyse and compare the volatile components which were extracted from hull and seed of *Magnolia grandiflora*. **Method:** The volatile components were extracted from hull and seeds of *Magnolia grandiflora* by steam distillation and the chemical components of them were identified by GC-MS. **Result:** One hundred and eleven compounds were extracted from the hull, seventy-eight compounds were identified, accounting for 56.54% of the total volatile oil, and eighty-nine compounds were extracted from seed, fifty-eight compounds were identified, accounting for 46.02% of the total volatile oil. Twenty-one compounds were common in both of hull and seeds. **Conclusion:** The results of the studies can be referenced when the hull and seeds of *Magnolia grandiflora* need to be further studied.

[Key words] *Magnolia grandiflora*; volatile chemical constituents; GC-MS

广玉兰 *Magnolia grandiflora* 为木兰科木兰属植

[收稿日期] 20100315(001)

[基金项目] 国家中医药管理局重点学科, (黔科合计工字 [2009] 4008 号)

[作者简介] 范小春, 女, 硕士研究生, 从事天然药物化学研究, Tel: (0851) 3807713, E-mail: 409271850@qq.com

[通讯作者] * 梁光义, 男, 教授, 博士生导师, 从事天然药物化学研究, Tel: (0851) 5652109, E-mail: guangyi_liang@21cn.com

物, 又称大花玉兰、洋玉兰、玉兰, 主产地为我国长江流域以南地带。广玉兰叶、花、种子、果壳均可入药, 其叶及花中含有挥发油、木兰花碱等多种化学成分, 果实中含有脂肪酸, 花、叶可提取香料, 种子可榨油, 其叶醋酸乙酯提取物中还含有黄酮类和酚类化合物, 叶和果实中含有 5 种倍半萜内酯^[1-2]。其幼果水提取物含生物碱、皂苷及黄酮苷, 乙醇提取物含黄酮和强心苷^[3-4]。未发现文献对广玉兰果壳和种子

中挥发性成分进行对比性研究。本文采用水蒸气蒸馏法提取广玉兰果壳和种子中的挥发性成分,并用气相色谱-质谱联用鉴定其成分,进行对比分析果壳和种子中的所含挥发性成分差异,为进一步研究开发广玉兰的果壳与种子提供依据。

1 材料与方 法

1.1 仪器 广玉兰果实购于贵阳市万东桥药材市场(产地:贵州),由贵阳中医学院何顺志教授鉴定为木兰科木兰属植物广玉兰 *M. grandiflora*,正己烷(分析纯,天津市致远化学试剂有限公司),气相色谱-质谱联用仪(HP6890/5975C,美国安捷伦公司),电热套(山东鄞城华鲁仪器公司)。

1.2 挥发油的提取 广玉兰成熟果实的果壳与种子剥离,分别粉碎,各称取 150 g,用适量蒸馏水浸泡 5 h,用挥发油提取器按常规提取 7 h 直至挥发油量不再增加。得果壳挥发油 0.15 mL,收率为 0.1%;种子挥发油 0.15 mL,收率为 0.1%,所得挥发油均为黄色透明油状物,具有特殊香味。

1.3 GC-MS 实验条件

1.3.1 色谱条件 色谱柱:Zebron ZB-5MSI 5% Phenyl-95% DiMethylpolysiloxane (0.25 $\mu\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$) 弹性石英毛细管柱,柱温 45 (保留 2 min),以 5 $\cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 300,保持 2 min;汽化室温度 250;载气为高纯 He(99.99%);柱前压 7.62 psi,载气流量 1.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$;进样量 1 μL ,分流比 20:1,溶剂延迟时间 5 min。

1.3.2 质谱条件 离子源为 EI 源;离子源温度 230;四极杆温度 150;电离能量 70 eV;发射电流 34.6 μA ;倍增器电压 1 052 V;接口温度 280;扫描质量范围 m/z 20 ~450。

2 结果与分析

所提取的果壳和种子挥发油按上述条件进行测试,得到的总离子流色谱图见图 1 和图 2。所得质谱信息经计算机用 NIST05 和 NIST275 数据库检索与标准图谱对照分析,确认了其中部分化学成分。广玉兰果壳和种子的挥发油成分的分析,结果见表 1。在上述实验条件下,从广玉兰果壳中分离出 111 种组分,鉴定了 79 种化合物;从种子中分离出 88 种组分,鉴定了 58 种化合物,其中果壳和种子的共有成分 21 种。

从表中可以看出,已鉴定广玉兰的果壳和种子共有挥发油成分 21 种(果壳占总挥发油含量的

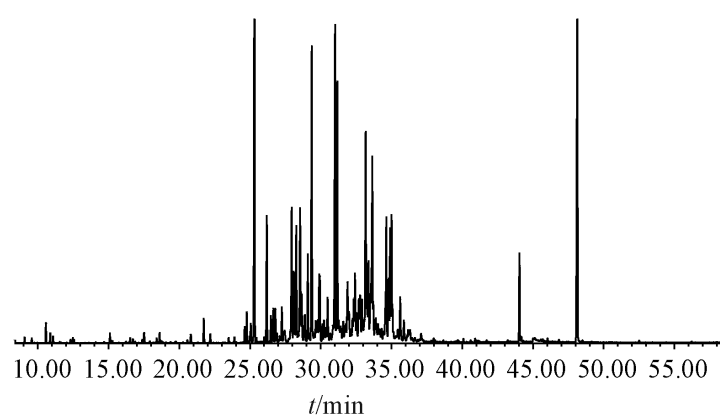


图 1 广玉兰果壳的挥发性成分总离子流图

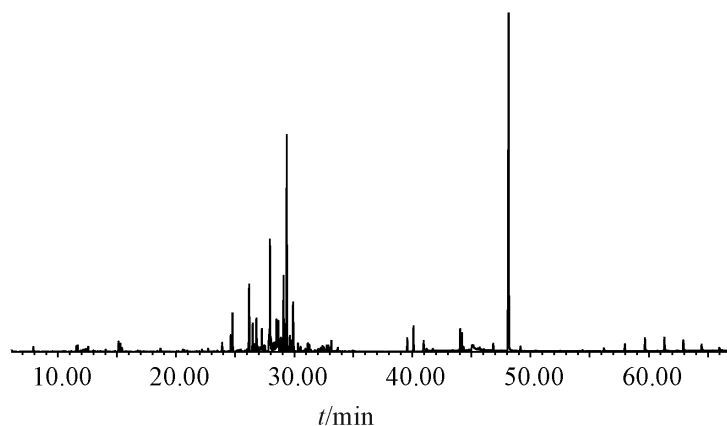


图 2 广玉兰种子的挥发油总离子流图

28.46%,种子占 33.77%),其中 10 种为萜烯类,主要成分有 α -石竹烯(果壳含 2.63%,种子含 4.39%)、 α -紫穗槐烯(果壳含 3.49%,种子含 6.20%)等;6 种为酯类,主要成分有软脂酸乙酯(果壳含 0.03%,种子含 0.15%)、反油酸甲酯(果壳含 0.08%,种子含 0.19%)、2-甲基丁酸异丁酯(果壳含 0.15%,种子含 0.28%)等;其他的主要为醇类,主要成分有叶桉油烯醇(果壳含 7.22%,种子含 0.15%)、 α -小茴香醇(果壳含 0.08%,种子含 0.03%)等;此外,还含有 α -榄子(果壳含 6.42%,种子含 13.66%)。虽然果壳和种子所含共有成分种类较多,但一些主要成分并不一致,含量差别较大,如 α -芹子烯(果壳含 3.85%,种子含 0.38%)、 α -库比烯(果壳含 0.10%,种子含 2.71%)和 α -长叶蒎烯(果壳含 1.09%,种子含 0.25%)、棕榈酸甲酯(果壳含 0.07%,种子含 1.37%)、叶桉油烯醇(果壳含 7.22%,种子含 0.15%)等。广玉兰果壳的挥发油中主要含萜烯类 31 种、萜醇类 14 种以及酯类 10 种,其含量较高的成分主要有叶桉油烯醇(7.22%)、石竹素(5.94%)、绿花白千层醇(5.42%)、 α -柏木烯(1.55%)、异大花桉油醇(1.08%)、 α -甜没药烯(1.16%)、2-甲氧基-4-甲基苯酚(1.09%)、二去氢菖蒲烯(1.24%)、 α -衣兰油烯(0.98%)等,占挥发油总量的 56.54%。广玉兰种子的挥发油中主要含萜烯类 17 种、萜醇类 8 种和酯类 22 种,含量较高的

主要成分有 α -蒎烯 (13.66%)、 β -紫穗槐烯 (6.21%)、 β -石竹烯 (4.39%)、可巴烯 (2.11%)、十四烷 (0.95%)、9-辛基十七烷 (0.89%) 等, 占挥发油总量的 46.02%。

表 1 广玉兰果壳与种子中挥发油化学成分分析结果

No.	化合物	分子式	质量分数 / %	
			果壳	种子
1	<i>p</i> -cymene <i>p</i> -伞花烃	C ₁₀ H ₁₄	0.050	0.112
2	chavicol 佳味醇	C ₉ H ₁₀ O	0.034	0.087
3	α -cubebene α -库比烯	C ₁₅ H ₂₄	0.097	2.709
4	β -bergamotene β -香柑油烯	C ₁₅ H ₂₄	0.100	0.129
5	β -caryophyllen β -石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	2.630	4.385
6	Gemacrene-d 大牒牛儿烯 D	C ₁₅ H ₂₄	1.645	1.568
7	3,7-guaiadiene 3,7-愈创木二烯	C ₁₅ H ₂₄	0.133	0.171
8	β -amorphene, (-) β -紫穗槐烯	C ₁₅ H ₂₄	3.491	6.210
9	β -selinene β -芹子烯	C ₁₅ H ₂₄	3.846	0.383
10	α -cadinene α -桅子	C ₁₅ H ₂₄	6.415	13.655
11	(+)-aromadendrene 香木兰烯	C ₁₅ H ₂₄	0.943	—
12	(+)-spathulenol 叶桉油烯醇	C ₁₅ H ₂₄ O	7.218	0.149
13	β -longipinene β -长叶蒎烯	C ₁₅ H ₂₄	1.093	0.246
14	β -ylangene β -衣兰烯	C ₁₅ H ₂₄	0.297	0.921
15	gamma-gurjunene γ -古芸烯	C ₁₅ H ₂₄	0.462	—
16	β -copaene β -萜澄茄烯	C ₁₅ H ₂₄	0.547	—
17	β -elemene β -榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	—	—
18	trans- β -bergamotene 反 β -佛手柑油烯	C ₁₅ H ₂₄	0.768	—
19	β -humulene β -律草烯	C ₁₅ H ₂₄	0.727	—
20	β -muurolene β -衣兰油烯	C ₁₅ H ₂₄	0.983	—
21	β -bisabolene β -甜没药烯	C ₁₅ H ₂₄	0.864	—
22	α -cadinene α -桅子	C ₁₅ H ₂₄	—	—
23	selina-3,7(11)-diene 芹子烷-3,7[11] 齐墩果二烯	C ₁₅ H ₂₄	0.095	—
24	valencene 凡伦橘烯	C ₁₅ H ₂₄	0.558	—
25	β -bisabolene β -甜没药烯	C ₁₅ H ₂₄	1.160	—
26	β -bulnesene β -布藜烯	C ₁₅ H ₂₄	0.544	—
27	β -cedrene β -柏木烯	C ₁₅ H ₂₄	1.545	—
28	tridecane 十三烷	C ₁₃ H ₂₈	—	0.101
29	copaene 可巴烯	C ₁₅ H ₂₄	—	2.109
30	cadina-1(10),4-diene 杜松烯	C ₁₅ H ₂₄	—	0.153
31	bicyclosquisphellandrene 二环倍半水芹烯	C ₁₅ H ₂₄	—	0.077
32	α -cadinene α -桅子	C ₁₅ H ₂₄	—	0.608
33	β -cubebene β -萜澄茄油烯	C ₁₄ H ₃₀	—	0.382
34	<i>n</i> -tetradecane 正十四烷	C ₁₄ H ₃₀	—	0.088
35	β -calacorene β -白菖考烯	C ₁₅ H ₂₀	—	0.182

续表 1

No.	化合物	分子式	质量分数 / %	
			果壳	种子
36	<i>n</i> -heptacosane 正二十七烷	C ₂₇ H ₅₆	0.022	—
37	dehydroaromadendrene 脱氢香橙烯	C ₁₅ H ₂₂	—	—
38	<i>n</i> -dodecane 十二烷	C ₁₂ H ₂₆	0.028	—
39	tridecane (CAS) 正十三烷	C ₁₃ H ₂₈	0.161	—
40	eicosane 二十烷	C ₂₀ H ₄₂	0.029	0.268
41	1,4-dimethylbenzene 1,4-二甲苯	C ₈ H ₁₀	0.010	—
42	-pipene -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	0.090	—
43	camphene 茨烯	C ₁₀ H ₁₆	0.069	—
44	-pinene -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	0.332	—
45	limonene 柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	0.070	—
46	terpinolen 异松油烯	C ₁₀ H ₁₆	0.149	—
47	-terpipene -松油烯	C ₁₀ H ₁₆	0.080	—
48	octadecan 十八烷基异氰酸酯	C ₁₈ H ₃₈	0.079	—
49	calacorene 二去氢菖蒲烯	C ₁₃ H ₁₆	1.237	—
50	tetracosane 二十四烷	C ₂₄ H ₅₀	—	0.974
51	heptadecane, 9-octyl- 9-辛基十七烷	C ₂₅ H ₅₂	—	0.892
52	octacosane 二十八烷	C ₂₈ H ₅₈	—	0.471
53	hentriacontane 正三十一烷	C ₃₁ H ₆₄	—	0.797
54	ledene 喇叭烯	C ₁₅ H ₂₄ O	0.182	—
55	caryophyllene oxide 石竹素	C ₁₅ H ₂₄ O	5.934	—
56	isopathulenol 异大花桉油醇	C ₁₅ H ₂₄ O	1.080	—
57	valerenol 缬草萜烯醇	C ₁₅ H ₂₄ O	0.531	—
58	(+)-costol -木香醇	C ₁₅ H ₂₄ O	0.077	—
59	nerolidol 橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	—	—
60	viridiflorol 绿花白千层醇	C ₁₅ H ₂₆ O	5.417	—
61	pulespenone 胡薄荷烯酮	C ₁₀ H ₁₄ O	0.523	—
62	2-methylacetophenone 2-甲基苯乙酮	C ₉ H ₁₀ O	0.406	—
63	3,7-dimethyl-1,5,7-octatrien-3-ol 3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇	C ₁₀ H ₁₆ O	0.538	—
64	<i>d</i> -pinocarvone 右旋松香芹酮	C ₁₀ H ₁₄ O	0.053	—
65	-thujenal	C ₁₀ H ₁₄ O	0.182	—
66	1,8-cineole 1,8-桉叶油素	C ₁₀ H ₁₈ O	0.044	—
67	borneol-L 右旋龙脑	C ₁₀ H ₁₈ O	0.210	—
68	terpinene-4-ol 4-萜烯醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.031	—
69	CIS-myrtanol 桃金娘烷醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.144	—
70	levo-bomyl acetate 左旋乙酸冰片酯	C ₁₀ H ₁₈ O	0.427	—
71	ethanone, 1-(4-methyl-3-cyclohexen-1-yl)-, (.+.)- 1-乙酰基环己烯	C ₉ H ₁₄ O	0.024	—
72	pinocarveol, trans(-) - 反松香芹醇	C ₁₀ H ₁₆ O	0.075	—
73	camphor 樟脑	C ₁₀ H ₁₆ O	0.065	—

续表 1

No.	化合物	分子式	质量分数 / %	
			果壳	种子
74	heptanal 庚醛	C ₇ H ₁₄ O	0.017	—
75	3-methyl-1-butanol 3-甲基-1-丁醇	C ₅ H ₁₂ O	0.012	—
76	2-methyl-1-butanol 2-甲基-1-丁醇	C ₅ H ₁₂ O	0.017	—
77	-fenchyl Alcohol -小茴香醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.081	0.030
78	isobutyl 2-methylbutyrate 2-甲基丁酸异丁酯	C ₉ H ₁₈ O ₂	0.151	0.282
79	methyl palmitate 棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.069	1.372
80	palmitic acid 棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0.033	0.788
81	ethyl palmitate 软脂酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.029	0.116
82	methyl elaidate 反油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	0.076	0.188
83	n-butyl isovalerate 异戊酸丁酯	C ₉ H ₁₈ O ₂	0.100	—
84	6-methoxy-1-acetonaphthone 1-乙酰-6-甲氧基萘	C ₁₃ H ₁₂ O ₂	0.193	—
85	2-methoxy-4-methylphenol 2-甲氧基-4-甲基苯酚	C ₈ H ₁₀ O ₂	1.090	—
86	propyl phthala 邻苯二甲酸二丙酯	C ₁₄ H ₁₈ O ₄	0.036	—
87	2,5-dimethylamphetamine 2,5-二甲基苯丙胺	C ₁₁ H ₁₇ N	0.013	—
88	9,17-octadecadienal, (Z)-(CAS) (Z)-9,17-十八碳二烯醛	C ₁₈ H ₃₂ O	0.019	—
89	5-allyl-5-isobutylbarbituric acid 5-烯丙基-5-异丁基巴比妥酸	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O ₃	0.057	—
90	amyl methyl carbinol 甲基戊基甲醇	C ₁₀ H ₁₆ O	—	0.206
91	isobutyl isovalerate 异戊酸异丁酯	C ₉ H ₁₈ O ₂	—	0.283
92	amyl isobutyrate 异丁酸戊酯	C ₉ H ₁₈ O ₂	—	0.054
93	amyl butyrate 丁酸戊酯	C ₉ H ₁₈ O ₂	—	0.049
94	N-bbutyl 2-methyl N-butyrate 2-甲基丁酸丁酯	C ₉ H ₁₈ O ₂	—	0.069
95	butyl valerate 戊酸丁酯	C ₉ H ₁₈ O ₂	—	0.020
96	3-methyl-4-octanone 3-甲基-4-辛基酮	C ₉ H ₁₈ O	—	0.080
97	5-nonanone 二丁基酮	C ₉ H ₁₈ O	—	0.037
98	-phellandrene -水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	—	0.083
99	cajuputol 桉树脑	C ₁₀ H ₁₈ O	—	0.190
100	5-methylhexan-1-al 5-甲基乙醛	C ₇ H ₁₄ O	—	0.047
101	caprylic alcohol 正辛醇	C ₈ H ₁₈ O	—	0.081
102	isoamyl-2-methyl butyrate 2-甲基丁酸异戊酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	—	0.558
103	2-methylbutyl 2-methylbutyrate 2-甲基-丁酸-2-甲基丁酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	—	0.443
104	amyl isovalerate 异戊酸正戊酯,	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	—	—
105	esiragole 龙蒿脑	C ₁₀ H ₁₂ O	—	0.126
106	propyl valerate 戊酸丙酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	—	0.041
107	2,4-decadienal 2,4-癸二烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O	—	0.144
108	nepetalactone 假荆芥内酯	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	—	0.037
109	eugenol 丁香酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	—	0.034
110	globulol 蓝桉醇	C ₁₅ H ₂₆ O	—	0.597
111	-cadinol -萜烯醇	C ₁₅ H ₂₆ O	—	0.472
112	ethyl 9-hexadecenoate 9-十六碳烯酸乙酯	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	—	0.082
113	ethyl oleate 油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	—	0.102
114	magnolol 厚朴酚	C ₁₈ H ₁₈ O ₂	—	0.318

3 讨论

本研究采用水蒸气蒸馏法分别提取广玉兰果壳和种子中的挥发性成分,用气相色谱-质谱联用方法分离,经计算机贮存信号的检索及质谱图进行解析,从上述结果可知广玉兰果壳和种子的有部分挥发油成分较为相似,均含有较多的萜烯类、酯类、醇类,其中 21 个化合物为共有成分。此外,对广玉兰果壳和种子中挥发性成分的百分含量进行了比较,发现二者的挥发性成分的含量有较大差异,为广玉兰果壳和种子的进一步研究提供了一定的依据。

[参考文献]

- [1] 蒋新龙,余启洪,施永清. 广玉兰花总黄酮的提取工艺研究[J]. 浙江农业科学, 2007, 48(1): 40.
- [2] 张倩,唐娜娜,于海林,等. 广玉兰果实脂肪酸成分的 GC-MS 分析[J]. 河南大学学报: 医学版, 2009, 28(2): 101.
- [3] 崔晓秋,刘云刚. 广玉兰幼果化学成分的提取[J]. 济宁医学院学报, 2007, 30(2): 116.
- [4] 齐汝霞,李军,陈维刚,等. 广玉兰幼果水提物对动物离体平滑肌作用的影响[J]. 济宁医学院学报, 2006, 29(3): 23.

[责任编辑 邹晓翠]

关于本刊变更为半月刊的重要通知

尊敬的作者、读者:

由于本刊近来投稿量不断增加,杂志影响力不断扩大,每月一刊的出版周期已无法满足广大科研工作者的投稿及发表需求。经过编辑部研究,主办单位中国中医科学院中药研究所及中国中西医结合学会中药专业委员会、主管单位国家中医药管理局及北京市新闻出版管理局的批准,本刊自 2010 年 7 月变更为半月刊。半月刊后本刊发文量将大大提高,发表周期将进一步缩短,为作者和读者的服务水平也将不断提升。欢迎广大作者、读者、审稿专家及编委会专家继续关注本刊发展!

由于刊期变更,作者已被录用的待发表稿件的原定刊发“月份”维持不变,但是因 1 月分为 2 期,需要明确具体期号的作者请及时与各栏目责任编辑联系,联系方式见本刊网站“联系我们”,由此给您带来的不便请您谅解!

栏目/岗位	责任编辑	电话(010)	手机	邮箱	QQ
综述,专论,学术探讨;资源鉴定、代谢、毒理、药事管理	蓝海	84076882	13683362408	178562955@ qq. com	630731124 178562955
制剂	仝燕	84027721	13693506677	791489912@ qq. com	791489912
质量控制、化学成分	顾雪竹	84076882	13601383260	guxuezh@ gmail. com	14182115
药理	聂淑琴		13520980068	nieshuqin@ sina. com	
临床	小安		13811016479	zou-ak48@ 163. com	65029229
费用查询,发票,稿费,杂志邮寄等	何希荣	84076882		syfjx_2010@ 188. com	840155934