

金叶含笑中芳香精油成分的气相色谱-质谱分析

钟瑞敏^{1,2} 张振明² 曾庆孝¹ 王羽梅^{2,*} 马玲²

¹华南理工大学轻工与食品学院, 广州 510640; ²韶关学院英东生物工程学院, 广东韶关 512005

Gas Chromatography-Mass Spectrometry Analysis of Essential Oil Composition of *Michelia foveolata* Merr. et Dandy

ZHONG Rui-Min^{1,2}, ZHANG Zhen-Ming², ZENG Qing-Xiao¹, WANG Yu-Mei^{2,*}, MA Ling²

¹College of Light Industry and Food Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; ²Yingdong College of Biotechnology, Shaoguan College, Shaoguan, Guangdong 512005, China

提要 采用气相色谱-质谱(GC-MS)技术分别分析了水蒸气同步蒸馏法提取的南岭国家保护区内野生金叶含笑叶中的冷凝管顶部逸出的易挥发性主要组分和精油主体中的主要成分。鲜叶中精油含量达到0.56%(V/W), 其易挥发的主要组分有15种, 精油主体中相对含量 $\geq 0.10\%$ 的主要组分有40种, 精油中含量最大的组分是桉叶油醇和桉叶油-4(15),7-二烯-1- β -醇, 相对含量分别达到49.70%和13.74%。

关键词 金叶含笑; 芳香精油; 气质联用分析

金叶含笑(*Michelia foveolata* Merr. et Dandy)属木兰科含笑属常绿大乔木, 为国家珍贵树种。其树干通直, 高大挺拔, 花大艳丽, 芳香四溢, 叶呈椭圆形, 是较富观赏性的绿化树种。由于其本身生物特性的某些特异性和脆弱性, 天然更新能力差, 有濒临灭绝的危险。近年来, 国内主要开展了金叶含笑繁殖育种的研究^[1,2]。金叶含笑属于芳香植物, 对其芳香精油的分析研究尚未见报道。本文测定了南岭国家自然保护区野生金叶含笑叶的精油含量, 并采用气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)技术对其精油主要成分进行了分析, 旨在探索其更高的经济价值, 扩大其在医药、化工和食品保藏等领域中的应用, 为其今后的保护性应用提供参考。

材料与amp;方法

1 实验材料

金叶含笑(*Michelia foveolata* Merr. et Dandy)枝叶原料于2004年7月由南岭国家自然保护区大顶山管理站提供, 管理站彭华贵先生对照保护区植物标本库进行了鉴定。实验前储存于-38℃的冷库中。正庚烷至正二十四烷系列烷烃为气相色谱纯(上海医药集团), 正己烷和无水硫酸钠均为分析纯。

2 实验仪器

主要仪器为: 芳香精油测定仪(广州芊芸仪器公司)、组织捣碎匀浆机(广州精科仪器有限公司)、电子称(上海三积分有限公司)、气质联用仪(TRACE GC/DSQ, 美国热电公司)。

3 实验方法

3.1 精油含量的测定 采用水蒸气同步蒸馏法提取精油。沸蒸回流4~7 h。冷凝管顶部用导出玻璃管接入装有10 mL正己烷瓶吸收逸出的挥发性成分。提取结束后读取精油体积。精油用无水硫酸钠脱水, 过滤后取少量用正己烷溶解稀释用于GC-MS分析, 顶部收集的正己烷吸收部分用无水硫酸钠脱水过滤后备用。样品测定前均置于-20℃下贮存。

3.2 GC-MS分析 GC-MS分析采用TRACE GC/DSQ气质联用仪完成。GC条件: 色谱柱为DB-5MS石英毛细管柱, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 mm; 载气为高纯氮(99.999%); 柱流量1 mL \cdot min⁻¹; 不分流进样; 进样口温度220℃; 传输线温度210℃; 进样量1 mL。程序升温, 柱温40℃(1 min)—10℃ \cdot min⁻¹—200℃(3 min)。MS条件: 电离方式EI, 电子能量70 eV, 发射电流100 mA, 离子源温

收稿 2004-11-24 修定 2005-04-11

资助 国家自然科学基金(30370151)。

*通讯作者(E-mail: wym990@sina.com)。

度 200℃, 质量扫描范围 50~350 m/z, 溶剂延迟 4 min。正庚烷至正二十四烷均以 1×10^{-3} (V/V) 浓度用正己烷溶解, 与精油正己烷液以 1:5 比例混合, 与上述 GC 条件一样进样测定, 用线性升温公式计算各成分的 Kovats 指数(KI)。结果用随机所带的美国 NIST Library (2002版) 质谱库检索, 并与相应文献 KI 值对比确定, 无文献 KI 值的组分只用质谱库检索结果确定。相对含量的确定采用峰面积归一化法。

实验结果

1 芳香精油含量的测定

采用水蒸汽提取金叶含笑鲜叶精油, 保证蒸

馏时间达到 6 h 可得最大提取量。鲜叶精油含量较高, 冷凝的主体精油含量达到 0.56% (V/W), 密度 $0.9493 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 黄色, 香味比较柔和, 无刺激性。冷凝器顶部正己烷收集的挥发性逸出精油含量极少, 采用真空旋转浓缩无法定量, 未计入精油总含量。

2 芳香精油 GC-MS 分析

2.1 芳香精油易挥发性成分的测定 为了分析精油最易挥发的芳香成分, 我们测定了金叶含笑叶蒸馏时从冷凝管顶部逸出部分的成分, 其挥发性成分正己烷吸收液的总离子流见图 1。在这些组分中, 萜类及其衍生物有 31 种, 占正己烷吸收液总组分相对含量的 90.81%。通过 GC-MS 质谱检

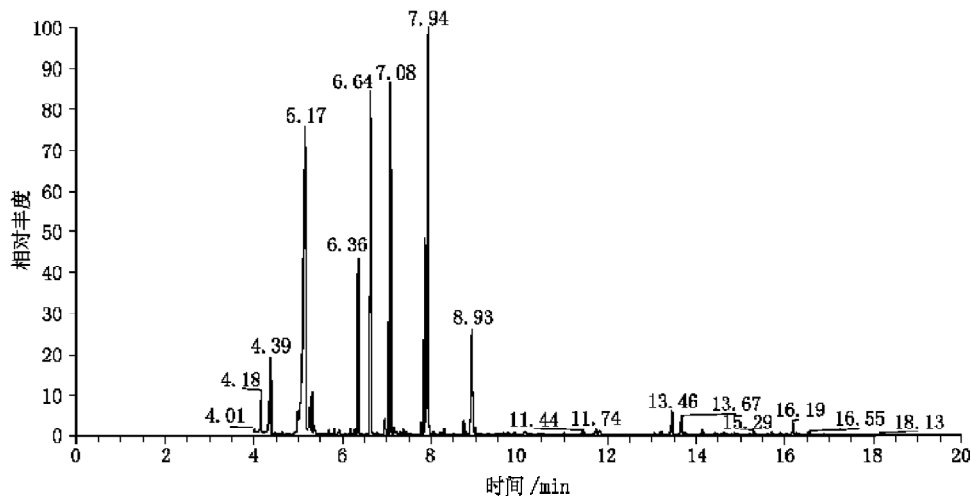


图1 金叶含笑叶蒸馏时冷凝管顶部正己烷吸收液的总离子流

表1 金叶含笑叶正己烷吸收液主要挥发性成分

化合物名称	文献KI值	测定 KI 值	相对含量/%	鉴定方法*
(E)-2-戊烯醛[(E)-2-pentenal]	776 ^[3]	778	1.25	MS, KI
己醛(hexanal)	800 ^[3]	802	3.40	MS, KI
(E)-2-己烯醛[(E)-2-hexenal]	855 ^[4]	857	25.29	MS, KI
(E)-2-己烯-1-醇[(E)-2-hexen-1-ol]	862 ^[4]	864	0.68	MS, KI
1-己醇(1-hexanol)	867 ^[4]	868	1.03	MS, KI
α-蒎烯(α-pinene)	941 ^[4]	940	5.27	MS, KI
苈烯(camphene)	955 ^[4]	955	11.46	MS, KI
β-蒎烯(β-pinene)	979 ^[5]	978	0.56	MS, KI
对-薄荷-1(7), 3-二烯[p-mentha-1(7), 3-diene]	982 ^[5]	982	12.96	MS, KI
D-柠檬烯(D-limonene)	1032 ^[4,5]	1035	8.18	MS, KI
桉树脑(eucalyptol)	1033 ^[6]	1037	14.09	MS, KI
对-薄荷-1, 4(8)二烯[p-mentha-1, 4(8)-diene]		1097	0.66	MS
里哪醇(linalool)	1100 ^[4]	1102	5.73	MS, KI
艾里莫芬-1, 11-二烯(eremophila-1, 11-diene)		1425	1.00	MS
反式-石竹烯(cis-caryophyllene)	1444 ^[7]	1444	0.73	MS, KI

*MS, KI 指同时采用了质谱库检索和 Kovats 保留指数鉴定方法; MS 只采用了质谱库检索法。

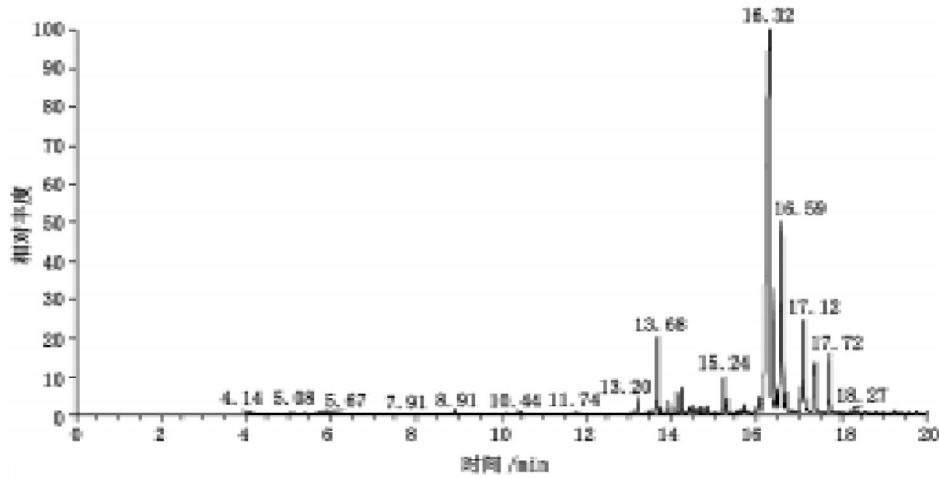


图2 金叶含笑叶中精油总离子流

表2 金叶含笑叶中精油的主要成分

化合物名称	文献KI值	测定KI值	相对含量/%	鉴定方法
3-己烯-1-醇(3-hexen-1-ol)	857 ^[8]	856	0.10	MS, K I
里哪醇(linalool)	1100 ^[4]	1102	0.27	MS, K I
乙酸龙脑酯(borneol, acetate)	1298 ^[9]	1299	0.11	MS, K I
α -柏木烯(α -cedrene)	1409 ^[9]	1408	0.78	MS, K I
艾里莫芬-1,11-二烯(eremophila-1,11-diene)		1425	0.16	MS
反式-石竹烯(<i>cis</i> -caryophyllene)	1444 ^[7]	1444	3.78	MS, K I
α -蛇麻烯(α -humulene)	1452 ^[5]	1451	0.20	MS, K I
(<i>Z</i>)- β -金合欢烯[(<i>Z</i>)- β -farnesene]	1460 ^[5]	1465	0.52	MS, K I
大根香叶烯D(germacrene D)	1480 ^[5]	1480	1.11	MS, K I
β -桉叶烯(β -selinene)	1488 ^[5]	1489	1.05	MS, K I
β -红没药烯(β -bisabolene)	1499 ^[7]	1502	0.36	MS, K I
大根香叶烯A(germacrene A)	1503 ^[7]	1507	0.30	MS, K I
γ -红没药烯(γ -bisabolene)	1515 ^[7]	1515	0.21	MS, K I
δ -杜松萜烯(δ -cadinene)	1523 ^[7]	1522	0.28	MS, K I
广藿香醇(patchouli alcohol)		1531	0.27	MS
杜松萜-1(10),-4-二烯[<i>cadina</i> -1(10),4-diene]	1532 ^[5]	1534	0.28	MS, K I
耳草萜烷醇(hedycaryol)	1550 ^[7]	1549	0.11	MS, K I
β -白菖考烯(β -calacorene)	1566 ^[7]	1563	2.00	MS, K I
3-己烯-1-醇苯甲酸酯(3-hexen-1-ol benzoate)	1570 ^[7]	1568	0.72	MS, K I
α -红没药烯(α -bisabolene)	1684 ^[10]	1584	0.12	MS, K I
脱氢环长叶烯氧化物(cycloislongifolene oxide, dehydro-)	1594 ^[7]	1594	0.25	MS, K I
表-葎澄茄醇(epi-cubenol)	1600 ^[10]	1599	0.41	MS, K I
未知物1(C ₁₅ H ₂₄)		1631	1.04	MS
α -桉叶油醇(α -eudesmol)	1657 ^[11]	1657	49.70	MS, K I
未知物2(C ₁₅ H ₂₄ O)		1663	2.50	MS
δ -杜松萜醇(δ -cadinol)	1674 ^[7]	1674	0.81	MS, K I
桉叶油-4(15),7-二烯-1- β -醇[eudesma-4(15),7-dien-1- β -ol]	1685 ^[10]	1685	13.74	MS, K I
未知物3(C ₁₅ H ₂₀ O)		1697	1.03	MS
8,9-脱氢环异长叶烯(cycloislongifolene, 8,9-dehydro-)		1707	0.12	MS
(<i>E, E</i>)-金合欢醇[(<i>E, E</i>)-farnesol]	1722 ^[7]	1727	7.43	MS, K I
柠檬烯-6-醇特戊酸酯(limonen-6-ol, pivalate)		1744	4.45	MS
<i>E</i> -金合欢烯过氧化物(farnesene epoxide, <i>E</i> -)		1770	3.21	MS
未知物4(C ₁₅ H ₁₆ O)		1822	0.34	MS
反式- <i>Z</i> -红没药烯环氧化物(<i>trans-Z</i> -bisabolene epoxide)		1836	0.18	MS
里哪醇甲酸酯(linalool formate)		1871	0.16	MS
未知物5(C ₁₀ H ₁₆ O)		1909	0.12	MS
<i>E</i> -金合欢烯环氧化物(<i>E</i> -farnesene epoxide)		1933	0.10	MS
未知物6(C ₁₅ H ₂₆ O)		1968	0.25	MS
未知物7(C ₁₅ H ₂₂ O)		1994	0.10	MS
未知物8(C ₁₅ H ₂₆ O)		2036	0.17	MS

索和Kovats指数对比,我们对正己烷吸收液中15种相对含量 $\geq 0.50\%$ 的化合物进行了鉴定,其色谱峰质谱定性结果和相对含量见表1。其中主要的挥发性成分为2-己烯醛(25.29%)、桉树脑(14.09%)、对-薄荷-1(7),3-二烯(12.96%)、茨烯(11.46%)、D-柠檬烯(8.18%)、里哪醇(5.73%)和 α -蒎烯(5.27%)。通过对易挥发性组分的分析,我们可知金叶含笑精油香型的主要构成,但使用水蒸汽蒸馏法提取金叶含笑精油时,以上成分容易散失。

2.2 芳香精油成分的测定 图2为金叶含笑叶精油总离子流。在金叶含笑精油成分中,共检出89种组分,其中,相对含量超过0.10%的化合物有40个,其色谱峰质谱定性结果和相对含量见表2,占组分总相对含量的98.84%。包括萜类、酯类、醇类、萜烯类氧化物及8个未知化合物。金叶含笑精油的主体成分为 α -桉叶油醇(49.70%),其次为桉叶油-4(15),7-二烯-1- β -醇(13.74%)、(E,E)-金合欢醇(7.43%)、柠檬烯-6-醇特戊酸酯(4.45%)、反式-石竹烯(3.78%)、E-金合欢烯过氧化物(3.21%)、未知物2(2.50%)、 β -白菖考烯(2.00%)、大根香叶烯D(1.11%)、 β -桉叶烯(1.05%)、未知倍半萜烯(1.04%)和未知倍半萜含氧化物(1.03%)等。

与挥发性成分正己烷吸收液的色谱峰质谱定性结果对比时,发现金叶含笑叶精油中仍然保留了部分较易挥发的组分,它们分别为里哪醇、艾里莫芬-1,11-二烯、反式-石竹烯等,这些都是构成新鲜金叶含笑叶中精油挥发香型的主要成分。

参考文献

- 曹基武,唐文东,许允泽. 金叶含笑分布特性及其育苗造林技术. 林业科技开发, 2001, 15(5): 45~46
- 张明刚. 金叶含笑的繁殖技术和生态特性的研究. 贵州林业科技, 2002, 30(2): 21~24
- Salido S, Altarejos J, Noguera M et al. Chemical studies of essential oils of *Juniperus oxycedrus* ssp. *badia*. J Ethnopharmacol, 2002, 81: 129~134
- Flamini G, Cioni PL, Morelli I. Composition of the essential oils and *in vivo* emission of volatiles of four *Lamium* species from Italy: *L. purpureum*, *L. hybridum*, *L. bifidum* and *L. amplexicaule*. Food Chem, 2005, 91: 63~68
- Maia JGS, Zoghbi MGB, Andrade EHA et al. Essential oils composition of *Eupatorium* species growing wild in the Amazon. Biochem Syst Ecol, 2002, 30: 1071~1077
- Magiatis P, Skaltsounis A-L, Chinou I et al. Chemical composition and *in vitro* antimicrobial activity of the essential oils of three Greek *Achillea* species. <http://www.znaturforsch.com>
- Valery AI, Urszula K, Vera TV et al. Gas chromatographic analysis of essential oil from buds of different birch species with preliminary partition of components. Biochem Syst Ecol, 2004, 32: 1~13
- Palá-Paúl J, Velasco-Neguera A, Pérez-Alonso MJ et al. Analysis of the volatile components of *Argyranthemum adauctum* (Link.) Humphries by gas chromatography-mass spectrometry. J Chromatogr A, 2001, 923: 295~298
- Siani AC, Ramos MFS, Menezes-de-Lima O Jr et al. Evaluation of anti-inflammatory-related activity of essential oils from the leaves and resin of species of *Protium*. J Ethnopharmacol, 1999, 66: 57~69
- Gauvin A, Ravaomanarivo H, Smadja J. Comparative analysis by gas chromatography-mass spectrometry of the essential oils from bark and leaves of *Cedrelopsis grevei* Baill, an aromatic and medicinal plant from Madagascar. J Chromatogr A, 2004, 1029: 279~282
- Mohammad H, Maria GB, Concepcion R-A et al. Chromatographic (GC-MS, HPLC) and virological evaluations of *Salvaia sclarea* infected by BBWV-I. IL Farmaco, 2001, 56: 219~227