

DOI: 10.3969/j.issn.1000-3142.2013.03.013

宁德生, 蒋丽华, 吕仕洪, 等. 石山巴豆与毛果巴豆叶中挥发油成分分析[J]. 广西植物, 2013, 33(3):364—367

Ning DS, Jiang LH, Lü SH, et al. GC-MS analysis of volatile constituents from leaves of *Croton euryphyllus* and *C. lachynocarpus* [J]. Guihaia, 2013, 33(3):364—367

石山巴豆与毛果巴豆叶中挥发油成分分析

宁德生¹, 蒋丽华², 吕仕洪¹, 刘金磊¹, 蒋小华¹, 潘争红^{1*}(1. 广西壮族自治区 广西植物研究所 广西植物功能物质研究与利用重点实验室,
中国科学院

广西 桂林 541006; 2. 广西中医药大学, 南宁 530001)

摘要: 采用水蒸气蒸馏法提取石山巴豆和毛果巴豆叶中的挥发油, 利用 GC-MS 联用仪对其化学成分进行分析 and 鉴定, 以归一化法计算各个化学成分的相对含量。结果表明: 从石山巴豆叶鉴定出 39 种化合物, 占总量的 95.96%, 主要成分是 α -松油醇(17.57%)、桉树醇(11.13%)、乙酸松油酯(9.07%)、倍半水芹烯(8.52%)等; 从毛果巴豆叶鉴定出 55 种化合物, 占总量的 97.8%, 以反式-橙花叔醇(9.48%)、 α -松油醇(7.51%)、桉树醇(6.43%)、乙酸松油酯(6.72%)为主要成分。两种植物叶中的挥发油成分均以萜醇、倍半萜烯为主, 并且其中多种成分具有生物活性, 因此研究结果可为石山巴豆和毛果巴豆的开发利用提供科学依据。

关键词: 石山巴豆; 毛果巴豆; 挥发油; 气相色谱—质谱(GC-MS)

中图分类号: Q657 文献标识码: A 文章编号: 1000-3142(2013)03-0364-04

GC-MS analysis of volatile constituents from leaves of *Croton euryphyllus* and *C. lachynocarpus*

NING De-Sheng¹, JIANG Li-Hua², LÜ Shi-Hong¹, LIU Jin-Lei¹,JIANG Xiao-Hua¹, PAN Zheng-Hong^{1*}(1. Guangxi Key Laboratory of Functional Phytochemicals Research and Utilization, Guangxi Institute of Botany,
Guangxi Zhuang Autonomous Region and the Chinese Academy of Sciences, Guilin 541006, China;

2. Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 410008, China)

Abstract: The volatile oils of leaves of *Croton euryphyllus* and *C. lachynocarpus* were extracted by steam distillation and analyzed by GC-MS. Through peak area normalization method, 39 components were identified from leaves of *C. euryphyllus* and the main compounds were α -terpineol (17.57%), eucalyptol (11.13%), erpinyl acetate (9.07%), and α -sesquiphellandrene (8.52%) et al. Meanwhile, 55 compounds, constituting ca. 97.8% of the volatile oil, were identified from leaves of *C. lachynocarpus* and trans-nerolidol (9.46%), α -terpineol (7.51%), eucalyptol (6.43%) and erpinyl acetate (6.72%) were found to be major compounds. In two plants, the structure types of main volatile components were terpene alcohols and sesquiterpenes, and many compounds showed bioactivities. This research would provide theoretical basis for the development and utilization of *C. euryphyllus* and *C. lachynocarpus*.

Key words: *Croton euryphyllus*; *C. lachynocarpus*; volatile oil; GC-MS

巴豆属(*Croton*)隶属大戟科, 全世界有 800 余种, 我国有 21 种, 分布南方各省(丘华兴, 1996)。该属植物中的多数品种能入药, 具有广泛的生物活性, 如抗癌(Rakotonandrasana et al., 2010; Santos et

收稿日期: 2012-07-05 修回日期: 2012-08-07

基金项目: 国家自然科学基金(21102023); 广西自然科学基金(2011GXNSFB018022); 广西师范大学教育部重点实验室开放基金(CMEMR2011-06)

作者简介: 宁德生(1982-), 男, 广西钦州人, 硕士, 助理研究员, 主要从事天然产物研究与开发。(E-mail)ndshgxb@sina.com。

*通讯作者: 潘争红, 博士, 副研究员, 主要从事天然药物化学成分与活性研究。(E-mail)pan9418@yahoo.com.cn。

al.,2009)、抗炎镇痛(Kuo *et al.*,2007;Zhao *et al.*,2012)、血管松弛(Baccelli *et al.*,2007)、昆虫拒食(Nihe *et al.*,2006)、抗胃溃疡(Paula *et al.*,2008)、止血(Robert *et al.*,2010)等。巴豆属植物的挥发性成分一直受到各方面重视,较有名的巴豆油就是提取来自巴豆种仁的脂肪油,临床上广泛用于治疗中风、喉痹、腹胀等症状,现代药理实验证实其还有强烈的泻下作用。近来有研究发现 *Croton zehntneri* 挥发油有促伤口愈合的作用(Cavalcanti *et al.*,2012),*Croton sonderianus* 挥发油有影响气道平滑肌的作用(Pinho-da-Silva *et al.*,2010),*Croton campestri* 枝叶的挥发油有调节抗生素的作用(Almeida *et al.*,2013)。石山巴豆(*Croton euryphyllus*)与毛果巴豆(*Croton lachynocarpus*)是两种典型的岩溶石山植物。我们在前期研究中发现石山巴豆和毛果巴豆叶子的低极性石油醚提取部位均表现出较明显的抗癌作用,两者对多数所筛选癌细胞株的半数抑制浓度(IC₅₀)均小于 50 μg/mL。因此,本文采用气相色谱-质谱联用技术对石山巴豆与毛果巴豆中挥发油成分进行分析,以面积归一化法计算各个峰的相对含量,为石山巴豆与毛果巴豆的综合开发利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料、仪器和试剂

石山巴豆(*Croton euryphyllus*)采自广西平果县,毛果巴豆(*C. lachynocarpus*)采自广西阳朔县,均由广西植物研究所许为斌博士鉴定并保存于广西植物研究

所标本馆。7890A /5975C 型 GC- MS 联用仪(美国 Agilent 公司生产);无水乙醚、无水硫酸钠均为 AR。

1.2 挥发油的提取

分别称取切碎的石山巴豆和毛果巴豆干叶 100 g,水中蒸馏 6 h,乙醚萃取,无水硫酸钠干燥,过滤后室温挥去乙醚得挥发油,为淡黄色油状液体。

1.3 GC-MS 条件

气相色谱条件:色谱柱为 HP-5MS 5% Phenyl-Methyl Siloxane(30 m×0.25 mm×0.25 μm)弹性石英毛细管柱;柱温:50 ℃,保持 5min,以 10 ℃/min 速率升温至 180 ℃,保持 3 min,又以 5 ℃/min 速率升温至 225 ℃,汽化室温度 250 ℃;FID 检测器温度为 290 ℃;载气:体积分数 99.999%的高纯氦气;流速:1.0 mL/min;进样方式:GC 自动进样器;进样量:3.0 μL。

质谱条件:EI 离子源温度为 230 ℃;MS 四极杆温度 150 ℃;电子能量为 70 eV;接口温度为 280 ℃;溶剂延迟 4.0 min;质量范围 20~400 amu。

2 结果与讨论

2.1 挥发油成分分析

按上述实验条件对石山巴豆叶和毛果巴豆叶中的挥发油化学成分进行 GC-MS 分析,在同一色谱条件下均得到较好的分离,总离子流程图见图 1。从石山巴豆和毛果巴豆叶中分别鉴定出 39、55 种成分,分别占挥发油总量的 95.96%和 97.8%,挥发油经 GC-MS 进行分析,质谱数据库(NIST 标准谱库)检索并结合谱图人工解析,结果见表 1。

表 1 石山巴豆、毛果巴豆叶中挥发油成分分析
Table 1 Analysis of volatile oils from the leaves of *Croton euryphyllus* and *C. lachynocarpus*

序号 No.	保留时间 T _R (min)	化合物 Compound	分子式 Formula	相对含量 Relative content (%)	
				石山巴豆	毛果巴豆
1	6.974	乙酸乙酯 Acetidin	C ₄ H ₈ O ₂	1.50	1.70
2	9.728	α-蒎烯 α-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	1.08	1.01
3	11.216	α-水芹烯 α-Cyclohexadiene	C ₁₀ H ₁₆	—	1.36
4	11.625	O-伞花烃 o-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	—	1.01
5	11.772	桉树醇 Eucalyptol	C ₁₀ H ₁₈ O	11.13	6.43
6	12.824	萜品油烯 Terpinolen	C ₁₀ H ₁₆	0.83	0.36
7	13.015	芳樟醇 Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	1.72	2.51
8	13.317	葑醇 Fenchol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.83	0.56
9	14.250	龙脑 Borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	4.48	2.31
10	14.397	松油烯-4-醇 Terpinen-4-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.85	0.53
11	14.677	α-松油醇 α-Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	17.57	7.51
12	16.009	乙酸冰片酯 L-bornyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.19	0.16
13	16.764	异蒲勒醇乙酸酯 Isopulegol acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	—	0.43

续表1

序号 No.	保留时间 T _R (min)	化合物 Compound	分子式 Formula	相对含量 Relative content (%)	
				石山巴豆	毛果巴豆
14	16.787	醋酸羟基桉树脑 exo-2-Hydroxycineole acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₃	0.77	—
15	16.929	乙酸松油酯 Erpinyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	9.07	6.72
16	17.244	橙花醇乙酸酯 Nerol acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	—	0.14
17	17.377	Di-epi- α -香松烯 Di-epi- α -cedrene	C ₁₅ H ₂₄	—	0.27
18	17.537	β -榄香烯 β -Elemen	C ₁₅ H ₂₄	—	0.98
19	17.644	反式- α -香柠檬烯 trans- α -Bergamotene	C ₁₅ H ₂₄	—	0.29
20	17.773	菖蒲二烯 Acoradiene	C ₁₅ H ₂₄	0.19	0.33
21	17.812	香松烯 Cedrene	C ₁₅ H ₂₄	—	0.22
22	17.897	α -檀香烯 α -Santalene	C ₁₅ H ₂₄	—	0.52
23	17.999	石竹烯 Caryophyllen	C ₁₅ H ₂₄	1.33	3.02
24	18.084	α -香柠檬烯 α -Bergamotene	C ₁₅ H ₂₄	—	3.29
25	18.261	香橙烯 Aromadendrene	C ₁₅ H ₂₄	0.75	—
26	18.265	(Z)- α -金合欢烯(Z)- α -Farnesene	C ₁₅ H ₂₄	—	3.18
27	18.341	β -香松烯 β -Cedrene	C ₁₅ H ₂₄	0.30	0.38
28	18.461	α -石竹烯 α -Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	0.49	2.81
29	18.568	香树烯 Alloaromadendren	C ₁₅ H ₂₄	0.44	0.45
30	18.679	α -雪松烯 α -Himachalene	C ₁₅ H ₂₄	0.98	1.13
31	18.723	姜黄烯 Cuparene	C ₁₅ H ₂₄	2.50	2.94
32	18.799	异石竹烯 Isocaryophillene	C ₁₅ H ₂₄	—	0.63
33	18.887	α -衣兰油烯 α -Muurulene	C ₁₅ H ₂₄	2.12	2.18
34	18.936	艾里莫芬烯 Eremophilene	C ₁₅ H ₂₄	—	0.50
35	18.999	α -金合欢烯 α -Farnesene	C ₁₅ H ₂₄	—	1.63
36	19.101	α -红没药烯 α -Bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	5.15	5.01
37	19.216	绿叶烯 Patchoulene	C ₁₅ H ₂₄	—	0.47
38	19.372	倍半水芹烯 α -Sesquiphellandrene	C ₁₅ H ₂₄	8.52	5.18
39	19.407	桉叶-3,7(11)-二烯 Eudesma-3,7(11)-diene	C ₁₅ H ₂₄	—	0.49
40	19.416	愈创木烯 α -Guaiene	C ₁₅ H ₂₄	0.54	—
41	19.589	顺- α -红没药烯 cis- α -Bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	1.53	1.23
42	19.953	反式-橙花叔醇 trans-Nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	—	9.48
43	20.091	洋茉莉基丙醛 Helional	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	0.99	—
44	20.100	1-环丙烯基-1-戊醇 1-Cyclopropene-1-pentanol	C ₁₅ H ₂₆ O	—	1.29
45	20.460	斯巴醇 Ent-Spathulenol	C ₁₅ H ₂₄ O	1.57	1.80
46	20.562	β -环氧石竹烷 β -Caryophylene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	0.39	1.00
47	20.673	蓝桉醇 Globulol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.77	0.59
48	20.775	布黎醇 Bulnesol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.92	0.78
49	21.037	柏木脑 Cedrol	C ₁₅ H ₂₆ O	—	1.61
50	21.331	库毕醇 Cubenol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.63	0.38
51	21.557	杜松醇 tau-Cadinol	C ₁₅ H ₂₆ O	1.27	0.97
52	22.064	桧脑 Juniper camphor	C ₁₅ H ₂₆ O	3.28	2.21
53	22.352	红没药醇 Bisabolol	C ₁₅ H ₂₆ O	1.35	0.50
54	22.703	十五醛 Pentadecanal-	C ₁₅ H ₃₀ O	4.36	1.98
55	23.996	安息香酸苄酯 Benzyl Benzoate	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	—	0.29
56	25.182	11,13-2 甲基-12-十四烯-1-醇乙酸酯 11,13-Dimethyl-12-tetradecen-1-ol acetate	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0.33	—
57	25.328	六氢法呢基丙酮 Hexahydrofarnesyl Acetone	C ₁₈ H ₃₆ O	0.55	2.89
58	26.883	金合欢基丙酮 Farnesyl acetone	C ₁₈ H ₃₀ O	3.76	1.48
59	29.153	泪柏醚 Manoyl oxide	C ₂₀ H ₃₄ O	0.93	0.68
Total				95.96	97.80

注：“—”表示“无”。
Note: “—” represents none of the compounds.

2.2 结果分析

从表 1 可知,从石山巴豆叶的挥发油中鉴定出

39 个成分,占挥发油总量的 95.96%,主要成分有单萜醇类,如 α -松油醇(17.57%)、桉树醇(11.13%)、

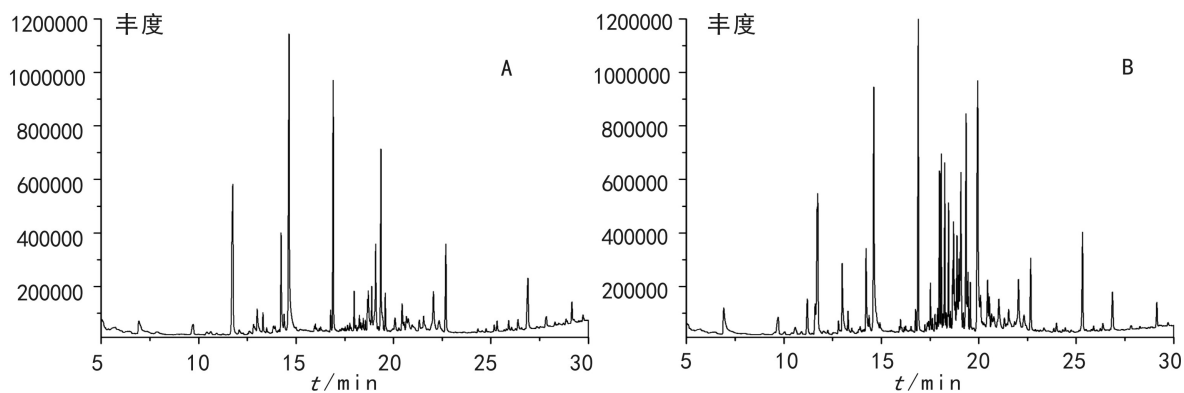


图 1 石山巴豆与毛果巴豆叶中挥发油总离子流色谱图 A. 石山巴豆叶; B. 毛果巴豆叶。

Fig. 1 Total ion chromatogram of the volatile oil from the leaves of *Croton euryphyllus* and *C. lachynocarpus* A. *C. euryphyllus*; B. *C. lachynocarpus*.

龙脑(4.48%)、芳樟醇(1.72%)等;单萜酯类,如乙酸松油酯(9.07%);倍半萜烯类,如倍半水芹烯(8.52%)、 α -红没药烯(5.15%)、姜黄烯(2.50%)、石竹烯(1.33%)等;倍半萜醇类,桉脑(3.28%)、斯巴醇(1.57%)、红没药醇(1.35%)、杜松醇(1.27%)等。

在毛果巴豆叶中的挥发油里鉴定出 55 种成分,主要成分是反式-橙花叔醇(9.48%)、 α -松油醇(7.51%)、桉树醇(6.43%)、乙酸松油酯(6.72%)、倍半水芹烯(5.18%)、 α -红没药烯(5.01%)、石竹烯(3.02%)等。这些成分的结构类型与石山巴豆相似,亦以单萜醇类、单萜酯类、倍半萜烯类、倍半萜醇类为主。与石山巴豆相比较,共有成分 34 种,占挥发油总量的 69.72%,表明同属植物中的化学成分存在较高同源性,但也存在显著的特异成分,如毛果巴豆中相对含量较高成分为反式-橙花叔醇(9.48%)、(Z)- α -金合欢烯(3.18%)、柏木脑(1.61%)、 α -绿叶烯(1.25%)、O-伞花烃(1.01%)等。

3 结论

本文采用水蒸气蒸馏法分别提取了石山巴豆和毛果巴豆叶中的挥发油,结合 GC-MS 对所得样品化学成分进行了分离和结构鉴定,并对石山巴豆与毛果巴豆中的挥发油成分进行比较,结果显示同属植物间的化学成分存在较高同源性。在所鉴定的成分中,许多成分具有可开发利用价值,如在现代香料合成工业中, α -金合欢烯、石竹烯、桉树醇、橙花叔醇等成分常作为香料合成原料;在医药业上,芳樟醇和 β -榄香烯也有很大的潜在价值,芳樟醇能对人白血病细胞 U937 和淋巴瘤细胞 P3HRI 生长具有明显

抑制作用(Chiang *et al.*, 2003),这与我们前期发现的这两种巴豆叶的低极性部位具有抗癌活性相吻合。芳樟醇和 β -榄香烯还具有较好的杀虫作用、抗菌作用、除臭、镇静、抗龋齿、杀虫等功用(刘洪玲, 2009)。因此,本文对石山巴豆和毛果巴豆叶中挥发油成分的研究结果,可以为该属植物今后的开发利用奠定基础。

参考文献:

- 丘华兴. 1996. 中国植物志(第 44 卷第 2 分册)[M]. 北京:科学出版社:133
- 刘洪玲. 2009. 乳香挥发油化学成分的气相色谱-质谱分析[J]. 时珍国医国药, **20**(2):370—371
- Almeida TS, Rocha TJB, Rodrigues GFF, *et al.* 2013. Chemical composition, antibacterial and antibiotic modulatory effect of *Croton campestris* essential oils[J]. *Ind Crop Prod*, **44**:630—633
- Baccelli C, Navarro I, Block S, *et al.* 2007. Vasorelaxant activity of diterpenes from *Croton zambesicus* and synthetic trachylobanes and their structure-activity relationships[J]. *J Nat Prod*, **70**(6):910—917
- Cavalcanti JM, Leal-Cardoso JH, Diniz LRL, *et al.* 2012. The essential oil of *Croton zehntneri* and *trans*-anethole improves cutaneous wound healing[J]. *J Ethnopharmacol*, **144**(2):240—247
- Chiang LC, Chiang W, Chang MY, *et al.* 2003. Antileukemic activity of selected natural products in Taiwan[J]. *Am J Chin Med*, **31**(1):37—46
- Kuo PC, Shen YC, Yang ML, *et al.* 2007. Crotonkinins A and B and related diterpenoids from *Croton tonkinensis* as anti-inflammatory and antitumor agents[J]. *J Nat Prod*, **70**(12):1906—1909
- Nihei K, Asaka Y, Mine Y, *et al.* 2006. Musidunin and Musidunol, insect antifeedants from *Croton jatrophioides*[J]. *J Nat Prod*, **69**(6):975—977
- Paula AC, Gracioso J, Toma W, *et al.* The antiulcer effect of *Croton cajucara* Benth in normoproteic and malnourished rats[J]. *Phytomedicine*, **15**(10):815—825

(下转第 290 页 Continue on page 290)