

乌榄叶挥发油化学成分分析

杨永利, 郭守军, 马瑞君, 王延坤

(韩山师范学院 生物系, 广东 潮州 521041)

摘要: 采用气相色谱—质谱联用(GC-MS)方法首次对乌榄叶挥发油成分进行了测试分析, 并应用色谱峰面积归一化法计算各成分的相对含量。分离出 19 个峰, 确认了 19 种化合物, 所鉴定的组分占挥发油总量的 100%, 主要成分是石竹烯(33.47%)、 α -蒎烯(18.03%)、d-柠檬烯(16.82%)、 α -侧柏烯(11.74%)和 α -水芹烯(6.51%)。

关键词: 乌榄; 挥发油; 化学成分; 色谱—质谱联用

中图分类号: Q946 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2007)04-0662-03

Compositions of the volatile oil from leaves of *Canarium pimela*

YANG Yong-Li, GUO Shou-Jun, MA Rui-Jun, WANG Yan-Kun

(Department of Biology, Hanshan Teachers' College, Chaozhou 521041, China)

Abstract: Components of the volatile oil from the leaves of *Canarium pimela* Leenh. were analysed by GC-MS, and their relative contents were determined by area normalization. 19 peaks were isolated from volatile oil, of which 19 chemical compounds were identified, accounting for 100 % of the volatile oil. Caryophyllene(33.47%), α -pinene(18.03%), d-limonene(16.82%), 3-thujene(11.74%) and α -phellandrene(6.51%) were the main constituents in the volatile oil.

Key words: *Canarium pimela* Leenh.; volatile oil; chemical constituents; GC-MS

乌榄(*Canarium pimela* Leenh.), 又名黑橄榄、榄、木威子, 是橄榄科橄榄属的常绿乔木, 生于平原、丘陵地、山地密林中, 主要分布于广东、福建、海南、云南和广西等南部地区, 花期 5~7 月, 果期 8 月, 核果卵圆形至椭圆形, 两端钝, 成熟时紫黑色。植株许多部位具有浓郁的香味(吴修仁, 1989, 1997; 陈封怀, 1991)。乌榄的根、叶和种仁皆可入药, 果实可供生食, 为岭南果品之一, 具有生津止渴、防治喉炎和清除氧自由基等的作用(江苏新医学院, 1986; 张树球等, 2001)。它的根叶具有舒筋活络、祛风除湿、清热解暑、消肿止痛之功效, 民间常用于治疗风湿腰痛、手足麻木、感冒、上呼吸道感染、肺炎、多发性疖肿等(陈书坤, 1997); 乌榄叶的水提液具有快速、明显、

持久的降压作用, 并且毒性低(李坚等, 1997)。乌榄资源丰富, 叶片具特殊气味, 但其挥发油化学成分至今未见报道。本实验采用水蒸汽蒸馏法对乌榄叶挥发油进行提取, 同时采用 GC-MS 法鉴定了其挥发油的化学成分, 旨在查明其化学成分, 为开发利用其丰富的资源提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

实验用的乌榄叶采自潮州市红山。

1.2 实验仪器及条件

气相色谱-质谱-计算机联用仪:(岛津 QP2010,

收稿日期: 2006-10-10 修回日期: 2007-02-31

基金项目: 广东省自然科学基金资助(06028879)[Supported by Natural Science Foundation of Guangdong Province(06028879)]

作者简介: 杨永利(1965-), 女, 四川涪陵人, 副研究员, 主要研究领域: 植物资源学及功能食品, (E-mail)rose_kally@yahoo.com.cn.

日本岛津公司)。气相色谱条件:石英毛细管柱 DB-5MS, 30 m×0.25 mm, 膜厚 0.25 μm。升温程序:从 60 °C 开始,保持 1 min,以 10 °C/min 升到 260 °C,保持 30 min,进样量:0.1 μL;分流比:1:40;载气为 He;柱流量:1.0 mL/min;进样口温度:250 °C。质谱条件:EI 源;电离电压:70 eV;离子源温度:200 °C;扫描范围:20~500 amu;质谱库 NIST62.i 和 ETA-NIH。

1.3 实验方法

1.3.1 蒸馏时间对出油率的影响 用水蒸汽蒸馏法提取乌榄挥发油,入料量为 500 g,每隔 2 h 取 1 次油,共提取 5 次,选用乙醚作溶剂,用氮气吹后称重记录并计算出油量、出油率、总得率。

1.3.2 挥发油化学成分分析 将挥发油用乙醚稀释成一定浓度,用 GC-MS 联用仪测定。

2 结果

2.1 蒸馏时间对出油率的影响

从表 1 可看出,在对乌榄叶 10 h 的水蒸气的连续蒸馏中,前 2 h 的出油量最高,占出油量的 75.53%,随后每 2 h 的出油量逐渐减少,10 h 挥发

油总得率为 0.3519%。连续蒸馏 6 h 的累积出油率高于 95%。从经济角度考虑,蒸馏时间以 6 h 为宜。

表 1 蒸馏时间对出油率的影响
Table 1 Effect of distilling time on the content of volatile oil

蒸馏时间 Distilling time (h)	出油量 Quantity of oil (g)	出油率 Rate of oil (%)	出油总得率 Total rate of oil (%)	累积出油率 Accumulating rate of oil (%)
2	1.3289	0.2658	0.2658	75.53
4	0.2559	0.0512	0.3170	90.08
6	0.1366	0.0273	0.3443	97.84
8	0.0238	0.0048	0.3490	99.18
10	0.0145	0.0029	0.3519	100

2.2 乌榄叶挥发油化学成分分析

用毛细管气相色谱对乌榄叶挥发油成分进行了分析,共分离出 19 个峰,鉴定出 19 个组分,经气相色谱工作站用面积归一化法测定了各组分的体积分数,所得质谱经计算机检索质谱数据库,并按各峰的质谱裂片图与文献资料核对(赵丽娟等,2005;丛浦珠等,2000,2003;Masada,1976;Jirovetz 等,2003),鉴定了 19 种化合物,其体积分数占全油的 100%,分析鉴定结果见表 2。

表 2 乌榄叶挥发油的化学成分
Table 2 Chemical constituents of volatile oil from the leaves of *Canarium pimela*

峰号 Peak No.	化合物名称 Composition	分子式 Molecular formular	分子量 Molecular weight	保留时间 tRT	相对含量 Relative content(%)
1	α-蒎烯 α-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	5.715	18.03
2	莰烯 Camphene	C ₁₀ H ₁₆	136	6.006	0.09
3	桉烯 Sabinene	C ₁₀ H ₁₆	136	6.363	0.29
4	β-蒎烯 β-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	6.476	0.20
5	β-月桂烯 β-Myrcene	C ₁₀ H ₁₆	136	6.587	1.68
6	α-侧柏烯 α-Thujene	C ₁₀ H ₁₆	136	6.940	11.74
7	甲基-2-(1-甲基)-苯 1-methyl-2-(1-methylethyl)- Benzene	C ₁₀ H ₁₄	134	7.244	0.88
8	d-柠檬烯 d-limonene	C ₁₀ H ₁₆	136	7.339	16.82
9	α-水芹烯 α-Phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	136	7.381	6.51
10	(+)-2-萜烯 (+)-2-Carene	C ₁₀ H ₁₆	136	8.275	0.28
11	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇乙酸酯 3,7-dimethyl-1,6-Octadien-3-ol-acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	10.847	0.21
12	1-乙烯基-2-异丙烯基-对-薄荷烯-3 1-ethenyl-2-isopropenyl-p-menth-3-ene	C ₁₅ H ₂₄	204	12.266	0.18
13	1-乙烯基-2-异丙烯基-对-薄荷烯-8 1-ethenyl-2-isopropenyl-p-menth-8-ene	C ₁₅ H ₂₄	204	13.066	0.81
14	石竹烯 Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	13.602	33.47
15	α-石竹烯 α-Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	14.083	4.05
16	异喇叭烯 Isoledene	C ₁₅ H ₂₄	204	14.339	0.24
17	大根香叶烯 D Germacrene D	C ₁₅ H ₂₄	204	14.416	4.02
18	1-乙烯基-4-丙烯叉基-邻-薄荷烯-8 1-Vinyl-4-isopropylidene-o-menth-8-ene	C ₁₅ H ₂₄	204	14.607	0.18
19	氧化石竹烯 Caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	220	15.796	0.32

3 讨论

乌榄叶挥发油为黄色透明油状液体,最佳出油时间在0~2 h,蒸馏时间以4~6 h为宜;挥发油得率为0.3519%。所鉴定的19种化合物主要有烯、烷、苯类化合物(周荣汉等,2005),其中绝大多数为萜烯类化合物,占总油量的98.73%,含量最高的是石竹烯(33.47%),其次为 α -蒎烯(18.03%)、d-柠檬烯(16.82%)和 α -侧柏烯(11.74%),以上四种化合物占乌榄叶挥发油总量的80.06%。

主香成分石竹烯是一个二环倍半萜,香气介于萜烯与丁香香气之间,同其他成分一起赋予乌榄叶挥发油清甜的蜜蜡香气,并类似玫瑰腊香和树兰的清香,香气浓郁而幽长、具花香型芳香油的特点(王恒山等,2006)。石竹烯具有一定的平喘、抗真菌作用,可治疗老年慢性支气管炎(王恒山等,2006);而 α -蒎烯具有明显的镇咳、去痰、抗真菌作用(林文群等,2004),且具有松木、松节油样香气和味道;d-柠檬烯具有镇咳、祛痰、抑菌作用,具有甜香、柑橘香、柠檬香(纳智,2005)。

α -侧柏烯具有柠檬香味,具有镇咳、祛痰和平喘作用(吴寿金等,2002;孙宝国等,2004)。所以乌榄叶挥发油可以作为调配镇咳、祛痰、平喘和抑菌等药剂的原料使用,也可以作为玫瑰蜜腊香型的香精油应用于日用香料工业。

挥发油的GC-MS由广州化学研究所测定,华南植物研究所魏效义教授给予了很大的帮助,在此表示衷心感谢!

参考文献:

- 丛浦珠,苏克曼. 2000. 《分析化学手册》第9分册:质谱分析[M]. 第2版. 北京:化学工业出版社:101-947
 丛浦珠,李笋玉. 2003. 天然有机质谱学[M]. 北京:中国医药科技出版社:813-1157
 江苏新医学院. 1986. 中药大辞典[M]. 上海:上海科技出版社:467-472
 孙宝国,刘玉平. 2004. 食用香料手册[M]. 北京:中国石化出

- 版社:35-43
 吴修仁. 1989. 广东药用植物简编[M]. 广东:广东高等教育出版社:227
 陈封怀. 1991. 《广东植物志》第2卷[M]. 广州:广东科学技术出版社:372
 吴修仁. 1997. 潮汕生物资源志略[M]. 广州:中山大学出版社:297
 吴寿金,赵泰,秦永琪. 2002. 现代中草药成分化学[M]. 北京:中国医药科技出版社:634-741
 陈书坤. 1997. 《中国植物志》第43卷第3分册[M]. 第3版. 北京:科学出版社:27
 周荣汉,段金康. 2005. 植物化学分类学[M]. 上海:上海科学技术出版社:405-410
 Jirovetz L, Buchbauer G, Shafi M P, et al. 2003. Chemotaxonomical analysis of the essential oil aroma compounds of four different *Ocimum* species from southern India[J]. *Eur Food Res Technol*, 217(2):120-124
 Li J(李坚), Dong YF(董艳芬), Liang YL(梁燕玲), et al. 1997. Study on hypotensive fuction of water extraction from the leaves of *Canarium pimela leenh*(乌榄叶水提液的降压研究)[J]. *Information on Tradition Chinese Medicine* (中医药信息), (6):39-42
 Lin WQ(林文群), Zeng BR(曾碧榕), Chen Z(陈忠). 2004. Chemical constituents of *Mosla dianthera* and their utilization (小鱼仙草化学成分及资源开发利用研究)[J]. *Guihaia*(广西植物), 24(1):55-60
 Masada Y. 1976. Analysis of essential oils by gas chromatography and mass spectrometry[M]. New York: John Wiley and Sons Inc:1-286
 Na Z(纳智). 2005. The chemical constituents of volatile oil from the leaves of *Acanthopanax trifoliolate*(白簕叶挥发油的化学成分)[J]. *Guihaia*(广西植物), 25(3):261-263
 Wang HS(王恒山), Ou SY(欧尚瑶), Pan YM(潘英明), et al. 2006. Essential oil from the hydrodistillation of *Zanthoxylum nitidum* var. *fastuosum*(毛两面针挥发油化学成分)[J]. *Guihaia*(广西植物), 26(1):105-106
 Zhang SQ(张树球), Nong H(农嵩), Li CG(李朝敢), et al. 2001. Study on scavenging effect of *Canarium pimela* Leenh on oxygen free radicals(乌榄等对氧自由基清除率的影响)[J]. *Chin J Gerontol*(中国老年学杂志), 21(5):237-238
 Zhao LJ(赵丽娟), Xin G(辛广), Zhang JL(张捷莉). 2005. Study on volatile constituents of the meat and kernel of *Connarium album*(Lour)Raeuach from Fujian Province by Gas Chromatography-Mass Spectrometry(GC-MS)(气相色谱-质谱法分析福建地区橄榄中橄榄肉和橄榄仁挥发油成分)[M]. *Food Sci* (食品科学), 26(9):391-395