

醉香含笑叶挥发油化学成分

黄儒珠*, 檀东飞, 郑娅珊, 黄丽峰

(福建师范大学生命科学学院, 福州 350108)

摘要: 应用气相色谱-质谱联用技术对水蒸汽蒸馏法提取的醉香含笑(*Michelia macclurei* Dandy)叶挥发油的化学成分进行分析。共检出 61 个峰, 鉴定了其中 45 个化合物, 占挥发油总量的 91.41%。其中石竹烯(18.74%)、 β -榄香烯(14.56%)、榄香醇(13.14%)、 γ -榄香烯(9.18%)、 α -桉叶醇(7.22%)、 α -石竹烯(5.20%)和 γ -桉叶醇(4.90%)为主要成分。

关键词: 醉香含笑; 挥发油; 化学成分; 气相色谱-质谱

中图分类号: Q946

文献标识码: A

文章编号: 1005-3395(2009)04-0406-03

Chemical Constituents of the Volatile Oils from Leaves of *Michelia macclurei* Dandy

HUANG Ru-zhu*, TAN Dong-fei, ZHENG Ya-shan, HUANG Li-feng

(College of Life Sciences, Fujian Normal University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: The volatile oils from leaves of *Michelia macclurei* were extracted by hydrodistillation, and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Sixty-one peaks were detected. Among them, forty-five compounds were identified, accounting for 91.41% of the total volatile oils. The major compositions were caryophyllene (18.74%), β -elemene (14.56%), elemol (13.14%), γ -elemene (9.18%), α -eudesmol (7.22%), α -caryophyllene (5.20%) and γ -eudesmol (4.90%), etc.

Key words: *Michelia macclurei*; Volatile oil; Chemical constituents; GC-MS

醉香含笑(*Michelia macclurei* Dandy), 亦称火力楠, 为木兰科(Magnoliaceae)含笑属常绿乔木。分布于广东的东南部、北部和中南部, 海南, 广西北部以及福建南部, 越南北部^[1-2]。其树姿优美、花香浓郁, 为优良的庭园观赏、芳香和药用植物^[3]。醉香含笑的化学成分迄今未见报道。本文应用 GC-MS 联用技术对水蒸汽蒸馏法提取的醉香含笑叶挥发油的化学成分进行分析, 为醉香含笑资源的开发利用提供理论参考。

1 材料和方法

1.1 材料

醉香含笑(*Michelia macclurei* Dandy)叶于 2006

年 4 月采自福建师范大学仓山校区生命科学学院园区。

1.2 挥发油提取

参照文献[4]方法提取挥发油。提取的挥发油经无水硫酸钠干燥, 称重, 计算得率。

1.3 化学成分分析

仪器: 美国 Agilent 6890-5973 GC/MS 联用仪。色谱条件: HP-5MS 柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m); 炉温从 60 $^{\circ}$ C (保持 5 min), 以 20 $^{\circ}$ C min⁻¹ 上升到 270 $^{\circ}$ C (保持 2 min)。进样口、气质接口温度分别为 260 $^{\circ}$ C 和 280 $^{\circ}$ C。载气: He (99.999%), 流速 1.2 mL min⁻¹, 分流比 50:1。进样量 1 μ L。质谱条

表1 醉香含笑叶挥发油化学成分

Table 1 The chemical constituents of the volatile oils from leaves of *M. macchrei*

编号 No.	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	保留时间 Retention time (min)	相对含量 Relative content (%)
1	1-亚甲基-3-(1-甲基亚乙基)环戊烷 Cyclopentane,1-methylene-3-(1-methylethylidene)-	C ₉ H ₁₄	3.25	0.02
2	顺-罗勒烯 <i>cis</i> -Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	3.63	0.02
3	莰烯 Camphene	C ₁₀ H ₁₆	3.76	0.04
4	β -蒎烯 β -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	4.00	0.04
5	乙酸-(Z)-3-己烯-1-醇酯 3-Hexen-1-ol, acetate, (Z)-	C ₈ H ₁₄ O ₂	4.17	0.02
6	对-伞形花素 p-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	4.37	0.02
7	柠檬烯 Limonene	C ₁₀ H ₁₆	4.41	0.04
8	γ -松油烯 γ -Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	4.65	0.02
9	4-萜烯 4-Carene	C ₁₀ H ₁₆	4.89	0.08
10	芳樟醇 Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	4.95	0.68
11	1,3,8-对-薄荷三烯 1,3,8-p-Menthatriene	C ₁₀ H ₁₄	5.30	0.03
12	樟脑 Camphor	C ₁₀ H ₁₆ O	5.40	0.18
13	4-松油醇 4-Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	5.62	0.09
14	α -松油醇 α -Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	5.72	0.33
15	水杨酸甲酯 Methyl Salicylate	C ₈ H ₈ O ₃	5.76	0.07
16	3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇 2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₈ O	6.13	0.05
17	1-(2-甲基苯基)-乙酮 Ethanone, 1-(2-methylphenyl)-	C ₉ H ₁₀ O	6.19	0.04
18	δ -榄香烯 δ -Elemene	C ₁₅ H ₂₄	6.79	1.30
19	α -萜澄茄烯 α -Cubebene	C ₁₅ H ₂₄	6.87	0.12
20	罗汉柏烯 Thujopsene	C ₁₅ H ₂₄	7.05	0.09
21	β -榄香烯 β -Elemene	C ₁₅ H ₂₄	7.18	14.56
22	石竹烯 Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	7.41	18.74
23	α -石竹烯 α -Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	7.63	5.20
24	别香树烯 Alloaromadendrene	C ₁₅ H ₂₄	7.68	2.20
25	环异长叶烯 Cycloisolongifolene	C ₁₅ H ₂₄	7.74	1.13
26	大根香叶烯 D Germacrene D	C ₁₅ H ₂₄	7.79	2.04
27	桉烷-4(14),11-二烯 Eudesma-4(14),11-diene	C ₁₅ H ₂₄	7.84	1.87
28	γ -榄香烯 γ -Elemene	C ₁₅ H ₂₄	7.90	9.18
29	杜松烯 Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	8.02	1.63
30	10s,11s-雪松-3(12),4-二烯 10s,11s-Himachala-3(12),4-diene	C ₁₅ H ₂₄	8.13	0.62
31	榄香醇 Elemol	C ₁₅ H ₂₆ O	8.20	13.14
32	匙叶桉油烯醇 Spathulenol	C ₁₅ H ₂₄ O	8.41	0.48
33	蓝桉醇 Globulol	C ₁₅ H ₂₆ O	8.46	1.31
34	愈创木萹醇 Guaiol	C ₁₅ H ₂₆ O	8.50	1.11
35	6-芹子烯-4-醇 Selina-6-en-4-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	8.62	0.53
36	γ -桉叶醇 γ -Eudesmol	C ₁₅ H ₂₆ O	8.72	4.90
37	α -桉叶醇 α -Eudesmol	C ₁₅ H ₂₆ O	8.87	7.22
38	布藜醇 Bulnesol	C ₁₅ H ₂₆ O	8.92	0.96
39	石竹烯环氧化物 Caryophyllene epoxide	C ₁₅ H ₂₄ O	9.00	0.08
40	长叶烯 Longifolene	C ₁₅ H ₂₄	9.05	0.09
41	β -倍半水芹烯 β -Sesquiphellandrene	C ₁₅ H ₂₄	9.11	0.2
42	(E)-3-十四碳烯-5-炔 3-Tetradecen-5-yne, (E)-	C ₁₄ H ₂₄	9.93	0.69
43	十六酸 Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	10.32	0.09
44	(Z,Z)-5,10-十五碳二烯-1-醇 5,10-Pentadecadien-1-ol, (Z,Z)-	C ₁₅ H ₂₈ O	10.88	0.05
45	植醇 Phytol	C ₂₀ H ₄₀ O	11.07	0.11

件:离子源 EI 70 eV,离子源和四极杆温度分别为 230℃和 150℃。数据采集方式 scan,质量范围 m/z 30~500 amu,采样速度 1.61 scan s^{-1} 。溶剂延迟时间 3.00 min。定性和定量:样品经 GC 分离,根据总离子流图,应用 NIST 质谱库检索,并逐个解析各个峰相应的质谱图,对基峰、质荷比以及相对丰度等与标准图谱比较、鉴定。定量分析使用 Hewlett-Parkard 软件按面积归一化法计算各组分相对百分含量。

2 结果和分析

醉香含笑鲜叶挥发油的提取得率为 0.12%,呈淡黄色。

本研究从醉香含笑叶挥发油中共检出 61 个峰,鉴定了其中 45 个化合物,占挥发油总量的 91.41%(图 1 和表 1)。其中有 15 个组分含量高于 1%,占挥发油总量的 85.53%,含量较高的有石竹烯(18.74%)、 β -榄香烯(14.56%)、榄香醇(13.14%)、 γ -榄香烯(9.18%)、 α -桉叶醇(7.22%)、 α -石竹烯(5.20%)和 γ -桉叶醇(4.90%)。

醉香含笑叶挥发油以倍半萜(88.70%)为主,单萜(1.62%)和二萜(0.11%)含量很低。此外,挥发油中还含少量的酸、酯、醇、酮、烷、炔等化合物。

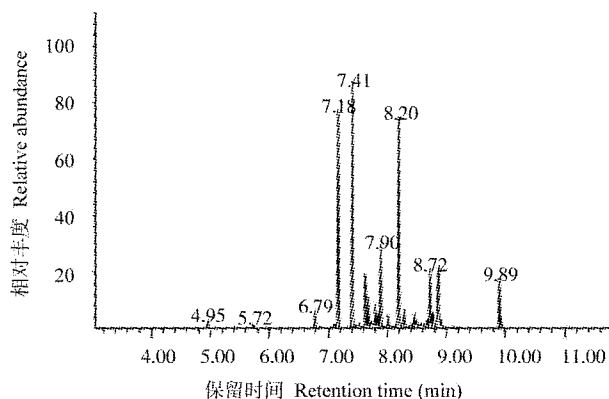


图1 醉香含笑叶挥发油的总离子流图

Fig. 1 Total ionization chromatogram of the volatile oils from leaves of *M. macchurei*

3 讨论

醉香含笑叶挥发油主含萜类化合物。萜类化

合物在医药、香料、日用化工等领域有重要用途。如榄香烯是一种广谱、高效的抗肿瘤药物。研究表明, β -榄香烯对脑、肝、胸、肺癌细胞和耐药的卵巢癌细胞以及白血病均具有抗增殖效应^[5-9]; δ -榄香烯可诱导 HeLa 细胞凋亡^[10]。目前中国已有榄香烯乳注射液供临床应用。醉香含笑叶挥发油中榄香烯 3 种异构体的含量高达 25.04%,其开发利用价值应引起重视。

参考文献

- [1] Editor Committee of Chinese Academy of Sciences for Flora of China(中国科学院中国植物志编辑委员会). Flora Reipublicae Popularis Sinicae Tomus 30(1) [M]. Beijing: Science Press, 1996: 173-175.(in Chinese)
- [2] Editor Group of Science and Technology Commission in Fujian Province for Flora of Fujian(福建省科学技术委员会《福建植物志》编写组). Flora of Fujian Vol. 2 [M]. Fuzhou: Fujian Science and Technology Press, 1985: 76.(in Chinese)
- [3] He S Z(何顺志). A revision of species and distribution of medicinal plants in Guizhou Province [J]. China J Chin Mat Med(中国中药杂志), 2000, 25(9): 521-524.(in Chinese)
- [4] Chinese Pharmacopoeia Commission (国家药典委员会). Pharmacopoeia of the People's Republic of China Vol. 2 [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000, Appendix D.(in Chinese)
- [5] Yao Y Q, Ding X, Jia Y C, et al. Anti-tumor effect of β -elemene in glioblastoma cells depends on p38 MAPK activation [J]. Cancer Lett, 2008, 264: 127-134.
- [6] Zhou H Y(周洪语), Shen J K(沈建康), Hsu J S(侯菊生), et al. Experimental study on apoptosis induced by elemene in glioma cells [J]. Chin J Cancer(癌症), 2003, 22(9): 959-963.(in Chinese)
- [7] Wang G, Li X, Huang F, et al. Antitumor effect of beta-elemene in non-small cell lung cancer cells is mediated via induction of cell cycle arrest and apoptotic cell death [J]. Cell Mol Life Sci, 2005, 62 (7/8): 881-893.
- [8] Li X, Wang G, Zhao J, et al. Antiproliferative effect of beta-elemene in chemoresistant ovarian carcinoma cells is mediated through arrest of the cell cycle at the G2-M phase [J]. Cell Mol Life Sci, 2005, 62 (7/8): 894-904.
- [9] Xu L, Tao S, Wang X, et al. The synthesis and anti-proliferative effects of beta-elemene derivatives with mTOR inhibition activity [J]. Bioorg Med Chem, 2006, 14(15): 5351-5356.
- [10] Wang X S, Yang W, Tao S J, et al. The effect of delta-elemene on HeLa cell lines by apoptosis induction [J]. Yakugaku Zasshi, 2006, 126(10): 979-990.