

SPME-GC-MS分析桃金娘科6种植物的叶片挥发性成分

陈佳龄¹, 郭微², 彭维¹, 苏薇薇^{1*}

(1. 中山大学生命科学学院, 广州 510275; 2. 仲恺农业工程学院, 广州 510225)

摘要: 为了解桃金娘科植物叶中的挥发性成分, 采用固相微萃取-气质联用技术分析了红果仔(*Eugenia uniflora*)、海南蒲桃(*Syzygium hainanense*)、红鳞蒲桃(*Syzygium hancei*)、黄金香柳(*Millea bracteata*)、白千层(*Melaleuca leucadendron*)和柠檬桉(*Eucalyptus citriodora*)等6种植物叶的挥发性成分。结果表明, 6种桃金娘科植物叶中的挥发成分主要为萜烯类, 且富含保健性挥发成分, 共有成分为(Z)- β -罗勒烯、 β -石竹烯、月桂烯、 γ -萜品烯和别香橙烯。因此, 可以开发利用这些桃金娘科植物挥发成分的保健功效。

关键词: 桃金娘科; 挥发性成分; 保健成分; 固相微萃取; 气质联用

doi: 10.3969/j.issn.1005-3395.2013.02.014

Volatile Components in Leaves of Six Myrtaceous Plants by SPME-GC-MS

CHEN Jia-ling¹, GUO Wei², PENG Wei¹, SU Wei-wei^{1*}

(1. School of Life Science, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China; 2. Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China)

Abstract: The aims was to understand the volatile components in leaves of Myrtaceae, six species, including *Eugenia uniflora*, *Syzygium hainanense*, *S. hancei*, *Melaleuca bracteata*, *M. leucadendron*, and *Eucalyptus citriodora*, were studied by SPME/GC/MS. The results showed that major volatile components in leaves of 6 Myrtaceous plants were terpenes, being rich in health protection components. The common volatile components were (Z)- β -ocimene, β -caryophyllene, myrcene, γ -terpinene and alloaromadendrene. It is suggested that the health function of volatile components from these Myrtaceous plants could be developed and utilized.

Key words: Myrtaceous plants; Volatile component; Healthy component; SPME; GC/MS

桃金娘科(Myrtaceae)隶属于双子叶植物纲桃金娘目, 灌木或乔木, 主要分布在澳大利亚、美洲及亚洲的热带地区^[1]。大多数桃金娘科植物含有挥发性精油, 散发出芳香气味, 具有多种保健功效。红果仔(*Eugenia uniflora* Linn.)为桃金娘科番樱桃属常绿灌木或小乔木。海南蒲桃(*Syzygium hainanense* Chang et Miao)为桃金娘科蒲桃属的常绿乔木, 叶可制成泥敷剂, 对皮肤疼痛有疗效^[2]。红

鳞蒲桃(*S. hancei* Merr. et Perry)为桃金娘科蒲桃属植物, 以灌木或中等乔木为主。黄金香柳(*Melaleuca bracteata* F. Muell. c.v.)为桃金娘科白千层属常绿乔木。白千层(*M. leucadendron* Linn.)为桃金娘科白千层属乔木, 叶可直接入药, 可治疗神经痛、风湿痛、肠炎、腹泻等^[3]。柠檬桉(*Eucalyptus citriodora* Hook. f.)是桃金娘科桉属常绿乔木, 柠檬油具有疏风解热, 杀菌杀虫等功能^[4]。本文使用固相微萃取-

收稿日期: 2012-06-25 接受日期: 2012-09-21

基金项目: 粤港澳创新中药研究开发国际合作平台(2010B050100013)资助

作者简介: 陈佳龄(1986~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为植物挥发成分分析。E-mail: chenjl861024@163.com

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: lsswwhk@gmail.com

气质联用技术,对这6种桃金娘科植物的叶片挥发性成分进行萃取与分析,为桃金娘科植物的合理栽培,有效利用其生态效益,以提高人类生活环境和改善健康状况提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 材料

实验用植物叶片由仲恺农业工程学院郭微老师采集,经中山大学植物学廖文波教授鉴定(表1)。

50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头为美国 Supelco 公司生产,使用前,经 270 $^{\circ}\text{C}$ 老化 1 h。 C_7-C_{30} 正构烷烃混合标样为美国 Supelco 公司生产,正己烷为 1 mg mL $^{-1}$ 。

1.2 固相微萃取

取新鲜采摘的植物叶片各 1 g,剪碎后分别置于 20 mL 顶空萃取瓶里,加磁性铁盖密封 30 min 后进行萃取。插入 50 / 30 μm DVB / CAR / PDMS 萃取头于 35 $^{\circ}\text{C}$ 顶空萃取 40 min,于 230 $^{\circ}\text{C}$ 汽化室解吸 3 min,然后进行 GC / MS 分析。

1.3 GC-MS分析

采用美国安捷伦公司生产的 7890-5975 型气相色谱 / 质谱联用仪。气相色谱条件:HP-5 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)弹性石英毛细管柱;进样口温度:230 $^{\circ}\text{C}$;进样方式:不分流进样;载气:高纯氦气,恒流流速 1.0 mL min $^{-1}$;程序升温:初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 4 $^{\circ}\text{C}$ min $^{-1}$ 升至 150 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,然后以 8 $^{\circ}\text{C}$ min $^{-1}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$ (红鳞蒲桃、黄金香柳、柠檬桉叶保持 10 min);接口温度:280 $^{\circ}\text{C}$ 。质谱条件:电子轰击(EI)离子源,电子能量 70 eV,离子源 230 $^{\circ}\text{C}$,质量扫描范围为 35 ~ 500 amu。

1.4 KI值计算

取正构烷烃混合对照品 1 μL 进行 GC-MS 分析,记录各正烷烃的保留时间,采用线性升温公式计算各组分 KI 值, $KI = 100n + 100(t_x - t_n)/(t_{n+1} - t_n)$,其中 t_x 、 t_n 和 t_{n+1} 分别为被分析组分和碳原子数处于 n 和 n + 1 之间的正烷烃($t_n < t_x < t_{n+1}$)流出峰的保留时间^[5]。

1.5 数据处理

对采集到的总离子流图用 NIST Rev.D.04.00 标准图库检索,结合保留指数 KI 值,并查对有关文献,鉴定了桃金娘科 6 种植物叶片的挥发性化学成分,并用峰面积归一化法确定了各化学成分在挥发性物质中的相对百分含量。

2 结果和讨论

由表 2 可见,6 种桃金娘科植物叶的挥发成分主要为萜烯类,共有的挥发成分为(Z)- β -罗勒烯、 β -石竹烯、月桂烯、 γ -萜品烯、别香橙烯。

红果仔共鉴定出 24 个化学成分,占总挥发性成分的 85.92%,主要挥发成分是(Z)- β -罗勒烯(26.64%)、 β -石竹烯(12.48%)等。海南蒲桃共鉴定出 18 个化学成分,占总挥发性成分的 85.46%,主要挥发成分是(Z)- β -罗勒烯(34.34%)、 β -石竹烯(13.99%)、 β -蒎烯(8.75%)等。 β -蒎烯具有抑菌、抗炎、抗氧化等作用^[6]。红鳞蒲桃共鉴定出 21 个化学成分,占总挥发性成分的 98.08%,主要挥发成分有(R)-柠檬烯(36.97%)、 α -蒎烯(26.30%)等。(R)-柠檬烯有杀虫作用^[7],并有广谱抗癌活性,此外还有平喘、止咳、祛痰等作用^[8-9]。黄金香柳共鉴定出 28 个化学成分,占总挥发性成分的 93.21%,主要挥发成分是甲基丁香酚(31.54%)、萜品油烯(15.32%)等。

表 1 植物材料

Table 1 Plant materials

植物 Species	采集地点 Collection location	采集时间 Collection time
红果仔 <i>Eugenia uniflora</i>	仲恺农业工程学院 Zhongkai University of Agriculture and Engineering	2011 - 04
海南蒲桃 <i>Syzygium hainanense</i>	仲恺农业工程学院 Zhongkai University of Agriculture and Engineering	2011 - 04
红鳞蒲桃 <i>Syzygium hancei</i>	仲恺农业工程学院 Zhongkai University of Agriculture and Engineering	2011 - 06
黄金香柳 <i>Millea bracteata</i>	广州发展公园 Guangzhou Developing Park	2011 - 09
白千层 <i>Melaleuca leucadendron</i>	中山大学 Sun Yat-Sen University	2011 - 04
柠檬桉 <i>Eucalyptus citriodora</i>	中山大学 Sun Yat-Sen University	2011 - 10

表 2 6种植物叶中挥发性成分的相对含量(%)

Table 2 Relative contents (%) of volatile component in leaves of 6 species

化合物 Compound	KI	分子式 Formula	植物 Species					
			1	2	3	4	5	6
α -蒎烯 α -Thujene	927	C ₁₀ H ₁₆	-	-	-	0.90	-	0.36
α -蒎烯 α -Pinene	934	C ₁₀ H ₁₆	0.67	6.99	26.30	-	31.94	3.32
桉烯 Sabinene	974	C ₁₀ H ₁₆	-	-	-	0.78	-	-
β -蒎烯 β -Pinene	980	C ₁₀ H ₁₆	0.42	8.75	2.39	-	7.68	6.12
月桂烯 Myrcene	989	C ₁₀ H ₁₆	3.58	2.72	4.91	4.01	5.90	2.52
乙酸叶醇酯 (Z)-3-Hexenyl acetate	1005	C ₈ H ₁₄ O ₂	-	1.44	-	-	-	0.97
α -水芹烯 α -Phellandrene	1006	C ₁₀ H ₁₆	0.76	-	2.79	14.35	0.35	-
α -萜品烯 α -Terpinene	1015	C ₁₀ H ₁₆	-	-	-	1.43	-	0.39
对伞花烃 <i>p</i> -Cymene	1024	C ₁₀ H ₁₄	0.33	-	-	2.52	-	-
(<i>R</i>)-柠檬烯 <i>R</i> -Limonene	1028	C ₁₀ H ₁₆	-	1.57	36.97	-	-	3.55
β -水芹烯 β -Phellandrene	1030	C ₁₀ H ₁₆	1.42	-	-	-	-	-
反式-罗勒烯 <i>trans</i> -Ocimene	1035	C ₁₀ H ₁₆	9.44	1.81	-	0.58	-	1.68
(<i>Z</i>)- β -罗勒烯 (<i>Z</i>)- β -Ocimene	1047	C ₁₀ H ₁₆	26.64	34.34	0.27	3.69	0.54	6.42
γ -萜品烯 γ -Terpinene	1057	C ₁₀ H ₁₆	0.43	0.47	0.19	1.82	1.87	3.75
萜品油烯 Terpinolene	1084	C ₁₀ H ₁₆	0.30	-	-	15.32	1.68	0.29
芳樟醇 Linalool	1096	C ₁₀ H ₁₈ O	-	-	0.48	2.61	-	0.92
玫瑰醚 (+)-Rose oxide	1107	C ₁₀ H ₁₈ O	-	-	-	-	-	6.20
<i>E,Z</i> -别罗勒烯 <i>E,Z</i> -Alloocimene	1126	C ₁₀ H ₁₆	1.87	0.54	-	0.26	-	-
异蒲勒醇 Isopulegol	1144	C ₁₀ H ₁₈ O	-	-	-	-	-	2.36
香茅醛 Citronellal	1149	C ₁₀ H ₁₈ O	-	-	-	-	-	2.85
(<i>Z</i>)-3-己烯丁酸酯 <i>Z</i> -3-Hexenyl butyrate	1184	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	11.59	-	-	-	-	-
丁酸己酯 Hexyl butyrate	1189	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	1.17	-	-	-	-	-
草蒿脑 Estragole	1194	C ₁₀ H ₁₂ O	-	-	-	1.44	-	-
α -松油醇 α -Terpineol	1197	C ₁₀ H ₁₈ O	-	-	-	-	5.41	-
香茅醇 Citronellol	1228	C ₁₀ H ₂₀ O	-	-	-	0.16	-	27.93
香叶酸甲酯 Methyl geranate	1233	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	0.58	-	-	0.60	-	-
α -毕澄茄油萜 α -Cubebene	1344	C ₁₅ H ₂₄	-	0.73	-	0.64	-	-
乙酸香茅酯 Citronellyl acetate	1348	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	-	-	-	-	-	13.30
丁香油酚 Eugenol	1353	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	-	-	-	0.57	-	-
α -衣兰烯 α -Ylangene	1366	C ₁₅ H ₂₄	-	0.39	0.22	-	-	-
α -可巴烯 α -Copaene	1372	C ₁₅ H ₂₄	-	1.77	0.60	0.72	-	-
β -榄香烯 β -Elemene	1386	C ₁₅ H ₂₄	3.42	-	-	0.21	-	-
α -古芸烯 α -Gurjunene	1405	C ₁₅ H ₂₄	-	-	0.21	-	2.00	-
甲基丁香酚 Methyl eugenol	1407	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	-	-	-	31.54	-	-
β -石竹烯 β -Caryophyllene	1418	C ₁₅ H ₂₄	12.48	13.99	16.05	1.76	18.81	7.77
<i>R</i> -香橙烯 <i>R</i> -Aromadendrene	1435	C ₁₅ H ₂₄	0.63	-	0.69	0.31	-	-
α -石竹烯 α -Caryophyllene	1451	C ₁₅ H ₂₄	0.62	6.34	0.75	0.59	2.06	-
别香橙烯 Alloaromadendrene	1456	C ₁₅ H ₂₄	0.92	0.45	0.54	0.48	2.59	0.44
γ -衣兰油烯 γ -Muurolene	1471	C ₁₅ H ₂₄	-	-	0.70	0.46	-	-
吉玛烯 D Germacrene D	1477	C ₁₅ H ₂₄	1.99	-	0.87	3.60	-	-
绿花白千层烯 Viridiflorene	1486	C ₁₅ H ₂₄	1.31	-	0.83	-	2.37	-
β -愈创烯 β -Guaiene	1487	C ₁₅ H ₂₄	-	-	0.94	-	-	-
双环大香叶烯 Bicyclgermacrene	1492	C ₁₅ H ₂₄	4.60	-	-	-	-	-
α -瑟林烯 α -Selinene	1494	C ₁₅ H ₂₄	-	-	-	-	1.44	-
<i>E,E</i> - α -金合欢烯 <i>E,E</i> - α -Farnesene	1500	C ₁₅ H ₂₄	-	0.44	-	-	-	-
γ -毕澄茄烯 γ -Cadinene	1509	C ₁₅ H ₂₄	0.27	0.61	0.43	0.50	1.00	-
β -毕澄茄烯 β -Cadinene	1514	C ₁₅ H ₂₄	0.48	2.11	0.95	-	1.63	-
δ -毕澄茄烯 δ -Cadinene	1423	C ₁₅ H ₂₄	-	-	-	1.36	-	-
愈创醇 Guaiol	1595	C ₁₅ H ₂₆ O	-	-	-	-	6.93	-

1. 红果仔; 2. 海南蒲桃; 3. 红鳞蒲桃; 4. 黄金香柳; 5. 白千层; 6. 柠檬桉。

1. *Eugenia uniflora*; 2. *Syzygium hainanense*; 3. *Syzygium hancei*; 4. *Milleara bracteata*; 5. *Melaleuca leucadendron*; 6. *Eucalyptus citriodora*.

甲基丁香酚具有镇痛作用^[10],但有研究表明其具有潜在的致癌作用^[11]。白千层共鉴定出 17 个化学成分,占总挥发性成分的 94.20%,主要挥发成分是 α -蒎烯(31.94%), β -石竹烯(18.81%)等。 α -蒎烯具有镇痛抗炎^[12]、抑菌杀菌^[13]等作用。柠檬桉共鉴定出 19 个化学成分,占总挥发性成分的 91.14%,主要挥发成分是香茅醇(27.93%)、乙酸香茅酯(13.30%)等。香茅醇具有抗惊厥^[14]的作用。

研究表明,红果仔、海南蒲桃、红鳞蒲桃、黄金香柳、白千层、柠檬桉这 6 种桃金娘科植物的叶片富含保健性挥发成分,可挥发出较多的 β -石竹烯及月桂烯, β -石竹烯对动物具有抗炎作用,而且有一定的镇静作用^[15], β -石竹烯还具有抗肿瘤的活性^[16];月桂烯具有高亲脂性,能有效地在 LDL 中聚集从而阻止其氧化^[17],而 LDL 的抗氧化剂能阻止动脉粥样硬化过程,所以月桂烯对于防止动脉硬化也有一定作用。由于现在人们工作压力大、饮食不够清淡,在生活区多栽种这些桃金娘科植物,有利于改善人们的健康状况。另外,红鳞蒲桃、白千层的挥发成分中含有较多的 α -蒎烯,它具有抑菌杀菌作用,在游乐园或医院等地,可以多栽培这些植物,有利于改善空气质量。因此,在进行城市绿化时,可以充分开发利用这些桃金娘科植物挥发成分的保健功效,以构建生态园林城市。

参考文献

- [1] Tan M L, Zhou L G Wang Y, et al. Advances on antimicrobial constituents from Myrtaceous plants [J]. J NW Sci-Tech Univ Agri For (Nat Sci), 2005, 33(S1): 225–229.
谈满良, 周立刚, 汪冶, 等. 桃金娘科植物抗菌成分的研究进展 [J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2005, 33(S1): 225–229.
- [2] Zhang L L, Chen J H, Wang Y M, et al. Study on extraction and antioxidant activities of flavones from *Syzygium cumini* (Linn.) Skeels leaves [J]. Biomass Chem Eng, 2010, 44(2): 27–30.
张亮亮, 陈筋鸿, 汪咏梅, 等. 海南蒲桃叶黄酮的提取及抗氧化性研究 [J]. 生物质化学工程, 2010, 44(2): 27–30.
- [3] Liu B M, Peng W. Component analysis of essential oil from *Melaleuca leucadendron* L. [J]. J Inst Anal, 1999, 18(6): 70–72.
刘布鸣, 彭维. 白千层挥发油化学成分分析 [J]. 分析测试学报, 1999, 18(6): 70–72.
- [4] Chen T T, Huang B S, Zhou X N, et al. GC-MS analysis of volatile constituents of essential oil from *Corymbia citriodora* Hook. f. leaves [J]. J Mod Med Health, 2012, 28(1): 3–5.
陈婷婷, 黄炳生, 周晓农, 等. 柠檬桉叶挥发油化学成分气相色谱-质谱分析研究 [J]. 现代医药卫生, 2012, 28(1): 3–5.
- [5] Isidorov V A, Krajewska U, Vinogorova V T, et al. Gas chromatographic analysis of essential oil from buds of different birch species with preliminary partition of components [J]. Biochem Syst Ecol, 2004, 32(1): 1–13.
- [6] Xiao H M, Wang S W, Wang J B, et al. Study on enrichment of β -pinene in forsythia essential oil by using affinity chromatography [J]. Chin J Ethnomed Ethnopharm, 2009, 18(20): 20–23.
肖会敏, 王四旺, 王剑波, 等. 层析法富集连翘挥发油中 β -蒎烯的实验研究 [J]. 中国民族民间医药, 2009, 18(20): 20–23.
- [7] Park I K, Lee S G, Choi D H, et al. Insecticidal activities of constituents identified in the essential oil from leaves of *Chamaecyparis obtusa* against *Callosobruchus chinensis* (L.) and *Sitophilus oryzae* (L.) [J]. J Stored Prod Res, 2003, 39(4): 375–384.
- [8] Veslemøy R, Rune D, Asbjørn M S. Additive toxicity of limonene and 50% oxygen and the role of glutathione in detoxification in human lung cells [J]. Toxicology, 2002, 170(1/2): 75–88.
- [9] Wang W J. Recent advances on limonene: A natural and active monoterpene [J]. Chin Food Add, 2005(1): 33–34.
王伟江. 天然活性单萜——柠檬烯的研究进展 [J]. 中国食品添加剂, 2005(1): 33–34.
- [10] Yano S, Suzuki Y, Yuzurihara M, et al. Antinociceptive effect of methyleugenol on formalin-induced hyperalgesia in mice [J]. Euro J Pharmacol, 2006, 553(1/2/3): 99–103.
- [11] Burkey J L, Sauera J M, Mcqueen C A, et al. Cytotoxicity and genotoxicity of methyleugenol and related congeners: A mechanism of activation for methyleugenol [J]. Mutat Res, 2000, 453(1): 25–33.
- [12] Orhan I, Küpeli E, Aslan M, et al. Bioassay-guided evaluation of anti-inflammatory and antinociceptive activities of pistachio, *Pistacia vera* L. [J]. J Ethnopharmacol, 2006, 105(1/2): 235–240.
- [13] Xia Z D, Mao X Z, Luo Y H. Study on antifungal mechanism of α -pinene [J]. Bull Hunan Med Univ, 1999, 24(6): 507–509.
夏忠弟, 毛学政, 罗映辉. α -蒎烯抗真菌机制的研究 [J]. 湖南医科大学学报, 1999, 24(6): 507–509.
- [14] de Sousa D P, Gonçalves J C R, Quintans-Júnior L, et al. Study of anticonvulsant effect of citronellol, a monoterpene alcohol, in rodents [J]. Neurosci Lett, 2006, 401(3) 231–235.
- [15] Ghelardini C, Galeotti N, Di Cesare M L, et al. Local anaesthetic activity of β -caryophyllene [J]. Il Farmaco, 2001, 56(5/6/7): 387–389.
- [16] da Silva S L, Figueiredo P M S, Yano T. Chemotherapeutic potential of the volatile oils from *Zanthoxylum rhoifolium* Lam leaves [J]. Euro J Pharm, 2007, 576(1/2/3): 180–188.
- [17] Graßmann J, Hippeli S, Spitzberger R, et al. The monoterpene terpinolene from the oil of *Pinus mugo* L. in concert with α -tocopherol and β -carotene effectively prevents oxidation of LDL [J]. Phytomedicine, 2005, 12(6/7): 416–423.