

# GC-MS 分析秀丽海桐叶挥发油成分\*

## Analysis of the Chemical Constituent of Volatile Oil from Leaves of *Pittosporum pulchrum* (Pittosporaceae) by GC-MS

黄云峰, 李振麟, 赖茂祥, 胡琦敏

HUANG Yun-feng, LI Zhen-lin, LAI Mao-xiang, HU Qi-min

(广西中医药研究院, 广西南宁 530022)

(Guangxi Institute of Traditional Medical and Pharmaceutical Sciences, Guangxi, Nanning, 530022, China)

**摘要:** 采用水蒸气蒸馏法提取秀丽海桐 (*Pittosporum pulchrum* Gagnep.) 叶中的挥发油, 应用 GC-MS 联用技术进行挥发油成分分析。结果从秀丽海桐叶挥发油中分离出 51 个组分, 确认出其中的 37 种成分, 其主要成分为  $\alpha$ -蒎烯 (29.27%)、 $\beta$ -蒎烯 (17.84%)、坎烯 (3.90%) 和桃金娘烯醇 (3.60%)。确认的 37 种成分为首次从该植物中鉴定出来。

**关键词:** 成分分析 秀丽海桐 挥发油 气-质联用

**中图分类号:** O657.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9164(2011)01-0059-02

**Abstract:** The volatile oil from the leaves of *P. pulchrum* was extracted by hydrodistillation method and the constituents were analysed with capillary gas chromatography and GC-MS-DS. 51 compounds were obtained and 37 of them were identified.  $\alpha$ -Pinene (29.27%),  $\beta$ -Pinene (17.84%), Camphene (3.90%) and Myrtenol (3.60%) were the major chemical constituents of volatile oil from the leaves of *P. pulchrum*. Among the 51 compounds, 37 of them were first identified from this plant.

**Key words:** constituent analysis, *Pittosporum pulchrum*, volatile oil, GC-MS

秀丽海桐 (*Pittosporum pulchrum* Gagnep.) 为海桐花科 (Pittosporaceae) 植物, 常绿灌木, 产于广西龙州、大新、马山、都安、隆安等地, 越南北部亦有分布, 为典型的石灰岩植物, 多生于石山悬崖或山顶阳光充足的地方<sup>[1]</sup>。由于其体内含有挥发油, 燃烧时火势会特别旺, 而且发出像小鞭炮炸响的声音, 因此当地人称该树为“炮仗树”。该植物是广西壮族人民习惯用药之一, 《广西中药资源名录》和《中国中药资源志要》都有收载, 壮族民间常用其外治骨折及跌打肿痛<sup>[2,3]</sup>。查阅相关文献, 该植物至今未见有关化学成分的报道。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料与仪器

秀丽海桐叶药材于 2009 年 7 月采自广西马山县, 经广西中医药研究院赖茂祥研究员鉴定为海桐花科的秀丽海桐 (*Pittosporum pulchrum* Gagnep.) 的叶子, 凭证标本保存于广西中医药研究院标本馆 (GXMI), 采集号 31404。所有溶剂均为国产分析纯试剂。分析仪器主要为 HP5890 气相色谱仪和 HP6890GC/5973MS 气相色谱-质谱联用仪 (美国安捷伦公司出品)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 挥发油的提取

取新鲜海桐花科叶 1.0kg, 切碎, 用水蒸气蒸馏法提取挥发油, 无水硫酸钠干燥, 得 1.1ml 淡黄色、具有浓郁气味的透明油状液体, 鲜叶中挥发油含量为

收稿日期: 2009-03-09

修回日期: 2010-04-06

作者简介: 黄云峰 (1980-), 男, 助理研究员, 主要从事药用植物资源调查及保育工作。

\* 广西青年基金资助项目 (桂科青 0832076) 资助。

广西科学 2011 年 2 月 第 18 卷第 1 期

0.11%, 封装备用。

### 1.2.2 测试条件

色谱柱为 HP-5MS 石英毛细管柱 (30 mm × 0.25 mm × 0.25 μm), 柱温 80~240℃, 程序升温 3℃ · min<sup>-1</sup>, 柱流量为 1.0 ml/min, 进样口温度为 250℃, 柱前压为 100 kPa, 进样量为 0.05 μl, 分流比为 10:1, 载气为高纯氦气。电离方式为 EI, 电子能量 70eV, 传输线温度 250℃, 离子源温度 230℃, 四极杆温度 150℃, 质量范围 35~450。采用 wiley7n.1 标准谱库, 计算机检索定性。

## 2 结果

在测试条件下对试样进行 GC-MS 测试, 测得秀丽海桐叶中挥发油的总离子流 (TIC) 如图 1 所示。经 GC-MS 检测, 所测成分的质谱图经计算机质谱数据库检索, 按各色谱峰的质谱裂片图与文献核对, 对基峰、质荷比和相对丰度等进行比较, 并结合有关图谱解析, 分别对各色谱峰加以确认, 从而鉴定出秀丽海桐叶挥发油中大部分的化学成分。采用面积归一化法测得各组分的相对百分含量。结果从秀丽海桐叶挥发油中分离出 51 个组分, 确认了其中的 37 种成分, 占挥发油总量的 77.28% (表 1)。分析结果表明, 秀丽海桐叶挥发油的主要化学成分为 α-蒎烯 (29.27%)、β-蒎烯 (17.84%)、坎烯 (3.90%) 和桃金娘烯醇 (3.60%), 其中 37 个成分首次从该植物中鉴定出来。

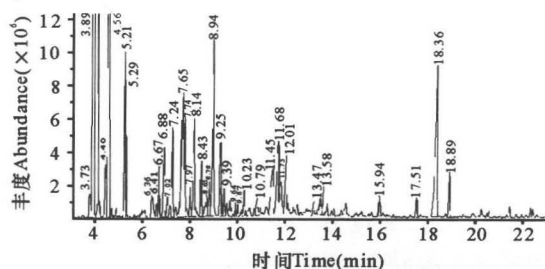


图 1 样品的总离子流 (TIC)

Fig. 1 Total ion current (TIC) of the sample

表 1 秀丽海桐叶挥发油成分的 GC-MS 分析结果

Table 1 Analysis of chemical constituents of volatile oil from leaves of *P. pulchrum*

序号 No.	化合物 Compounds	百分含量 Relative content (%)
1	α-侧柏烯 α-Thujene	0.67
2	α-蒎烯 α-Pinene	29.27
3	坎烯 Camphene	3.90
4	马鞭草烯 Verbenene	0.10

### 续表 1

Continued table 1

序号 No.	化合物 Compounds	百分含量 Relative content (%)
5	香桉烯 Sabinene	1.30
6	β-蒎烯 β-Pinene	17.84
7	月桂烯 Myrcene	0.30
8	1,5,8-对-薄荷三烯 1,5,8-p-menthatriene	0.05
9	乙酸 3-己烯酯 (Z)-3-hexene-1-ol acetate	0.02
10	α-水芹烯 α-Phellandrene	0.04
11	对-聚伞花素 1-Methyl-4-(1-methylethyl)-benzene	2.11
12	柠檬烯 Limonene	1.67
13	2,2,4-三甲基-3-环戊烯-1-甲醛 Fencholenic aldehyde	0.55
14	芳樟醇 L-linalool	
15	α-蒎烯氧化物 2,7,7-trimethyl-3-oxatricyclo [4.1.1.0 <sup>2,4</sup> ]octane	1.17
16	α-龙脑烯醛 α-Campholene aldehyde	1.24
17	反-松香烯醇 trans-Pinocarveol	3.42
18	马鞭草烯醇 Verbenol	1.54
19	2-亚甲基-6,6-二甲基双环[3.2.0]庚-3-醇 2-methylene-6,6-dimethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-3-ol	0.51
20	松香烯酮 Pinocarvone	2.01
21	松油-4-醇 Terpinene-4-ol	0.81
22	4-甲基苯乙酮 1-(4-methylphenyl)-ethanone	
23	α,α,4-三甲基苯甲醇 α,α-Cymen-8-ol	0.48
24	α-松油醇 α-Terpineol	0.70
25	桃金娘烯醇 Myrtenol	3.60
26	马鞭草烯酮 L-verbenone	1.16
27	香芹醇 L-carveol	0.38
28	外-2-羟基桉叶素 Exo-2-Hydroxycineole	0.19
29	百里香酚甲醚 Carvacrol methyl ether	0.18
30	香芹酚甲醚 1-methoxy-4-methyl-2-(1-methylethyl)-benzene	0.11
31	香芹酮 Carveone	0.11
32	乙酸龙脑酯 Bronyl acetate	0.16
33	枯茗醇 Cumyl alcohol	0.17
34	α-澄椒烯 α-Cubebene	0.22
35	5-羟基-α,α,4-三甲基-3-环己烯-1-甲醇 Trans-Sobrerol	0.58
36	β-榄香烯 β-Elemene	0.35
37	β-芹子烯 β-Selinene	0.37

\* \* 为与海桐花头香挥发油共有的化学成分。\* : The common compounds compared with alabastrum of *P. tobira*

(下转第 63 页 Continue on page 63)

由表4可以看出,反应温度为85℃时,产品收率达到最大值。其后,随着反应温度的上升,产品收率反而减少。这是反应温度过长,副反应增多所致。

### 2.5 催化剂的重复使用性能

由于十六烷基三甲基溴化铵难溶于水,易溶于苯,直接用含有催化剂的苯层进行重复催化合成试验(在最佳反应条件下进行)第一次产品收率为48.33%,第二次明显下降至39.21%。因此,十六烷基三甲基溴化铵具有一定的重复催化性能。因为十六烷基三甲基溴化铵在2-氯苯酚中有一定的溶解度,所以,在使用过程中会逐步流失,以及催化剂表面酸性中心被有机物污染所致,造成重复使用过程中产品收率逐渐下降,只要其后稍补加十六烷基三甲基溴化铵,就会使产品收率进一步提高。

### 2.6 产品的分析

本方法合成的产品为白色晶体,熔点为144~145℃,与文献值146~147℃相符<sup>[1]</sup>。其红外图谱如图1所示,红外光谱(IR,KBr)吸收峰( $\text{cm}^{-1}$ )的归属为:1246.23(S, Ar-OR)、1589.04(S, C=C)、

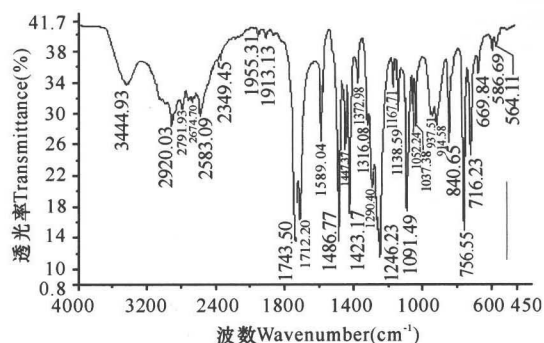


图1 2-氯苯氧乙酸红外图谱

Fig.1 Infrared spectrum of 2-chlorophenoxyacetic acid

1743.50(S, C=O)、1372.98( $-\text{CH}_3$ )、2920.03(S,  $-\text{OH}$ )、2791.93(S,  $-\text{CH}_2$ )、756.55(S, 苯环邻双取代)。元素分析测试结果为( $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3$ )%:C 51.72(计算值51.49),H 3.93(计算值3.78),与目标化合物结构吻合。分析结果表明该产品是2-氯苯氧乙酸。

## 3 结论

以十六烷基三甲基溴化铵为催化剂,可以快速地合成2-氯苯氧乙酸,其最佳反应条件为:2-氯苯酚/氯乙酸摩尔比=1:4,催化剂用量为0.3g,反应时间3.5h,反应的温度85℃。产品收率为50.50%,而且催化剂的重复利用率也比较高。这种方法大大缩短了反应时间,催化剂用量少而且可以重复利用,反应条件温和,投料比合理,操作简便,是快速合成2-氯苯氧乙酸的有效方法。

### 参考文献:

- [1] 李毅群. 新型相转移催化剂三丁基乙基硫酸乙酯铵催化合成芳氧乙酸的研究[J]. 化学试剂, 2000, 22(1): 47-48.
- [2] 柴兰琴. 微波辐射下芳氧乙酸的合成[J]. 兰州交通大学学报: 自然科学版, 2004, 23(3): 133-135.
- [3] 李丕高, 周玉强. 微波辐射合成2-萘氧乙酸[J]. 农药, 2007, 46(2): 103-104.
- [4] 彭安顺, 赵长恩. 固载聚乙二醇催化合成 $\alpha$ -萘氧乙酸[J]. 当代化工, 2003, 32(2): 73-75.
- [5] 刘贤贤, 覃雯. 新型相转移催化合成 $\alpha$ -萘氧乙酸的研究[J]. 柳州师专学报, 2004, 19(4): 117-118.

(责任编辑: 邓大玉)

(上接第60页 Continue from page 60)

## 3 结论

应用GC-MS联用技术进行秀丽海桐叶挥发油成分分析,结果从挥发油中分离出51个组分,确认出其中的37种成分,其主要成分为 $\alpha$ -蒎烯(29.27%)、 $\beta$ -蒎烯(17.84%)、坎烯(3.90%)和桃金娘烯醇(3.60%)。确认的37种成分为首次从该植物中鉴定出来。秀丽海桐叶的挥发油与已经报道的同属植物海桐[Pittosporum tobira (Thunb.) W. T. Aiton]花的挥发油成分<sup>[4]</sup>相比,只有4个成分相同;与同属的狭叶海桐(Pittosporum glabratum var. neriifolium)根的挥发油成分<sup>[5]</sup>相比,则无一种成分相同的。本文阐明了秀丽海桐挥发油的化学基础,

为该药用植物进一步开发和利用提供科学依据。

### 参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑部委员会. 中国植物志[M]. 北京: 科学技术出版社, 1979: 26.
- [2] 中国药材公司. 中国中药资源志要[M]. 北京: 科学出版社出版, 1994: 495.
- [3] 方鼎, 张超良, 陆小鸿. 广西中药资源名录[M]. 南宁: 广西民族出版社, 1993: 75.
- [4] 李兆琳, 李海泉, 陈宁, 等. 海桐花头香化学成分的研究[J]. 兰州大学学报: 自然科学版, 1990, 26(3): 70-73.
- [5] 穆淑珍, 汪治, 罗波, 等. 狭叶海桐挥发油的化学成分分析[J]. 中草药, 2004, 35(9): 980-981.

(责任编辑: 邓大玉)