

## 窿缘桉叶和果实的挥发性成分分析\*

# Determination of Volatile Constituents in Leaves and Fruits of *Eucalyptus exserta*

高璇,屈恋,赖芳,马丽\*\*

GAO Xuan, QU Lian, LAI Fang, MA Li

(广西大学精细化工研究所,广西南宁 530004)

(Institute of Fine Chemicals, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

**摘要:**【目的】利用 GC-MS 对窿缘桉叶、果实的挥发性组分进行定性定量分析。【方法】采用水蒸气蒸馏法分别从窿缘桉叶、果实中提取挥发油,用乙醚作为溶剂从蒸馏残液中萃取水溶性挥发组分。【结果】窿缘桉叶得油率为 0.95% (以鲜质量计),其中挥发油主要成分为桉叶素(38.82%)、 $\alpha$ -蒎烯(13.52%)和对伞花烃(12.04%);其蒸馏残液中的水溶性挥发成分主要物质为(1R,2R,3S,5R)-(-)-2,3-蒎烷二醇(14.75%)。果实得油率小于叶,为 0.52% (以鲜质量计)。果的挥发油成分主要为  $\beta$ -石竹烯(13.07%),其蒸馏残液中的水溶性挥发成分主要为  $\alpha$ -松油醇(25.33%)。【结论】窿缘桉果实挥发油的油相成分中含有大量石竹烯,作为药物原料具有天然优势。

**关键词:**气相色谱-质谱联用 窿缘桉 挥发油 成分分析

**中图分类号:**R284.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-9164(2017)04-0396-05

**Abstract:**【Objective】The volatile components of *Eucalyptus exserta* leaves and fruits was analyzed by GC-MS. 【Methods】By the way of steam distillation, volatile components was extracted from the leaves and fruits of *Eucalyptus exserta*. The water-soluble volatile component was extracted from the distillation residual solution with Diethyl ether as a solvent. 【Results】The extraction yield of essential oils from the leaves was 0.95% (on fresh weight basis). The major constituents of essential oils were Cineol (38.82%),  $\alpha$ -Pinene (13.52%) and p-Cymene (12.04%). The main substance in water-soluble fraction of the distillation residual solution was (1R,2R,3S,5R)-(-)-2,3-Pinane diol (14.75%). The oil yield of fruits was less than leaves, and it was 0.52% (on fresh weight basis). The major constituents of essential oils of fruits was Caryophyllene (13.07%), and the water-soluble fraction was  $\alpha$ -Terpineol (25.33%). 【Conclusion】The results could provide a reference foundation for improving the comprehensive utilization of *Eucalyptus exserta*.

**Key words:**GC-MS, *Eucalyptus exserta*, volatile oil, composition analysis

收稿日期:2016-11-07

修回日期:2017-02-20

作者简介:高璇(1990-),女,硕士研究生,主要从事天然产物研究。

\* 广西大学科研基金项目(XBZ140564)资助。

\*\* 通信作者:马丽(1971-),女,高级工程师,博士,主要从事天然产物研究,E-mail:gxumali@126.com。

## 0 引言

【研究意义】窿缘桉(*Eucalyptus exserta*)又名小叶桉、风吹柳,原产于澳大利亚昆士兰州东部。在我国广西、广东、海南、福建等热带、亚热带地区广泛种植。窿缘桉叶是民间常用的一种中草药,味辛、苦、凉入脾经,具有抑菌<sup>[1-2]</sup>、消炎<sup>[3]</sup>、降压、杀虫<sup>[4]</sup>、健胃<sup>[5]</sup>的功效。对窿缘桉叶和果实的挥发油进行成分

分析与对比,可促进窿缘桉树的开发应用。【前人研究进展】有研究表明,桉叶油可以改善呼吸道功能,可作为气体吸入剂用于治疗呼吸道疾病、流行性感冒、减轻头痛和缓解痉挛<sup>[6]</sup>。桉树果实的挥发油也有类似功效,但报道多见于大叶桉<sup>[7]</sup>、细叶桉<sup>[8]</sup>和蓝桉<sup>[9]</sup>。窿缘桉的开花结果周期比桉属的其他大多数树种短。花期通常为6—7月,果实于11—12月成熟<sup>[10]</sup>。窿缘桉的蒴果成熟后,果瓣仍保持闭合状态,在母树上可宿存2~3年,但果实久挂树上不落地,会使种子发芽率逐步降低。对窿缘桉果实适当采摘并进行研究,可以提高其果实发芽率,扩展窿缘桉树的应用范围。【本研究切入点】窿缘桉树叶、树皮等化学成分及其药理性能已有很多学者研究<sup>[11-12]</sup>,但对窿缘桉果实的利用研究鲜有报道。【拟解决的关键问题】本研究对窿缘桉的叶和果实适当采摘并开展研究,拟为提高窿缘桉的综合利用价值提供实验依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与材料

QP2010 Ultra型气相色谱-质谱联用仪(日本Shimadzu公司);挥发油提取器(四川蜀玻集团有限公司);旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂);蒸馏水、无水乙醚(分析纯)、无水硫酸钠(分析纯)、氯化钠(分析纯)。窿缘桉的叶、果实均采摘于广西大学校园内,经广西林业科学研究院关继华工程师鉴定。从随机选定的2棵窿缘桉上采集样品,将采摘后的新鲜叶、果实用保鲜袋密封保存于4℃冰箱内,并于3d内提取完毕。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 挥发油的提取

窿缘桉叶、果实挥发油油相部分的提取采用水蒸气蒸馏法<sup>[13]</sup>。将叶片切成1~2cm<sup>2</sup>的碎片,果实不作处理称取200g,分别置于挥发油提取器中,提取6h,观察到测定器中的油量不再增加,停止加热,放置1h以上,油水分层,读取油相体积,收集,得到具有芳香气味的淡黄色油状物。平行实验3次,取平均值计算得率。

#### 1.2.2 蒸馏残液中水溶性挥发成分的提取

将蒸馏后烧瓶中剩余的残液重新蒸馏,收集馏出液,用氯化钠盐析(使溶液饱和)后用无水乙醚萃取。萃取后所得醚液用无水硫酸钠干燥,再于50℃水浴挥发乙醚至1~2mL,转移至自动进样瓶。

#### 1.2.3 GC-MS工作参数

气相色谱条件:Rxi-5Sil MS熔融石英毛细管色谱柱(30m×0.25mm i.d×0.25μm),载气为高纯氦气。柱前压93.3kPa,分流比1:17,进样量0.2μL,进样口温度250℃,接口温度230℃。

升温程序:初始温度60℃,以3℃/min的速率升至120℃,再以5℃/min的速率升至150℃,继续以2℃/min的速率升至160℃,最后以15℃/min的速率升至250℃。

质谱条件:电子轰击(EI)离子源,电子能量70eV,电子倍增器电压1.5kV,质量扫描范围33~550m/z;全扫描方式。

## 2 结果与分析

### 2.1 窿缘桉叶、果实挥发油的得率

根据前述实验方法,由挥发油提取器直接读出油相体积,经计算求出窿缘桉叶油相部分得油率为0.95%(以鲜质量计),果实油相部分得油率为0.52%(以鲜质量计)。

### 2.2 窿缘桉叶挥发性成分的GC-MS分析

按前述GC-MS条件分别对窿缘桉叶的挥发油的油相部分和蒸馏残液中的水溶性挥发成分进行分析,采用计算机对各峰的质谱图进行NIST标准谱库检索,根据质谱裂解规律进行核对,参考标准图谱和相关文献确定其化学结构,利用峰面积归一化法计算各组分的相对含量,结果见表1。

由表1可以看出,窿缘桉叶挥发油经鉴定确认了18个组分的化学成分,占挥发油总含量的92.86%,其主要成分为桉叶素(38.82%),其次为 $\alpha$ -蒎烯(13.52%)、对伞花烃(12.04%)、反式-松香芹醇(6.52%)。蒸馏残液中的水溶性挥发成分皆为含氧化合物,经鉴定确认了9个组分的化学成分,占水溶性物质总量的58.46%,其主要成分为(1R,2R,3S,5R)-(-)-2,3-蒎烷二醇(14.75%)、2-羟基桉叶油素(12.57%)、异戊酸(7.10%)。经确认挥发油成分与蒸馏残液中的水溶性挥发成分有3种共有成分,分别为 $\alpha$ -松油醇、异香芹醇、乙酸-1,3,3-三甲基-2-氧杂双环[2.2.2]-6-辛酯。

### 2.3 窿缘桉果实挥发性成分的GC-MS分析

按前述GC-MS条件分别对窿缘桉果实的挥发油和蒸馏残液中的水溶性挥发组分进行分析,结果如表2所示。

表 1 窿缘桉叶的挥发性化学成分

Table 1 Volatile constituents in leaves of *Eucalyptus exserta*

保留时间 Retention time (min)	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	相对百分含量 Relative percentage content (%)		相似度 Similarity (%)
			挥发油成分 Oil fraction	水溶性挥发物质 Water-soluble fraction	
1. 615	异戊醛 <i>iso</i> -Valeraldehyde	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	4.03		97
1. 903	乙酸酐 Acetic anhydride	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>		4.37	97
2. 998	异戊酸 <i>iso</i> -Valeric acid	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>		7.10	98
4. 835	$\alpha$ -蒎烯 $\alpha$ -Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	13.52		97
5. 171	蒎烯 Camphene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.83		97
6. 334	反式-3-己烯酸 <i>trans</i> -3-Hexenoic acid	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>		3.28	94
7. 363	对伞花烃 <i>p</i> -Cymene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	12.04		96
7. 666	桉叶素 Cineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	38.82		97
8. 331	$\gamma$ -萜品烯 $\gamma$ -Terpinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.64		96
10. 569	葑醇 Fenchol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	1.20		97
11. 487	反式-松香芹醇 <i>trans</i> -Pinocarveol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	6.52		95
12. 259	松香芹酮 Pinocarvone	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	2.97		92
12. 690	合成右旋龙脑 <i>L</i> -borneol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	2.46		97
13. 017	4-萜烯醇 4-Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.90		96
13. 346	反式-香芹醇 <i>trans</i> -Carveol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	0.73		92
13. 612	$\alpha$ -松油醇 $\alpha$ -Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	4.75	5.46	96
14. 326	2-羟基桉树脑 <i>exo</i> -2-Hydroxycineole acetate	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>		4.37	93
14. 923	2-羟基桉叶油素 2-Hydroxycineole	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>		12.57	96
15. 057	异香芹醇 5-Isopropenyl-2-methylenecyclohexanol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	0.57	4.92	90
16. 779	(1R,2R,3S,5R)-(-)-2,3-蒎烷二醇 (1R,2R,3S,5R)-(-)-2,3-Pinenediol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>		14.75	90
18. 102	香芹醇 Carvacrol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	0.36		96
19. 617	乙酸-1,3,3-三甲基-2-氧杂双环[2.2.2]-6-辛酯 1,3,3-Trimethyl-2-oxabicyclo[2.2.2]octan-6-ol	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	0.32	1.64	90
22. 661	$\beta$ -石竹烯 Caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.52		97
27. 902	蓝桉醇 Globulol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	1.68		93

由表 2 可以看出,窿缘桉果实的挥发油成分经鉴定,确认了 20 个组分的化学成分,占油相物质总含量的 75.04%,其主要成分为  $\beta$ -石竹烯(13.07%),其次为桉叶素(8.55%)、蓝桉醇(7.77%)。蒸馏残液中的水溶性挥发成分经鉴定确认了 8 个组分的化学成分,占水溶性物质总量的 60.01%,其主要成分为  $\alpha$ -松油醇(25.33%),其次为 1,1-乙二醇二乙酸酯(6.68%)和糠醇(6.67%)。经确认的挥发油与蒸馏残液中的水溶性挥发组分有 3 种共有成分,分别为合成右旋龙

脑、 $\alpha$ -松油醇、蓝桉醇。

综合表 1、表 2 可以看出,叶、果实的油相成分有 9 种相同物质,依次为异戊醛、 $\alpha$ -蒎烯、对伞花烃、桉叶素、 $\gamma$ -萜品烯、合成右旋龙脑、4-萜烯醇、 $\beta$ -石竹烯、蓝桉醇,但在各自的挥发油总量中的百分含量相差较大。叶、果实的水相成分有 3 种相同物质,依次为乙酸酐、反式-3-己烯酸、 $\alpha$ -松油醇,同时其在各自水相中的百分含量也相差较大。其中, $\alpha$ -松油醇在叶、果实的挥发油以及蒸馏残液中均存在。

表 2 窿缘桉果实的挥发性化学成分

Table 2 Volatile constituents in fruits of *Eucalyptus exserta*

保留时间 Retention time (min)	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	相对百分含量 Relative percentage content (%)		相似度 Similarity (%)
			挥发油成分 Oil fraction	水溶性挥发物质 Water-soluble fraction	
1. 617	异戊醛 <i>iso</i> -valeraldehyde	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	0. 21		96
1. 904	乙酸酐 Acetic anhydride	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>		5. 33	97
2. 172	乙戊醚 Ethyl pentyl ether	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O		5. 33	91
3. 229	糠醇 2-Furanmethanol	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>		6. 67	97
3. 999	1,1-乙二醇二乙酸酯 Ethylidene acetate	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>		6. 68	90
4. 815	$\alpha$ -蒎烯 $\alpha$ -Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	7. 21		96
5. 913	$\beta$ -蒎烯 $\beta$ -Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	5. 05		96
6. 325	反式-3-己烯酸 <i>trans</i> -3-Hexenoic Acid	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>		5. 33	93
6. 695	$\alpha$ -水芹烯 $\alpha$ -Phellandrene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	2. 96		95
7. 264	对伞花烃 <i>p</i> -Cymene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	3. 56		96
7. 415	右旋蒎二烯 <i>D</i> -Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	2. 52		95
7. 534	桉叶素 Cineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	8. 55		97
8. 333	$\gamma$ -蒎品烯 $\gamma$ -Terpinen	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1. 03		96
12. 650	合成右旋龙脑 <i>L</i> -Borneol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	1. 27	2. 67	97
13. 022	4-蒎烯醇 4-Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0. 82		95
13. 611	$\alpha$ -松油醇 $\alpha$ -Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	5. 26	25. 33	97
22. 795	$\beta$ -石竹烯 Caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	13. 07		98
23. 351	香树烯 (-)-Alloaromadendrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	2. 03		95
23. 906	$\alpha$ -石竹烯 $\alpha$ -Caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1. 71		97
24. 050	(+)-香橙烯 (+)-Aromadendrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1. 37		96
25. 082	(+)-喇叭烯 (+)-Ledene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	2. 70		95
25. 210	甘香烯 Elixene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	2. 76		93
27. 687	匙叶桉油烯醇 Spathulenol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	4. 03		95
27. 780	石竹素 Caryophyllene oxide	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	1. 16		92
27. 877	蓝桉醇 Globulol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	7. 77	2. 67	91

### 3 结论

本研究适当采摘窿缘桉的叶和果实并开展研究,结果表明,窿缘桉叶得油率为 0. 95% (以鲜质量计),其中挥发油主要成分为桉叶素(38. 82%)、 $\alpha$ -蒎烯(13. 52%)和对伞花烃(12. 04%);其蒸馏残液中的水溶性挥发成分主要物质为(1R,2R,3S,5R)-(-)-2,3-蒎烷二醇(14. 75%)。果实得油率小于叶,为 0. 52% (以鲜质量计)。果的挥发油成分主要为 $\beta$ -石竹烯(13. 07%),其蒸馏残液中的水溶性挥发成分主要为 $\alpha$ -松油醇(25. 33%)。 $\beta$ -石竹烯作为香料已经被应用于化妆品和食品添加剂中。药理研究表明 $\beta$ -石竹烯具有局麻作用、抗炎作用、驱蚊虫作用、抗焦虑和抗抑郁作用; $\beta$ -石竹烯的衍生物 $\beta$ -石竹烯醇还应用于镇

广西科学 2017年8月 第24卷第4期

咳祛痰药物中;石竹烯氧化物具有镇痛和抗炎作用,以及抗真菌作用等<sup>[14]</sup>。石竹烯还可用于治疗广泛性焦虑症、抑郁症<sup>[15]</sup>,所以窿缘桉果实用来作为药物原料,具有天然优势。

#### 参考文献:

- [1] 叶舟. 林木精油对几种植物病原菌抑制作用的初步研究[J]. 江西农业大学学报, 2007, 29(6): 928-932.  
YE Z. Preliminary studies on inhibition of essential oil from trees on some Phytopathogens[J]. Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis, 2007, 29(6): 928-932.
- [2] 罗锦红. 溪黄草与桉树叶的体外抑菌试验[J]. 广西畜牧兽医, 2016, 32(2): 62-63, 86.  
LUO J H. Antibacterial test in vitro of Herba Isodi Lophanthoidis and *Eucalyptus* leaves[J]. Guangxi Journal

- of Animal Husbandry & Veterinary Medicine, 2016, 32 (2):62-63,86.
- [3] 李光友,徐建民,范菊香.桉叶油的药理作用及其临床研究进展[J].安徽农业科学,2014,42(12):3602-3603.  
LI G Y, XU J M, FAN J X. Clinical research progress and pharmacological effect of *Eucalyptus* oil[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2014, 42 (12): 3602 - 3603.
- [4] CHOI H Y, YANG Y C, LEE S H, et al. Efficacy of spray formulations containing binary mixtures of clove and *Eucalyptus* oils against susceptible and Pyrethroid/Malathion-Resistant Head Lice (Anoplura: Pediculidae) [J]. Journal of Medical Entomology, 2010, 47(3): 387-391.
- [5] SANTOS F A, SILVA R M, CAMPOS A R, et al. 1,8-cineole (eucalyptol), a monoterpene oxide attenuates the colonic damage in rats on acute TNBS-colitis[J]. Food and Chemical Toxicology, 2004, 42(4):579-584.
- [6] 涟漪. 植物药数据库[J]. 国外医药·植物药分册, 2006, 21(3):137-138.  
LIAN Y. Plant medicine database[J]. World Notes Plant Med, 2006, 21(3):137-138.
- [7] 钟伏生, 罗永明, 单荷珍, 等. 大叶桉果实挥发油成分分析[J]. 时珍国医国药, 2006, 17(6):942.  
ZHONG F S, LUO Y M, SHAN H Z, et al. Analysis of volatile constituents in fruits of *Eucalyptus robusta* Smith[J]. Lishizhen Medicine and Materia Medica Research, 2006, 17(6):942.
- [8] 周燕园, 韦志英, 钟振国, 等. GC-MS对广西细叶桉叶及果实挥发油成分研究[J]. 中药材, 2009, 32(2):216-219.  
ZHOU Y Y, WEI Z Y, ZHONG Z G, et al. Analysis of essential oil from the leaves and fruits of *Eucalyptus tereticornis* in Guangxi Province by GC-MS[J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2009, 32(2):216-219.
- [9] 陈昭, 王洪艳, 王冰梅, 等. 蓝桉果免疫调节作用的实验研究[J]. 北华大学学报:自然科学版, 2006, 7(2):129-130.  
CHEN Z, WANG H Y, WANG B M, et al. Experimental study on *Eucalyptus globules* fruits on immunity system [J]. Journal of Beihua University: Natural Science, 2006, 7(2):129-130.
- [10] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草:第五册[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1999:632.  
State Administration of Traditional Chinese Medicine of the People Republic of China. Chinese materia medica: 5th vol. [M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 1999:632.
- [11] 马丽, 蓝亮美, 郭占京, 等. 两种桉叶挥发油含量和化学成分周年变化[J]. 精细化工, 2015, 32(3):300-303.  
MA L, LAN L M, GUO Z J, et al. Annual change of contents and chemical compositions of essential oils from leaves of *E. exserta* and *E. wrophylla* [J]. Fine Chemicals, 2015, 32(3):300-303.
- [12] 李晶晶, 徐汉虹. 窿缘桉树皮化学成分的分离鉴定及其生物活性研究[J]. 天然产物研究与开发, 2014, 26(9):1345-1349, 1356.  
LI J J, XU H H. Isolation, structural identification and bioactivity of chemical constituents from the bark of *Eucalyptus exserta* F. Muell[J]. Natural Product Research and Development, 2014, 26 (9): 1345 - 1349, 1356.
- [13] 田玉红, 刘雄民, 周永红, 等. 柠檬桉叶挥发性成分的提取及成分分析[J]. 色谱, 2005, 23(6):651-654.  
TIAN Y H, LIU X M, ZHOU Y H, et al. Extraction and determination of volatile constituents in leaves of *Eucalyptus citriodora* [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2005, 23(6):651-654.
- [14] 刘晓宇, 陈旭冰, 陈光勇.  $\beta$ -石竹烯及其衍生物的生物活性与合成研究进展[J]. 林产化学与工业, 2012, 32(1):104-110.  
LIU X Y, CHEN X B, CHEN G Y. Research progress in bioactivity and synthesis of  $\beta$ -caryophyllene and its derivatives[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2012, 32(1):104-110.
- [15] 郑乐建. 石竹烯等化合物组合物在于治疗广泛性焦虑症、抑郁症药物中的用途:200610048947. 5[P]. 2007-07-11.  
ZHENG L J. Caryophyllene and other compounds as a pharmaceutical composition applied in treatment of generalized anxiety disorder and depression: 200610048947. 5[P]. 2007-07-11.

(责任编辑:陆雁)