

利用 GC-MS 技术分析油橄榄叶挥发油化学成分

马惠芬^{1,2} 闫争亮^{1,2*} 泽桑梓¹ 李勇杰¹ 宁德鲁¹ 余珍³

¹云南省林业科学院; ²国家林业局云南珍稀濒危特森林植物保护和繁育重点实验室 云南省森林植物培育与开发利用重点实验室; ³中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室, 昆明 650204

摘要: 本文采用同时蒸馏萃取法(SDE)提取油橄榄叶挥发油化学成分,利用气相色谱-质谱(GC-MS)联用方法分析并用峰面积归一化法得出各化学成分在挥发油中的百分含量。结果从油橄榄叶挥发油中分离出62个色谱峰,鉴定出56个化合物,占挥发性组分总量的95.6%。其中主要成分为 α -芹子烯(13.13%)、 β -芹子烯(10.15%)、 β -石竹烯(14.29%)、橙花叔醇(6.72%)、 α -石竹烯(6.60%)、3-己烯-1-醇(5.03%)、苯乙醛(5.61%)等。

关键词: 油橄榄; 挥发性成分; 气相色谱-质谱技术; 同时蒸馏萃取

中图分类号: R284.1; Q946.91

文献标识码: A

Analysis of the Chemical Composition of Essential Oil from Olive Leaf by GC-MS Method

MA Hui-fen^{1,2}, YAN Zheng-liang^{1,2*}, ZE Sang-zi¹, LI Yong-jie¹, NING De-lu¹, YU Zhen³

¹Yunnan Academy of Forestry; ²Key Laboratory of Forestry Plant Cultivation and Utilization of Yunnan Province, Yunnan Laboratory for Conservation of Rare Endangered & Endemic Forest Plants;

³Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, the Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China

Abstract: The volatile oil of olive leaf obtained by simultaneous distillation extraction was analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and the content of each component was determined by using the normalization method. Among the 62 constituents, 56 components were identified, accounting for 95.6% of the total volatile oil. The major constituents were α -selinene (13.13%), β -selinene (10.15%), β -caryophyllene (14.29%), nerolidol (6.72%), α -caryophyllene (6.60%), 3-hexene-1-ol (5.03%) and phenylacetaldehyde (5.61%).

Key words: olive leaf; volatile components; gas chromatography-mass spectrometry; simultaneous distillation extraction

油橄榄 (*Olea europaea* L.) 属木樨科 (Oleaceae), 50 年代少量传入我国, 在福建、两广、台湾、四川、陕西、云南等省区广泛种植^[1-3]。橄榄油素有“植物油皇后”之称, 是具有较好保健作用并受到市场热捧的食用油之一。而对其叶(每年冬季给油橄榄树修枝时都要产生大量油橄榄叶)的利用还很不充分。多项研究表明, 油橄榄叶中活性物质主要有橄榄多酚、黄酮类、裂环烯醚萜类(包括橄榄苦苷)、双黄酮等, 并且其抗氧化活性物含量高于油橄榄果和茎^[3-7]。目前, 油橄榄叶活性物质已用于化妆品、药品和食品补充剂等。

为了为我国的油橄榄叶资源的开发利用提供借鉴和依据, 本文采用同时蒸馏萃取法提取油橄榄叶

片的挥发性物质, 利用气相色谱-质谱联用技术, 对油橄榄叶片的挥发性物质进行了分析研究。

1 材料与方法

1.1 主要仪器、材料和试剂

本次分析测定的油橄榄树叶样本采自永仁县油橄榄良种繁育基地, 所用溶剂为分析纯正己烷; 挥发性化学成分的分析仪器 Agilent Technologies 公司的 HP6890GC/5973MS 气相色谱-质谱联用仪。

1.2 挥发性化学成分的提取

本实验所用实验材料采自采自云南省永仁县油橄榄良种繁育基地。将新鲜树叶剪下后, 迅速放入磨口玻璃瓶中密封, 将玻璃瓶放入加有医用冰袋的保温瓶中。带回实验室后, 用医用小刀剪碎为 2 mm × 2 mm 左右的碎屑, 称取 350 g 放入同时蒸馏萃取装置, 采用同时蒸馏法(SDE)提取油橄榄挥发油。以正己烷为溶剂, 同时蒸馏萃取 5 h 后, 用旋转蒸发

收稿日期: 2011-05-10 接受日期: 2011-11-15

基金项目: 云南省重点新产品开发计划“油橄榄良种选育”(2009BB006); 林业公益性行业科研专项(200704002)

* 通讯作者 Tel: 86-871-5211403; E-mail: yan_zhengliang@126.com

仪除去正己烷,经无水硫酸钠干燥,得到 1.82 g 油状物。将所得提取液放入冰箱中保存,保存温度为-10 ℃,备用。

1.3 气相色谱-质谱测定条件

GC 条件: HP-SMS 石英毛细管柱(30 mm × 0.25 mm × 0.25 μm);柱温 120~260 ℃,程序升温 5 ℃/min,进样口温度 250 ℃;柱流量为 1.0 mL/min,柱前压 100 kPa,分流比为 10:1。载气为高氮气。

MS 条件: 电离方式 EI,电子能量 70 eV,传输线温度 250 ℃,离子源温度 230 ℃,四极杆温度 150 ℃;质量范围 35~450 m/z 。采用 wiley7n.1 标准谱图,计算机检索定性。

2 结果与讨论

正己烷为萃取液,同时蒸馏萃取 5 h,油橄榄叶

挥发油的萃取率为 0.52%。油橄榄树叶挥发油的 GC-MS 检测的总离子流图如图 1 所示,各峰经质谱扫描后得到质谱图,经 Wiley7n.1 标准谱库检索并结合人工解析对挥发性成分进行定性,采用面积归一化法计算各组分的相对百分含量,得到的化学组成和含量见表 1。

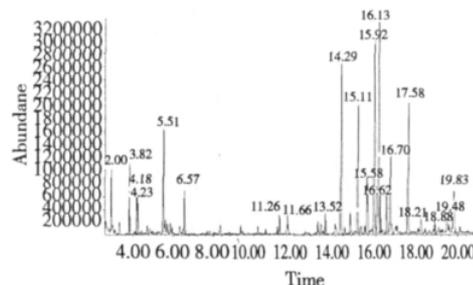


图 1 油橄榄树叶挥发物的总离子流图

Fig. 1 Total ion current chromatogram of leaf volatile oil of hindguts of *O. europaea*

表 1 油橄榄树叶挥发性物质的 GC-MS 分析结果

Table 1 GC-MS analysis results of the constituents of leaf volatile oil of *O. europaea*

序号 No.	保留时间 t_R /min	分子量 Mol. wt.	分子式 Mol. formula	化合物 Compound	相似度 Similarity (%)	峰面积百分比 Peak area (%)
1	2.90	100	C ₆ H ₁₂ O	3-hexene-1-ol 3-己烯-1-醇	95	5.03
2	3.82	136	C ₁₀ H ₁₆	α -pinene α -蒎烯	97	2.96
3	4.06	112	C ₇ H ₁₂ O	2-heptenal 2-庚烯醛	96	0.10
4	4.13	107	C ₇ H ₉ N	3-ethyl-pyridine 3-乙基吡啶	96	0.20
5	4.18	106	C ₇ H ₆ O	benzaldehyde 苯甲醛	96	2.14
6	4.23	105	C ₇ H ₇ N	3-ethenyl-pyridine 3-乙烯基吡啶	91	2.22
7	4.43	136	C ₁₀ H ₁₆	β -pinene β -蒎烯	95	0.24
8	4.71	143	C ₈ H ₁₅ O ₂	3-hexene-1-ol acetate 3-己烯-1-醇乙酸酯	83	0.49
9	4.80	136	C ₁₀ H ₁₆	α -phellandrene α -水芹烯	95	0.23
10	4.83	110	C ₇ H ₁₀ O	2,4-heptadienal 2,4-庚二烯醛	81	0.10
11	4.90	136	C ₁₀ H ₁₆	3-carene 3-萜烯	95	0.24
12	4.95	156	C ₁₁ H ₂₄	4-methyl-decane 4-甲基癸烷	87	0.20
13	5.23	136	C ₁₀ H ₁₆	limonene 柠檬烯	93	0.20
14	5.31	154	C ₁₀ H ₁₈ O	1- β -cineole 1- β -桉叶素	95	0.10
15	5.51	120	C ₈ H ₈ O	phenylacetaldehyde 苯乙醛	91	5.61
16	5.57	170	C ₁₂ H ₂₆	3,7-dimethyl-dodecane 3,7-二甲基十二烷	83	0.70
17	5.62	130	C ₈ H ₁₈ O	1-octanol 1-辛醇	91	0.52
18	5.95	120	C ₈ H ₈ O	acetophenone 苯乙酮	94	0.46
19	6.32	119	C ₈ H ₉ N	4-isopropenyl-pyridine 4-异丙烯基吡啶	82	0.43
20	6.43	154	C ₁₀ H ₁₈ O	linalool 芳樟醇	86	0.33
21	6.57	142	C ₉ H ₁₈ O	nonanal 壬醛	93	2.27

22	7.68	152	C ₁₀ H ₁₆ O	1-(1,4-dimethyl-3-cyclohexen-1-yl) ethanone 1,4-二甲基-3-环己烯-1-乙酮	93	0.20
23	8.31	152	C ₁₀ H ₁₆ O	1,8-menthadien-4-ol 1,8-薄荷二烯-4-醇	87	0.22
24	8.34	170	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	cis-3-hexenyl-iso-butyrate 顺式-3-己烯异丁酸酯	90	0.33
25	9.36	184	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	cis-3-hexenyl-2-methylbutanoate 顺式-2-甲基-3-己烯丁酸酯	88	0.10
26	10.20	154	C ₁₀ H ₁₈ O	E-2-decenal 反式-2-癸烯醛	94	0.53
27	11.14	194	C ₁₃ H ₂₂ O	2,5,5,8a-tetramethyl-3,4,4a,5,6,8a-hexahydro-2H-chromene 3,4,4a,5,6,8a-六氢-2,5,5,8a-四甲基-2H-1-苯丙呋喃	90	0.31
28	11.26	194	C ₁₃ H ₂₂ O	Theaspirane A 茶香螺烷 A	90	0.80
29	11.66	194	C ₁₃ H ₂₂ O	Theaspirane B 茶香螺烷 B	86	0.94
30	12.54	163	C ₉ H ₉ NO ₂	methyl 5-vinylnicotinate 5-乙炔基-3-吡啶羧酸甲酯	91	0.10
31	13.15	204	C ₁₅ H ₂₄	α -copaene α -古巴烯	99	0.50
32	13.31	190	C ₁₃ H ₁₈ O	β -damascenone β -突厥烯酮	95	0.42
33	13.52	204	C ₁₅ H ₂₄	β -elemene β -榄香烯	99	0.51
34	14.00	204	C ₁₅ H ₂₄	α -gurjunene α -古芸烯	99	0.56
35	14.08	192	C ₁₃ H ₂₀ O	β -damascone β -二氢突厥酮	93	0.30
36	14.29	204	C ₁₅ H ₂₄	β -caryophyllene β -石竹烯	99	8.67
37	14.48	204	C ₁₅ H ₂₄	β -gurjunene β -古芸烯	96	0.34
38	14.74	204	C ₁₅ H ₂₄	aromadenrene 芳萜烯	99	1.17
39	15.11	204	C ₁₅ H ₂₄	α -caryophyllene α -石竹烯	98	6.60
40	15.27	204	C ₁₅ H ₂₄	allo-aromadenrene 别芳萜烯	98	0.50
41	15.46	204	C ₁₅ H ₂₄	aristolene 马兜铃烯	98	0.35
42	15.58	204	C ₁₅ H ₂₄	γ -selinene γ -芹子烯	96	3.23
43	15.82	204	C ₁₅ H ₂₄	β -selinene β -芹子烯	99	10.15
44	16.13	204	C ₁₅ H ₂₄	α -selinene α -芹子烯	99	13.13
45	16.20	204	C ₁₅ H ₂₄	α -farnesene α -金合欢烯	93	2.14
46	16.52	204	C ₁₅ H ₂₄	γ -cadimene γ -杜松烯	98	1.50
47	16.70	204	C ₁₅ H ₂₄	δ -cadimene δ -杜松烯	99	3.34
48	16.98	204	C ₁₅ H ₂₄	cadina-1,4-diene 杜松-1,4-二烯	98	0.45
49	17.05	204	C ₁₅ H ₂₄	α -muurolene α -依兰油烯	91	0.32
50	17.58	222	C ₁₅ H ₂₆ O	nerolidol 橙花叔醇	95	6.72
51	18.10	220	C ₁₅ H ₂₄ O	spathulenol 匙叶桉油烯醇	95	0.21
52	18.21	222	C ₁₅ H ₂₆ O	globulol 蓝桉醇	98	1.12
53	18.41	222	C ₁₅ H ₂₆ O	viridiflorol 绿花醇	90	0.37
54	19.48	222	C ₁₅ H ₂₆ O	T-cadinol T-杜松醇	93	1.23
55	19.83	222	C ₁₅ H ₂₆ O	α -cadinol α -杜松醇	95	2.95
56	20.10	204	C ₁₅ H ₂₄	β -panasinsene β -人参烯	95	0.52

油橄榄树叶提取物中分离出 62 各色谱峰, 鉴定出 56 个化合物, 占挥发性组分总量的 95.6%。油橄榄树叶的挥发性物质主要由萜类化合物、酮、酯、烯炔等组成, 倍半萜类化合物占大多数。其中含量较多为 α -芹子烯 (13.13%)、 β -芹子烯 (10.15%)、

β -石竹烯 (14.29%)、3-己烯-1-醇 (5.03%)、苯乙醛 (5.61%)、 α -石竹烯 (6.60%)、橙花叔醇 (6.72%) 等。

含量较高的化合物中 α -芹子烯和 β -芹子烯在医药上有重要应用价值^[8], α -石竹烯和 β -石竹烯既

有医药价值又可用于食用香精^[9],其它几种皆在香料行业有广泛应用,可见油橄榄树叶具有一定开发利用的价值。目前,我国种植油橄榄和开发油橄榄产业的积极性空前高涨,各地政府将油橄榄产业作为当地群众改善生态环境、脱贫致富的支柱产业,许多地方已建成了一批有较高水平的示范园区,本研究为开发利用油橄榄叶这一资源丰富的副产物提供了理论基础,为油橄榄产业的全面、深入的发展提供科学依据。

参考文献

- 1 Lin P(林鹏),Wang JX(王洁雪),Li XL(李晓鲁) *et al.* New achievements on the research of secoiridoid compounds in olive leaves. *J Southwest Univ National(Nat Sci Ed)* (西南民族大学学报·自然科学版) 2008, 34: 999-1003.
- 2 Ji TF(吉腾飞),Feng XZ(冯孝章). Survey of chemical constituents and pharmacological activities of *Olea plants*. *Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发)* 2006, 16: 345-351.
- 3 Ji TF(吉腾飞),Wang AG(王爱国),Yang JB(杨建波) *et al.* A novel secoiridoid from *Olea europaea* L. *Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发)* 2007, 19: 361-364.
- 4 Ye JZ(叶建中),Wang CZ(王成章),Chen HX(陈虹霞) *et al.* Content determination and extraction technology of hydroxytyrosol from olive leaves. *Chem Ind Forest Prod(林产化学与工业)* 2011, 31: 63-67.
- 5 Liang J(梁剑),Xiong JY(熊建勇). Flavone extraction technology from leaf of *Olea europaea*. *Forest By-prod Special China(中国林副特产)* 2009, 98: 25-27.
- 6 Wang CZ(王成章) Gao CX(高彩霞),Ye JZ(叶建中) *et al.* Isolation and structural identification of oleuropein in leaves of ascolano olive introduced from Greece. *Chem Ind Forest Prod(林产化学与工业)* 2009, 9(3): 53-57.
- 7 Zheng YY(郑媛媛),Li C(李辰),Feng SL(封士兰) *et al.* Study on the content determination of total flavonoids in *Olea europaea* L. leaves. *Spectrosc Spectral Anal(光谱学与光谱分析)* 2011, 31: 547-550.
- 8 YU QR(余启荣),GAO BL(高柏丽),HU YX(胡玉霞) *et al.* Determination of β -Selinene in volatile oil from *Laffera pterodonta*(DC.) Benth by GC. *Chin J Exp Tradit Med Form(中国实验方剂学杂志)* 2010, 16(9): 44-45.
- 9 Liu DJ(刘东静),Zhao XH(赵晓宏),Xue J(薛健) *et al.* Determination of caryophyllene in *Eupatorium fortune*. *China J Chin Mater Med(中国中药杂志)* 2009, 34: 2907-2909.