

## 山绿茶茎和叶中挥发油成分 GC-MS 比较分析

张龙, 郑锡任, 陈勇\*, 谢臻, 李耀华, 卢森华

(广西中医学院药学院, 南宁 530001)

**[摘要]** 目的: 分析比较山绿茶茎和叶中挥发油成分。方法: 采用水蒸气蒸馏法分别提取山绿茶茎和叶的挥发油, 通过气相色谱-质谱联用法对这 2 个部位挥发油成分进行对比研究, 并用面积归一化法获得各化合物的相对含量。结果: 从山绿茶茎中鉴定出 24 个成分, 占挥发油总量的 94.97%; 从叶中鉴定出 33 个成分, 占挥发油总量的 98.48%。茎与叶挥发油成分中均含有的化合物有: 糠醛、2,4-己二烯、(Z)-2,6-二甲基-2,6-辛二烯、乙酸己酯、双戊烯、正辛醇、顺- $\alpha$ , $\alpha$ -5-三甲基-5-乙烯基四氯化呋喃-2-甲醇、萜品油烯、芳樟醇、 $\alpha$ -松油醇、 $\beta$ -环柠檬醛、橙花醇、香叶醇、己酸环己酯、 $\beta$ -紫罗兰酮。结论: 该方法结果准确, 为山绿茶的质量标准制定及进一步开发利用该药材提供了科学依据。

**[关键词]** 山绿茶; 挥发油; 气相色谱-质谱联用

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)01-0070-04

**[网络出版地址]** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20121030.1142.002.html>

**[网络出版时间]** 2012-10-30 11:42

## Study on Chemical Constituents of the Volatile Oil from Different Parts of *Ilex hainanensis* by GC-MS

ZHANG Long, ZHENG Xi-ren, CHEN Yong\*, XIE Zhen, LI Yao-hua, LU Sen-hua

(Faculty of Pharmacy, Guangxi Traditional Chinese Medicine University, Nanning 530001, China)

**[Abstract]** **Objective:** To analyze the chemical components of the essential oil from different parts of the *Ilex hainanensis* and provide scientific basis for its quality control. **Method:** The volatile oil from the leaves, stem of *I. hainanensis* was obtained by steam distillation and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry. The relative content was determined by area normalization. **Result:** Twenty-four components were identified from the stem, in which accounting for 94.97% of total volatile oil. 33 components were identified from the leaves, in which accounting for 98.48% of total volatile oil. Stems and leaves contain volatile oil composition of compounds: furfural, (2E, 4E)-hexadiene, (6Z)-2, 6-dimethyl-2, 6-octadiene, hexylacetate, dipentene, 1-octanol, 5-ethenyltetrahydro-.  $\alpha$ ,  $\alpha$ -5-trimethyl-, cis-2-furanmethanol, terpinolen, inalool,  $\alpha$ -terpineol, beta-cyclocitral, (Z)-geraniol, geraniol, cyclohexyl n-hexanoate, irisone. **Conclusion:** The results can be used as the quality standard and provide scientific basis for further development and utilization of *I. hainanensis*.

**[Key words]** *Ilex hainanensis*; volatile oil; GC-MS

山绿茶为冬青科冬青属植物海南冬青的干燥叶, 主要分布于海南、广西、广东等地, 为广西少数民族民间中草药, 使用历史悠久, 已收录于《广西中草药标准》(1990年版), 具有清热解毒、平肝潜阳、活

血化瘀的功效<sup>[1-2]</sup>, 主要用于防治高血压症、降血脂、降胆固醇、冠心病、脑血管意外所致的偏瘫、风热感冒、口腔炎、慢性喉炎、妇科炎等症<sup>[2-3]</sup>。现代药理研究表明, 山绿茶对实验性鹤鹑高脂血症的降血

**[收稿日期]** 20111214(004)

**[基金项目]** 国家自然科学基金地区科学基金项目(81060344)

**[第一作者]** 张龙, 在读研究生, 从事药品质量控制方法的研究, E-mail: ninglong08@163.com

**[通讯作者]** \* 陈勇, 教授, 硕士生导师, 从事中药及其制剂质量分析的科学与科研, Tel: 0771-2948376, E-mail: cy6381@163.com

脂作用<sup>[4]</sup>,对麻醉猫正常血压均有降压作用<sup>[5]</sup>,山绿茶醇提物对四氧嘧啶所致的糖尿病小鼠具有较好的降血糖作用<sup>[6]</sup>。目前山绿茶主要作为生产山绿茶降压制剂(如山绿茶降压片、复方山绿茶胶囊、双山冲剂等)的原料药材。山绿茶降压片能明显减少小鼠自发活动,有协同阈下剂量戊巴比妥钠诱发小鼠睡眠的趋势,并有明显的降压及降血脂作用<sup>[7]</sup>。此外,有作者测定了山绿茶中不同炮制品中芦丁、绿原酸及总黄酮的含量<sup>[8-9]</sup>。目前对山绿茶的研究主要集中在化学成分的提取分离与鉴定,以及降压等药理作用研究等方面<sup>[10]</sup>。有关山绿茶挥发油成分分析的研究尚未见报道。本试验采用水蒸气蒸馏法对山绿茶茎和叶挥发性化学成分进行 GC-MS 分析,寻找其共性特征成分,并比较其主要差异,为山绿茶质量标准制定及进一步开发利用该药材提供科学依据。

## 1 材料

**1.1 药材** 山绿茶采自广西上林县,经陈勇教授鉴定为冬青科冬青属植物海南冬青 *Ilex hainanensis* Merr. 的鲜枝叶。

**1.2 仪器** Agilent 6890N-5973N 气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent 公司),色谱柱 HP-5MS 毛细管柱(0.25  $\mu\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$ )。

**1.3 试剂** 无水硫酸钠、乙酸乙酯(分析纯),水为纯净水。

## 2 方法

**2.1 挥发油的提取** 分别称取山绿茶茎 200 g、叶 100 g,分别置于 2 000 mL 圆底烧瓶中,加纯净水至烧瓶 2/3 处,用挥发油提取器提取 5 h,得到有特殊香味的淡黄色油状物,用乙酸乙酯溶解并收集,以无水硫酸钠干燥,备用。

### 2.2 气相色谱-质谱联用分析条件

**2.2.1 色谱条件** 载气为 He( $\geq 99.99\%$ ),流量为  $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,进样口温度为  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ,分流比为 50:1,进样量为  $2 \mu\text{L}$ ,溶剂延迟 3.0 min,程序升温(初始温度  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,保持 3 min,以  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  升至  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ,保持 3 min)。

**2.2.2 质谱条件** 电离方式 EI( $70 \text{ eV}$ ),离子源温度  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ ,四级杆  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ,质谱接口温度  $280 \text{ }^\circ\text{C}$ ,谱库检索为 Nist08 库,质量扫描范围  $m/z$  50~550。

**2.3 测量方法** 按 2.2 的测定条件进行 GC-MS 分析,将山绿茶药材茎和叶挥发油样品进样。

**2.4 数据处理** 所得的色谱和质谱信息经数据处理系统与其内存谱库(Nist08)自动检索和解析,并

用峰面积归一法测定了各化学成分在挥发油中的相对百分含量。

## 3 结果与分析

按上述实验条件进样,依次得到山绿茶茎和叶挥发油的总离子流图(图 1,2)。

通过(Nist08)质谱数据库检索,共鉴定了其中 42 种化学成分(表 1)。由表 1 可知,从山绿茶叶中鉴定出 33 个成分,占挥发油总量的 98.48%,相对含量大于 5% 的有:2,4-己二烯(19.48%)、正己醇(6.59%)、芳樟醇(29.81%)、 $\alpha$ -松油醇(10.43%)、香叶醇(8.06%);从山绿茶茎中鉴定出 24 个成分,占挥发油总量的 94.97%,相对含量大于 5% 的有:芳樟醇(42.09%)、 $\alpha$ -松油醇(15.21%)、香叶醇(12.07%)(各峰的匹配度均大于 80)。

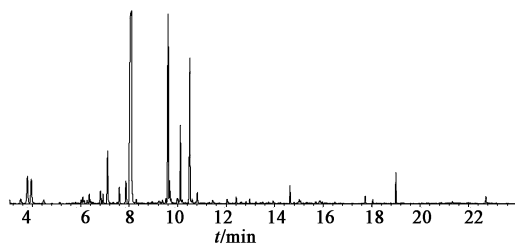


图 1 茎挥发油总离子流

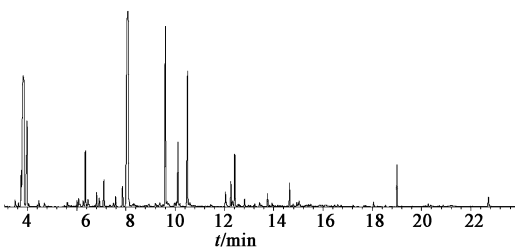


图 2 叶挥发油总离子流

## 4 结论

实验研究表明山绿茶茎与叶挥发油中均含有的化合物有:糠醛、2,4-己二烯、(Z)-2,6-二甲基-2,6-辛二烯、乙酸己酯、双戊烯、正辛醇、顺- $\alpha$ , $\alpha$ -5-三甲基-5-乙烯基四氢化呋喃-2-甲醇、萜品油烯、芳樟醇、 $\alpha$ -松油醇、 $\beta$ -环柠檬醛、橙花醇、香叶醇、己酸环己酯、 $\beta$ -紫罗兰酮。其中茎和叶中相对含量最高的成分均是芳樟醇。植物挥发油一般具有发散解表、芳香开窍、理气止痛、祛风除湿、活血化瘀、祛寒温里、清热解毒、解暑祛秽、杀虫抗菌等作用<sup>[11]</sup>。山绿茶具有清热解暑、平肝潜阳、活血化瘀的功效<sup>[1-2]</sup>。由此可推测,二者所含挥发油均可能是山绿茶清热解暑、活血化瘀的有效成分之一。

在山绿茶的挥发油中主要成分是萜烯醇类,其中以萜类居多,萜类化合物通常具有提神、抗菌消炎

表 1 挥发油成分分析

峰号	化合物名称	分子式	相对分子质量	保留时间	相对含量/%	
					叶	茎
1	糠醛 furfural	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	96.08	3.50	0.43	0.52
2	青叶醛 trans-2-hexenal	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	98.14	3.76	1.87	-
3	3-己烯-1-醇 3-hexen-1-ol	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100.16	3.81	-	3.28
4	2,4-己二烯(2E,4E)-hexadiene	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	82.14	3.83	19.48	3.20
5	正己醇 hexyl alcohol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102.18	3.99	6.59	-
6	2-庚醇 2-heptanol	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O	116.20	4.47	0.39	-
7	4-甲基-1,4-己二烯 4-methyl-1,4-hexadiene	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	96.17	4.69	0.30	-
8	苯甲醛 benzaldehyde	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	106.12	5.63	0.22	-
9	(Z)-2,6-二甲基-2,6-辛二烯(6Z)-2,6-dimethyl-2,6-octadiene	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	138.25	6.02	0.28	0.36
10	月桂烯 myrcene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.24	6.09	0.48	-
11	(E)-2,6-二甲基-2,6-辛二烯(E)-2,6-dimethyl-2,6-octadiene	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	138.25	6.26	0.38	-
12	乙酸叶醇酯 leaf acetate	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	142.20	6.36	-	0.59
13	3-氨基巴豆腈 3-aminocrotonitrile	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	82.10	6.36	2.56	-
14	乙酸己酯 hexyl acetate	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	144.21	6.46	0.28	1.00
15	双戊烯 dipentene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.24	6.82	0.67	0.71
16	3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯(3E)-ocimene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.23	6.92	0.49	-
17	罗勒烯 ocimene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.23	7.10	1.55	-
18	苯乙醛 phenylacetaldehyde	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	120.15	7.11	-	4.24
19	正辛醇 1-octanol	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	130.23	7.49	0.25	1.31
20	顺-α,α-5-三甲基-5-乙烯基四氢化呋喃-2-甲醇 5-ethenyltetrahydro- alpha-, alpha.-5-trimethyl-, cis-2-furanmethanol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	170.00	7.59	0.54	1.99
21	萜品油烯 terpinolene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.23	7.86	1.12	23.80
22	芳樟醇 linalool	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154.25	8.07	29.81	42.09
23	α-松油醇 alpha-terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154.25	9.61	10.43	1.30
24	冬青油 methyl salicylate	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	152.15	9.67	0.22	-
25	对-1-孟烯-9-醛 3-cyclohexene-1-acetaldehyde, a,4-dimethyl-	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152.00	10.014	-	0.234
26	β-环柠檬醛 beta-cyclocitral	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152.23	10.07	0.20	4.54
27	橙花醇(Z)-geraniol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154.25	10.12	3.04	12.07
28	香叶醇 geraniol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154.25	10.51	8.06	0.45
29	反式-2-癸烯醛 trans-2-decenal	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154.25	10.61	-	0.29
30	水杨酸乙酯 ethyl salicylate	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	166.18	10.81	-	0.78
31	1,1,6-三甲基-1,2-二氢-萘 dehydro-ar-ionene	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub>	172.27	12.04	0.28	-
32	(Z)-己酸-3-己烯酯 cis-3-hexenyl hexanoate	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	198.30	12.26	1.15	-
33	己酸环己酯 cyclohexyl n-hexanoate	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	198.30	12.32	0.49	0.38
34	β-大马士酮 beta-damascenone	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O	190.28	12.42	2.56	-
35	α-大马士酮 alpha-damasone	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O	190.28	12.82	0.50	-
36	L-石竹烯 l-caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204.35	12.98	-	0.26
37	β-紫罗兰酮 irisone	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	192.30	13.75	0.69	1.02
38	反式-橙花叔醇 nerolidol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222.37	14.64	1.06	-

续表 1

峰号	化合物名称	分子式	相对分子量	保留时间	相对含量/%	
					叶	茎
39	3,5,5-三甲基-4-(1E)-1,3-丁二烯基-1-酮-2-环己烯 2-cyclohexen-1-one,4-(1E)-1,3-butadienyl-3,5,5-trimethyl-(9CI)	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O	190.00	14.93	0.18	-
40	植酮 hexahydrofarnesylacetone	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	268.48	17.74	-	0.46
41	丁基邻苯二甲酸二辛酯 butyl octyl phthalate	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	334	18.05	-	0.23
42	邻苯二甲酸丁基异丁基 butyl isobutyl phthalate	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278.34	19.01	1.95	-

注:“-”表示未测出。

和镇痛等作用。相对含量最高的芳樟醇具有典型的花香香气,有淡弱的柑橘类果香,可用作香料、除臭剂、抗龋齿剂、杀虫剂等方面,临床上也起到抗菌、镇静等作用。表明山绿茶茎和叶中的挥发油成分具有广泛的开发应用前景,广西、广东和海南又是山绿茶主要的生产地区。

山绿茶制剂在广西区内外销路很好,市场占有率也很高,有较好的经济效益和持续发展前景。但其主要运用部位为叶子,而其余部位尚未见有人药报道,药用部位过于单一。本文运用 GC-MS 分析比较山绿茶茎与叶挥发油成分,结果显示两者所含挥发油主要成分差异不大。由此可推测,山绿茶茎可能和叶一样,具有较高的临床药用价值。这为扩大山绿茶的临床药用部位提供新的依据,提高山绿茶的经济价值。

#### [参考文献]

[1] 广西壮族自治区卫生厅. 广西中药材标准[S]. 1990版,广西科学技术出版社,1992,20:137.  
 [2] 季宇彬. 中草药有效成分药理与应用[M]. 哈尔滨:黑龙江科学技术出版社,1995:60.

[3] 周思祥. 山绿茶的化学成分和生物活性研究[D]. 北京:中国协和医科大学,2007.  
 [4] 李萍,谢金鲜,陈勇. 山绿茶不同炮制品对实验性高脂血症鹌鹑血脂的影响[J]. 中药材,2008,31(11):1627.  
 [5] 李萍,谢金鲜,陈勇. 山绿茶不同炮制品降压作用的实验研究[J]. 中药材,2008,31(9):1309.  
 [6] 李萍,彭百承,李上球,等. 山绿茶醇提物对四氧嘧啶诱导糖尿病小鼠的降血糖作用[J]. 中国实验方剂学杂志,2010,16(10):137.  
 [7] 刘元,韦焕英,龙杰超,等. 山绿茶降压片治疗高血压药效学研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2010,16(1):86.  
 [8] 陈勇,谢臻,刘婧. HPLC法测定山绿茶不同炮制品中绿原酸和芦丁的含量[J]. 广西中医药,2007,30(5):58.  
 [9] 陈勇,谢臻,李艳琴. 山绿茶不同炮制品中总黄酮的含量测定[J]. 时珍国医国药,2006,17(11):2166.  
 [10] 陈勇,谢臻,刘婧,等. 山绿茶的研究[J]. 广西中医学报,2004,7(3):4.  
 [11] 李晓瑞,李奉勤,薛彦朝,等. 中药挥发油提取工艺研究概况[J]. 中医药管理杂志,2006,14(8):66.

[责任编辑 顾雪竹]