

## 柳叶蜡梅叶挥发性成分的提取及 GC-MS 分析

史小娟<sup>1</sup>, 潘心禾<sup>2</sup>, 张新风<sup>1\*</sup>, 斯金平<sup>1</sup>

(1. 浙江农林大学 亚热带森林培育国家重点实验室培育基地 天然药物研究开发中心, 浙江 临安 311300;  
2. 浙江省丽水林业科学研究院 中药材研究所, 浙江 丽水 323000)

**[摘要]** 目的: 了解柳叶蜡梅叶挥发性成分组成及其春夏季节变异规律, 为柳叶蜡梅的开发利用提供依据。方法: 利用 GC-MS 对挥发性成分进行分离, 对分离的各个成分进行结构检索, 应用色谱峰面积归一法测定各成分相对含量。结果: 3 月份柳叶蜡梅叶挥发性成分共分离出 59 个化学成分, 鉴定了其中 54 个化学成分, 5 月份柳叶蜡梅叶挥发性成分共分离出 48 个化学成分, 鉴定了其中 44 个化学成分, 其中 (*E*)-3-(4,8-二甲基-3,7-壬二烯)呋喃(黑蚁素)和桉树脑含量最高。结论: 柳叶蜡梅叶中的挥发性成分种类丰富, 并与采收季节有关, 为进一步开发利用柳叶蜡梅的药用保健价值提供一定的理论依据。

**[关键词]** 柳叶蜡梅; 挥发性成分; 采收季节; GC-MS

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)09-0129-04

## Extract and Analysis of Volatile Components in *Chimonanthus salicifolius* by GC-MS

SHI Xiao-juan<sup>1</sup>, PAN Xin-he<sup>2</sup>, ZHANG Xin-feng<sup>1\*</sup>, SI Jin-ping<sup>1</sup>

(1. Research and Development Center for Natural Medicine, Nurturing Station for State Key Laboratory of Subtropical Silviculture, Zhejiang Agricultural and Forestry University, Lin'an 311300, China;  
2. Institute of Chinese Medicinal Materials, Lishui Institute of Forestry Sciences, Lishui 323000, China)

**[Abstract]** **Objective:** To find out the volatile components in *Chimonanthus salicifolius* leaves and its variation with spring and summer and to provide some useful information for the development and utilization of *C. salicifolius*. **Method:** The volatile components of *C. salicifolius* were separated by GC-MS and identified by comparing the structural information given by the MS database. Area normalization method was used to calculate the relative content of each compound of the volatile components. **Result:** Fifty-nine compounds were separated from *C. salicifolius* in March, of which 54 compounds were identified. Forty-eight compounds were separated in May, of which 44 compounds were identified. The predominant compounds were 3-(4,8-dimethylnona-3,7-dienyl)-furan and eucalyptol. **Conclusion:** The volatile components were rich and related with the season and then provided the theoretical basis for the developmental and useful medicinal value in *C. salicifolius*.

**[Key words]** *Chimonanthus salicifolius*; volatile components; harvesting seasonal; GC-MS

**[收稿日期]** 20101127(014)

**[基金项目]** 浙江省重大科技计划项目(2009C02005); 浙江农林大学研究生科研创新基金(2112009003)

**[第一作者]** 史小娟, 硕士研究生, 研究方向: 林木遗传育种, Tel: 15068829412, E-mail: shixiaojuan-1985@163.com

**[通讯作者]** \*张新风, 博士, 副教授, 研究方向: 林木遗传育种, Tel: 13968021946, E-mail: xinfengx@hotmail.com

柳叶蜡梅 *Chimonanthus salicifolius* S. Y. Hu 系蜡梅科蜡梅属半常绿大灌木, 主要分布在浙江、江西、安徽等<sup>[1]</sup>, 可作为庭院绿化和观赏, 叶揉碎极芳香, 是优良的香料材料, 也是优良的药用植物<sup>[2]</sup>。民间俗称为“香风茶”、“伤风茶”、“茅山茶”等<sup>[3]</sup>, 是畲族民间应用最广的草药之一, 主要用于治疗因感受风寒而引起的腹胀、肚痛、腹泻或因饮食不当而引起的消化不良、腹部胀痛和小儿疳积等症状。本文对浙

江农林大学东湖校园内柳叶蜡梅叶中的挥发性成分进行测定,揭示其在春夏季节变化的规律,为挖掘民间药物资源和开发利用柳叶蜡梅的药用保健价值提供一定的理论依据。

### 1 材料

GC3800/MS Saturn 2000 气相色谱-质谱联用仪(美国 Varian 公司)。

分别于 2010 年 3 月 22 日(样品 1)和 2010 年 5 月 11 日(样品 2)在浙江农林大学东湖校园内采集经标记的 5 株柳叶蜡梅,随机每株均匀采集柳叶蜡梅叶,经浙江农林大学天然药物研发中心斯金平教授鉴定。

### 2 方法

**2.1 挥发油的制备**<sup>[4]</sup> 采样及样品的预处理 采集柳叶蜡梅鲜叶,每个样品用蒸馏水洗净,晾干,称取 200 g 后切碎。每个样品从采集到预处理的时间控制在 1 h 以内。

挥发油的水蒸气蒸馏法提取 将切碎的柳叶蜡梅鲜叶放入 2 000 mL 的烧瓶中,按物料比 1:5 加入 1 000 mL 蒸馏水及沸石数块,振荡后,连接好挥发油提取器,蒸馏提取 4 h,冷却 30 min 后收集挥发油,用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥后得挥发油 1.7 mL。挥发油为

浅黄色油状液体,香气扑鼻,得油率均为 0.85%。

**2.2 GC-MS 分析条件** GC 条件:色谱柱 J&W DB-5 石英毛细柱(0.25 μm × 0.25 mm × 30 m),载气为高纯氦气(99.999%),氦气流速 0.8 mL · min<sup>-1</sup>,1079 多功能进样口温度 250 °C,升温程序:起始柱温 40 °C,保持 5 min,再以 3 °C · min<sup>-1</sup>升温至 250 °C,保持 5 min。

MS 条件:电离源为 EI(液体乙腈为化学源反应试剂),离子阱温度 150 °C,歧管温度 40 °C,GC-MS 传输线温度为 280 °C,质量扫描范围 *m/z* 40 ~ 650, EI 电离能量为 70 eV。

### 3 结果

在上述 GC-MS 实验条件下,用微量进样器吸取柳叶蜡梅叶挥发油 0.1 μL 注入仪器,分离出的各组分提取质谱图,通过谱图数据库(NIST, WILEY)检索及标准图谱对照分析,参照质谱的裂解规律,并辅助人工解析,样品 1 共分离出 59 个化学成分,确认了其中 54 个化学成分,占总化学成分的 92%;样品 2 共分离出 48 个化学成分,确认了其中 44 个化合物,占总化学成分的 92%。采用气相色谱处理系统,以面积归一法测得各组分相对含量(%),结果见表 1。

表 1 样品 1 与样品 2 挥发油化学成分 GC-MS 分析

No.	化合物	<i>t<sub>R</sub></i> /min	分子式	质量分数/%	
				样品 1	样品 2
1	α-蒎烯 α-pinene	13.621	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.68	0.77
2	莰烯 camphene	14.481	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1.62	1.44
3	冬青油烯 sabinene	15.770	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.07	0.06
4	α-蒎烯 α-pinene	15.983	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.23	0.21
5	α-月桂烯 α-myrcene	16.757	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.81	0.91
6	α-萜品烯 α-terpinene	18.153	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.03	-
7	D-柠檬烯 D-limonene	18.810	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.28	0.27
8	桉树脑 eucalyptol	18.959	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	10.22	10.08
9	5-甲基-2-(1-甲基乙基)-1-己醇 1-hexanol, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-	20.548	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	0.09	0.10
10	萜品油烯 terpinolen	21.762	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.05	-
11	α-芳樟醇 α-linalool	22.603	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.12	-
12	龙脑 borneol	26.183	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	6.98	6.81
13	4-萜品醇 4-terpineol	26.588	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.11	0.10
14	α-萜品醇 α-terpineol	27.318	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.27	0.27
15	香叶醇 geraniol	29.982	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.81	0.79
16	2-丁基-1-辛醇 1-octanol, 2-butyl-	30.580	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O	0.16	0.21
17	乙酸冰片酯 bornyl acetate	31.552	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	2.20	2.22
18	乙酸异龙脑酯 isobornyl acetate	32.868	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	0.29	-

续表 1

No.	化合物	$t_R$ /min	分子式	质量分数/%	
				样品 1	样品 2
19	$\delta$ -榄香烯 $\delta$ -elemene	34.357	$C_{15}H_{24}$	1.32	1.18
20	$\alpha$ -胡椒烯 $\alpha$ -copaene	35.623	$C_{15}H_{24}$	0.14	0.13
21	乙酸香叶酯 geraniol acetate	35.774	$C_{12}H_{20}O_2$	0.50	0.45
22	$\alpha$ -葑澄茄油烯 $\alpha$ -cubebene	36.167	$C_{15}H_{24}$	0.26	0.26
23	$\alpha$ -榄香烯 $\alpha$ -elemene	36.230	$C_{15}H_{24}$	0.10	-
24	十二醛 dodecanal	37.158	$C_{12}H_{24}O$	0.14	-
25	$\alpha$ -石竹烯 $\alpha$ -caryophyllen	37.508	$C_{15}H_{24}$	1.12	1.12
26	$\alpha$ -古芸烯 $\alpha$ -gurjunene	37.948	$C_{15}H_{24}$	0.03	0.03
27	$\alpha$ -佛手柑油烯 $\alpha$ -bergamotene	38.103	$C_{15}H_{24}$	0.08	0.08
28	雪松烯 cedrene	38.440	$C_{15}H_{24}$	0.07	0.08
29	( <i>Z</i> )- $\alpha$ -法尼烯 ( <i>Z</i> )- $\alpha$ -farnesene	38.558	$C_{15}H_{24}$	0.02	-
30	杜松二烯 (+)-epi-bicyclosesquiphellandrene	38.749	$C_{15}H_{24}$	0.34	0.39
31	$\alpha$ -法尼烯 $\alpha$ -farnesene	38.961	$C_{15}H_{24}$	0.39	0.49
32	$\alpha$ -石竹烯 $\alpha$ -caryophyllene	39.011	$C_{15}H_{24}$	0.34	0.31
33	大根香叶烯 D germacrene	40.079	$C_{15}H_{24}$	0.50	0.55
34	十五烷 pentadecane	40.424	$C_{15}H_{32}$	0.79	1.11
35	$\alpha$ -愈创木烯 $\alpha$ -guaiene	40.524	$C_{15}H_{24}$	0.52	0.56
36	2,6-二叔丁基对甲酚 butylated hydroxytoluene	40.970	$C_{15}H_{24}O$	0.54	0.79
37	2,4-二叔丁基苯酚 phenol, 2,4-di-tert-butyl-	41.109	$C_{14}H_{22}O$	-	0.53
38	$\zeta$ -杜松烯 $\zeta$ -cadinene	41.386	$C_{15}H_{24}$	0.05	0.07
39	$\epsilon$ -杜松烯 $\epsilon$ -cadinene	41.596	$C_{15}H_{24}$	0.51	0.54
40	桉叶烷-3,7(11)-二烯 udesma-3,7(11)-diene	41.785	$C_{15}H_{24}$	0.23	0.27
41	1,2,3,4,6,8a-六氢-1-异丙基-4,7-二甲基-萘 naphthalene, 1,2,3,4,6,8a-hexahydro-1-isopropyl-4,7-dimethyl-	42.165	$C_{15}H_{24}$	0.37	0.42
42	2,6,10-三甲基-十四烷 tetradecane, 2,6,10-trimethyl-	42.274	$C_{17}H_{36}$	0.25	0.04
43	反式-橙花叔醇 <i>trans</i> -nerolidol	43.353	$C_{15}H_{26}O$	0.38	0.46
44	香橙烯氧化物 aromadendrene oxide	43.569	$C_{15}H_{24}O$	2.79	3.36
45	3-(4,8-二甲基-3,7-壬二烯)呋喃 ( <i>E</i> )-furan, 3-(4,8-dimethyl-3,7-nonadienyl)-, ( <i>E</i> )-	43.729	$C_{15}H_{22}O$	27.69	31.99
46	蓝桉醇 globulol	43.916	$C_{15}H_{26}O$	0.03	-
47	石竹烯氧化物 caryophyllene oxide	44.103	$C_{15}H_{24}O$	0.01	-
48	4-十六碳烯-1-炔-( <i>Z</i> )-4-hexadecen-6-yne, ( <i>Z</i> )-	44.702	$C_{16}H_{28}$	0.78	-
49	库贝醇 cubenol	45.884	$C_{15}H_{26}O$	0.40	0.40
50	tau.-muurolol tau-muurolol	46.474	$C_{15}H_{26}O$	1.05	0.91
51	$\epsilon$ -杜松醇, (-)- $\epsilon$ -cadinol, (-)-	46.600	$C_{15}H_{26}O$	0.16	0.04
52	十七烷 heptadecane	48.462	$C_{17}H_{36}$	0.42	0.53
53	$\alpha$ -檀香醇 $\alpha$ -santalol	48.705	$C_{15}H_{24}O$	7.98	-
54	( <i>E,E</i> )-金合欢醇 ( <i>E,E</i> )-farnesol	49.176	$C_{15}H_{26}O$	7.39	7.23
55	金合欢醇 farnesol	49.508	$C_{15}H_{26}O$	0.26	0.24

由表1可知,样品1共分离鉴定出54个化学成分,样品2共分离鉴定出44个化学成分,其中鉴定出共同的化学成分43个,样品1有11个特有的化学成分,样品2有1个特有的化学成分,样品1有5个未知的化学成分,样品2有4个未知的化学成分。本研究中柳叶蜡梅挥发油中的化学成分主要是烯烃类和醇类物质,其中烯炔类物质种类最多,样品1有26种,占10.57%,样品2有21种;占9.72%,其次是醇类物质,样品1有16种,占36.41%,样品2有13种,占27.64%;其他物质中酯类,样品1占2.99%,样品2占2.67%,其他物质样品1占33%,样品2占38.77%。

样品1和样品2的柳叶蜡梅叶挥发油中质量分数在2%以上的组分有桉树脑10.22%、10.08%,龙脑6.98%、6.81%,乙酸冰片酯2.20%、2.22%,香橙烯氧化物2.79%、3.36%,(E)-3-(4,8-二甲基-3,7-壬二烯)呋喃27.69%、31.99%,(E,E)-金合欢醇7.39%、7.23%。样品1的柳叶蜡梅挥发油中的檀香醇为7.98%。其中含量较高的有桉树脑和(E)-3-(4,8-二甲基-3,7-壬二烯)呋喃。另外还有几种组分含量较少,未能鉴定,有待进一步研究。

#### 4 讨论

《世界蜡梅》中记载了<sup>[1]</sup>蜡梅科7种植物的叶挥发性成分有 $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、蒎烯、柠檬烯、1,8-桉叶素、芳樟醇、樟脑、及异龙脑等。本研究结果显示柳叶蜡梅中含有 $\alpha$ -蒎烯、蒎烯、柠檬烯、1,8-桉叶素、芳樟醇、龙脑,未检测到 $\beta$ -蒎烯、樟脑、异龙脑,可能与采收季节有关。桉树脑、龙脑、乙酸冰片酯、香橙烯氧化物、(E,E)-金合欢醇和(E)-3-(4,8-二甲基-3,7-壬二烯)呋喃等化合物的结构相对稳定,檀香醇

和其他微量化合物的结构不稳定。

本试验中的主要挥发性成分为烯烃类和醇类物质,以萜类居多,萜类化合物通常具有降压降脂、保肝健胃、提神、抗菌消炎和镇痛等作用。香橙烯、石竹烯等对皮肤炎症及消化系统溃疡有较好的作用。桉树脑具有抗菌、防腐杀菌的作用。龙脑即中药冰片用于香料、清洁剂及中成药。柳叶蜡梅挥发性成分及含量说明柳叶蜡梅有很好的药用及食品香料工业应用价值,具有较大的开发潜力<sup>[5]</sup>。本试验结果与欧阳婷等<sup>[5]</sup>研究柳叶蜡梅挥发性成分差异较大,可能是由于不同地域或季节产生的。样品1与样品2存在显著差异,样品1的化学成分种类比样品2的丰富,说明春季的柳叶蜡梅挥发性成分比夏季的丰富,为进一步开发利用柳叶蜡梅的药用保健价值提供了一定的理论依据。本文只对春夏季节2个批次的柳叶蜡梅进行挥发性成分分析,季节变异规律尚需作进一步系统研究。

#### [参考文献]

- [1] 张若蕙,刘洪涛.世界蜡梅.第1册[M].北京:中国科学技术出版社,1998:86,50.
- [2] 中国药典.一部[S].1977:50.
- [3] 胡长玉.香风茶——柳叶蜡梅[J].林业实用科技,2005,2:34.
- [4] 吴令上,斯金平,周慧,等.不同种源鱼腥草中甲基正壬酮变异规律研究[J].中草药,2008(6):922.
- [5] 欧阳婷,麦曦,夏红英,等.柳叶蜡梅叶挥发油化学成分GC-MS分析[J].南昌大学学报:理科版,2010,34(1):78.

[责任编辑 邹晓翠]