

云南清香木绿叶和嫩红叶挥发性成分对比研究

乔永锋, 彭永芳*, 方云山, 黄吉, 张艳芳, 吴成龙 (昆明学院化学科学与技术系, 云南昆明 650031)

摘要 [目的]对比云南清香木绿叶和嫩红叶中的挥发性成分。[方法]采用同时蒸馏萃取(SDE)和气相色谱-质谱(GC-MS)联用法分析比较清香木绿叶和嫩红叶中的挥发性成分,采用峰面积归一化法计算各成分的质量分数。[结果]从绿叶挥发油中鉴定出了114个化合物,嫩红叶挥发油中鉴定出144个化合物。[结论]清香木叶挥发油主要含萜烯类化合物,绿叶和嫩红叶挥发油中有43种成分是相同的,但含量变化较大。

关键词 清香木;挥发油;气-质联用(GC-MS)

中图分类号 S792.99 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2013)04-01583-02

Study on the volatile Component of Green and Red Leaf of the *Pistacia weinmannifolia*

QIAO Yong-feng et al (Chemical Science and Technology Department, Kunming University, Kunming, Yunnan 650031)

Abstract [Objective]The volatile component of green and red leave of the *Pistacia weinmannifolia* were studied. [Method] In the present study, the volatile oil of green and red leave of the *Pistacia weinmannifolia* were extracted by simultaneous distillation and extraction(SDE), followed by the analysis with gas chromatography - mass spectrometry (GC-MS). The relative contents in the volatile oil were determined by area normalization. [Result]The volatile oil of green leaf has 114 compounds while the other oil has 144 compounds. [Conclusion]43 compounds in the two kinds of volatile oil were same, but their contents were varied greatly. Most of the compounds in the both kinds of the volatile oil were terpene compounds.

Key words *Pistacia weinmannifolia*; Volatile oil; Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

清香木(*Pistacia weinmannifolia*)属漆树科黄连木属植物,为常绿灌木或小乔木,别名香叶树、紫柚木、青香树,性喜温暖、耐干热^[1]。该树种散发出来的味道有驱逐苍蝇、蚊子作用,树叶可用于收敛止血、治疗痢疾肠炎等^[2]。Zhao X. Y. 等从清香木叶中分离得到具有抗氧化作用的Pistafolia A和Pistafolia B^[3-4]。

近年来,气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术以准确度高、操作方便等特点被广泛应用于中药材中挥发性成分分析^[5]、食品中残留农药分析^[6]、香精香料中挥发性成分分析^[7-8]、环境样品中挥发成分分析^[9]、生物样品中挥发成分分析^[10-11]等。周葆华采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术对清香木叶挥发油进行了化学成分的研究,鉴定出清香木叶挥发油的28种化合物^[12]。蔡宝国等用顶空固相微萃取和气相色谱质谱-联用技术对清香木叶的香气成分进行分析,共分离鉴定出了76种化学成分^[13]。为了进一步研究清香木叶成分,笔者采用气相色谱-质谱(GC-MS)计算机联用技术,首次对清香木的绿叶和红嫩叶的挥发性成分进行提取,并对2种挥发油的化学成分进行对比分析,为拓展清香木叶在医药、食品、化妆品工业中的应用提供理论依据。

1 材料与与方法

1.1 试验材料

1.1.1 仪器。7890-5975气相色谱-质谱-计算机联用仪(GC-MS-DS,美国Hewlett Packard),同时蒸馏萃取(Simultaneous Distillation Extraction, SDE)装置。

1.1.2 试剂。乙醚(分析纯)、无水硫酸钠(分析纯)、去离子水。

1.1.3 材料。清香木鲜叶样品于2010年10月采自昆明学院花园,清香木经昆明学院生命科学与技术系挂牌鉴定。

1.2 研究方法

1.2.1 挥发油提取。将新采摘的清香木鲜绿叶和鲜嫩红叶洗净晾干粉碎后,各称取30g,置于500ml的圆底烧瓶中,加250ml蒸馏水。连接同时蒸馏萃取装置(带有无水乙醇为冷凝液)。将圆底烧瓶置于电热套中加热,另一端接口用25ml小圆底烧瓶量取20ml乙醚,用水浴加热,调整温度为35℃。打开电源开始加热,冷凝回流3~4h,始终保持大圆底烧瓶中为微沸状态,加热完毕后冷却片刻,收集乙醚萃取液,将乙醚萃取液放入盛有适量无水硫酸钠的三角瓶中干燥,过夜,过滤得乙醚液,蒸馏除去乙醚,余留的为挥发油,样品置于4℃冰箱中待测。

1.2.2 气相色谱条件。色谱柱为HP-5MS毛细管柱(30m×250μm×0.25μm),载气为He,总流速54.00ml/min,分流流量50ml/min,压力7.6522psi(即52.76kPa),柱头压40.65kPa。程序升温25℃保持5min,然后以2℃/min 220℃,220℃保持4min。进样口温度270℃,接口温度190℃。进样量1μl,分流比1:1。

1.2.3 质谱条件。质谱条件:离子源为电子轰击式(EI)方式,电离电压70eV;采集模式为全扫描;扫描质量范围m/z 50.0~550.0;离子源温度为230℃,四级杆温度为150℃,灯丝电流为34.6μA。

1.2.4 测定和数据处理方法。取已经处理好的挥发油样品各1μl,用气相色谱-质谱-联用分析仪进行检测,得离子流图(图1、2)。通过GC-MS-DS色谱计算机数据处理系统检索标准图谱数据库(NIST05a.L),确认清香木鲜绿叶和鲜嫩红叶的化学成分;用峰面积归一化法进行定量分析,分别得出各化学成分的相对百分含量,为了提高分析准确度,表1中显示的是绿叶和鲜嫩红叶共同含有且含量大于0.1%的化

基金项目 昆明学院科学研究项目(2009L14);云南省大学生创新实验项目(S1108)。

作者简介 乔永锋(1978-),男,河南郑州人,讲师,硕士,从事天然有机物的合成和分析研究, E-mail:56092891@qq.com。*通讯作者,教授,硕士,从事天然物分离分析研究, E-mail:pengyongfang@hotmail.com。

收稿日期 2012-12-24

合物或者某叶子中含量大于 0.5% 的化合物。

2 结果与分析

通过同时蒸馏萃取清香木叶,经处理得黄色具有芳香气味挥发油,经气相-质谱色谱仪(GC-MS)分析,辅助检索计算机数据处理系统检索标准图谱数据库(NIST05a.L),经过数据处理得到符合条件的化学成分共有 50 种。在清香木绿叶中含有 45 种,占峰面积的 92.61%;而清香木嫩红叶中含有 48 种,占峰面积的 87.56%。

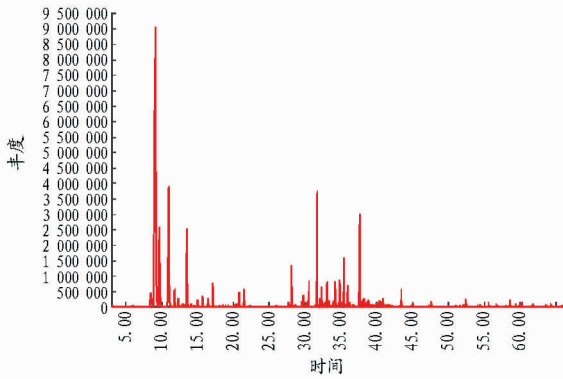


图1 清香木绿叶总离子流

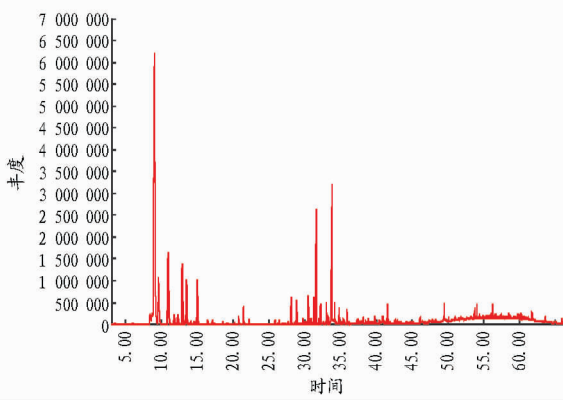


图2 清香木嫩红叶总离子流

清香木绿叶中挥发性成分主要是烯萜类化合物,含量在 1% 以上的有 11 种化合物,分别是: α -蒎烯、 β -蒎烯、苈烯、石竹烯、反式-橙花叔醇、1,7,7-三甲基-三环[2.2.1.0(2,6)]庚烷、 β -月桂烯、芳樟醇、2,5,6-三甲基 1,3,6-庚三烯、二环大根香叶烯、 α -法尼烯,占挥发油总量 73.73%;而清香木嫩红叶含量在 1% 以上的有 15 种挥发性成分,它们是: α -蒎烯、2-十二烯醛、 β -蒎烯、石竹烯、苈烯、3,7,7-三甲基-二环[4.1.0]庚-2-烯、1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,4-环己二烯、1,7,7-三甲基-三环[2.2.1.0(2,6)]庚烷、1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,4-环己二烯、4-甲基-1-(1-甲基乙基)-脱氢化衍生物二环[3.1.0]己烷、2,5,6-三甲基 1,3,6-庚三烯、2,4,5-三甲基苯甲醛、1-乙炔基-1-甲基-2,4-二(1-甲基乙炔基)-环己烷、十三醛、(Z,Z,Z)-1,5,9,9-四甲基-1,4,7-环十一三烯、二环大根香叶烯,占挥发油总量 75.37%。

试验结果表明,清香木叶中挥发油成分复杂,主要有烯类、酯类、醇类、芳香烃、醛类和烷烃类等化合物,其中烯类以萜烯种类居多。

表1 挥发性物质分析结果

中文名称	分子式	保留时间/min	绿叶峰面积/%	嫩红叶峰面积/%
3-己烯-1-醇	C ₆ H ₁₂ O	5.954	0.14	0.17
1,7,7-三甲基-三环[2.2.1.0(2,6)]庚烷	C ₁₀ H ₁₆	8.442	1.90	1.18
4-甲基-1-(1-甲基乙基)-脱氢化衍生物二环[3.1.0]己烷	C ₁₀ H ₁₆	8.723	-	1.16
α -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	9.095	37.40	32.73
苈烯	C ₁₀ H ₁₆	9.636	6.72	4.45
β -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	10.949	10.57	6.70
β -月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	10.773	1.09	0.70
α -水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	12.297	0.55	0.67
3,7,7-三甲基-二环[4.1.0]庚-2-烯	C ₁₀ H ₁₆	12.909	0.22	4.15
邻异丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₆	13.309	0.11	0.21
3-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	13.518	5.02	2.94
(E)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯	C ₁₀ H ₁₆	14.093	0.19	0.13
(Z)-3,7-二甲基辛-1,3,6-三烯	C ₁₀ H ₁₆	14.582	0.06	0.12
1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,4-环己二烯	C ₁₀ H ₁₆	15.015	0.33	2.51
α -甲基- α -[4-甲基-3-戊烯基]噁丙环甲醚	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	15.715	0.56	-
芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	17.149	1.06	0.21
2,4,6-二甲基(E,Z)-2,4,6-辛三烯	C ₁₀ H ₁₆	18.553	0.14	0.12
1,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚烷-2-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	20.201	0.13	0.07
(-)-4-萜品醇	C ₁₀ H ₁₈ O	20.777	0.66	0.41
p-薄荷-1-烯-8-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	21.457	0.73	0.85
2,5,6-三甲基-1,3,6-庚三烯	C ₁₀ H ₁₆	28.128	1.60	1.15
2,4,5-三甲基苯甲醛	C ₁₀ H ₁₂ O	28.882	-	1.12
衣兰烯	C ₁₅ H ₂₄	29.583	0.21	0.07
α -可巴烯	C ₁₅ H ₂₄	29.777	0.42	0.23
十氢-3a-甲基-6-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-环丁二烯并[1,2:3,4]二环戊烯	C ₁₅ H ₂₄	30.152	0.24	0.18
八氢-7-甲基-3-亚甲基-4-(1-甲基乙基)-1H-环戊二烯并[1,3]环丙烯并[1,2]苯	C ₁₅ H ₂₄	30.418	0.25	0.11
1-乙炔基-1-甲基-2,4-二(1-甲基乙炔基)-环己烷	C ₁₅ H ₂₄	30.521	0.98	1.10
十三醛	C ₁₃ H ₂₆ O	31.31	-	1.06
石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	31.65	5.65	4.97
1-八氢-7-甲基-3-亚甲基-4-(1-甲基乙基)-H-环戊二烯并[1,3]环丙烯并[1,2]苯	C ₁₅ H ₂₄	32.026	0.36	0.29
β -榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	32.261	0.83	0.79
1-甲基-5-亚甲基-8-(1-甲基乙基)-1,6-环癸二烯	C ₁₅ H ₂₄	32.655	0.24	0.11
(Z,Z,Z)-1,5,9,9-四甲基-1,4,7-环十一三烯	C ₁₅ H ₂₄	33.024	0.90	1.08
十氢-1,1,7-三甲基-4-亚甲基-1H-环丙烯并[e]萘	C ₁₅ H ₂₄	33.313	0.27	0.29
2-十二烯醛	C ₁₂ H ₂₂ O	33.814	-	10.25
1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢-7-甲基-4-亚甲基-1-异丙基-萜	C ₁₅ H ₂₄	34.023	0.21	0.21
1-甲基-5-亚甲基-8-(1-甲基乙基)-6-环癸二烯	C ₁₅ H ₂₄	34.177	0.98	0.95
二环大根香叶烯	C ₁₅ H ₂₄	34.813	1.24	1.01
α -法尼烯	C ₁₅ H ₂₄	35.393	1.82	0.22
1,2,3,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-萜	C ₁₅ H ₂₄	35.917	0.88	0.61
2,4a,5,6,7,8-六氢-3,5,5,9-四甲基-1H-苯并环庚烯	C ₁₅ H ₂₄	36.217	0.22	0.10
反式-橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	37.585	4.68	0.17
桉油烯醇	C ₁₅ H ₂₄ O	37.980	0.38	0.16
蓝桉醇	C ₁₅ H ₂₄ O	38.212	0.59	0.40
喇叭茶醇	C ₁₅ H ₂₄ O	38.518	0.16	0.12
4-异丙基-1,6-二甲基-1,2,3,4,4a,7-六氢萜	C ₁₅ H ₂₄	39.917	0.17	0.08
杜松醇	C ₁₅ H ₂₆ O	40.420	0.38	0.18
毕橙茄醇	C ₁₅ H ₂₆ O	40.897	0.50	0.33
2-十二烯醛醇	C ₁₂ H ₂₂ O	41.567	-	0.74
金合欢醇	C ₁₅ H ₂₆ O	43.415	0.87	-

育的重要措施之一,正确实施人工修枝有利于树干形质的提高,也有利于干、枝、叶之间合理物质分配^[10]。单干型南方红豆杉作为林下培育的主要目标。由于南方红豆杉自然整枝能力较弱,残留的节疤影响主干美感。如何科学合理进行修枝是林下观赏型南方红豆杉关键技术,为此进行不同修枝强度试验。

表 4 不同修枝强度对观赏型南方红豆杉影响情况

处理	地径 cm	冠幅 m	抽梢 cm	枝叶浓 密度得分	叶色 得分
①	3.42A	1.63a	71.30A	3.50	3.63a
②	3.23B	1.53b	53.00B	3.43	3.43ab
③	3.08C	1.50c	44.30C	3.47	3.13b
F 值	179.75	8.52	446.17	0.50	8.15

注: $F_{0.05} = 6.94, F_{0.01} = 21.2$ 。

试验结果(表 4)表明:对幼树的地径、冠幅、当年抽梢等方面影响,不同处理间存在显著性或极显著性差异,弱度修枝优于中度修枝和空白对照。对叶片色泽影响,弱度修枝与中度修枝、中度修枝与空白对照间均无显著性差异,且弱度修枝显著性优于空白对照。对枝叶浓密度影响,处理间无显著性差异。究其原因弱度修枝,树冠下部光合作用微弱而大量消耗树体养分和水分的枝叶。

3 结论与讨论

(1)林下观赏型南方红豆杉培育,在I、II类立地培育效果显著优于III类地,这与前人的研究结论相同^[11]。建议在生产中须选择I、II类立地进行集约经营。

(2)在林木稀疏的林分进行林下培育时,采用多年生南方红豆杉苗木,可以显著提高成活率及造林成效。

(上接第 1584 页)

3 结论与讨论

(1)从清香木叶挥发油中,绿叶鉴定了 114 个化合物,红嫩叶鉴定了 144 个化合物,而绿叶和鲜嫩红叶共同含有且含量大于 0.1% 的化合物或者某叶子中含量大于 0.5% 的化合物共有 50 种。

(2)清香木绿叶和红嫩叶 2 种叶子的挥发油中,对香气影响较大的成分有 43 种相同,但含量差异较大。

(3)烯萜类化合物是清香木具有浓郁香气的主要成分,在绿叶中含量大于 5% 的 4 种烯含量由高到低依次是: α -蒎烯、 β -蒎烯、 δ -蒎烯、石竹烯,占总挥发油量的 60.34%;在嫩红叶中含量大于 5% 的 3 种烯含量由高到低依次是: α -蒎烯、 β -蒎烯、 δ -蒎烯,3 种化合物占总挥发油量的 49.68%。烯萜类化合物有多方面的生理活性,有镇咳、祛痰、解热、抗菌消炎等功效,特别是清香叶中含量较高的 β -蒎烯,更是生产多种香料和维生素 A、维生素 E 等重要原料。清香木茎挥发油是生产香精的好原料,也是开发新药的好资源。

(4)在清香木中含量最高的是 α -蒎烯,这与周葆华^[12]和蔡宝国研究得出^[13]的清香木成分有所差别,可能是环境、地域不同造成挥发成分的组成和含量不同,这也形成了云南清香木具有独特芳香气昧。

(5)通过对比同一类植株不同部位挥发油的成分,并选

(3)对幼树的地径、冠幅、当年抽梢等方面影响,不同修枝强度间有显著性或极显著性差异,弱度修枝优于中度修枝和空白对照。对叶片色泽影响,弱度修枝与中度修枝、中度修枝与空白对照间均无显著性差异,且弱度修枝显著性优于空白对照。综合表现,弱度修枝可显著性促进植株生长,且观赏性状表现理想。

(4)林分结构动态调控技术作为一种全新技术,能够协调林分结构,在林下观赏型南方红豆杉培育明显优于常规造林前结构调整和空白对照,可以推广。

参考文献

- [1] 包晴忠, 邹光启. 云南省红豆杉树种生态特性的比较研究[J]. 林业调查规划, 2005, 30(3): 94 - 99.
- [2] 连大鹏. 杉木人工林不同郁闭度对其林下套种的南方红豆杉生长的影响[J]. 林业勘察设计, 2011(1): 149 - 151.
- [3] 简荣林. 不同施肥技术对南方红豆杉幼林生长量的影响[J]. 林业资源管理, 2007(6): 61 - 63.
- [4] 苏晋伙. 杉木林下南方红豆杉初期生长分析[J]. 亚热带农业研究, 2010, 6(2): 86 - 89.
- [5] 欧建德. 观赏型南方红豆杉地理种源试验及优良地理种源的选择初步研究[J]. 西北林学院学报, 2012, 27(4): 134 - 140.
- [6] 欧建德. 南方红豆杉叶片性状的遗传变异及相关性研究[J]. 安徽农学通报, 2012, 18(9): 30 - 31, 86.
- [7] 欧建德. 不同地理种源南方红豆杉幼林观赏性状遗传变异初探[J]. 西南林业大学学报, 2012, 32(4): 41 - 44, 65.
- [8] 欧建德, 张卫明, 吴载璋, 等. 观赏型南方红豆杉优树选择标准与方法的初步研究[J]. 现代农业科技, 2012(18): 146 - 147, 149.
- [9] 秦建华, TITUS S J, HUANG S M, 等. 林分生长与产量模型系统研究综述[J]. 林业科学, 2002, 38(1): 122 - 129.
- [10] 黄枢, 沈国舫. 中国造林技术[M]. 北京: 中国林业出版社, 1993: 1 - 635.
- [11] 廖国华. 南方红豆杉短周期药用林高产栽培技术研究[J]. 福建农业学报, 2009, 24(1): 75 - 81.

取含量较高的化合物做为主要分析对象,提高了分析的准确度。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社出版, 2005: 95 - 110.
- [2] 谢赞. 清香木的繁殖及开发利用[J]. 林业实用技术, 2002(11): 29.
- [3] WEI T T, SUN H D, ZHAO X Y, et al. Scavenging of reactive oxygen species and prevention of oxidative neuronal cell damage by a novel gallotanin, Pistafolia A[J]. Life Science, 2002, 70: 1889 - 1899.
- [4] ZHAO X Y, SUN H D, HOU A J, et al. Antioxidant properties of two gallotannins isolated from the leaves of Pistacia weinmannifolia[J]. Biochimica et Biophysica Acta, 2005, 1725: 103 - 110.
- [5] 李晓如, 梁逸曾, 杨辉, 等. 中药药对的化学成分研究——川芎赤芍挥发油的 GC/MS 分析[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(3): 443 - 448.
- [6] 张新忠, 罗逢健, 张芬, 等. 分散固相萃取净化气相色谱串联质谱法测定茶叶、西葫芦和芒果中噻嗪酮和噻嗪酮残留量[J]. 分析化学, 2012, 40(11): 1686 - 1692.
- [7] 李明, 李在均, 李观燕, 等. 对称烷基咪唑离子液体单滴微萃取 - 气质联用测定天然香料中酯类成分[J]. 化学学报, 2012, 70(15): 1620 - 1630.
- [8] 邹小兵, 陶进转, 夏之宁, 等. 微波提取对挥发油化学成分的影响[J]. 分析化学, 2011, 39(1): 142 - 145.
- [9] 常青云, 周欣, 高书涛, 等. 悬浮固液相微萃取 - 气相色谱联用测定水样中酰胺类除草剂残留[J]. 分析化学, 2012, 40(4): 523 - 528.
- [10] 王玉军, 邢志贤, 张秀芳, 等. 便携式气相色谱 - 质谱联用仪现场测定畜禽粪便堆肥中挥发性有机物[J]. 分析化学, 2012, 40(6): 899 - 903.
- [11] 吴胜明, 封波, 程建华, 等. 小鼠血清中内源性代谢物的 GC/TOF - MS 分析[J]. 高等学校化学学报, 2012, 33(6): 1188 - 1194.
- [12] 周葆华. 清香木叶挥发油化学成分及其抑菌作用[J]. 应用化学, 2008, 25(3): 305 - 308.
- [13] 蔡宝国, 崔俊杰, 姜荫, 等. 顶空固相微萃取气相色谱质谱法分析清香木中的香气成分[J]. 上海应用技术学院学报: 自然科学版, 2011, 3(11): 25 - 29.