毛杨梅叶挥发性化学成分的GC-MS分析

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

摘 要：采用同时蒸馏萃取法(SDE)提取杨梅叶挥发油化学成分，利用气相色谱-质谱(GC-MS)联用方法进行分析，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。结果表明，从杨梅叶中分离出51个色谱峰，鉴定出40种化合物，占挥发物组成的97.33%，其中主要成分为橙花叔醇(13.46%)、α-蒎烯(13.46%)、α-芹子烯(12.28%)、β-石竹烯(11.66%)、β-芹子烯(9.71%)、α-石竹烯(8.94%)、α-杜松醇(5.32%)、芳樟醇(4.06%)。

关键词：毛杨梅叶；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 **文章编号**：1004-874X(2011)16-0088-02

GC/MS analysis of volatile components from leaf of *Myrica esculenta* Buch.-Ham.

MA Hui-fen[1,2], YAN Zheng-liang[1,2], ZE Sang-zi[1], LI Yong-jie[1], NING De-lu[1], YU Zhen[3]
(1.*Economic Forest Research Institute of Yunnan Academy of Forestry, Kunming* 650204, *China*;
2.*Key Laboratory of Forestry Plant Cultivation and Utilization of Yunnan Province/Yunnan Laboratory forConservation of Rare, Endangered & Endemic Forest Plants, Kunming* 650204, *China*;
3. *Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, The Chinese Academy of Sciences, Kunming* 650204, *China*)

Abstract: The volatile oil of *Myrica esculenta* Buch.-Ham. 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 51 constituent, 40 components were indentified, which acount for 92.92% of the total volatile oil. The major constituents were Nerolidol(13.46%)、α-pinene(13.46%)、α-Selinene(12.28)、β-Caryophyllene(11.66%)、β-Selinen(9.71%)、α-Caryophyllene(8.94%)、α-cadinol(5.32%)、Linalool(4.06%).

Key words: *Myrica esculenta* Buch.-Ham.leaf; volatile components; GC-MS; simultaneous distillation extraction

毛杨梅（*Myrica esculenta* Buch.-Ham.），别名大树杨梅，是杨梅科杨梅属植物[1-2]。原产浙江，后经云南石屏县引进，再经云南富民县引进种植，因富民县土地肥沃，气候适宜，种出的杨梅树壮、果大、肉多味美、酸甜可口，因而远近闻名。毛杨梅可分荜脐和东榧两个品种。因其树大，故当地人称之为“大树杨梅”。大树杨梅在云南为珍稀水果，其特点是个大核小、酸甜适中，且具有除湿消暑、止泻利尿的药用功能。杨梅枝叶和根皮在我国大陆、台湾地区和日本等地常用作收敛剂、解毒剂和肠胃止泻剂等传统中药成分[3-4]。

目前对杨梅的研究主要集中在杨梅果实的保鲜和杨梅产品的开发上，而对杨梅叶的研究较少。杨梅树叶资源丰富，如能开发利用杨梅叶资源，可以在基本不增加投入的前提下增加果农的收入，具有重要的现实意义[5]。本研究采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术对国内资源丰富的毛杨梅鲜叶的挥发性化学成分含量进行测定，旨在为系统开发杨梅植物源在医药、食品和保健领域的应用提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

收稿日期：2011-05-23
基金项目：云南省重点新产品开发计划项目(2009BB006)；国家林业公益性行业科研专项(200704002)
作者简介：马惠芬(1978-)，女，回族，助理研究员，E-mail：mahf_2004@126.com
通讯作者：闫争亮(1965-)，男，博士，副研究员，E-mail：yan_zhengliang@126.com

供试鲜毛杨梅树叶采自昆明树木园；正己烷为分析纯；HP6890GC/5973MS气相色谱-质谱联用仪购自美国Agilent公司。

1.2 试验方法

1.2.1 挥发性化学成分的提取 采用同时蒸馏法(SDE)提取毛杨梅叶片挥发油[6]。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，用医用小刀将韧皮部剪成2 mm×2 mm的碎屑，称取350 g放入同时蒸馏萃取装置，以正己烷为萃取剂，同时蒸馏萃取5 h后，用旋转蒸发仪除去正己烷，无水硫酸钠干燥，将所得提取液置于-10℃保存备用。

1.2.2 气相色谱-质谱测定 GC条件：HP-SMS石英毛细管柱为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；载气为高氦气。

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 结果与分析

毛杨梅叶的挥发性成分经同时蒸馏萃取(SDE)及气相色谱-质谱分析，得到总离子流色谱图，如图1所示。采用计算机对各峰质谱图进行wiley7n.1标准谱图库检索，根据质谱裂解规律进行核对，利用峰面积归一化法计算各组分的相对含量。共分离出51个色谱峰，鉴定出40种化合

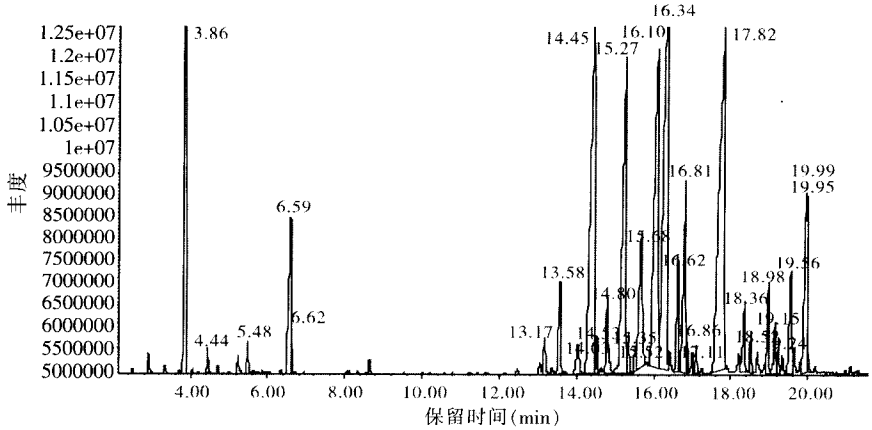

图 1　毛杨梅树叶挥发物的总离子流图

物,占挥发物组成的 97.33%,结果见表 1。

从表 1 可以看出，毛杨梅叶挥发性化学成分主要由萜醇、萜烯类化合物组成,挥发性化学成分中含量相对较高的化合物为橙花叔醇(13.46%)、α-蒎烯(13.46%)、α-芹子烯 (12.28%)、β-石竹烯 (11.66%)、β-芹子烯(9.71%)、α-石竹烯(8.94%)、α-杜松醇(5.32%)。其中,橙花叔醇、β-石竹烯、α-石竹烯是构成毛杨梅叶香气成分的主要成分。

表 1　毛杨梅树叶挥发性物质的 GC-MS 分析结果

序号	保留时间(min)	挥发性成分	相似度(%)	峰面积百分比(%)
1	2.924	3-己烯-1-醇	96	0.70
2	3.698	三环萜	95	0.07
3	3.840	α-蒎烯	97	13.46
4	4.045	莰烯	97	0.11
5	4.436	β-蒎烯	97	0.44
6	4.721	顺 3-己烯乙酸酯	83	0.15
7	5.226	柠檬烯	98	0.30
8	5.274	顺-罗勒烯	94	0.06
9	5.480	反-罗勒烯	98	0.51
10	5.862	1-辛醇	86	0.03
11	6.345	异松油烯	98	0.06
12	6.562	芳樟醇	97	4.06
13	6.615	壬醛	95	0.84
14	8.103	龙脑	95	0.06
15	8.643	α-松油醇	91	0.18
16	12.457	荜澄茄油烯	98	0.06
17	13.053	α-依兰烯	97	0.15
18	13.168	α-古巴烯	99	0.49
19	13.563	β-榄香烯	99	0.74
20	14.022	α-古芸烯	99	0.56
21	14.375	β-石竹烯	99	11.66
22	14.528	β-荜澄茄油烯	98	0.38
23	14.795	香树烯	99	1.21
24	15.203	α-石竹烯	98	8.94
25	15.353	别香树烯	99	0.51
26	15.516	马兜铃烯	78	0.39
27	15.671	γ-芹子烯	94	3.14
28	16.009	β-芹子烯	99	9.71
29	16.282	α-芹子烯	99	12.28
30	16.598	γ-杜松烯	94	1.24
31	16.808	δ-杜松烯	99	2.72
32	17.698	橙花叔醇	95	13.46
33	18.195	斯巴醇	99	0.20
34	18.342	蓝桉醇	94	0.97
35	18.480	绿花白千层醇	99	0.40
36	18.689	β-桉叶油醇	86	0.25
37	18.962	5-表-新臭根子草醇	96	0.92
38	19.135	α-桉叶油醇	83	0.46
39	19.928	α-杜松醇	95	5.32
40	21.107	金合欢醇	94	0.14

3　讨论

本研究结果表明,毛杨梅叶挥发性化学成分主要由萜醇、萜烯类化合物组成,挥发性化学成分中含量相对较高的化合物有橙花叔醇(13.46%)、α-蒎烯(13.46%)、α-芹子烯(12.28%)、β-石竹烯(11.66%)、β-芹子烯(9.71%)、α-石竹烯(8.94%)、芳樟醇(4.06%)、α-杜松醇(5.32%)。与文献[4-7]报道的矮杨梅叶[7]、杨梅种的乌杨梅叶[4]、丁岙杨梅叶[8]、木叶杨梅叶、黑炭杨梅叶及东魁杨梅叶[5]的主要挥发性化学成分相比,橙花叔醇、α-蒎烯、β-石竹烯、α-石竹烯这 4 种成分在各个品种的杨梅叶中都是主要成分,说明这 4 种成分是构成杨梅叶挥发油的主要成分。

但各个品种的杨梅叶的挥发性成分还是具有明显的不同，其中毛杨梅与同属不同种的矮杨梅相同的成分有 10 种,与乌杨梅(杨梅)相同的成分有 8 种,与丁岙杨梅(杨梅)相同的成分有 4 种,与木叶杨梅、黑炭杨梅及东魁杨梅(杨梅)相同的成分最少、仅 3 种。这些差异是否与亲缘关系的远近有关,还需进一步研究探讨。

参考文献:

[1] 中国树木志编辑委员会.中国树木志(第 2 卷)[M].北京:中国林业出版社,1985:2112.

[2] 庄卫东,潘一山.我国杨梅种质资源研究进展[J].福建林业科技,2001,28(2):54-57.

[3] Matsuda H, Morikawa T, Tao J, et al. Bioactive constituents of Chinese natural medicine Ⅶ: inhibit ors of degranulati on in RBL-2H3 cells and absolute sterostructures of three new diarylhep tanoid glycosides from the bark of Myrica rubra[J]. Chem Pharm Bull, 2002,50:208-215.

[4] 钟瑞敏,张振明,王羽梅,等.杨梅叶芳香精油的成分鉴定及抗氧化活性[J].华南理工大学学报(自然科学版),2006,34(3):49-53,81.

[5] 刁银军,许玲玲,麻佳蕾,等. GC-MS 联用分析三个品种杨梅树叶的挥发油组分[J].化学分析计量,2009,18(1):25-28.

[6] 朱凤妹,杜彬,李军,等.利用 GC-MS 技术分析三棱挥发油化学成分[J].天然产物研究与开发, 2010,22:253-256.

[7] 刘宁,林铁,李正芬.矮杨梅叶挥发油的 GC-MS 分析[J].中国实验方剂学杂志,2004,10(4):14-16.

[8] 王贤亲,潘晓军,林丹.丁岙杨梅叶挥发油的 GC-MS 分析[J].食品研究与开发,2009,30(2):98-99.