

香粉叶挥发性成分的提取和分析

黄品鲜^{a*} 赖芳^b 周永红^b 刘雄民^b

(^a广西大学科技处 南宁 530004; ^b广西大学化学化工学院 南宁 530004)

摘 要 采用水蒸汽蒸馏法提取香粉叶的挥发组分,用乙醚萃取蒸馏溶液的挥发性成份,利用气相色谱-质谱联用仪分别定性定量分析了它们的化学成分。结果表明,挥发油的提取率为0.75% (质量百分数,下同),主要成分有:1,8-桉叶素 28.94%、 α -甲基香豆酮 15.75%、4-松油醇 5.13%、 α -松油醇 11.22%、2-羟基肉桂酸 7.97%、愈创木醇 2.87%。水层乙醚萃取物得率为0.25%,主要成分有:2-甲基苯并呋喃 8.47%、2H-1-苯并吡喃-2-酮 24.13%、2H-1-苯并吡喃-3-醇-3,4-二氢乙酸酯 18.07%、*p*-羟甲基苯基缩水甘油酯 2.09%、1-苯基苯乙基-3,3-二乙酯 4.50%、丙三醇二乙酸酯 17.19%、乙酸金合欢酯 11.80%。

关键词 香粉叶,挥发性成分,提取,GC-MS

中图分类号:O629.6

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)03-0311-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00156

香粉叶(*Lindera Pulcherrima*(Wall.))为常绿灌木或小乔木,小枝无毛,生长于山地山谷、水旁林中。主要分布在广西,在广东、贵州、湖南和四川也有分布^[1]。广西有些地方用该植物作为蔬菜食用,也有把香粉叶粉碎后调入养猪饲料,能使猪体重增加。香粉叶的芳香气味持久,具有潜在的应用前景。但至今为止,该植物的挥发成分的提取和分析还没有报道。植物的挥发成分提取通常采用水蒸汽蒸馏法和改进的水蒸气蒸馏法,这些方法提取中药挥发油的研究国内外已有很多文献报道^[2-6],其中,提取残留水溶液中的可溶性挥发组分的方法对研究植物有效成分很有意义^[7-9]。

本研究文采用水蒸汽蒸馏法提取香粉叶的挥发成分,采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)定性定量分析提取精油和溶解在水中的化学成分,比较它们的组分差异,旨在研究香粉叶的香料价值和食用价值,从天然界中寻找新型香料,为香粉叶植物种植提供应用基础。

1 实验部分

1.1 仪器、材料和试剂

GC-MS/QP5050A 型气相色谱-质谱联用仪(日本岛津)。

香粉叶来自广西崇左县,由广西大学林学院植物保护和育种专家温远光教授鉴定为 *Lindera Pulcherrima*(Wall.) Benth. Var. *Attenuate* Allen.,采集的新鲜枝叶放在冰箱中保存,7 d 内进行水蒸气蒸馏提取。

乙醚(含量 $\geq 99.0\%$),无水硫酸钠(含量 $\geq 98.0\%$),实验用水为蒸馏水。

1.2 仪器条件

进行 GC-MS 分析时,GC 条件:DB-1 弹性石英毛细管柱,30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m,载气为高纯 N₂ 气,柱前压 47 kPa,分流比 1:50;三阶程序升温:初始温度 60 $^{\circ}$ C,保持 1 min,以 2 $^{\circ}$ C/min 升至 80 $^{\circ}$ C,然后 3 $^{\circ}$ C/min 升至 150 $^{\circ}$ C,再以 6 $^{\circ}$ C/min 升至 250 $^{\circ}$ C 保持 5 min。

MS 条件:EI 离子源,电子能量 70 eV,电子倍增器 1.5 kV,扫描质量范围 20~500,进样量 0.5 μ L。全扫描方式。

1.3 香粉叶组分提取

按照文献[2-3]方法,取 200 g 香粉叶的枝叶放入水蒸汽蒸馏器,用水蒸汽蒸馏法提取 6 h,静止

12 h,分离出上层油层,得到精油 1.5 g,得率为 0.75% (质量分数)。

水层和蒸馏瓶中的液体用蒸馏法蒸馏,收集 400 mL 馏出液,用 150 mL 乙醚萃取 3 次,合并萃取液,用无水硫酸钠干燥,50 ℃ 水浴下浓缩得到产物 0.5 g,水层挥发成分得率 0.25%。

2 结果与讨论

对得到的油层和水层 2 个样品分别进行 GC-MS 成分分析。

油层总离子流图上共分离出 52 个色谱峰,鉴定了其中的 47 种化合物,占总含量的 93.16%,未鉴定成分为 7 个色谱峰,含量 6.84%。水层乙醚萃取物共分离出 41 个色谱峰,鉴定了其中的 33 种化合物,占总含量的 96.28%,未鉴定成分为 7 个色谱峰,含量 3.34%。

采用峰面积归一化法得出各组分的相对含量,各色谱峰相应的质谱图检索采用 NIST 标准谱库进行检索,并逐个解析各峰相应的质谱图,定性定量结果如表 1 和表 2 所示。

表 1 香粉叶挥发油化学成分

Table 1 Chemical constituents of the essential oil of *Lindera Pulcherrima*(Wall.)

No.	Time/min	Compound	Formula	M_r	Area/%
1	5.300	α -Thujene	$C_{10}H_{16}$	136	0.15
2	5.521	α -Pinene	$C_{10}H_{16}$	136	1.14
3	5.821	Camphene	$C_{10}H_{16}$	136	0.10
4	6.502	β -Pinene	$C_{10}H_{16}$	136	1.37
5	6.775	β -Myrcene	$C_{10}H_{16}$	136	0.69
6	7.246	α -Phellandrene	$C_{10}H_{16}$	136	1.11
7	7.650	(<i>E</i>)-3-Caren-2-ol	$C_{10}H_{16}O$	152	0.67
8	8.622	Eucalyptol	$C_{10}H_{18}O$	154	28.94
9	9.136	γ -Terpinene	$C_{10}H_{16}$	136	0.29
10	10.039	Terpinolene	$C_{10}H_{16}$	136	0.24
11	13.225	α -Methybenzofuran	C_9H_8O	132	15.78
12	14.142	4-Terpinenol	$C_{10}H_{18}O$	154	5.13
13	15.042	α -Terpineol	$C_{10}H_{18}O$	154	11.21
14	15.137	<i>cis</i> -Sabinol	$C_{10}H_{16}O$	152	0.06
15	15.250	<i>cis</i> -Piperitol	$C_{10}H_{18}O$	154	0.06
16	16.773	Nerol	$C_{10}H_{18}O$	154	0.42
17	18.002	Bornyl acetate	$C_{12}H_{20}O_2$	196	1.29
18	18.500	no identification			2.84
19	19.775	Limonene dioxide	$C_{10}H_{16}O_2$	168	1.05
20	20.977	<i>Z</i> -Nerol acetate	$C_{12}H_{20}O_2$	196	0.58
21	21.723	<i>E</i> -Nerol acetate	$C_{12}H_{20}O_2$	196	1.78
22	21.878	Copaene	$C_{15}H_{24}$	204	0.76
23	23.392	2-Hydroxycinnamic acid	$C_9H_8O_3$	164	7.97
24	23.545	no identification			1.49
25	23.635	no identification			1.94
26	23.843	Cinnamyl acetate	$C_{11}H_{12}O_2$	176	0.86
27	23.918	no identification			0.03
28	24.379	α -Caryophyllene	$C_{15}H_{24}$	204	0.24
29	24.556	β -Caryophyllene	$C_{15}H_{24}$	204	0.12
30	24.963	γ -Murolene	$C_{15}H_{24}$	204	0.12
31	25.252	no identification			0.06
32	25.525	δ -Guaiene	$C_{15}H_{24}$	204	0.08
33	25.610	α -Murolene	$C_{15}H_{24}$	204	0.07
34	26.280	β -Guaiene	$C_{15}H_{24}$	204	0.44
35	27.023	β -Elemene	$C_{15}H_{24}$	204	0.58
36	27.342	Nerolidol	$C_{15}H_{26}O$	222	0.07
37	27.882	Caryophyllene oxide	$C_{15}H_{24}O$	220	1.11
38	28.484	Guaiol	$C_{15}H_{26}O$	222	2.87

continued from previous page

No.	Time/min	Compound	Formula	M_r	Area/%
39	28.553	Hexadecanal	$C_{16}H_{32}O$	240	0.24
40	28.683	β -Eudesmol	$C_{15}H_{26}O$	222	0.08
41	29.006	Ledol	$C_{15}H_{26}O$	222	0.10
42	29.257	γ -Eudesmol	$C_{15}H_{26}O$	222	0.60
43	29.825	α -Eudesmol	$C_{15}H_{26}O$	222	0.98
44	30.131	Guai-1 (10) -en-11-ol or Bulnesol	$C_{15}H_{26}O$	222	0.79
45	31.153	1-Phenylpropene-3,3-diol diacetate	$C_{13}H_{14}O_4$	234	0.42
46	32.599	Glycerol dicetate	$C_7H_{12}O_5$	176	0.46
47	33.838	Farnesyl acetate	$C_{17}H_{28}O_2$	264	0.19
48	36.194	Rimene	$C_{20}H_{32}$	272	0.22
49	36.545	no identification			0.07
50	37.679	no identification			0.41
51	38.536	Kaur-16-ene	$C_{20}H_{32}$	272	1.47
52	39.615	Phytol	$C_{20}H_{40}O$	296	0.24

表 2 水层乙醚萃取物的化学成分
Table 2 Extractive chemical constituents extracted from water layer

No.	Time/min	Compound	Formula	M_r	Area/%
1	2.849	Cycloheptatriene	C_7H_8	92	1.49
2	3.294	Furfural	$C_5H_4O_2$	96	0.10
3	7.662	Salicylal	$C_7H_6O_2$	122	0.20
4	8.468	3,7-Dimethylnonane	$C_{11}H_{24}$	156	0.09
5	9.116	5-Ethyl-2,2,3-trimethyl-heptane	$C_{12}H_{26}$	170	0.10
6	9.430	4-Ethyl-2,2,6,6-tetramethyl-heptane	$C_{13}H_{28}$	184	0.08
7	9.883	5-Butyl-nonane	$C_{13}H_{28}$	184	0.10
8	11.534	Mandelonitrile	C_8H_7NO	133	0.09
9	12.165	2,3-Dihydrobenzofuran	C_8H_8O	120	0.24
10	12.790	2-Methylbenzofuran	C_9H_8O	132	8.47
11	13.955	<i>cis</i> -Sabinol	$C_{10}H_{16}O$	152	0.08
12	18.098	Cinnamyl alcohol	$C_9H_{10}O$	134	1.85
13	18.308	1-Terpinenol	$C_{10}H_{18}O$	154	0.45
14	18.542	exo-2-Hydroxycineole	$C_{10}H_{18}O_2$	170	1.08
15	18.792	no identification			0.39
16	23.250	2 <i>H</i> -1-Benzopyran-2-one	$C_9H_6O_2$	146	24.13
17	24.000	Methoxy cinnamaldehyde	$C_{10}H_{10}O_2$	162	1.73
18	25.581	Butylated hydroxytoluene	$C_{15}H_{24}O$	220	0.25
19	26.019	<i>p</i> -Cresyl glycidyl ether	$C_{10}H_{12}O_2$	164	2.09
20	29.325	2 <i>H</i> -1-Benzopyran-3-ol,3,4-dihydro-,acetate	$C_{11}H_{12}O_3$	192	18.07
21	31.307	1-Phenylpropene-3,3-diol diacetate	$C_{13}H_{14}O_4$	234	4.50
22	31.993	no identification			0.22
23	32.923	Glycerol dicetate	$C_7H_{12}O_5$	176	17.19
24	33.173	Farnesyl acetate	$C_{17}H_{28}O_2$	264	11.80
25	33.908	β -Eudesmol	$C_{15}H_{26}O$	222	0.24
26	38.596	no identification			0.38
27	39.233	Myristic acid methyl ester	$C_{15}H_{30}O_2$	242	0.11
28	39.569	Phytol	$C_{20}H_{40}O$	296	0.15
29	40.375	no identification			0.27
30	41.155	Docosane	$C_{22}H_{46}$	310	0.08
31	42.602	Tricosane	$C_{23}H_{48}$	324	0.13
32	43.918	Tetracosane	$C_{24}H_{50}$	338	0.27
33	45.050	no identification			0.32
34	45.249	Pentacosane	$C_{25}H_{52}$	352	0.14
35	46.442	no identification			1.24

Continued on next page

continued from previous page

No.	Time/min	Compound	Formula	M_r	Area/%
36	46.723	no identification			0.16
37	48.418	Heptacosane	$C_{27}H_{56}$	380	0.19
38	49.326	13-Docosenamide	$C_{22}H_{43}NO$	337	0.42
39	50.409	Octacosane	$C_{28}H_{58}$	394	0.08
40	52.096	no identification			0.74
41	52.862	Nonacosane	$C_{29}H_{60}$	408	0.30

香粉叶的挥发成分在水中有一定溶解度,实验结果表明,从水中回收挥发组分达到 30% (质量比为 0.5/1.5),因此,用水蒸汽蒸馏法提取植物香料时应关注水溶性香料组分。

从表 1 看出,油层中主要是单萜和倍半萜类化合物。被鉴定含量超过 2.0% 的化合物有:1,8-桉叶素 28.94%、 α -甲基香豆酮 15.75%、4-松油醇 5.13%、 α -松油醇 11.22%、2-羟基肉桂酸 7.97%、愈创木醇 2.87%,这 6 种成分的总含量达到 71.88%,另外,挥发性成分中,橙花醇、橙花醇乙酸酯、橙花叔醇、衣兰油烯、乙酸金合欢酯等均是香气很好的名贵香料,其它 39 个被鉴定成分的总含量为 22.28%,7 个峰未被鉴定的含量为 6.84%,它们相对关系如图 1 所示。

表 2 已鉴定的化合物中,醇、醛和酯类化合物的种类较多,而且含量高。这是因为很多醇和醛类化合物容易与水形成氢键,在水中的溶解度增加,有些化合物在油层中未检测到,而在水中乙醚萃取物具有较高含量,例如呋喃类和吡喃类化合物。被鉴定含量超过 2% 的化合物有:2-甲基苯并呋喃 8.47%、2*H*-1-苯并吡喃-2-酮 24.13%、2*H*-1-苯并吡喃-3-醇-3,4-二氢乙酸酯 18.07%、*p*-羟甲基苯基缩水甘油醚 2.09%、1-苯基苯乙基-3,3-二乙酯 4.50%、丙三醇二乙酸酯 17.19%、乙酸金合欢酯 11.80%。

从表 1 和表 2 看出,油层和水层的组分差别很大,绝大部分为不相同的化合物。水层的化合物很多可以作为食品香料,而油层的化合物很多是化妆品的高档香料,而且含量高,容易提取分离。

3 结 论

采用水蒸汽蒸馏法提取了新鲜香粉叶的挥发组分,用乙醚萃取蒸馏溶液的挥发性成份,利用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分别定性定量分析了它们的化学成分,得到了如下结论:1)新鲜香粉叶挥发成分的总提取率为 1.0% (g/g),其中挥发油 0.75%,水层乙醚萃取物得率为 0.25%;2)挥发油层中主要是单萜和倍半萜类化合物,其中 1,8-桉叶素、 α -甲基香豆酮、4-松油醇、 α -松油醇、2-羟基肉桂酸、愈创木醇等 6 种成分的总含量达到 71.88%;3)水中乙醚萃取物的醇、酯和醛类化合物含量较高,其中 2-甲基苯并呋喃、2*H*-1-苯并吡喃-2-酮、2*H*-1-苯并吡喃-3-醇-3,4-二氢乙酸酯、*p*-羟甲基苯基缩水甘油醚、1-苯基苯乙基-3,3-二乙酯、丙三醇二乙酸酯、乙酸金合欢酯等 7 种成分的总含量达到 86.25%。

香粉叶挥发油含量高,香气好,有可能作为一种天然香料使用,因此,香粉叶植物值得大力发展种植。

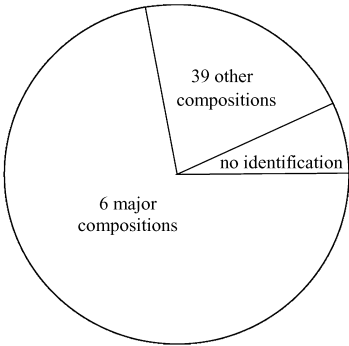


图 1 挥发油中主要成分含量与未被鉴定成分的相对含量
Fig. 1 Relative content of major compositions and unidentified compounds in the essential oil

参 考 文 献

[1] Guangxi Institute of Botany, Guangxi Academy of Sciences. Guangxi Flora[M]. Part 1. Nanning:Guangxi Science and Technology Press,1991:205-206(in Chinese).
广西科学院广西植物研究所编著. 广西植物志[M]. 第 1 卷. 南宁:广西科学技术出版社,1991:205-206.

- [2] Peng Fumin, Sheng Liangquan, Liu Baizhan, *et al.* Comparison of Different Extraction Methods: Steam Distillation, Simultaneous Distillation and Extraction and Headspace Co-distillation, Used for the Analysis of the Volatile Components in Aged Flue-cured Tobacco Leaves[J]. *J Chromatogr A*, 2004, **1040**(1):1-17.
- [3] Zhang Ligu, Zhang Chao, Ni Lijun, *et al.* Rectification Extraction of Chinese Herbs Volatile Oils and Comparison with Conventional Steam Distillation[J]. *Sep Purif Technol*, 2011, **77**(2):261-268.
- [4] Naima S, Maryline A V, Isabelle B, *et al.* Improved Microwave Steam Distillation Apparatus for Isolation of Essential Oils Comparison with Conventional Steam Distillation[J]. *J Chromatogr A*, 2008, **1210**(2):229-233.
- [5] ZHANG Junsong, YAO Ermin, WANG Jianmin, *et al.* Extraction and Identification of Volatile Constituents in the Flowers of *Aglaia Odorata Lour*[J]. *Chinese J Chromatogr*, 2007, **25**(3):422-425 (in Chinese).
张峻松, 姚二民, 王建民, 等. 树兰花挥发性成分的提取及鉴定[J]. 色谱, 2007, **25**(3):422-425.
- [6] SHE Jinming, LIANG Yizeng, PENG Youlin, *et al.* Comparative Analysis of Volatile Constituents in *Herbal Pair Atractylodes Macrocephala-atractylodes Lancea* and Its Single Herb[J]. *Chinese J Anal Chem*, 2010, **38**(9):1282-1285 (in Chinese).
余金明, 梁逸曾, 彭友林, 等. 药对白术-茅苍术及其单味药中挥发油成分的比较分析[J]. 分析化学, 2010, **38**(9):1282-1285.
- [7] TIAN Yuhong, LIU Xiongmin, ZHOU Yonghong, *et al.* Extraction and Determination of Volatile Constituents in Leaves of *Eucalyptus Citriodora*[J]. *Chinese J Chromatogr*, 2005, **23**(6):651-654 (in Chinese).
田玉红, 刘雄民, 周永红, 等. 柠檬桉叶挥发性成分的提取及成分分析[J]. 色谱, 2005, **23**(6):651-654.
- [8] LIU Xiongmin, LI Weiguang, LI Piaoying. Extraction and Chemical Components of Essential Oils of *Malania Olceifera Chum*[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2007, **24**(8):968-970 (in Chinese).
刘雄民, 李伟光, 李飘英. 蒜头果挥发油提取及化学成分分析[J]. 应用化学, 2007, **24**(8):968-970.
- [9] HUANG Pinxian, ZHOU Yonghong, LAI Jiaye, *et al.* Extraction and Analysis of Volatile Constituents from Testa of Rare and Endangered Plant *Kmeria Septentrionalis*[J]. *Guihaia*, 2010, **30**(5):691-695 (in Chinese).
黄品鲜, 周永红, 赖家业, 等. 珍稀濒危植物单性木兰种皮的挥发性成分分析[J]. 广西植物, 2010, **30**(5):691-695.

Extraction and Analysis of Volatile Constituents from *Lindera Pulcherrima*(Wall.)

HUANG Pinxian^{a*}, LAI Fang^b, ZHOU Yonghong^b, LIU Xiongmin^b

(^aDepartment of Science and Technology, Guangxi University, Nanning 530004, China;

^bCollege of Chemistry & Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract The volatile constituents of *Lindera Pulcherrima*(Wall.) were extracted by steam distillation. The chemical constituents of essential oil have been analyzed by GC-MS. The results show that the extractive yield of essential oil is 0.75%, the compounds of essential oil are 28.94% eucalyptol, 15.75% α -methybenzofuran, 5.13% 4-terpinenol, 11.22% α -terpineol, 7.97% 2-hydroxycinnamic acid, 2.87% guaiol, and the extractive yield of substance from water is 0.25%, which consists of 8.47% 2-methylbenzofuran, 24.13% 2H-1-benzopyran-2-one, 18.07% 2H-1-benzopyran-3-ol, 3, 4-dihydro-, acetate, 2.09% *p*-gresyl glycidyl ether, 4.50% 1-phenylpropene-3,3-diyl diacetate, 17.19% glycerol dicetate and 11.80% farnesyl acetate.

Keywords *Lindera Pulcherrima*(Wall.), volatile chemicals, extraction, GC-MS