

DOI: 10.11913/PSJ.2095-0837.2017.10107

雷凌华, 李胜华, 曾军英, 于晓英. 黄心夜合不同季节鲜叶挥发性成分研究[J]. 植物科学学报, 2017, 35(1): 107~114

Lei LH, Li SH, Zeng JY, Yu XY. Study on the volatile components in fresh leaves of *Michelia martinii* Levl. in four seasons [J]. *Plant Science Journal*, 2017, 35(1): 107~114

# 黄心夜合不同季节鲜叶挥发性成分研究

雷凌华<sup>1,2,3</sup>, 李胜华<sup>2</sup>, 曾军英<sup>2</sup>, 于晓英<sup>3\*</sup>(1. 丽水学院生态学院, 浙江丽水 323000; 2. 民族药用植物资源研究与利用湖南省重点实验室, 湖南怀化 418000;  
3. 湖南农业大学园艺园林学院, 长沙 410128)

**摘要:** 利用气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术, 对黄心夜合(*Michelia martinii* Levl.)春、夏、秋、冬4季不同鲜叶挥发油成分及其含量进行了分析研究。结果显示, 去掉峰值0.49以下的色谱峰从4个季节黄心夜合鲜叶样品中共鉴定出65种挥发油成分, 其中, 春、夏、秋、冬4个季节鲜叶分别检测出26种、29种、31种和32种成分, 4个季节鲜叶样品共有成分为三环烯、 $\alpha$ -蒎烯、莰烯、香桧烯、 $\beta$ -蒎烯等14种。黄心夜合4个季节鲜叶及干燥花蕾中的共有挥发性成分有 $\alpha$ -蒎烯、莰烯、 $\beta$ -蒎烯、芳樟醇4种。黄心夜合鲜叶挥发油成分中的 $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、 $\beta$ -月桂烯、 $\beta$ -芳樟醇、芳樟醇、月桂烯含量高, 且春季鲜叶挥发油得率最高, 最适合挥发油提取。鲜叶具有保健功能, 适于四季园林养生配置。本研究黄心夜合4个季节鲜叶挥发油成分差异及季节性变化, 可为黄心夜合挥发油提取的季节选择及养生保健群落的营建提供科学依据和指导。

**关键词:** 黄心夜合; 挥发性成分; 水蒸气蒸馏; 鲜叶; 不同季节

中图分类号: Q946

文献标识码: A

文章编号: 2095-0837(2017)01-0107-08

## Study on the volatile components in fresh leaves of *Michelia martinii* Levl. in four seasons

Lei Ling-Hua<sup>1,2,3</sup>, Li Sheng-Hua<sup>2</sup>, Zeng Jun-Ying<sup>2</sup>, Yu Xiao-Ying<sup>3\*</sup>(1. College of Ecology, Lishui University, Lishui, Zhejiang 323000, China; 2. Key Laboratory of Hunan Province for Study and Utilization of Ethnic Medicinal Plant Resources, Huaihua, Hunan 418008, China;  
3. Horticulture and Landscape College, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

**Abstract:** Volatile components and their contents in fresh *Michelia martinii* Levl. (MML) leaves in spring, summer, autumn and winter were analyzed by gas chromatography mass spectrometry (GC-MS). We identified 65 volatile compounds from the fresh leaf samples of MML in spring, summer, autumn and winter (peak values below 0.49 were neglected), which belonged to 26, 29, 31 and 32 components, respectively. In the fresh MML leaves, there were 14 common components, including tricyclene,  $\alpha$ -pinene, camphene, sabinene,  $\beta$ -pinene,  $\beta$ -myrcene,  $\alpha$ -phellandrene,  $\alpha$ -limonene, eucalyptol, trans- $\beta$ -ocimene, eucalyptol, ledol, eudesm-4 and  $\beta$ -linalool. In addition,  $\alpha$ -pinene, camphene,  $\beta$ -pinene and linalool were common volatile components found in fresh leaves growing in all four seasons and in dry buds of MML. For essential oil,  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene,  $\beta$ -myrcene,  $\beta$ -linalool, linalool and myrcene

收稿日期: 2016-05-03, 退修日期: 2016-06-12。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(81300655); 湖南省科技厅科技计划项目(2011NK3046); 湖南省重点学科建设项目(2011042); 民族药用植物资源研究与利用湖南省重点实验室委托项目(YYZW2014-2)。

This work was supported by grants from the National Natural Science Foundation of China (81300655), Science and Technology Project of Hunan Province (2011NK3046), Key Subject Construction Project of Hunan Province (2011042), and Key Laboratory Commissioned Project of Hunan Province for Study and Utilization of Ethnic Medicinal Plant Resources (YYZW2014-2).

作者简介: 雷凌华(1972-), 男, 博士, 副教授, 从事风景园林植物资源开发与应用研究(E-mail: linghualei@126.com)。

\* 通讯作者(Author for correspondence): 于晓英(1968-), 女, 教授, 从事观赏植物资源研究(E-mail: 475705701@qq.com)。

had the highest contents in fresh leaves, indicating that MML leaves have health benefits and are suitable all year. Fresh leaves of MML in spring exhibited the highest rate of volatile oil extraction. This study on the differences and seasonal changes of volatile components in fresh MML leaves provides a scientific basis and guide for the seasonal selection of volatile oil extraction in MML and the construction of health care communities.

**Key words:** *Michelia martinii* Levl.; Volatile components; Water-steam distillation; Fresh leaves; Different season

黄心夜合(*Michelia martinii* Levl.)隶属于木兰科含笑属,又名马氏含笑、长叶白兰花、光叶黄心树、观音树,是观赏价值极高的芳香园林树木,也是国家珍稀保护植物。黄心夜合四季常绿,树干通直圆正,树形呈尖塔状,其嫩枝榄青色,芽灰黄色,春天所发新叶嫩红色,油光发亮,花芳香,黄色,秋季果熟,红艳夺目,花期3—4月,果期9—10月<sup>[1]</sup>。黄心夜合叶型、花色、花型、花姿、树型俱佳,是极优良的庭园绿化、行道树、风景园林树种<sup>[2]</sup>。

目前,国内外对黄心夜合的研究报道,主要集中在黄心夜合的分布、种群结构、繁育技术、遗传多样性及植物化学等方面。黄心夜合分布于中国河南、湖北、湖南、四川、云南、贵州等地,属于典型的从华中地区过渡到西南地区分布的常绿乔木<sup>[3-5]</sup>。各分布区的生境差异大,适生范围较广<sup>[6]</sup>。关于黄心夜合的种群结构,国内学者调查发现,贵阳乌当区王岗村黄心夜合群落和息烽县天台山黄心夜合群落多样性变化趋势基本一致<sup>[6]</sup>,且息烽天台山黄心夜合种群结构呈不完全的金字塔型<sup>[7]</sup>。在黄心夜合的繁育方面,刘洁<sup>[8]</sup>、吴际友等<sup>[9]</sup>、黄子发等<sup>[10]</sup>、曹益良等<sup>[11]</sup>先后对黄心夜合的扦插、嫁接和实生苗繁殖进行了研究。朱秀志等<sup>[12]</sup>研究发现黄心夜合具有较高遗传多样性。在植物化学方面的研究较少,徐植灵等<sup>[13]</sup>对黄心夜合挥发油成分进行了研究,发现黄心夜合干燥花蕾挥发油成分中含有 $\alpha$ -蒎烯、莰烯、 $\beta$ -蒎烯、芳樟醇、樟脑、三环烯、柠檬烯、1,8-桉叶素、对-聚伞花素、 $\alpha$ -松油醇、香叶烯、 $\delta$ -3-蒈烯、二甲基苯乙烯、芳樟醇、蒈品烯-4-醇、可巴烯、龙脑、 $\beta$ -榄香烯、桃金娘醛、桃金娘醇、反式石竹烯、反式- $\beta$ -金合欢烯、对伞聚花- $\alpha$ -醇、 $\gamma$ -衣兰油烯、 $\alpha$ -衣兰油烯、 $\gamma$ -毕澄茄烯、 $\delta$ -毕澄茄烯、二氢白菖考烯、甲基丁香酚、香荆芥酚、氧化

石竹烯、喇叭醇、 $\beta$ -桉叶醇,而且 $\beta$ -蒎烯及 $\beta$ -榄香烯在黄心夜合干燥花蕾挥发油中的含量都在9.5%以上,因此临幊上采用黄心夜合花蕾挥发油治疗鼻炎、鼻窦炎。事实上,多种园林植物的挥发性成分都被发现具有药用价值<sup>[14-17]</sup>,如地被植物的杜香(*Ledum palustre* L.),属杜鹃花科杜香属常绿灌木,也是中国传统中药材,其嫩枝的挥发油具有镇痛、祛痰、脱敏、轻微降压及利尿作用<sup>[18]</sup>,适用于急慢性支气管炎、支气管炎与咽喉炎<sup>[19]</sup>,其挥发油还具有抗氧化、抗炎和抗癌<sup>[20]</sup>、抑制诱变<sup>[21,22]</sup>作用。但是有关黄心夜合鲜叶、鲜嫩枝及鲜花等其他器官、组织的挥发性成分及其季节变化规律和生物活性、药用活性的研究还鲜见报道。

本研究以采自贵阳王岗村的黄心夜合鲜叶为材料,通过水蒸气蒸馏法提取黄心夜合春夏秋冬4个季节鲜叶的挥发性成分,并以气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术对4个季节鲜叶挥发性成分进行鉴定分析,旨在揭示黄心夜合鲜叶化学成分组成及相对含量在4个季节的变化规律,为进一步研究黄心夜合鲜叶挥发油成分的生物活性,探讨其生态活性、药理活性及其保健活性,为构建养生景观群落和环境提供科学依据。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 黄心夜合鲜叶样品

分别于2014年春(3月7日、17日、27日)、夏(6月7日、17日、27日)、秋(9月7日、17日、27日)、冬(12月7日、17日、27日)4个季节在贵阳王岗村村委会后山同一坡向3个不同坡高采集自然生长的长势较好、树龄基本一致的黄心夜合样品共36个(样品编号依次为1~36),每样品采集15株,并经怀化学院生物与食品工程学院伍贤进教授鉴定。采样时,每次在3个不同坡高分别

采集鲜叶 500 g, 共计 1500 g, 每季 3 天累计采集 4500 g (3 个不同日期、不同坡高分开采集叶片并作好标记), 叶片放入冰箱保存备用。

### 1.1.2 试剂

所用有机试剂均为分析纯, 水为去离子纯净水。

## 1.2 实验仪器

实验仪器主要包括: XPE205 分析天平(深圳市时代之峰科技有限公司); ZDHW220V 电热套 98-1-B(天津市泰斯特仪器有限公司); 水蒸馏装置一套; GCQQQ 三重串联四极杆、Tandem Quadrupole 串联四级杆; GCMS-QP2010、QP5050A 型气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司); CP-3800 气相色谱仪; Saturn 2000 离子阱质谱仪(美国瓦里安公司)。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 黄心夜合水蒸气蒸馏实验

黄心夜合鲜叶挥发性成分的提取参照伍贤进等<sup>[23]</sup>的方法。从冰箱中分别取每次每个坡高所采集的 500 g 新鲜叶片(已去掉叶柄), 切成 8 ~ 10 mm 宽的碎条, 分成 5 份, 分别置于 1000 mL 的圆底烧瓶中, 然后加入 600 ~ 800 mL 左右蒸馏水, 浸泡 2 h, 按常规水蒸气蒸馏法提取, 分离收集挥发油, 称重, 密封保存于 -4 ~ 0℃ 冰箱中。提取率分别以鲜重计。每个季节每次、每个坡高采集的样品重复 5 次, 取平均值。黄心夜合鲜叶挥发油得率计算公式如下:

$$\text{鲜叶挥发油得率} = \frac{\text{鲜叶挥发油质量}}{\text{鲜叶质量}} \times 100\%$$

### 1.3.2 黄心夜合挥发油成分的分析

黄心夜合鲜叶挥发性成分的定性定量分析采用气相色谱-质谱联用技术。气相色谱条件: DB-5MS 石英毛细管色谱柱(30 m × 0.25 μm × 0.25 mm), 所载气体为高纯度氦气, 柱流速设为 1.0 mL/min, 柱前压力设定为 47 kPa, 分流比设为 1:11.0, 进样口环境温度设为 250℃。质谱条件: GCMS-QP2010, 电子轰击(EI)离子源, 能量 70 eV; 检测器电压 1.8 kV; 离子源温度 200℃; 接口温度 220℃; 四极杆温度 150℃; 质核比扫描范围 45 ~ 550 m/z, 全扫描方式。

### 1.3.3 数据处理与质谱检索

根据上述气相色谱-质谱联用(GC-MS)条件对黄心夜合鲜叶挥发油样品进行分析, 得到鲜叶样品

的总离子流色谱图和各峰质谱图。利用计算机对各峰的质谱图进行 NIST 标准谱库检索, 自动检索分析组分的质谱数据, 并结合谱图人工解析, 结合质谱裂解规律查对有关质谱资料, 对黄心夜合鲜叶挥发油成分进行定性分析, 经色谱峰面积归一法计算各组分的质量分数。

## 2 结果与分析

### 2.1 黄心夜合鲜叶挥发油得率的变化

经水蒸气蒸馏得到的黄心夜合鲜叶挥发油颜色随植物生长海拔升高从淡黄色到黄色逐渐加深, 随鲜叶成熟度的提高挥发油从淡黄色到黄色逐渐加深, 随鲜叶组织水分减少挥发油从淡黄色到黄色逐渐加深。春季鲜叶挥发油平均得率最高, 为 0.24%(以鲜重计), 夏季鲜叶挥发油得率下降趋势显著(比春季下降近 20%); 秋季得率仅次于春季(0.22%); 冬季得率最低, 仅 0.09%。可见从春季、夏季、秋季到冬季, 黄心夜合鲜叶挥发油得率呈逐渐下降趋势(表 1)。整体来看, 挥发油得率先随季节温度的上升逐渐下降、再随季节气温的下降逐渐上升、最后随季节气温的大幅下降呈明显降低趋势。挥发油的主要成分是单萜及其含氧衍生物和部分倍半萜类化合物。

### 2.2 黄心夜合鲜叶挥发油谱图及其化学成分分析

经色谱分析, 获得了黄心夜合 4 个季节鲜叶挥发油成分的总离子流色谱图(图 1: a ~ d), 结合 NIST2008、WILEY 谱图库和相关文献对比, 确定了其挥发油中的 65 种化学成分(表 2), 并按峰面积归一化法计算了各化合物在挥发油中的相对质量分数。

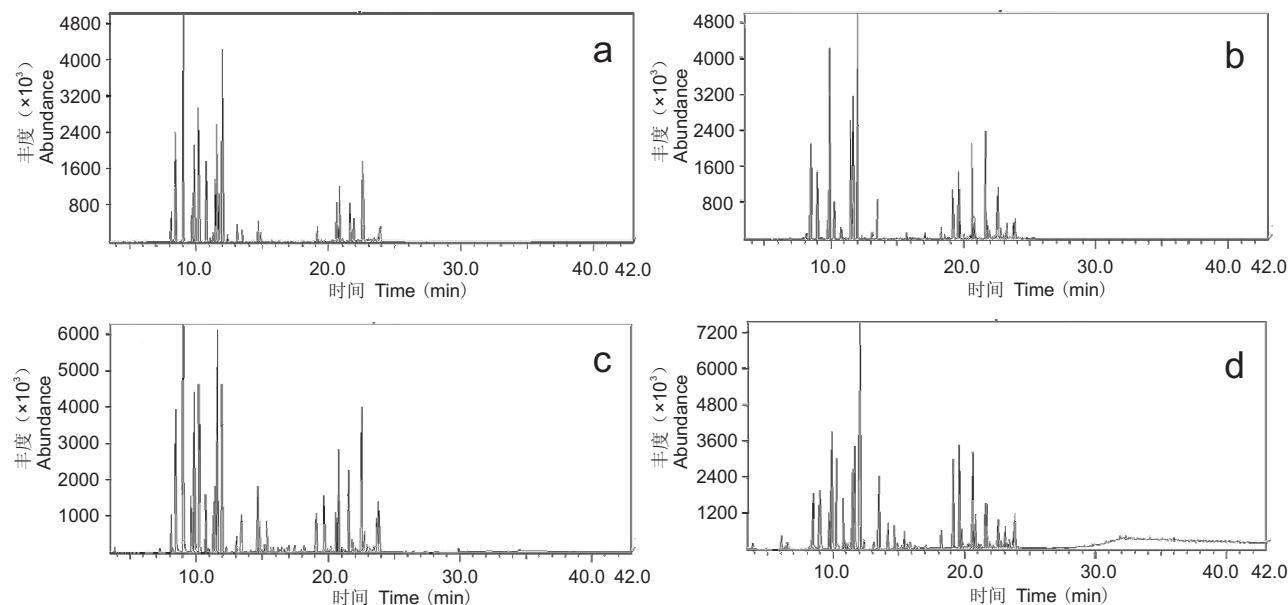
从总离子流色谱图可看出(图 1: a ~ d), 黄心夜合春、夏、秋和冬季鲜叶的挥发油成分存在一定的差异, 其中, 从春季鲜叶挥发油成分中分离出 104 个色谱峰; 夏季鲜叶中分离出 103 个色谱峰; 秋季鲜叶中分离出 101 个色谱峰; 冬季鲜叶中分离出 90 个色谱峰。去掉峰值 0.49 以下的峰, 通过 GC-MS 分析发现, 黄心夜合 4 个季节的鲜叶共鉴定出 65 种化合物, 其中, 从春季鲜叶中分离鉴定出 26 个化合物, 占总峰面积的 88.82%, 其主要成分是萜烯类化合物(70.32%)及含氧化合物(18.50%), 含氧化合物中有醇类(12.47%)、酸酯类(6.03%)、酮类(0.98%)等; 从夏季鲜叶中分

表 1 黄心夜合 4 个季节鲜叶挥发油提取得率  
Table 1 Rate of volatile oil extraction from fresh leaves of *Michelia martinii* over four seasons

| 样品编号<br>Sample number | 采样时间<br>Sampling time | 鲜叶量(g)<br>Fresh leaf weight | 提油量(g)<br>Oil extraction amount | 提油得率(g/kg)<br>Yield of oil | 平均得率(g/kg)<br>Average yield |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------------|---------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 1                     | 2014-03-07(春)         | 500                         | 1.09                            | 2.18                       |                             |
| 2                     | 2014-03-17(春)         | 500                         | 1.18                            | 2.36                       | 2.36 ± 0.16                 |
| 3                     | 2014-03-27(春)         | 500                         | 1.27                            | 2.54                       |                             |
| 4                     | 2014-06-07(夏)         | 500                         | 0.91                            | 1.82                       |                             |
| 5                     | 2014-06-17(夏)         | 500                         | 1.00                            | 2.00                       | 2.00 ± 0.15                 |
| 6                     | 2014-06-27(夏)         | 500                         | 1.09                            | 2.18                       |                             |
| 7                     | 2014-09-07(秋)         | 500                         | 1.18                            | 2.36                       |                             |
| 8                     | 2014-09-17(秋)         | 500                         | 0.91                            | 1.82                       | 2.12 ± 0.22                 |
| 9                     | 2014-09-27(秋)         | 500                         | 1.09                            | 2.18                       |                             |
| 10                    | 2014-12-07(冬)         | 500                         | 0.52                            | 1.04                       |                             |
| 11                    | 2014-12-17(冬)         | 500                         | 0.41                            | 0.82                       |                             |
| 12                    | 2014-12-27(冬)         | 500                         | 0.33                            | 0.66                       | 0.84 ± 0.16                 |

注: 相对百分含量(%) = 均值 ± 标准差。

Note: Relative percentage content (%) = Mean ± SD.



a: 春季鲜叶; b: 夏季鲜叶; c: 秋季鲜叶; d: 冬季鲜叶。

a: Fresh spring leaves; b: Fresh summer leaves; c: Fresh autumn leaves; d: Fresh winter leaves.

图 1 黄心夜合 4 个季节鲜叶挥发油成分的总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion chromatograms of volatile oils in the fresh leaves of *M. martinii* over four seasons

离鉴定出 29 个化合物, 占总峰面积的 87.79%, 其主要成分也是萜烯类化合物(69.57%)及含氧化合物(18.22%), 含氧化合物中有醇类(17.68%)、酮类(0.54%)等; 从秋季鲜叶中分离鉴定出 31 个化合物, 占总峰面积的 88.96%, 其主要成分是萜烯类化合物(59.67%)及含氧化合物(29.27%), 含氧化合物中有醇类(27.31%)、莰类(1.98%)等; 从冬季鲜叶中分离鉴定出 32 个化合物, 占总峰面积的 89.46%, 其主要成分是萜烯类化合物

(70.54%)及含氧化合物(18.92%), 含氧化合物中有醇类(18.03%)、莰类(0.89%)等。

鉴定结果表明, 黄心夜合春、夏、秋和冬季鲜叶的挥发油成分都含有三环烯(Tricyclene)、 $\alpha$ -蒎烯(. alpha. -Pinene)、莰烯(Camphene)、香桧烯(Sabinene)、 $\beta$ -蒎烯(. beta. -Pinene)、 $\beta$ -月桂烯(. beta. -Myrcene)、 $\alpha$ -水芹烯(. alpha. -Phellandrene)、香芹烯(D-Limonene)、桉叶素(Eucalyptol)、 $\beta$ -反式-罗勒烯(trans-. beta. -Ocimene)等萜烯类化合

表2 黄心夜合4个季节鲜叶挥发油化学成分  
Table 2 Volatile components from fresh leaves of *M. martinii* in four seasons

| 序号<br>Number | 化学式<br>Compound<br>formula        | 化合物名称<br>Compound<br>name   | 保留时间<br>RT<br>(min) | 分子质量<br>Molecular<br>weight | 相对百分含量<br>Relative<br>percentage content (%) |                                 |                                 |                                 |
|--------------|-----------------------------------|---|---------------------|-----------------------------|--|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|              |                                   |   |                     |                             | 春叶<br>Fresh<br>spring<br>leaves              | 夏叶<br>Fresh<br>summer<br>leaves | 秋叶<br>Fresh<br>autumn<br>leaves | 冬叶<br>Fresh<br>winter<br>leaves |
| 1            | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>   | 三环烯 Tricyclene  | 8.15                | 136                         | 1.54   | —                               | 1.20                            | —                               |
| 2            | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>   | α-蒎烯 .alpha.-Pinene   | 8.51                | 136                         | 5.82   | 4.75                            | 5.79                            | 2.54                            |
| 3            | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>   | 莰烯 Camphene   | 9.06                | 136                         | 14.49  | 3.50                            | 12.68                           | 2.68                            |
| 4            | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>   | 香桧烯 Sabinene  | 9.75                | 136                         | 1.83   | 1.01                            | 2.08                            | 1.85                            |
| 5            | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>   | β-蒎烯 .beta.-Pinene  | 9.91                | 136                         | 5.06   | 10.71                           | 6.37                            | 6.51                            |
| 6            | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>   | β-月桂烯 .beta.-Myrcene  | 10.27               | 136                         | 7.02   | 1.77                            | 6.30                            | 4.46                            |
| 7            | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>   | α-水芹烯 .alpha.-Phellandrene  | 10.80               | 136                         | 4.38   | —                               | 1.76                            | 2.23                            |
| 8            | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>   | 香芹烯 D-Limonene  | 11.50               | 136                         | 4.54   | 6.53                            | 3.34                            | 4.47                            |
| 9            | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O | 桉叶素 Eucalyptol  | 11.61               | 154                         | 6.03   | 1.44                            | 9.42                            | 3.61                            |
| 10           | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>   | β-罗勒烯 .beta.-Ocimene  | 12.04               | 136                         | 12.00  | 14.58                           | —                               | —                               |
| 11           | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>   | β-反式-罗勒烯 trans-.beta.-Ocimene   | 11.69               | 136                         | 2.37   | 7.75                            | —                               | 5.29                            |
| 12           | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>   | 罗勒烯 Ocimene   | 12.06               | 136                         | —  | —                               | —                               | 20.36                           |
| 13           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 大根香叶烯 D Germacrene D  | 20.64               | 204                         | 2.30   | —                               | —                               | 3.86                            |
| 14           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | α-芹子烯 .alpha.-Selinene  | 20.88               | 204                         | 3.24   | —                               | —                               | —                               |
| 15           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | γ-榄香烯 .gamma.-Elemene   | 21.95               | 204                         | 1.50   | 1.23                            | 0.70                            | —                               |
| 16           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 环异长叶烯 Cycloisolongifolene   | 19.65               | 204                         | —  | 2.87                            | —                               | 3.52                            |
| 17           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | γ-依兰油烯 .gamma.-Muurolen   | 20.65               | 204                         | —  | 4.47                            | 0.55                            | —                               |
| 18           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 大根香叶烯 Germacrene  | 19.76               | 204                         | —  | 0.61                            | —                               | 0.60                            |
| 19           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 杜松-3,9-二烯 Cadina-3,9-diene  | 20.70               | 204                         | —  | 1.55                            | —                               | —                               |
| 20           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 4(14),11-桉叶二烯<br>Eudesma-4(14),11-diene   | 20.78               | 204                         | —  | 1.05                            | —                               | 0.93                            |
| 21           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | β-愈创木烯 .beta.-Guaiene   | 23.17               | 222                         | —  | 1.32                            | —                               | —                               |
| 22           | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>   | α-右旋-蒎烯 1R-.alpha.-Pinene   | 11.65               | 136                         | —  | —                               | 1.24                            | —                               |
| 23           | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>   | β-顺式-罗勒烯 .beta.-cis-Ocimene   | 12.00               | 136                         | —  | —                               | 6.40                            | —                               |
| 24           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 大根香叶烯 B Germacrene B  | 19.76               | 204                         | —  | —                               | 1.28                            | —                               |
| 25           | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O | [1R-(1α,3α,4β)]-4-乙烯基-α,α,4-三甲基-3-(1-异丙烯基)-环己甲醇<br>Cyclohexanemethanol, 4-ethenyl-. alpha.,. alpha.,4-trimethyl-3-(1-methylethethyl)-, [1R-(1. alpha.,3.alpha.,4.beta.)]- | 21.66               | 222                         | 2.24   | 5.91                            | —                               | 2.07                            |
| 26           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | α-紫穗槐烯 .alpha.-Amorphene  | 20.59               | 204                         | —  | —                               | 1.38                            | —                               |
| 27           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | α-法尼烯 .alpha.-Farnesene   | 20.77               | 204                         | —  | —                               | 2.09                            | —                               |
| 28           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | β-花柏烯 .beta.-Chamigrene   | 20.84               | 204                         | —  | —                               | 3.15                            | —                               |
| 29           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 花柏烯 Chamigrene  | 20.83               | 204                         | —  | —                               | —                               | 1.58                            |
| 30           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 环异长叶烯 Cycloisolongifolene   | 19.62               | 204                         | —  | —                               | —                               | 3.52                            |
| 31           | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O | 桉叶油-4(14)-烯-11-醇 Eudesm-4(14)-en-11-  | 23.86               | 222                         | 1.29   | 1.33                            | 2.07                            | 0.78                            |
| 32           | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O | 蓝桉醇 Globulol  | 22.63               | 222                         | 5.36   | 3.98                            | 6.16                            | —                               |
| 33           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 石竹烯<br>Bicyclo[7.2.0]undec-4-ene, 4, 11, 11-trimethyl-8-methylene-  | 19.70               | 204                         | —  | —                               | —                               | 0.99                            |
| 34           | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O | β-芳樟醇 .beta.-Linalool   | 13.50               | 154                         | 0.56   | 1.75                            | 1.12                            | 3.24                            |
| 35           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | δ-芹子烯 .delta.-Selinene  | 20.66               | 204                         | —  | —                               | —                               | 2.34                            |

续表

| 序号<br>Number | 化学式<br>Compound<br>formula        | 化合物名称<br>Compound<br>name  | 保留时间<br>RT<br>(min) | 分子质量<br>Molecular<br>weight | 相对百分含量<br>Relative<br>percentage content (%) |                                 |                                 |                                 |
|--------------|-----------------------------------|--|---------------------|-----------------------------|--|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|              |                                   |  |                     |                             | 春叶<br>Fresh<br>spring<br>leaves              | 夏叶<br>Fresh<br>summer<br>leaves | 秋叶<br>Fresh<br>autumn<br>leaves | 冬叶<br>Fresh<br>winter<br>leaves |
| 36           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 香树烯<br>1H-Cycloprop[e]azulene, decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene-, [1aR-(1a.alpha., 4a.beta., 7a.alpha., 7b.alpha.)]-    | 20.69               | 204                         | -  | -                               | 0.97                            | -                               |
| 37           | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>   | 4,4,6,6-四甲基二环[3.1.0]-2-己烯<br>Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene,4,4,6,6-tetramethyl-  | 14.15               | 136                         | -  | -                               | -                               | 1.19                            |
| 38           | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O | 律草烷-1,6二烯-3-醇 Humulane-1,6-dien-3-ol   | 23.93               | 222                         | 1.45   | -                               | -                               | -                               |
| 39           | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O | γ-桉叶油醇 .gamma.-Eudesmol  | 23.30               | 222                         | -  | 1.15                            | 0.98                            | -                               |
| 40           | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O | 桉叶油-7(11)-烯-4-醇 Eudesm-7(11)-en-4-ol   | 23.93               | 222                         | -  | 1.21                            | -                               | -                               |
| 41           | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>   | 对-伞形花素 p-Cymene  | 11.31               | 134                         | -  | -                               | 1.44                            | -                               |
| 42           | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O | 樟脑 Camphor   | 14.67               | 152                         | -  | -                               | 1.98                            | -                               |
| 43           | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O | 四甲基环癸二烯异丙醇 Hedycaryol  | 21.62               | 222                         | -  | -                               | 2.52                            | -                               |
| 44           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 2,4-二异丙烯基-1-甲基环己烷<br>Cyclohexane,2,4-diisopropenyl-1-methyl-   | 19.20               | 204                         | -  | 1.98                            | 0.95                            | 3.00                            |
| 45           | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O | 4-萜品醇 4-Terpineol  | 15.39               | 154                         | -  | -                               | 0.89                            | -                               |
| 46           | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O | 绿花白千层醇 Veridiflorol  | 23.88               | 222                         | -  | -                               | 1.98                            | 1.43                            |
| 47           | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O | 橙花叔醇 Nerolidol   | 21.71               | 222                         | -  | -                               | -                               | 2.38                            |
| 48           | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O | A-毕橙茄醇 1.beta.-Cadin-4   | 23.10               | 222                         | -  | -                               | -                               | 1.33                            |
| 49           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 1H-Cycloprop[e]azulene, 1a,2,3,4,4a,5,6,7b-octahydro-1,1,4,7-tetramethyl-, [1aR-(1a.alpha., 4.alpha., 4a.beta., 7b.alpha.)]- | 21.78               | 204                         | -  | 1.58                            | -                               | -                               |
| 50           | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O | 桉叶烷-7(11)-烯-4-醇 Eudesm-7(11)-en-4-ol   | 23.87               | 222                         | -  | -                               | -                               | 1.91                            |
| 51           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 杜松烯 .delta.-Cadinene, (+)-   | 21.15               | 204                         | 0.57   | -                               | -                               | -                               |
| 52           | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O | 喇叭茶醇 Ledol   | 22.82               | 222                         | 0.78   | 0.91                            | 0.79                            | -                               |
| 53           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | Naphthalene, 1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-1,8a-dimethyl-7-(1-methylethyl)-, [1S-(1.alpha., 7.alpha., 8a.alpha.)]-              | 20.74               | 204                         | 0.82   | -                               | -                               | -                               |
| 54           | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O | 愈创木醇 Guaiol  | 23.30               | 222                         | 0.79   | -                               | -                               | -                               |
| 55           | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>   | β-水芹烯 .beta.-Phellandrene  | 10.78               | 136                         | -  | 0.60                            | -                               | -                               |
| 56           | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O | 2-莰酮 (+)-2-Bornanone   | 14.71               | 152                         | -  | 0.54                            | -                               | -                               |
| 57           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | γ-杜松烯 .gamma.-Cadinene   | 23.48               | 204                         | -  | 0.88                            | -                               | 0.70                            |
| 58           | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>   | 异松油烯 Terpinolene   | 13.08               | 136                         | -  | -                               | -                               | 0.64                            |
| 59           | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O | 樟脑 (-)-Camphor   | 14.66               | 152                         | -  | -                               | -                               | 0.89                            |
| 60           | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O | 4-松油醇 4-Carvomenthenol   | 15.39               | 154                         | -  | -                               | -                               | 0.65                            |
| 61           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>   | 石竹烯<br>Bicyclo[7.2.0]undec-4-ene,4,11,11-trimethyl-8-methylene-  | 19.74               | 204                         | -  | 0.83                            | -                               | -                               |
| 62           | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>   | 2-蒈烯 2-Carene  | 18.27               | 136                         | -  | -                               | -                               | 0.80                            |
| 63           | C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O | 乙基芳樟醇<br>1,6-Octadiene,3-ethoxy-3,7-dimethyl-  | 14.85               | 182                         | -  | -                               | 0.85                            | -                               |
| 64           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O | 匙叶桉油烯醇 (-)-Spathulenol   | 22.19               | 220                         | -  | -                               | 0.53                            | -                               |
| 65           | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O  | 顺式-3-己烯醇 cis-3-Hexenol   | 6.06                | 100                         | -  | -                               | -                               | 0.63                            |

物, 并含有桉叶素(Eucalyptol)、喇叭茶醇(Ledol)、桉叶油-4(14)-烯-11-醇(Eudesm-4(14)-en-11-)、 $\beta$ -芳樟醇(. beta. -Linalool)等醇类化合物。

### 2.3 黄心夜合鲜叶挥发油成分的季节性差异

从色谱图中还可看出, 0.5 以上的峰值中鲜叶挥发油成分丰富度由高到低依次为: 冬季鲜叶 > 秋季鲜叶 > 夏季鲜叶 > 春季鲜叶。冬季鲜叶和春季鲜叶挥发油成分差异最大, 达 6 种之多, 而且每季节各峰峰面积也不相同, 但是在相同的提取条件下, 春季鲜叶释放挥发油的强度和量明显高于冬季鲜叶。分析发现, 4 个季节鲜叶共有的  $\alpha$ -蒎烯、莰烯、香桧烯、 $\beta$ -蒎烯、 $\beta$ -月桂烯、香芹烯等 6 种萜烯类化合物在春夏秋冬四季鲜叶挥发油成分中的相对含量分别高达 38.76%、28.27%、36.56%、22.51%, 4 个季节鲜叶共有的  $\beta$ -芳樟醇、桉叶油-4(14)-烯-11-醇、桉叶醇等 3 种醇类化合物在春夏秋冬四季鲜叶挥发油成分中的相对含量分别为 7.88%、4.52%、12.61%、7.63%。由此可见, 6 种萜烯类化合物在春季鲜叶挥发油成分中相对含量最高, 在秋季鲜叶中相对含量次之(两者相差不大), 但春、秋季鲜叶中 6 种萜烯类化合物含量明显高于夏、冬季, 夏、冬季鲜叶中 6 种萜烯类化合物相对含量差异不显著。

## 3 讨论

综上分析, 黄心夜合鲜叶挥发油成分含量较高, 种类较丰富。黄心夜合春叶得油率比夏叶、秋叶、冬叶高, 冬叶最低, 夏、秋、冬 3 季鲜叶挥发性成分更丰富。正常单株黄心夜合的叶片数量多、总叶表面积较大, 因此对其活性成分提取和研究时, 应优先选择叶器官作为实验材料, 尤其是春季萌动期叶片。

本研究提取的黄心夜合春、夏、秋、冬 4 个季节鲜叶挥发油成分与徐植灵等<sup>[13]</sup>提取的黄心夜合干燥花蕾挥发油成分相比, 都具有共同的  $\alpha$ -蒎烯、莰烯、 $\beta$ -蒎烯、芳樟醇成分; 并且春、秋季鲜叶与干燥花蕾还具有相同的三环烯成分; 冬季鲜叶与干燥花蕾还具有相同的樟脑成分。这说明不同组织中其挥发性成分存在差异。从药用价值来看, 黄心夜合鲜叶挥发油成分中含量最高的  $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、 $\beta$ -月桂烯、 $\beta$ -芳樟醇有明显的降血压作用, 还具有镇咳、祛痰和抗真菌作用<sup>[24]</sup>; 而芳樟醇、月桂烯

不但有助于空气负离子的释放, 加快人体血液循环, 调节心理和大脑神经, 还能消炎镇痛、保护心血管、消除神经紧张和视力疲劳<sup>[25]</sup>等作用。

黄心夜合鲜叶的挥发油成分种类丰富, 四季鲜叶都含有萜烯类化合物(主要是单萜烯); 春季提取黄心夜合鲜叶挥发油不仅得油率最高, 而且香气浓郁的春花也能释放挥发性成分。因此, 可利用黄心夜合这些特点合理进行植物配置, 开发养生园林。

## 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: 1-80 卷 [M]. 北京: 科学出版社, 1959-2004.
- [2] Editorial Board of Flora Reipublicae Popularis Sinicae. Flora Reipublicae Popularis Sinicae: Vol. 1-80 [M]. Beijing: Science Press, 1959-2004.
- [3] 雷凌华, 于晓英, 李炎林. 不同季节黄心夜合鲜嫩枝的挥发性成分差异 [J]. 湖南农业大学学报: 自然科学版, 2016, 42(3): 296-300.
- [4] Lei LH, Yu XY, Li YL. Analysis of volatile oil components from fresh twigs of *Michelia martinii* Levl. in four seasons [J]. *Journal of Hunan Agricultural University: Natural Sciences Edition*, 2016, 42(3): 296-300.
- [5] 左家哺. 应用模糊聚类分析方法划分贵州含笑属植物区系地理成分 [J]. 云南植物研究, 1989, 11(4): 415-422.
- [6] Zuo JM. Division of the floristic elements of *michelia* of Guizhou by method of fuzzy clustering analysis [J]. *Acta Botanica Yunnanica*, 1989, 11(4): 415-422.
- [7] 杨成华, 方小平. 贵州原生木兰科植物资源与园林利用前景 [J]. 贵州林业科技, 2002, 30(1): 20-25.
- [8] Yang CH, Fang XP. Plant resources and landscape utilization prospects of the native magnolia in Guizhou [J]. *Guizhou Forestry Science and Technology*, 2002, 30(1): 20-25.
- [9] 左家哺. 黄心夜合林的调查研究 [J]. 生态学杂志, 1995, 14(1): 27-32.
- [10] Zuo JM. Investigation of *Michelia martinii* Levl. forest [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 1995, 14(1): 27-32.
- [11] 吴洪娥, 胡光平, 王桂萍, 胡刚, 韩堂松, 刘正华, 张果, 陈海虹, 冯祥麟. 黔中地区黄心夜合野生资源现状及其群落物种多样性特征 [J]. 中南林业科技大学学报, 2014, 34(9): 21-25.
- [12] Wu HE, Hu GP, Wang GP, Hu G, Han TS, Liu ZH, Zhang G, Chen HH, Feng XL. Wild resources status and community species diversity characteristics of *Michelia martinii* Levl. in central Guizhou province [J]. *Journal of Central South University of Forestry & Technology*, 2014, 34(9): 21-25.

- [ 7 ] 冯祥麟, 胡刚, 刘正华, 张百军. 贵州息烽天台山黄心夜合种群结构和动态研究初报[J]. 种子, 2011, 30(7): 69–72.  
Feng XL, Hu G, Liu ZH, Zhang BJ. Preliminary study on the structure and dynamics of *Michelia martinii* Levl. population in Tiantai Mountain of Xifeng county, Guizhou province[J]. *Seed*, 2011, 30(7): 69–72.
- [ 8 ] 刘洁. 黄心夜合扦插繁殖技术及生根机理研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2010.  
Liu J. Study on the mechanism of cutting propagation and rooting of *Michelia martinii* Levl. [D]. Changsha: Central South University of Forestry & Technology, 2010.
- [ 9 ] 吴际友, 程政红, 程勇, 廖德志, 刘云国. 黄心夜合秋季嫩枝扦插效应分析[J]. 浙江林业科技, 2006, 26(1): 41–43.  
Wu JY, Cheng ZH, Cheng Y, Liao DZ, Liu YG. Analysis on effect of shoot cutting of *Michelia martinii* Levl. in autumn[J]. *Journal of Zhejiang for Science & Technology*, 2006, 26(1): 41–43.
- [ 10 ] 黄子发, 郭文才, 陈春泉, 陈小龙. 黄心夜合的嫁接试验[J]. 中国野生植物资源, 2004, 23(1): 66.  
Huang ZF, Guo WC, Chen CQ, Chen XL. The grafting experiment of *Michelia martinii* Levl. [J]. *Chinese Wild Plant Resources*, 2004, 23(1): 66.
- [ 11 ] 曹益良, 洋樟胜, 陈雅彬. 黄心夜合育苗技术[J]. 江苏林业科技, 2004, 31(1): 35–36.  
Cao YL, Pan ZS, Chen YB. Breeding technology of *Michelia martinii* Levl. [J]. *Journal of Jiangsu Forestry Science & Technology*, 2004, 31(1): 35–36.
- [ 12 ] 朱秀志, 张华, 侯志平. 黄心夜合的遗传多样性研究[J]. 山西林业科技, 2011, 40(4): 13–15.  
Zhu XZ, Zhang H, Hou ZP. Study on genetic diversity of *Michelia martinii*[J]. *Shanxi Forestry Science and Technology*, 2011, 40(4): 13–15.
- [ 13 ] 徐植灵, 潘炯光, 赵中振. 辛夷挥发油的研究[J]. 中国中药杂志, 1989, 14(5): 38–40.  
Xu ZL, Pan JG, Zhao ZZ. Study on the volatile oil of *flos magnoliae*[J]. *China Journal of Chinese Materia Medica*, 1989, 14(5): 38–40.
- [ 14 ] 葛冰. 石香薷挥发油提取及其药效学研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2005.  
Ge B. Studies on extraction and pharmacodynamics of volatile oil in *Mosla chinensis* Maxim. [D]. Changsha: Agriculture University, 2005.
- [ 15 ] 班小泉. 茜萝卜和黄连花提取物抗菌与抗氧化活性研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2011.  
Ban XQ. Antifungal activity and mechanism of essential oil from the seed of *Anethum graveolens* L. [D]. Wuhan: Huazhong Agriculture University, 2011.
- [ 16 ] 聂小妮. 土荆芥挥发油成分及活性研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2011.  
Nie XN. Constituents and bioactivity of volatile oil from *Chenopodium ambrosioides* L. [D]. Yangling: Northwest A & F University, 2011.
- [ 17 ] 蔡君龙, 卢金清, 黎强, 郭胜男, 戴艺. 不同产地丁香挥发性成分分析[J]. 植物科学学报, 2015, 33(2): 251–258.  
Cai JL, Lu JQ, Li Q, Guo SN, Dai Y. Analysis on volatile components of *caryophylli flos* from different habitats[J]. *Plant Science Journal*, 2015, 33(2): 251–258.
- [ 18 ] 姜玮. 长白山杜香挥发油抑菌活性成分提取及抑菌机理研究[D]. 长春: 吉林大学, 2012.  
Jiang W. Extraction and anti-bacterial mechanism of the anti-bacterial essential oil of *Ledum palustre* L. from Changbai Mountain [D]. Changchun: Jilin University, 2012.
- [ 19 ] 林克勤. 杜香(*Ledum palustre* L.)生物活性物质[J]. 国土与自然资源研究, 1995(1): 73–75.  
Lin KQ. Biologically active substance of *Ledum palustre* L. [J]. *Territory & Natural Resources*, 1995(1): 73–75.
- [ 20 ] DufourD, Pichette A, Mshvildadze V, Bradette-Hebert M, Lavoie S, Longtin A, Laprise C, Legault J. Antioxidant, anti-inflammatory and anticancer activities of methanolic extracts from *Ledum groenlandicum* Retzius[J]. *J Ethnopharmacol*, 2007, 111(1): 22–28.
- [ 21 ] Basova YV, Belousov MV, Yusubov MS, Yefimov SN, Dmitruk SY. Antimutagenic properties of wild rosemary (*Ledum palustre* L.) [J]. *Farmatsiya (Moscow)*, 2004 (4): 40–41.
- [ 22 ] Lu J, Guan S, Liu JB, Guo N, Shen X, Qian WH, Deng XM. *In vivo* genotoxicity evaluation of crude extract from *Ledum palustre* and protective effects on cyclophosphamide-induced genotoxicity in mice [J]. *Lat Am J Pharm*, 2011, 30(1): 112–118.
- [ 23 ] 伍贤进, 李胜华, 卢红梅, 孙媛媛, 李斌, 魏麟, 王捷. 鱼腥草不同部位挥发油组分分析及其抗菌活性研究[J]. 中国抗生素杂志, 2014, 39(9): 646–650.  
Wu XJ, Li SH, Lu HM, Sun YY, Li B, Wei L, Wang J. Volatile oil components from different parts of *Houttuynia cordata* and their antibacterial activities[J]. *Chinese Journal of Antibiotics*, 2014, 39(9): 646–650.
- [ 24 ] Fujimoto Y, Sakuma S, Komatsu S, Sato D, Nishida H, Xiao Y Q, Baba K, Fujita T. Inhibition of 15-hydroxyprostaglandin dehydrogenase activity in rabbit gastric antral mucosa by panaxynol isolated from oriental medicines[J]. *J Pharm Pharmacol*, 1998, 50(9): 1075–1078.
- [ 25 ] 赵瑞祥. 自然景观在疗养医学中的应用与发展[J]. 中国疗养医学, 2001, 10(4): 1–3.  
Zhao RX. Application and development of natural landscape in convalescent medicine[J]. *Chinese Journal of Convalescent Medicine*, 2001, 10(4): 1–3.