

巨尾桉叶挥发性成分的提取及成分分析*

Extraction and Determination of Volatile Constituents of Leaves from *E. grandis* × *E. urophylla*田玉红¹, 刘雄民², 陶明有³TIAN Yu-hong¹, LIU Xiong-min², TAO Ming-you³

(1. 广西工学院生物与化学工程系, 广西柳州 545006; 2. 广西大学化学化工学院, 广西南宁, 530004; 3. 广西国营黄冕林场, 广西来宾 545619)

(1. Department of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Technology, Liuzhou, Guangxi, 545006, China; 2. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China; 3. Huangmian Forest Center of Guangxi, Laibin, Guangxi, 545619, China)

摘要:采用水蒸气蒸馏法从巨尾桉叶中提取挥发油中的油相成分,用乙醚作为溶剂从蒸馏残液中萃取挥发油的水溶性物质,利用气相色谱-质谱(GC-MS)联用法分析二者的化学成分并进行比较。巨尾桉叶挥发油油相成分的得油率为0.67%(W/W,以干重计),确认了32种成分,占油相部分总量的97.65%。主要成分为1,8-桉叶油素(39.70%),其后依次是 α -蒎烯(22.03%)、 α -松油醇(11.76%)、龙脑(5.78%)和乙酸松油酯(4.60%)等;水溶性成分的得油率为0.87%(W/W,以干重计),确认了32种成分,占水溶性部分总量的87.14%,异戊酸(15.03%)、1,8-桉叶油素(10.75%)、 α -松油醇(9.85%)是水溶部分的主要成分。

关键词:气相色谱-质谱 挥发油 水溶性成分 巨尾桉

中图分类号:O657.63 文献标识码:A 文章编号:1002-7378(2006)S0-0466-03

Abstract: The volatile constituents of leaves from *E. grandis* × *E. urophylla*, including oil fraction and water-soluble fraction, were extracted and determined. Oil fraction of volatile components was obtained through steam distillation. Ether was used as solvent to extract the water-soluble fraction of the volatile compounds from the left liquid after steam distillation in order to know the quantity and constituents of volatile compounds that dissolved in water phase. To the oil fraction, yield of oil was 0.67% (W/W, dry weight basis), and to the water-soluble fraction, it was 0.87% (W/W, dry weight basis). Both oil fraction and water-soluble fraction were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry method. The results showed that 32 compounds that were 97.65% of the oil fraction were identified and 32 compounds that were 87.14% of the water-soluble fraction were identified. The major constituents in oil fraction were 1,8-cineole (39.70%), followed by α -pinene (22.03%), α -terpineol (11.76%), borneol (5.78%) and α -terpineyl acetate (4.60%). Isovaleric acid (15.03%), 1,8-cineole (10.75%), α -terpineol (9.85%) were found to be the major compounds in water-soluble fraction.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry, volatile oil, water-soluble fraction, *E. grandis* × *E. urophylla*

巨尾桉 (*E. grandis* × *E. urophylla*) 是广西桉树人工林的主要品种,具有速生、高产、优质等特点,

其木材广泛应用于锯材、人造板和造纸方面,但其桉叶油资源的开发利用还远远不够。该树种枝叶繁茂,鲜叶产量大,开发桉叶油资源是提高巨尾桉综合利用价值的有效手段。目前桉叶油的生产都是采用传统的水蒸气蒸馏工艺^[1~4],收取馏出液中的油相部分做为精油产品,然而,与水蒸气一起被带出并溶

收稿日期:2006-06-01

作者简介:田玉红(1969-),女,河北秦皇岛人,副教授,研究方向为香料化学。

* 广西科学基金资助项目(桂科自 0481025,桂科青 0542015)。

于(或微溶于)水的香组分未受到关注,巨尾桉叶挥发油中水溶部分的分离提取及成分分析,国内外还未见报道。

本文采用水蒸气蒸馏法提取巨尾桉叶挥发油的油相部分,用乙醚萃取法提取蒸馏残液中香组分的水溶性物质,利用气相色谱-质谱联用法对它们进行定性定量分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

QP5050A型气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司出品),挥发油提取器一套,无水乙醚(分析纯)、无水硫酸钠(分析纯)、氯化钠(分析纯)。

巨尾桉叶于2004年11月采自广西东门林场,将采集到的样品现场称重后密封于保鲜袋内,保存于4℃冰箱内,于1周内处理完毕^[5]。

1.2 巨尾桉叶挥发油的提取

1.2.1 油相部分挥发油的提取^[5]

将巨尾桉叶片(已去掉叶柄)切成1~2cm²的碎片,称取100g桉叶碎片样品置于挥发油提取器中按常规水蒸气蒸馏法提取6h,静置分层后读取挥发油的体积。另取100g桉叶碎片样品在50℃烘干至恒重测定含水量。油被收集下来,称重,所得巨尾桉叶油为具有浓郁特殊嗅味的黄绿色油状物,得油率以干重计。

1.2.2 水溶性成分的提取

将蒸馏后烧瓶中剩余的残液,重新蒸馏,收集约450ml馏出液,氯化钠盐析(使溶液饱和)后用无水乙醚萃取,醚液用无水硫酸钠干燥,50℃水浴中回收乙醚,获得红棕色油状物,称重,得油率以干重计。

1.3 气相色谱-质谱工作参数

将提取的油相部分和水溶性部分精油分别进行GC-MS分析。

气相色谱条件:DB-1型弹性石英毛细管色谱柱(J&W Scientific, USA),规格为30m×0.25mm×0.25μm。采用程序升温:60℃保持1min,升至140℃(3℃/min),再升至170℃(2℃/min),继续升至250℃(8℃/min),于250℃保持5min。载气为高纯氮气,柱前压47kPa,分流比1:50,进样口温度250℃,接口温度230℃。

质谱条件:EI电离源,电子能量70eV,电子倍增器电压1.5kV,质量扫描范围33~550u,全扫描方式。

2 结果与分析

2.1 巨尾桉叶油的产率

巨尾桉叶油油相部分的得油率为0.67%(W/W,以干重计);萃取得到水溶部分精油0.3565g,得油率为0.87%(W/W,以干重计),桉叶油的总产率为1.54%。由于增加了水溶部分精油的提取,巨尾桉叶的产油率提高了130%。

2.2 气相色谱-质谱分析结果

GC-MS分析得到挥发油的油相成分和水溶性成分的总离子流色谱图如图1和图2所示。巨尾桉叶挥发油油相部分鉴定确认了32个组分的化学成分,占油相物质总含量的97.65%;水溶性部分鉴定确认了32个组分的化学成分,占水溶性部分总含量的87.14%。采用计算机对各峰质谱图进行NIST标准谱库的检索,根据质谱裂解规律进行核对,参考标准图谱和相关文献确定其化学结构^[1~5],利用峰面积归一法计算各组分的相对含量结果列于表1。



图1 巨尾桉叶挥发性成分的油相部分的总离子流

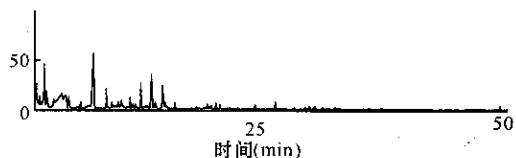


图2 巨尾桉叶的水溶性挥发成分的总离子流

在鉴定的巨尾桉叶挥发性成分的油相成分中,碳氢化合物共8种占总峰面积的26.72%,环氧化物1种占39.70%,醇类物质13种占23.75%,醛类物质2种占1.10%,酯类物质5种占5.20%,酮类物质3种占1.18%。主要成分为1,8-桉叶油素(39.70%)、 α -蒎烯(22.03%)、 α -松油醇(11.76%)、龙脑(5.78%)和乙酸松油酯(4.60%)。

在鉴定的水溶性成分中,碳氢化合物共2种占总峰面积的2.14%,醛类物质2种占2.15%,醇类物质16种占37.48%,酮类物质3种占4.84%,酸类物质4种占25.41%,环氧化物2种占11.75%,酯类物质3种占3.37%。主要成分是异戊酸(15.03%)、1,8-桉叶油素(10.75%)、 α -松油醇(9.85%)、2-甲基丁酸(7.93%)、苯甲醇(7.08%)、1,3,3-三甲基-2-氧杂双环[2.2.2]-6-辛醇(5.90%)和龙脑(5.26%)。

表1 巨尾桉叶的挥发性化学成分

保留时间 (min)	化合物名称	分子式	相对百分含量(%)		符合度(%)
			油相成分	水溶性成分	
1.701	异戊醛	C ₅ H ₁₀ O	0.31	—	96
2.149	异戊醇	C ₅ H ₁₂ O	0.03	0.80	93
2.350	2-甲基丙酸	C ₄ H ₈ O ₂	—	2.22	92
2.502	2,4-二甲基-3-戊酮	C ₇ H ₁₄ O	—	3.10	95
2.802	糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	—	1.65	92
4.368	异戊酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	—	15.03	95
4.750	2-甲基丁酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	—	7.93	97
4.846	戊酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	—	0.23	97
5.537	α-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	22.03	1.45	98
5.759	蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	2.17	—	96
6.293	2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二酮	C ₈ H ₁₂ O ₂	—	0.87	88
6.405	β-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	0.09	—	97
7.717	对伞花烃	C ₁₀ H ₁₄	0.19	—	97
7.522	苯甲醇	C ₇ H ₁₈ O	—	7.08	95
8.375	1,8-桉叶油素	C ₁₀ H ₁₈ O	39.70	10.75	93
8.391	柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	1.94	—	96
9.046	γ-松油烯	C ₁₀ H ₁₆	0.04	—	94
9.515	氧化芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	—	1.00	89
10.133	异松油烯	C ₁₀ H ₁₆	0.16	—	95
10.150	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	—	1.22	86
10.675	异戊酸异戊酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	0.09	—	94
11.113	葑醇	C ₁₀ H ₁₈ O	2.24	0.93	94
11.216	α-龙脑烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O	0.79	0.50	93
11.995	反式-松香芹醇	C ₁₀ H ₁₆ O	1.97	1.20	95
12.236	水合蒎烯	C ₁₀ H ₁₈ O	0.24	—	86
12.516	松香芹酮	C ₁₀ H ₁₄ O	0.90	—	87
12.560	龙脑	C ₁₀ H ₁₈ O	5.78	5.26	96
13.058	4-松油烯醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.18	0.23	96
13.218	对伞花-8-醇	C ₁₀ H ₁₄ O	—	0.59	93
13.680	α-松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	11.76	9.85	96
13.830	马鞭草烯酮	C ₁₀ H ₁₄ O	—	0.87	94
14.556	桃金娘烯醇	C ₁₀ H ₁₆ O	0.13	—	91
14.855	1,3,3-三甲基-2-氧杂双环[2.2.2]-6-辛醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	—	5.90	91
15.049	(E)-3(10)-萹烯-4-醇	C ₁₀ H ₁₆ O	—	1.07	88
15.467	乙酸葑酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.08	—	97
15.846	香芹酮	C ₁₀ H ₁₄ O	0.10	—	90
16.121	(1R,2R,3S,5R)-2,3-蒎烷双醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	—	1.17	88
18.097	乙酸龙脑酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.28	—	94
19.513	cis-p-methane-3,8-diol	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	—	0.69	95
19.774	1-甲基-4-[1-甲基乙炔基]-1,2-环己二醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	—	0.47	91
20.402	乙酸1,3,3-三甲基-2-氧杂双环[2.2.2]-6-辛酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₃	0.15	0.41	88
21.104	乙酸松油酯	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	4.60	0.86	90
22.335	顺式-茉莉酮	C ₁₁ H ₁₆ O	0.18	—	90
24.163	β-石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	0.10	—	88
24.567	香树烯	C ₁₅ H ₂₄	—	0.69	91
26.714	二氢猕猴桃内酯	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	—	2.10	90
29.969	表蓝桉醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.05	—	95
30.471	斯巴醇	C ₁₅ H ₂₄ O	0.67	0.38	92
30.877	蓝桉醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.42	0.64	93
31.158	喇叭茶醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.16	—	88
32.457	β-桉叶醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.12	—	88

3 结论

采用水蒸气蒸馏法提取巨尾桉叶的油相部分精油的得油率为0.67%,萃取得到水溶部分精油的得油率为0.87%。巨尾桉叶挥发油的油相成分与水溶性成分相差较大,在已经确认的成分中,虽有13种物质既存在于水溶性部分又存在于油相部分中,但是含量有较大差异。这说明仅仅提取和分析巨尾桉叶挥发油的油相部分是不够的,还应该充分考虑到溶于(或微溶于)水的挥发性组分。本实验分别提取分析巨尾桉叶挥发油的油相部分和水溶性部分,充分了解油相部分挥发油和水溶性成分的组成及含量对提高巨尾桉叶的综合利用价值具有相当重要的经济意义。

参考文献:

- [1] LI H, MADDEN J L, POTTS B M. Variation in volatile leaf oils of the Tasmanian *Eucalyptus* species II. subgenus *Symphomyrtus* [J]. *Biochemical Systematics and Ecology*, 1996, 24(6): 547-569.
- [2] BOLAND D J, BROPHY J J, HOUSE A P N. *Eucalyptus* leaf oils—use, chemistry, distillation and marketing [M]. Sydney: INKATA PRESS, 1991.
- [3] WILDY D T, PATE J S, BARTLE J R. Variations in composition and yield of leaf oils from alley-farmed oil mallees (*Eucalyptus* spp.) at a range of contrasting sites in the Western Australian wheatbelt [J]. *Forest Ecology and Management*, 2000, 134: 205.
- [4] 丛浦珠, 苏克曼. 分析化学手册: 质谱分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [5] LI H, MADDEN J L. Analysis of leaf oils from a *Eucalyptus* species trial [J]. *Biochemical Systematics and Ecology*, 1995, 23(2): 167-177.