

香蜜儿叶香味成分分析

柳建军,段桂斌,刘锡葵*

(中科院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室,云南 昆明 650204)

摘要 采用水蒸气蒸馏—乙醚萃取法对从新西兰引种栽培的香蜜儿叶中芳香性成分进行了提取,并用气相色谱—质谱联机技术对其中化学成分进行分析鉴定。共鉴定出51个芳香性有机成分,占香蜜儿叶挥发油提取物总含量的99.5023%。通过对香蜜儿叶芳香性成分的分析,为香蜜儿香精香料的开发提供了依据。

关键词 香蜜儿;芳香性成分;气相色谱—质谱

中图分类号:R284 文献标识码:A 文章编号:1006-9690(2006)05-0053-04

Study on the Fragrant Ingredients from Fresh Leaf of *Boronia heterophylla*

Liu Jianjun, Duan Guibin, Liu Xikui*

(State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, CAS, Kunming 650204, China)

Abstract This paper introduced those fragrant ingredients from the fresh leaf of *Boronia heterophylla* introduced and cultivated from New Zealand which were extracted by vapor distillation—ether extraction, and analyzed by gas chromatography—mass spectrometry (GC—MS). 51 components was identified and accounted for 99.5023% of the total fragrant ingredients. This scientific data of components in fragrant ingredients was in the interest of further development of the essence of *Boronia heterophylla*.

Key words *Boronia heterophylla*; fragrant ingredients; GC—MS

香蜜儿(*Boronia heterophylla*)又称红波罗尼(Red Boronia),为芸香科 *Boronia* 属植物,原产新西兰和澳大利亚,是新西兰和澳大利亚的著名木本观赏花卉植物。云南于2002年引进栽培,在昆明栽培期间发现,不但花卉开得茂盛鲜艳,而且新鲜枝叶具有一股特殊的柠檬香味,远比原产地气味浓郁。在其原产地它的同属植物 *Boronia megastigma* Nees. 是一种十分重要的香料植物,对它的研究也比较多^[16]。但对香蜜儿的研究,特别是对其枝叶挥发油化学成分的研究未见报道。为了探索国内引种的香蜜儿的开发应用,我们于2005年5月采集其新鲜枝叶对它的香味成分进行了分析。

1 实验材料及样品制备

实验材料采自昆明,取新鲜香蜜儿嫩叶430 g,剪碎,加入650 mL水,加热蒸馏,保持微沸腾,蒸馏8 h,收集蒸馏冷凝液约150 mL,用乙醚100 mL萃取3次,合并乙醚部分,用无水硫酸钠干燥,室温减压回收乙醚至无乙醚气味,得淡黄色油状液体(bufliquor)11 mL,得香蜜儿挥发油提取物,具柠檬气味,提取率为2.56%。

2 仪器及分析条件

2.1 气相色谱

仪器:美国 Agilent Technologies 公司 HP5890. 30QC2/AC5 石英毛细管柱(30 m×0.32 mm)。

条件:柱温 80~280 ℃,程序升温3 ℃/min;进样温度 250 ℃;氢火焰检测器温度 250 ℃;进样量 0.4 μL;分流比 50:1;载气为高纯 N₂。

2.2 气相色谱—质谱

收稿日期:2006-01-15

作者简介:柳建军(1982-),男,湖南益阳人,在读硕士,主要从事植物化学研究。

* 通讯作者:刘锡葵,副研究员, E-mail: liuxikui@mail.kib.ac.cn

仪器:美国 Agilent Technologies 公司 HP6890GC/5973MS 气相色谱-质谱联用仪。

GC 条件:HP-5MS 石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);柱温 80 ~ 240 °C,程序升温 3 °C/min;进样口温度 240 °C;柱前压 100 kpa;进样量 0.08 μL;分流比 15:1;载气为高纯 He 气。

MS 条件:电离方式 EI;电子能量 70 eV;传输线温度 250 °C;离子源温度 250 °C;质量范围 35 ~ 350;采用 NIST98.L 及 wiley7n.l 质谱谱图库定性并参考文献加以确认。成分定量采用色谱峰的面积归一法。

3 实验结果

按上述实验条件进样分析,共鉴定成分 51 个,

占香蜜儿挥发油提取物总含量的 99.502 3%,其中单萜 23 个,占总含量 83.675 3%;倍半萜 15 个,占总含量的 3.736 1%;二异丙基苯类化合物占总含量的 7.189 1%。含量大于 1% 的占 92.327 1%。其中二异丙基苯类化合物可认为是其特征性化合物。含量最高的为柠檬烯(dl-limonene),含量为 33.893 6%;其次为(-)-α-蒎烯[(-)-α-pinene],含量为 24.516%,α-异松油烯(α-terpinolene)含量 5.723 0%,β-月桂烯(β-myrcene)含量 3.983 0%,1,7-二甲基-1,3,7-环癸三烯(pregeijerene)含量 3.897 1%,4-甲基-4-乙烯基-3-异丙烯基环己烯(geyrene)含量 3.326 9%。分离鉴定结果如表 1 所示。

表 1 香蜜儿叶水蒸气蒸馏——乙醚萃取物气质联用分析结果

序号	名称	分子式	相对分子质量	含量/%
1	Z-3-己烯-1-醇 Z-3-hexen-1-ol	C ₆ H ₁₂ O	100	0.1226
2	己醇 Hexanol	C ₆ H ₁₄ O	102	0.1491
3	三环烯 Tricyclene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.1579
4	(-)-α-蒎烯(-)-α-pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	24.516
5	莰烯 Camphene	C ₁₀ H ₁₆	136	2.9663
6	香桉烯 Sabinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.1566
7	(-)-β-蒎烯 β(-)-pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.4262
8	(-)-月桂烯(-)-myrcene	C ₁₀ H ₁₆	136	3.9830
9	α-水芹烯 α-phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.8907
10	3-萜烯 3-carene	C ₁₀ H ₁₆	136	6.4476
11	α-松油烯(-)-terpinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.3921
12	柠檬烯 dl-limonene	C ₁₀ H ₁₆	136	33.8936
13	β-水芹烯(-)-phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.1060
14	β-罗勒烯(-)-ocimene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.1060
15	γ-松油烯(-)-terpinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.2558
16	α-异松油烯(-)-terpinolene	C ₁₀ H ₁₆	136	5.7230
17	芳樟醇 Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.7345
18	3,4-二乙烯基-3-甲基环己烯 3,4-diethenyl-3-methylcyclohexene	C ₁₁ H ₁₆	148	0.3327
18	吉枝烯 Geijeren	C ₁₂ H ₁₈	162	0.3327
19	4-甲基-4-乙烯基-3-异丙烯基环己烯 Geyrene	C ₁₂ H ₁₈	162	3.3269
20	龙脑 Borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.1131
21	4-甲基-1-异丙基-3-环己烯-1-醇 4-methyl-1-(1-methylethyl)-3-cyclohexen-1-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.2897
22	(+)-α-松油醇(+)-α-terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.3843
23	2-癸醇 2-decanol	C ₁₀ H ₂₂ O	158	0.0794
24	香芹烯醇 Carveol	C ₁₀ H ₁₆ O	152	微量
25	橙花醇 Nerol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	微量
26	Z-罗勒烯酮 Z-ocimenone	C ₁₀ H ₁₄ O ₁₆	150	微量
27	对-二异丙基苯 1,4-bis(1-methylethyl)-benzene	C ₁₂ H ₁₈	162	0.2257

(续表 1)

28 香叶醇 Geraniol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.3161
29 1,2-二异丙基苯 1,2-bis(1-methylethyl)-benzene	C ₁₂ H ₁₈	162	微量
30 二异丙基苯 Diisopropylbenzene	C ₁₂ H ₁₈	162	0.1136
31 3,5-二甲基-1-叔丁基苯 3,5-dimethyl-1-(1,1-dimethylethyl)-benzene	C ₁₂ H ₁₈	162	2.9527
31 1,2-二异丙基苯 1,2-bis(1-methylethyl)-benzene	C ₁₂ H ₁₈	162	2.9527
32 1,7-二甲基-1,3,7-环癸三烯 Pregeijerene	C ₁₂ H ₁₈	162	3.8971
33 2-十一烷醇 2-undecanol	C ₁₁ H ₂₄ O	172	微量
34 醋酸香叶酯 Geranylacetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	0.0754
35 石竹烯 Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	2.7772
36 2-己基-1,4-苯二口恶口英 2-ethyl-1,4-benzodioxin	CHO	162	0.2454
37 香树烯 Aromadendrene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.1062
38 α-石竹烯 α-caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.2643
39 γ-姜黄烯 γ-curcumene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.1161
40 (-)AR-姜黄烯(-)AR-curcumene	C ₁₅ H ₂₂	202	微量
41 二环牛儿烯 Bicyclogermacrene/(+)-lepidozene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.5770
42 (-)-蓝桉烯(-)-globulol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.1599
43 绿花倒提壶醇 Veridiflorol/viridiflorol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.1465
44 愈创醇 Guaiol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.0935
45 4-甲基-1-异丙基-4,5-环氧-1-环己烯 4,5-epoxy-1-isopropyl-4-methyl-1-cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆ O	152	1.8437
46 γ-桉叶油醇 γ-eudesmol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.0724
47 γ-桉叶油醇 γ-eudesmol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	微量
48 β-桉叶油醇 β-eudesmol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	微量
49 α-桉叶油醇 α-eudesmol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	微量
50 3,8-二甲基-5-异丙醇基-8-奥烯 3,8-dimethyl-5-isopropanoyl-8-azulene	C ₁₅ H ₂₆ O	222	微量
51 金合欢醇 Farnesol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	微量
总量			99.5023

注:表 1 中化合物序号按保留时间从小到大排列

4 讨论与小结

从表 1 可以看出,香蜜儿叶中芳香性化学成分比较复杂,主要成分 dl-柠檬烯(33.893 6%)和 α-异松油烯(5.723 0%)含量比较高,有一定的开发应用价值。

文献^[5]报导了芸香科 *Boronia* 属的其它种中所含的主要化学成分:醋酸冰片(*B. latipinna*),香茅醇(*B. citriodora*), cyclocolorenone(*B. ledifolia*), 榄香素(*B. muelleri*), 罗勒烯(*B. anemonifolia*), β-紫罗兰酮(*B. megastigma*), 黄樟油精(*B. safrolifma*)和侧柏酮(*B. thujone*)。而在这些提取物中,β-紫罗兰酮在商业上被大量应用于制造香水和香料。

文献^[6]报导了 *Boronia megastigma* Nees. 的新开

花朵和成熟果实中各种主要成分及其含量:在新开花朵中 β-紫罗兰酮的含量高达 408 μg/g,而在其成熟果实中含量降至 14 μg/g; α-蒎烯在新开花朵和成熟果实中含量分别为 52 μg/g 和 418 μg/g; 而 β-蒎烯在新开花朵和成熟果实中含量分别为 55 μg/g 和 165 μg/g; 柠檬烯在成熟果实中的含量高达 176 79 μg/g,而在新开花朵中的含量只有 37 μg/g。香蜜儿枝叶挥发油化学成分与它们有一定的相似性。

从香蜜儿在昆明的生长情况来看,说明对香蜜儿的引种是较为成功的。本文前面所述香蜜儿新鲜枝叶具有一股特殊的柠檬香味,远比原产地气味浓郁,与其叶中较高的柠檬烯含量是分不开的,此种现象的出现是引种地环境与原产地的差异还是其它因

素所造成的有待进一步的确认。

参考文献

- [1] N W Davies, R C Menary. Volatile constituents of *Boronia megastigma* flowers[J]. Perfumer & Flavorist, 1983, 9(1): 3 - 8.
- [2] P Weyerstahl, H Marschall, W - R. Bork, et al. Constituents of the absolute of *Boronia megastigma* Nees from Tasmania [J]. Flavour Fragrance, 1995, 10(5): 297 - 311.
- [3] P. Weyerstahl, H. Marschall, W - R. Bork, et al. Megastigmanes and other constituents of the absolute of *Boronia megastigma* from Tasmania [J]. Liebigs Ann Chem, 1994, (10): 1043 - 1047.

- [4] Hazel S. Mactavish, Robert C. Menary. Volatiles in Different Floral Organs, and Effect of Floral Characteristics on Yield of Extract from *Boronia megastigma* (Nees) [J]. Annals of Botany, 1997, 80(3): 305 - 311.
- [5] Joseph J. Brophy. Volatile constituents of *Boronia megastigma* latipinna leaf [J]. Journal of Natural Products, 1986, 49(1): 174 - 176.
- [6] Bussell B M, Considine. J. A., Spadek Z E. Flower and volatile oil ontogeny in *Boronia megastigma* [J]. Annals of Botany, 1995, 76(5): 457 - 463.

(上接第 28 页)

司生产的 B₉(≥45%) 1:400 倍液和四川国光农化有限公司生产的矮状素(C≥50%) 1:10 000 倍液, B₉ 每 10 天 1 次, 矮状素每 20 天 1 次, 10 天记录 1 次结果见表 2。

表 2 柳兰矮化试验表

月. 日	cm				
	5.2	5.12	5.22	6.2	6.12
B ₉	10	15	20	32	65*
矮状素	10	13.5	16	22	36*
对照	10	27	32	56	79*

注: 该表取平均值, * 号为现蕾

试验证明, 通过喷施植物生长调节剂可明显降低株高, 并且不影响开花质量, 同时也可以减轻劳动强度。但是矮化素的使用浓度不宜过大, 否则易引起节间过密而与花穗比例失调。

我们引进柳兰栽培过程中, 主要采取预防措施,

每年春季, 在植株萌动时用 10% 苯醚甲环唑 1:1 500 倍液加 40% 氧乐果乳油 1:2 000 倍液喷雾, 每 10 天 1 次, 连续 3 次。整个生长期注意田间管理, 及时中耕、除草、施肥, 未发现病害, 仅发现局部遭芽虫侵害, 用乐果或敌敌畏除杀即可。

6 结 论

通过引种及园艺栽培试验证明, 柳兰的人工栽培是可行的, 无论在株型、花径及观赏效果, 都比在野生状态下生长有较大提高。柳兰引种栽培成功将为园林提供优良绿化品种和技术支持。

参考文献

- [1] 中国科学院植物研究所. 中国高等植物图鉴, 第一册 [M]. 北京: 科学出版社, 1980.
- [2] 严仲铠, 李万林. 中国长白山药用植物彩色图志 [M]. 北京: 人民出版社, 1997.

(上接第 46 页)

3 讨 论

从已知的 Genbank 中的序列和实验的结果对比显示, 根据文献显示灵芝大亚基核糖体基因是鉴别和控制灵芝蛋白质合成的重要基因, 中科一号灵芝经过太空诱变后, 其灵芝大亚基核糖体基因主要的片断序列并未发生根本的改变, 灵芝这一古老的品种是我国中药领域的瑰宝, 对灵芝的研究特别是从分子水平的研究越来越迫切, 灵芝基因组的研究在我国还是处于刚起步阶段, 灵芝核糖体大亚基基

因的报道在国内还属于首次, 这为以后对灵芝的基因的研究打下基础。

参考文献

- [1] Borneman J, R J Hartin. PCR Primers that amplify fungal rRNA genes from environmental samples [J]. Appl Environ Microbiol, 2000, 66, 4356 - 4360.
- [2] Ji Seon Lee, Mi Ok Lim K Y Cho. Identification of Medicinal Mushroom Species Based on Nuclear Large Subunit rDNA Sequences [J]. The Journal of Microbio, 2006(2): 29 - 34.
- [3] Sambrook J, E F Fritsh. Molecular cloning, A Laboratory Manual [M]. New York: Cold Spring Harbor Laboratory Press, 1989.