

新西兰腊梅挥发性成分分析

柳建军, 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: 采用水蒸气蒸馏法对云南从新西兰引种栽培的花卉植物腊梅 (*Chamelacium uncinatum*) 新鲜枝叶挥发油进行提取, 应用 GC/MS 技术对腊梅挥发油成分和组成进行了分离鉴定, 分离得到 71 个色谱峰. 通过 NIST98. L and Wiley7n. 1 标准谱库检索和文献比较鉴定其中 67 个化学成分, 其质量占挥发油总质量的 97.29%, 主要成分为 α -蒎烯 (31.77%), α -松油醇 (5.89%), 醋酸香叶酯 (4.58%), 顺-罗勒烯 (4.76%) 和 (-)-异长叶薄荷醇 (4.42%).

关键词: 新西兰腊梅; 挥发油; GC/MS

中图分类号: Q946.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-7958(2005)04-0014-04

Analysis of Chemical Components of the Essential Oil from the Fresh Leaves of *Chamelacium uncinatum*

LIU Jian-jun, LIU Xi-kui

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

Abstract: The chemical compositions of the essential oil obtained from the branches and leaves of *Chamelacium uncinatum*, which was cultivated in Yunnan and introduced from New Zealand, with steam distillation, were analyzed by GC/MS. And 71 color peaks were isolated, and among 67 compounds were identified from the essence oil by compared with the database of NIST98. L and Wiley7n. 1 and literature. The 67 identified constituents comprising 92.58% of the total oil, the dominant components were α -pinene (31.77%), α -terpineol (5.89%), Geranyl acetate (4.58%), Cis-ocimene (4.76%), (-)-isopulegol (4.42%).

Key words: *Chamelacium uncinatum*; essential oil; GC/MS

新西兰腊梅 (*Chamelacium uncinatum*) 又称杰拉尔德顿腊花 (*Geraldton Waxflower*), 为桃金娘科 *Chamelaucium* 属木本植物, 原产澳大利亚和新西兰, 是澳大利亚的著名木本观赏花卉植物. 它花朵众多、密集, 芳香浓郁, 其叶针形, 亦具有清香气味. 澳大利亚拥有 45 个以上不同类型的腊梅品种, 其出口量比其他任何一种花卉都要多. 云南于 2003 年从新西兰引种栽培新西兰腊梅. 由于引种栽培期间其生长状况良好, 不但花朵密集, 而且其叶的清香气味比原产地更为浓郁, 因此, 比较适合云南地区栽种. 关于腊花挥发油化学成分虽有文献报道^[1,2], 但关于我国引种栽培腊梅挥发油的成分是否与原产地一致, 有没有开发应用价值的问题, 并未见到文献报道. 为了弄清云南引种栽培新西兰腊梅挥发油的化学成分组成, 促进云南新西兰腊梅开发和应用, 我们对云南

引种栽培的新西兰腊梅新鲜枝叶的挥发油成分进行了分析研究.

1 材料和方法

1.1 主要仪器与试剂

新鲜新西兰腊梅枝叶于 2005 年 5 月采自昆明宝峰高笋; 电热挥发油蒸馏仪自制, 冷凝器为外接冷凝器, 用 DLSB-5 低温液体冷却循环泵冷却, 酒精作冷却循环液; 减压旋转蒸发仪为 Buch R-200 旋转蒸发仪, SHZ-D III 循环水真空泵减压; GC-MS 仪为 HP6890GC/5973MS (美国 Agilent technologies 公司) 气质联用仪; 其它试剂均为分析纯试剂.

1.2 挥发油的提取

将新鲜新西兰腊梅枝叶 312 g 砍碎后, 加入 450 mL 水浸泡, 加热至微沸腾, 保持沸腾状况, 蒸馏

收稿日期: 2005-11-22

作者简介: 柳建军 (1983—), 男, 湖南益阳人, 硕士研究生, 主要从事植物资源化学研究; 刘锡葵 (1966—), 男, 湖南湘潭人, 副研究员, 硕士, 主要从事植物资源化学研究.

8 h;收集蒸馏液 200 mL,用乙醚 150 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,得无色透明油状液体 6 mL,得新西兰腊梅挥发油提取物,具樟脑气味,得率 1.92%。

1.3 气相色谱条件

美国 Agilent Technologies 公司 HP5890. 30QC2/AC5 石英毛细管柱(30 m×0.32 mm);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 气,流速 1 mL/min。

1.4 GC/MS 分析条件

GC 测定:气相色谱柱为 HP-5MS 弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);柱温 80~240℃,程序升温 3℃/min,进样温度 250℃;柱前压 100 kPa;进样量 0.04 μL,分流比 15:1;载气为高纯氦气,流速 1 mL/min。

MS 测定:离子源为 EI 源,电子能量 70 eV,传输线温度 250℃,离子源温度 250℃,质量扫描范围 35~350 u;标准质谱谱库为 NIST98. L 和 Wiley7n. l 谱库。

1.5 分离鉴定

新西兰腊梅挥发油先经 GC 分离测定气相色谱峰,然后经 GC/MS 石英毛细管柱程序升温分离,采

集到总离子流图。各色谱峰相应的质谱图经计算机谱库检索及结合保留时间与相关文献资料人工解析确定其化学结构,采用峰面积归一化法测定各组分总挥发油中的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

新西兰腊梅挥发油经 GC/MS 分析测定,新西兰挥发油组成及质量分数见表 1。

2.2 讨论

从新西兰腊梅挥发油的 GC 色谱共分离得到 71 个峰,鉴定 67 个,其质量占新西兰腊梅挥发油提取物总质量的 97.29%。其中:单萜 31 个,占挥发油总质量的 76.14% (质量分数,下同);倍半萜 27 个,占挥发油总质量的 19.03%;未鉴定成分 4 个,占总质量的 2.07%;质量分数大于 1% 的成分占挥发油总量的 86.70%;含量最高的为 α-蒎烯(α-pinene)达 31.77%,其次是 α-松油醇(α-terpineol)为 5.89%,醋酸香叶酯(Geranyl acetate)为 4.58%,顺-罗勒烯(Cis-ocimene)为 4.76%,(-)-异长叶薄荷醇[(-)-isopulegol]为 4.42%。

表 1 新西兰腊梅挥发油化学成分与质量分数

序号	名称	分子式	分子质量/u	质量分数/%
1	3-甲基丁醛 3-methyl-butanal	C ₅ H ₁₀ O	86	0.17
2	糠醛 Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	96	0.21
3	Z-3-己烯-1-醇 Z-3-hexen-1-ol	C ₆ H ₁₂ O	100	0.51
4	3-甲基-1-丁醇乙酸酯 3-methyl-1-butanol acetate	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	0.54
5	α-蒎烯 α-pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	31.77
6	莰烯 Camphene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.19
7	芳樟醇氧化物 Linalyl oxide	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.09
8	β-蒎烯 β-pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	1.80
9	β-月桂烯 β-myrcene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.40
10	3-己烯-1-醇乙酸酯 3-hexen-1-ol acetate	C ₈ H ₁₄ O ₂	152	0.21
11	α-水芹烯 α-phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	136	微量
12	α-松油烯 α-terpinolene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.10
13	1-柠檬烯 1-limonene	C ₁₀ H ₁₆	136	1.84
14	顺-罗勒烯 Cis-ocimene	C ₁₀ H ₁₆	136	4.76
15	β-反-罗勒烯 β-trans-ocimene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.34
16	γ-松油烯 γ-terpinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.21
17	3,8-薄荷脑二烯 3,8-p-menthadiene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.39
18	异松油烯 isoterpinolene	C ₁₀ H ₁₆	136	1.18
19	L-芳樟醇 Linalool L	C ₁₀ H ₁₈ O	154	3.28
20	2-fenchanol 2-小茴香醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.27
21	别-罗勒烯 Alloocimene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.10
22	4-甲基-4-乙基-3-异丙烯基环己烯 geyrene	C ₁₂ H ₁₈	162	0.10
23	(-)-异长叶薄荷醇 (-)-isopulegol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	4.42
24	香茅醛 Citronella	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1.41
25	胡薄荷醇 Isopulegol L	C ₁₀ H ₁₈ O	154	2.63
26	L-龙脑醇 Boenool L	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.09

(转接下页表)

(续上表)

序号	名称	分子式	分子质量/u	质量分数/%
27	新异长叶薄荷醇 Neoisopulegol	$C_{10}H_{18}O$	154	0.80
28	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	0.46
29	α -松油醇 α -terpineol	$C_{10}H_{18}O$	154	5.89
30	未鉴定	$C_{10}H_{18}O$	154	0.10
31	β -香茅醇 β -citronellol	$C_{10}H_{20}O$	156	3.42
32	Z-香茅醛 Z-citral	$C_{10}H_{16}O$	152	0.09
33	3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇 3,7-dimethyl-2,6-octadien-1-ol	$C_{10}H_{18}O$	154	1.83
34	3,7-二甲基-6-辛烯酸甲酯 Methyl citronellate	$C_{11}H_{20}O_2$	184	≈ 1.1
35	3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛 3,7-dimethyl-2,6-octadienal	$C_{10}H_{16}O$	152	1.26
36	3,7-二甲基-2,6-辛二烯酸甲酯 3,7-dimethyl-2,6-octadienol acid methyl ester	$C_{11}H_{18}O_2$	182	0.60
37	醣烯 Elixene	$C_{15}H_{24}$	204	0.61
38	4-异丙醇基-1-甲基环己醇 4-isopropanoyl-1-methyl-cyclohexan-1-ol	$C_{10}H_{20}O_2$	172	1.80
39	香茅醛乙酸酯 Citronellyl acetate	$C_{12}H_{20}O_2$	196	0.61
40	丁香酚 Eugenol	$C_{10}H_{12}O_2$	164	0.08
41	未鉴定		164	0.39
42	4-异丙醇基-1-甲基环己醇 4-isopropanoyl-1-methyl-cyclohexan-1-ol	$C_{10}H_{20}O_2$	172	0.39
43	醋酸香叶酯 Geranyl acetate	$C_{12}H_{20}O_2$	196	4.58
44	β -榄香烯 β -elemene	$C_{15}H_{24}$	204	0.12
45	顺-茉莉酮 Cis-jasmone	$C_{11}H_{16}O$	164	微量
46	α -古芸香烯 α -gurjunene	$C_{15}H_{24}$	204	0.31
47	石竹烯 Caryophyllene	$C_{15}H_{24}$	204	1.88
48	3,7(11)-蛇床二烯 3,7(11)-selindiene	$C_{15}H_{24}$	204	0.12
49	香树烯 Aromadendrene	$C_{15}H_{24}$	204	0.51
50	α -石竹烯 α -caryophyllene	$C_{15}H_{24}$	204	0.19
51	别-香树烯 Alloaromadendrene	$C_{15}H_{24}$	204	0.61
52	γ -古芸香烯 γ -gurjunene	$C_{15}H_{24}$	204	微量
53	γ -芹子烯 γ -selinene	$C_{15}H_{24}$	204	0.08
54	牻牛儿烯 Germacrene	$C_{15}H_{24}$	204	0.21
55	α -木罗烯 α -muurolene	$C_{15}H_{24}$	204	0.24
56	喇叭茶烯 Ledene	$C_{15}H_{24}$	204	2.66
57	二环牻牛儿烯 (+)-lepidozene	$C_{15}H_{24}$	204	2.66
58	δ -杜松烯 δ -cadinene	$C_{15}H_{24}$	204	0.12
59	(+)-5-表-新中麦迪醇 (+)-5-Epi-Neointermedeol	$C_{15}H_{26}O$	222	0.12
60	表蓝桉醇 Epiglobulol	$C_{15}H_{26}O$	222	0.25
61	橙花叔醇 Nerolidol	$C_{15}H_{26}O$	222	1.65
62	喇叭茶奥醇 Palustrol	$C_{15}H_{26}O$	222	微量
63	(-)-蓝桉醇 (-)-globulol	$C_{15}H_{26}O$	222	2.78
64	绿花倒提壶醇 Veridiflorol	$C_{15}H_{26}O$	222	2.06
65	未鉴定	$C_{15}H_{26}O$	222	2.06
66	2-异丙醇基-4a,8-二甲基-1,8-萘烯 2-isopropanoyl-4a,8-dimethyl-1-octahydronaphthalene	$C_{15}H_{26}O$	222	1.10
67	异戊酸香叶酯 Geranyl isovalerate	$C_{15}H_{26}O_2$	238	0.06
68	未鉴定	$C_{17}H_{26}O_3$	282	0.16
69	β -桉叶醇 β -eudesmol	$C_{15}H_{26}O$	222	0.41
70	异柚子烯醇 Isospathulenol	$C_{15}H_{24}O$	220	0.06
71	τ -杜松烯醇 τ -cadinol	$C_{15}H_{26}O$	222	0.10
72	α -葎澄茄醇 α -cadinol	$C_{15}H_{26}O$	222	微量
73	α -杜松醇 α -cadinol	$C_{15}H_{26}O$	222	0.12
总计				99.37

据文献[1]报导,依据叶中挥发油主要成分的不同原产地的腊花主要有4种不同的化学型——香茅醛型, α -蒎烯型,柠檬烯型以及混合型,其中以 α -蒎烯型和混合型分布得最为广泛.从叶中挥发油的主要成分来看,云南引种栽培的新西兰腊梅的化学型应为 α -蒎烯型.

文献[1,2]中所报导分离得到的化学成分只有30余种, α -蒎烯占总挥发油的45%左右,且柠檬烯和香茅醛都为10%左右.我们从云南引种栽培的新西兰腊梅挥发油中分离到了70多个化合物, α -蒎烯、柠檬烯和香茅醛含量均较原产地低,尤其是后二种成分含量分别为1.84%和3.51%,与原产地存

在一定的差异,其原因有待进一步的研究.

[参 考 文 献]

- [1] EGERTON-WARBURTON L M, GHISALBERTI E L, CONSIDINE J A. Intraspecific variability in the volatile leaf oils of *Chamelaucium uncinatum* (Myrtaceae)[J]. *Biochemical Systematics and Ecology*, 1998(26):873-888.
- [2] EGERTON-WARBURTON L M, GHISALBERTI E L. Essential oil composition of *Chamelaucium uncinatum*[J]. *Phytochemistry*, 1995, 40(3):837-839.

(上接第13页)

表3 样品分析及结果

样品	质量分数 /(mg·g ⁻¹)		RSD/% (n=5)		标准回收率 /%	
	槲皮素	山萘酚	槲皮素	山萘酚	山萘酚	山萘酚
大理样品	1.24	0.456	0.92	1.22	99	101
楚雄样品	1.67	0.653	0.87	1.08	102	102
玉溪样品	1.38	0.741	0.93	1.04	101	99
红河样品	1.82	0.624	0.92	0.96	98	101
昆明样品	2.15	0.852	1.18	0.99	102	98

3 结论

本方法在安捷伦 ZORBAX Stable Bound (4.6 mm×50 mm, 3.5 μ m) 快速分离色谱柱上,用0.2%的磷酸溶液-甲醇(体积比50:50)为流动相,可在1.5 min内完全分离莲须中的主要槲皮素和山萘酚,和常规色谱柱相比,分析时间节约80%以上.本方法还采用90%甲醇回流提取莲须的槲皮素和山萘酚,用固相萃取预分离脱脂,克服了用有机溶剂

脱脂时间长、操作麻烦、会造成黄酮类物质损失的缺点,而且固相萃取可实现操作自动化,使样品前处理操作更为简便快速.该方法的建立在一定程度上为莲须中的槲皮素和山萘酚测定提供了方法.

[参 考 文 献]

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:第一部[S]. 北京:化学工业出版社,2000:230.
- [2] 阴健. 中国现代研究与临床应用:第二分册[M]. 北京:中医古籍出版社,1995:298.
- [3] 张乐华,董陆陆,尹春华. HPLC法测定珍珠梅中槲皮素的含量[J]. *中草药*, 2004, 35(3):331-332.
- [4] 徐礼黎,张秀琴,刘爱茹. 三白草中黄酮的微分脉冲极谱测定[J]. *药物分析杂志*, 1988, 8(4):223-225.
- [5] 孟宪生,沙明,曹爱民,等. HPLC测定莲须中槲皮素和山萘酚的含量[J]. *中成药*, 2003, 25(12):1004-1006.