

尹礼国,凌 跃,杜永华,等. 宜宾油樟营养器官精油主成分分析[J]. 江苏农业科学,2014,42(11):348-350,355.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2014.11.124

宜宾油樟营养器官精油主成分分析

尹礼国,凌 跃,杜永华,徐 洲,张 超,魏 琴

(发酵资源与利用四川省高校重点实验室/宜宾学院生命科学与食品工程学院/宜宾学院食品科学与工程研究所,四川宜宾 644007)

摘要:宜宾油樟根茎叶均富含精油,是一种重要的经济树种。采用气相色谱-质谱联用技术对宜宾油樟叶、茎、根的精油主成分进行了分析。结果发现,宜宾油樟叶和茎的精油主成分都是 1,8-桉叶油素,其中叶油中 1,8-桉叶油素相对含量为 60.81%,高于其他地区的油樟叶油;茎油的 1,8-桉叶油素相对含量高达 95% 以上;根精油主成分是黄樟油素,相对含量达到 93.18%。依据叶精油主成分,宜宾油樟被鉴定为 1,8-桉叶油素化学型。叶精油还含有 β -水芹烯和 α -蒎品醇,含量分别为 13.27%、12.90%,因此叶精油化学成分种类比茎和根丰富。本研究结果将为宜宾油樟资源的合理、有效利用提供重要参考。

关键词:油樟;1,8-桉叶油素;黄樟油素;气相色谱-质谱联用技术;精油

中图分类号:Q657.63 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2014)11-0348-03

油樟[*Cinnamomum longepaniculatum* (Gamble) N. Chao]

系樟科樟属的珍贵树种,由于精油含量高,因此是一种重要的经济树种。该物种于 1974 年由四川省林业科学院森林植物分类专家赵良能发现并命名,当时认为油樟是特产于四川和陕西西部的新种^[1]。但在后期的研究中,李敏敬、陶光复等通过调查发现,在湖北西部、湖南西部、陕西南部也有油樟分布^[2-3]。四川省宜宾市位于四川南部,气候温暖湿润、土壤肥沃,非常适合油樟树的生长,境内的宜宾县有“油樟王国”之称,油樟油产量占全国 70% 以上^[4]。现已建成“天然油樟母本园”21.7 hm²,选育了优质油樟母树 6 500 多株,油樟种植面积已达 2 万 hm²,年产油量达到 3 000 t。四川宜宾油樟叶精油出油率(3.8%~4.5%)高于其他地区的油樟,如精油的桉叶油素是广东、江西等樟油的 1.6 倍^[1],具有很好的应用前景。开展油樟精油成分分析研究是进一步开发油樟资源的前提,现有文献仅报道了油樟叶精油成分^[4],但有关其根、茎精油的成分研究还未见报道。为此,本研究采用气相色谱-质谱联用法分析油樟叶、根、茎的精油主成分,以期对宜宾油樟资源的进一步合理、有效利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

油樟叶、茎、根采自四川省宜宾市翠屏区宗场乡油樟林基地,乙醚(分析纯,成都市科龙化工试剂厂)。

1.2 主要仪器设备

磨口玻璃蒸馏器、圆形电子调温电热套、日本岛津 GCMS-QP2010 气相色谱质谱联用仪。

收稿日期:2014-02-11

基金项目:四川省青年科技创新团队培育计划(编号:2011JTD0035);

四川省宜宾市科技项目(编号:2012ZNY006、2013NY014)。

作者简介:尹礼国(1979—),男,湖北大冶人,博士研究生,副教授,研究方向为天然产物化学。E-mail:156948727@qq.com。

通信作者:魏 琴,博士,教授,主要从事植物组织培养研究。

E-mail:weiqin2001-67@163.com。

1.3 方法

1.3.1 精油制备方法 分别称取 10.0 g 油樟叶、50.0 g 油樟根、50.0 g 茎,剪碎后放入 3 支 1 000 mL 的磨口圆底烧瓶中,每个烧瓶中加入 750 mL 蒸馏水后接上磨口连接头,与冷凝管相连。调节电热套,使烧瓶中的水保持微沸,蒸馏 120 min,获得芳香油-水混合物,然后加入 50 mL 乙醚,转入分液漏斗中,摇匀后静置 24 h。取有机相,用乙醚定容至 100 mL,稀释至适当浓度,供分析测试用。

1.3.2 气质联用仪(GC-MS)分析条件 气相色谱条件:色谱柱 Rtx-5MS(30.0 m × 0.25 mm × 0.25 μ m)弹性石英毛细管柱(美国 Restek 公司生产);初始温度 50 $^{\circ}$ C,保持 3 min,以 5 $^{\circ}$ C/min 升温至 180 $^{\circ}$ C;载气为纯度大于 99.999% 的氮气;柱流量 1.5 mL/min,分流比 50:1;进样口温度 200 $^{\circ}$ C;进样量 1 μ L。质谱条件:EI 源(电子能量 70 eV),相对分子质量扫描范围 30~550 u,倍增管电压 1.2 kV,溶剂延迟 3 min,离子源温度 200 $^{\circ}$ C,接口温度 200 $^{\circ}$ C,溶剂延迟时间为 3 min,检测阈值为 1 000,将峰值大于 100 000 的色谱峰进行定性分析。

2 结果与分析

2.1 油樟叶精油分析

按“1.3”节的方法测得油樟叶总离子流色谱图(图 1)。由图 1 可知,优化的气相色谱条件,可以很好地将油樟叶精油中的各成分分离开来,各峰形对称,峰与峰之间完全分开,基线稳定无漂移。与文献[4-5]相比,分析时间由原来的

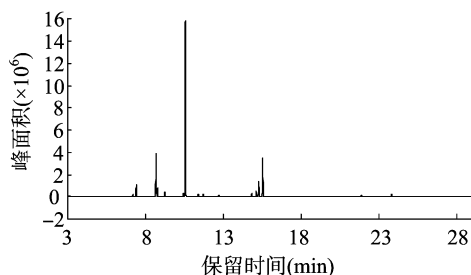


图1 油樟叶精油总离子流图

40 min 以上缩短至 29 min,提高了分析效率。定性可信度高 的色谱峰如表 1 所示。

表 1 油樟叶精油分析结果

峰号	保留时间 (min)	峰面积	峰面积百分比 (%)	定性结果	相似度 (%)	结构式
1	7.201	368 142	0.54	侧柏烯	84	
2	7.409	2 293 986	3.35	α -蒎烯	83	
3	8.679	9 078 669	13.27	β -水芹烯	93	
4	8.770	1 848 167	2.70	2(10)-蒎烯	95	
5	9.241	753 553	1.10	月桂烯	91	
6	10.450	857 714	1.25	1,1-二甲基,2-(3-甲基-1,3-丁二烯)-环丙烷	88	
7	10.556	41 606 815	60.81	1,8-桉叶油素	97	
8	11.407	359 937	0.53	γ -萜品烯	87	
9	11.721	498 253	0.73	(1. α ,2. β ,5. α)-2-甲基,5-(1-甲基乙基)-二环[3.1.0]2-己醇	90	
10	12.715	229 559	0.34	(1. α ,2. α ,5. α)-2-甲基,5-(1-甲基乙基)-二环[3.1.0]2-己醇	80	
11	14.825	611 785	0.89	α -萜品醇	85	
12	15.119	1 082 851	1.58	4-萜品醇	92	
13	15.535	8 829 304	12.90	α -萜品醇	96	

由表 1 可知,叶精油中 1,8-桉叶油素相对含量最多,为 60.81%,稍高于黄远征等报道的 58.55%^[4]。另 2 种成分 β -水芹烯和 α -萜品醇的相对含量分别为 13.27%、12.90%。文献[4]报道的含量高于 10% 的物质是香桉烯(14.18%)、 α -萜品醇(15.43%),未检测到 β -水芹烯。本次试验中未测到香桉烯,2 种物质的结构式如图 2 所示,二者互为同分异构体,在后期生产实践中,可进一步开展单体的分离纯化与性质研究。

α -蒎烯、2(10)-蒎烯、月桂烯、1,1-二甲基,2-(3-甲基-1,3-丁二烯)-环丙烷、4-萜品醇的含量介于 1.10%~3.35% 之间,侧柏烯、 γ -萜品烯、(1. α ,2. β ,5. α)-

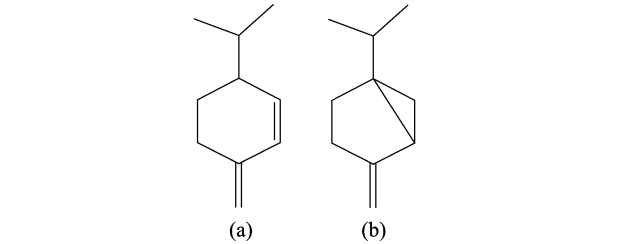


图2 β -水芹烯(a)与香桉烯(b)的分子结构式

2-甲基,5-(1-甲基乙基)-二环[3.1.0]2-己醇、(1. α ,2. α ,5. α)-2-甲基,5-(1-甲基乙基)-二环[3.1.0]2-

己醇的含量介于 0.34% ~ 0.89%。

油樟叶精油成分是油樟分型的重要依据,李毓敬等依据油樟叶精油的主要化学成分类型,将湖南油樟分为甲基丁香酚型、龙脑型、樟脑型、桉叶油素型、芳樟醇型、倍半萜烯型 6 个不同的化学类型^[2]。陶光复等测得湖北长阳县油樟油的主要成分是布勒醇(44.78%)、 β -桉叶醇(15.61%)、香叶醛(10.80%)、橙花醛(7.63%)、愈创醇(5.07%)、 β -石竹烯(2.46%)和 1,8-桉叶油素(1.72%)^[3]。程必强等报道了叶精油的主要化学成分是 β -桉叶醇(40.98%)、榄香醇(10.84%)、愈创醇(4.61%)^[6]。本试验结果表明,宜宾油樟为桉叶油素型油樟。

2.2 油樟茎精油成分分析

按“1.3”节方法测得的油樟茎油总离子流色谱图见图 3,定性结果见表 2。

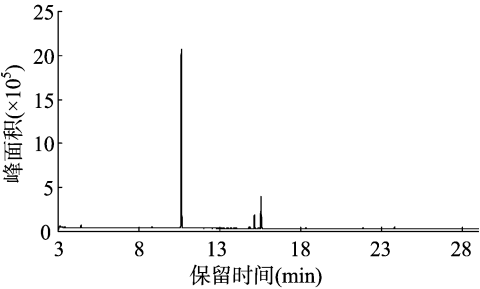


图3 油樟茎精油总离子流色谱图

表 2 油樟茎精油气质联用分析定性结果

峰号	保留时间 (min)	峰面积	峰面积百分比 (%)	定性结果	可信度 (%)	结构式
1	10.610	9 300 011	99.37	1,8-桉叶油素	84	
2	15.143	22 016	0.24	4-萜品醇	84	
3	15.565	36 660	0.39	α -萜品醇	91	

由表 2 可知,油樟茎精油以 1,8-桉叶油素为主,占鉴定到的 3 种物质的 99.37%,另 2 种物质为 4-萜品醇和 α -萜品醇,含量分别为 0.24%、0.39%,这与油樟叶精油的成分有很大差异。进一步研究枝条与树叶出油率和产品成分的影响,将有助于综合利用油樟资源。

2.3 油樟根精油成分分析

根据“1.3”节的方法对油樟根精油分析,结果如图 4、表 3 所示。

由表 3 可知,油樟根精油的主要成分是黄樟油素,相对含量高达 93.18%,而 1,8-桉叶油素和樟脑的相对含量分别为 5.31%、1.51%,由此可见根精油成分与叶、茎精油成分有很大差异。

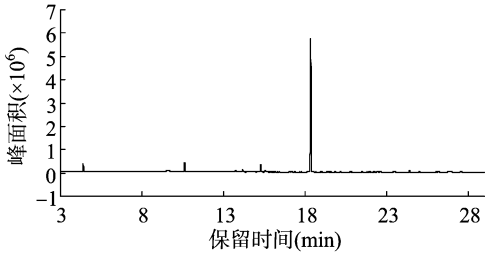


图4 油樟根精油的 GC-MS 总离子流色谱图

表 3 油樟根精油分析结果

峰号	保留时间 (min)	峰面积	峰面积百分比 (%)	定性结果	可信度 (%)	结构式
1	10.616	859 815	5.31	1,8-桉叶油素	92	
2	14.173	244 157	1.51	樟脑	75	
3	18.353	15 072 729	93.18	黄樟油素	96	

3 结论与讨论

本试验结果表明,宜宾油樟叶、茎、根的精油化学成分构成差异较大,其中叶精油的成分比根、茎丰富,主要成分 1,8-桉叶油素的相对含量为 60.81%, β -水芹烯和 α -萜品醇的相对含量分别为 13.27%、12.90%。而茎精油主要成分 1,8-桉叶油素的相对含量高达 99.37%,其他 2 种成分 4-萜品醇和 α -萜品醇含量仅分别为 0.24%、0.39%。根精油主要成分为黄樟油素,含量为 93.18%,而 1,8-桉叶油素的相对含量仅为 5.31%。油樟叶精油的主要成分分析结果表明,宜宾油樟属于 1,8-桉叶油素型。

油樟油是我国重要的外贸商品,精油中的多种单体物质是医药、日化、香精香料的重要原料。1,8-桉叶油素具有抗菌、杀虫、疏风解热、祛湿解毒作用^[7],对多种药物具有良好的透皮渗透作用。 β -水芹烯是一种具有生物活性的天然杀虫剂,是生物杀虫剂中的一个重要活性成分^[8]。黄樟油素可用于合成洋茉莉醛、胡椒基丁醚、左旋多巴、胡椒乙胺、甲基多巴等化工、医药原料^[9]。洋茉莉醛不仅可用于香料和调味品工业,而且也可用作电镀工业中的光亮剂;此外,洋茉莉醛还是一些生物碱和特殊化学品合成的重要原料。胡椒乙胺是多巴胺和黄连素合成的重要原料,其中左旋多巴胺是治疗震颤麻痹症的有效药物之一。然而,黄樟油素具有较强的致癌毒性^[10],在生产过程中应当采取合理控制工艺,以预防其对工作人员的毒害作用^[11]。在植物精油市场上,粗油制品价格低,精加工制品纯度越高价格越高。一直以来,我国油樟油的提炼、精制技术落后,产品单一、品位不高,限制了产品附加值的提升,不利于农户油樟种植积极性的提高,影响了产业的发展。开展油樟加工技术的研究是促进油樟产业快速、健康发展的关键。

昭阳区、彝良县、巧家县 3 个产地,第 3 类为威信县。由表 4 可知,第 1 类烟叶表面颜色的红度均值较高,明度和色调角均

值较低,第 2 类烟叶的明度、黄度、颜色饱和度和色调角均值较高,第 3 类烟叶的红度、黄度和颜色饱和度均值较低。

表 4 各类别烟叶表面颜色指标(平均值)

类别	产地	L^*	a^*	b^*	C^*	h^*
第 1 类	大关县、镇雄县	63.20	13.16	48.76	50.50	74.94
第 2 类	鲁甸县、昭阳区、彝良县、巧家县	66.62	11.43	49.15	50.51	76.90
第 3 类	威信县	64.90	11.31	47.40	48.74	76.56

3 结论

昭通烟区烟叶表面颜色指标的分布特征: L^* 为 46.84 ~ 72.47、 a^* 为 8.59 ~ 15.40、 b^* 为 43.04 ~ 53.74、 C^* 为 45.28 ~ 55.62、 h^* 为 71.73 ~ 79.99,昭通烟区大部分烟叶表面颜色处于浅橘黄色区域。昭通烟区烟叶红度(a^*)变异系数最大,其余颜色指标变异系数在 10% 以内。

昭通烟区不同品种 C3F 等级烟叶的明度(L^*)、黄度(b^*)、颜色饱和度(C^*)差异达到显著或极显著水平,但红度(a^*)、色调角(h^*)差异未达到显著水平。昭通烟区不同产地 K326 (C3F 等级)烟叶的表面颜色指标存在显著或极显著差异。可见昭通各产地或生态条件对烟叶表面颜色造成的影响大于品种的影响,这与魏春阳等研究结论^[12]一致。

昭通烟区地形、地貌复杂,融合有贵州和滇中主烟区的气候特点,是云南省气候立体性最突出的州市之一^[17],其中光、温、水 3 因素中以降水量时空变异最大,其次为日照,气温的变异相对最小但也十分显著,因此造成昭通烟区烟叶表面颜色特征呈区域性分布:大关县、镇雄县产地烟叶表面颜色的红度较高,明度、色调角较低;鲁甸县、昭阳区、彝良县和巧家县烟叶的明度、黄度、颜色饱和度和色调角较高;威信县烟叶的红度、黄度和颜色饱和度较低。黄轲等研究表明,威信烟叶产区大田期各时段光热条件中等偏差、雨量中等偏多,与其他产区差异较大,有利于出产低糖高碱(氮)中低钾品质特点的烟叶^[16],其独特的大田气候可能是造成威信烟叶表面颜色与其他产区差异较大的原因之一。

参考文献:

- [1] 丁根胜,张庆明,巴金莎,等. 烟叶颜色色度学指标与烤烟品质的关系分析[J]. 中国烟草科学,2011,32(4):14-18.
- [2] 张映杰,窦玉青,程 森,等. 不同颜色初烤烟叶内在质量差异性

- 研究[J]. 安徽农业科学,2010,38(14):7258-7261,7287.
- [3] 王 涛,贺 帆,詹 军,等. 烘烤过程中不同部位烟叶颜色值和主要化学成分的变化[J]. 湖南农业大学学报:自然科学版,2012,38(2):125-130.
- [4] 杨明峰,詹 良,魏春阳,等. 基于 K-means 聚类分析的不同种植区烤烟外观质量区域分类[J]. 中国烟草科学,2012,33(2):12-16.
- [5] 唐 宇,程 森,窦玉青,等. 云南宣威初烤烟叶外观质量性状与内在品质的关系[J]. 烟草科技,2011(3):72-76.
- [6] 张长云,周淑平,田晚霞,等. 初烤烟叶颜色与化学成分关系分析[J]. 广西农业科学,2007,38(6):621-624.
- [7] 王浩雅,王理琨,张 强,等. 烟叶颜色指标与其他物理指标的相关研究[J]. 广东农业科学,2011,38(11):41-44.
- [8] 梁洪波,李念胜,元 建,等. 烤烟烟叶颜色与内在品质的关系[J]. 中国烟草科学,2002,23(1):9-11.
- [9] 梁太波,张艳玲,尹启生,等. 山东烤烟烟叶颜色量化分析及与多酚和类胡萝卜素含量的关系[J]. 烟草科技,2012(4):67-71.
- [10] 霍开玲,张勇刚,樊军辉,等. 密集烘烤中烤烟颜色变化及其与主要成分的关系研究[J]. 湖南农业科学,2011(9):115-119.
- [11] 秦霆镐,陈丽娜,赵刘丽,等. 烟叶颜色在 1931CIE-XYZ 色度系统中的变化[J]. 湖北农业科学,2010,49(4):964-967.
- [12] 魏春阳,李 锋,祁 萌,等. 基于分光光谱仪测量的不同产区烤烟表面颜色分析[J]. 烟草科技,2011(4):67-73.
- [13] 魏春阳,张云鹤,宋瑜冰,等. 基于颜色分形的不同产地烟叶聚类分析[J]. 农业机械学报,2010,41(8):178-183.
- [14] 查宏波,黄 轲,胡启贤,等. 应用 AMMI 模型评价烤烟品种产量适宜性[J]. 中国烟草学报,2012,18(2):17-20.
- [15] 查宏波,黄 轲,胡启贤,等. 昭通烟区不同海拔高度烟叶糖含量的变化特征[J]. 浙江农业科学,2011(4):802-804.
- [16] 黄 轲,杨晓鹏,杨军章,等. 云南昭通烤烟大田期气候对烟叶化学品质的影响[J]. 中国农学通报,2010,26(21):312-317.
- [17] 王 宇. 云南山地气候[M]. 昆明:云南科学技术出版社,2006:13.

(上接第 350 页)

参考文献:

- [1] 罗中杰,李维一,魏 琴,等. 宜宾油樟的现状与未来[J]. 四川师范大学学报:自然科学版,2001,24(3):317-319.
- [2] 李毓敬,李宝灵,曾幻添,等. 湖南油樟的化学类型[J]. 植物资源与环境,1993,2(3):7-11.
- [3] 陶光复,丁靖垵,孙汉董. 湖北油樟叶精油的化学成分[J]. 武汉植物学研究,2002,20(1):75-77.
- [4] 黄远征,温鸣章,赵 蕙,等. 关于油樟叶芳香油化学成分的研究[J]. 武汉植物学研究,1986,4(1):59-63.
- [5] 尹礼国,卿海军,曾林久,等. 三种方法制备的岩桂叶精油(浸膏)的分析[J]. 林产化学与工业,2009,29(6):69-72.

- [6] 程必强,喻学俭,丁靖垵,等. 中国樟属植物资源及其芳香成分[M]. 昆明:云南科技出版社,1997:34-35.
- [7] 王文元,顾丽莉,吴志民. 1,8-桉叶油素的研究进展[J]. 食品与药品,2007,9(02A):56-59.
- [8] 夏克坚,任宇红,聂丽娟,等. β -水芹烯的合成与应用[J]. 南昌大学学报:理科版,2001,25(4):380-382.
- [9] 罗小龙. 黄樟油素的生产及应用[J]. 林产化工通讯,1998(5):24-27.
- [10] 林大清,池淑君,袁定国,等. 樟叶油对雄性小鼠生殖细胞的诱变性[J]. 癌变·畸变·突变,1994,6(5):27-29.
- [11] 罗中杰,黄 亮. 气相色谱法测量空气中的黄樟素[J]. 化学研究与应用,1999,11(1):99-101.