

水翁花蕾和水翁叶精油的化学成分研究

陆碧瑶 李毓敬 朱亮锋

康致泉 边雅明

(中国科学院华南植物研究所)

(中国科学院感光化学研究所)

摘要 水翁的花蕾和鲜叶经水蒸汽蒸馏得到一种淡黄色的精油,前者出油率为0.18%,后者为0.08%。我们应用毛细管气相色谱,气相色谱/质谱联用,红外光谱和紫外光谱等方法,对两种精油进行化学成分分析,分别鉴定出35个和27个已知化学成分。两者相同的化学成分有: β -罗勒烯(Z)、 β -罗勒烯(E)、 α -蒎烯、 β -蒎烯、月桂烯、小茴香烯、香叶醇、顺式-丁香烯、橙花叔醇等23个化学成分,分别占花蕾精油全油的90%和叶精油95%以上。

关键词 水翁;植物香气物质;成分分析; β -罗勒烯

水翁 (*Cleistocalyx operculatus* (Roxb.) Merr et Perry) 又名水雍或称水榕,系桃金娘科水翁属植物。分布于广东、广西等省区,是华南地区常见的一种常绿乔木,多生于沟谷、溪水边及其它潮湿环境,在珠江三角洲亦常被用作固堤植物。水翁的花蕾清香宜人,具有特殊的香味,长期以来为民间常用药,有清热、散毒、消食滞的功效,常用于治疗伤风、感冒;其叶煎水用以洗疥疮^[1,2]。近年已有药厂用其花蕾提取物,制成干糖浆颗粒冲服剂。水翁的花蕾和叶均含有黄酮类、多羟酚以及氨基酸等化合物^[3],但其精油化学成分未见有报道。本文报道水翁花蕾和叶的精油化学成分以及不同季节叶精油的含油量与其主要化学成分的变化。

实验部分

1. 样品来源 分析样品来自广州市华南植物研究所内栽种的植株。花蕾和鲜叶分别用水蒸汽蒸馏,得到淡黄色具有特殊芳香气味的精油。其中花蕾出油率为0.18%;鲜叶出油率为0.08%。

鲜叶不同季节出油率和精油主要成分变化测定的样品均采自同一植株。每次采样均按树冠的东、南、西、北方向和上、中、下各部随意取样,经水蒸汽蒸馏而得。

2. 样品分析 a. 气相色谱和色谱/质谱联用分析:分析所使用的仪器分别为 Pye Unicam GC3047 毛细管气相色谱仪并与岛津 R2AX 微处理机联用;Finnigen 4201 型色谱/质谱/计算机联用仪。

毛细管气相色谱条件:检测器为氢火焰离子检测器(FID),色谱柱OV-101 WCOT 弹性石英毛细管柱,长30米,内径0.26毫米,柱温60℃开始,保持2分钟后,以4℃/分程序升温至200℃,汽化室温度200℃,检测器温度220℃,高纯氮为载气(纯度99.99%),分流比25:1,尾吹37.5ml/分。

气相色谱/质谱/计算机联用分析条件:色谱柱长30米的OV-101 WCOT 石英毛细管

参加工作尚有罗友娇、麦浪天、孙碧霞、陈振焕。王会平同志协助红外光谱分析。吕瑞琼同志协助紫外光谱分析。

柱,柱温 $60^{\circ}\sim 200^{\circ}\text{C}$ ($4^{\circ}\text{C}/\text{分}$),汽化室温度为 200°C ,氮为载气,分流比 $20:1$,尾吹 $20\text{ml}/\text{分}$ 。质谱分析离子源为电子轰击源(EI),电子能量为70电子伏特(eV)。

b. 化合物的鉴定:样品经色谱/质谱联用分析得到各组分(峰)的质谱数据,输入使用INCOS数据系统的计算机,并通过NIH/EPA/MSDC系统磁盘中计算机谱库(美国国家标准局谱库NBB LIBRARY),进行检索,以及补充查阅有关质谱资料^[4-6],同时将色谱/质谱联用所鉴定的主要化合物,再通过气相色谱以标样加入法及保留时间对照作进一步鉴定。其中花蕾精油共鉴定35个已知化学成分;鲜叶精油共鉴定27个已知化学成分。

c. β -罗勒烯的分离鉴定:取20克花蕾精油。应用P.E公司的251型自动环状旋转带分馏柱,进行减压分馏,分馏柱长1米,旋转带为聚四氟乙烯,转速6000转/分,分馏压力为5—6毫米汞柱高,回流比为20滴/分,蒸出量为8—10滴/分,分馏共收集到8个馏分,经毛细管色谱分析,其中3、4、5馏分含 β -罗勒烯95%,而第5馏分的 β -罗勒烯纯度为98%。将馏分5样品进行红外光谱分析和紫外光谱分析,所使用仪器分别为UR-20和SP-8500型。所得的红外光谱和紫外光谱均与 β -罗勒烯文献报道一致^[7,8]。

3. 定量分析 通过R2AX微处理机,应用归一法计算各化合物的百分含量,分析结果见表1,总离子流图见图1、2。

4. 鲜叶精油不同季节主要化学成分变化的测定 在上述鲜叶精油分析的基础上,以气相色谱法进行测定,结果见表2和图3。

表1 水翁花蕾和叶精油化学成分分析结果

化 合 物 名 称	花 蕾 精 油		鲜 叶 精 油		鉴 定 方 法
	峰 号 (扫描)	含 量 (%)	峰 号 (扫描)	含 量 (%)	
1-(2-甲基环戊烯-2)乙基酮 1-(2-methyl-2-cyclopentanone) ethanone	1 (407)	0.05			MS
3,3,6-三甲基庚二烯-1,5 3,3,6-trimethyl 1,5-heptadiene	2 (427)	0.08			MS
α -蒎烯 α -pinene	3 (476)	4.70	1 (464)	6.85	GC,MS
1,2-二甲基,3-乙基,1,4-环己二烯 1,2-dimethyl-3-ethenyl,1,4-cyclohexadiene	4 (502)	0.02	2 (492)	0.03	MS
β -蒎烯 β -pinene	5 (539)	0.80	3 (530)	1.80	GC,MS
月桂烯 myrcene	6 (562)	7.25	4 (543)	1.84	GC,MS
β -罗勒烯(Z) β -ocimene(Z)	7 (658)	36.39	5 (647)	53.18	MS,IR,UV
β -罗勒烯(E) β -ocimene(E)	8 (668)	8.35	6 (656)	4.50	MS,IR,UV
2,5,5-三甲基庚二烯-1,6 2,5,5-trimethyl 1,6-heptaadiene			7 (692)	0.90	MS

续表 1

化 合 物 名 称	花 蕾 精 油		鲜 叶 精 油		鉴 定 方 法
	峰 号 (扫描)	含 量 (%)	峰 号 (扫描)	含 量 (%)	
2,7-二甲基辛二烯-1,6 2,7-dimethyl 1,6-octadiene	9 (694)	1.48			MS
3-甲基, 4-甲烯基二环[3,2,1]辛烯-2 3-methyl, 4-methylene, bicyclo (3,2,1)oct-2-ene			8 (715)	0.02	MS
癸烯-4 4-decyne	10 (723)	1.10			MS
芳樟醇 linalool	11 (730)	0.75			GC,MS
6-甲基, 3,5-庚二烯酮-2 6-methyl 3,5-heptadien-2-one			9 (741)	0.04	MS
3,4-二甲基辛三烯-2,4,6 3,4-dimethyl 2,4,6-octatriene	12 (785)	1.40	10 (777)	1.27	MS
小茴香烯 fenchene	13 (791)	0.40	11 (782)	0.02	MS
3-甲基, 2-(2-丁基),2-环戊烯酮-1 3-methyl 2-(2-butenyl) 2-cyclopenten-1-one	14 (859)	0.02	12 (862)	0.03	MS
水杨酸甲酯 methyl salicylate	15 (870)	0.03			GC,MS
乙酸葛缕酯 carvotanyl acetate			13 (911)	1.28	MS
乙酸香叶酯 geranyl acetate	16 (1126)	0.03			GC,MS
乙酸松油脂 terpinyl acetate	17 (1138)	0.59	14 (1146)	0.15	MS
α -枯把烯 α -copaene	18 (1152)	0.09			MS
香叶醇 geraniol	19 (1169)	2.28	15 (1180)	1.03	GC,MS
顺-1,3-二甲基-8-异丙基(4,4,0,0 ^{2,7})癸烯-3 cis-1,3-dimethyl-8-isopropyl (4,4,0,0 ^{2,7})3-decdene	20 (1187)	0.65			MS
4,10-二甲基-7-异丙基-二环(4,4,0)癸二烯-1,4 4,10-dimethyl-7-isopropyl- dicyclo(4,4,0) 1,4 -decadiene	21 (1195)	1.47			MS
顺式-丁香烯 cis-caryophyllene	22 (1265)	4.74	16 (1261)	3.62	GC,MS

续表 1

化 合 物 名 称	花 蕾 精 油		鲜 叶 精 油		鉴 定 方 法
	峰 号 (扫描)	含 量 (%)	峰 号 (扫描)	含 量 (%)	
香树烯 aromadendrene	23 (1289)	0.02	17 (1282)	0.55	MS
蛇麻烯 humulene	24 (1309)	2.47	18 (1306)	1.05	GC,MS
γ -依兰油烯 γ -muurolene	25 (1334)	2.10	19 (1335)	0.36	GC,MS
α -愈创木烯 α -guaiene	26 (1352)	1.01	20 (1353)	0.66	MS
δ -愈创木烯 δ -guaiene	27 (1365)	0.98	21 (1364)	0.47	MS
别-香树烯 allo-aromadendrene	28 (1385)	2.06	22 (1387)	0.04	MS
δ -杜松烯 δ -cadinene	29 (1395)	2.01	23 (1397)	0.21	MS
杜松烯-6,9 cadinene-6,9	30 (1409)	0.02			MS
α -依兰油烯 α -muurolene	31 (1416)	0.02	24 (1419)	0.08	GC,MS
橙花叔醇 nerolidol	32 (1440)	0.38	25 (1450)	2.16	GC,MS
3,6,8,8-四甲基8氢,7-甲撑萹 3,6,8,8-tetramethyl,8-hydro- 7-metheneazulene	33 (1480)	7.25	26 (1500)	4.19	MS
1,2,3,4,4A,7,8,8A-八氢1,6-二甲基 -4(1-甲基乙基)萘醇-1 1,2,3,4,4A,7,8,8A-octahydro 1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl) 1-naphthalenol	34 (1548)	1.38	27 (1564)	0.54	MS
金合欢醇 farnesol	35 (1645)	0.32			MS,GC

鉴定方法一项: MS为质谱鉴定; GC为气相色谱鉴定; IR为红外吸收光谱鉴定; UV为紫外吸收光谱鉴定。

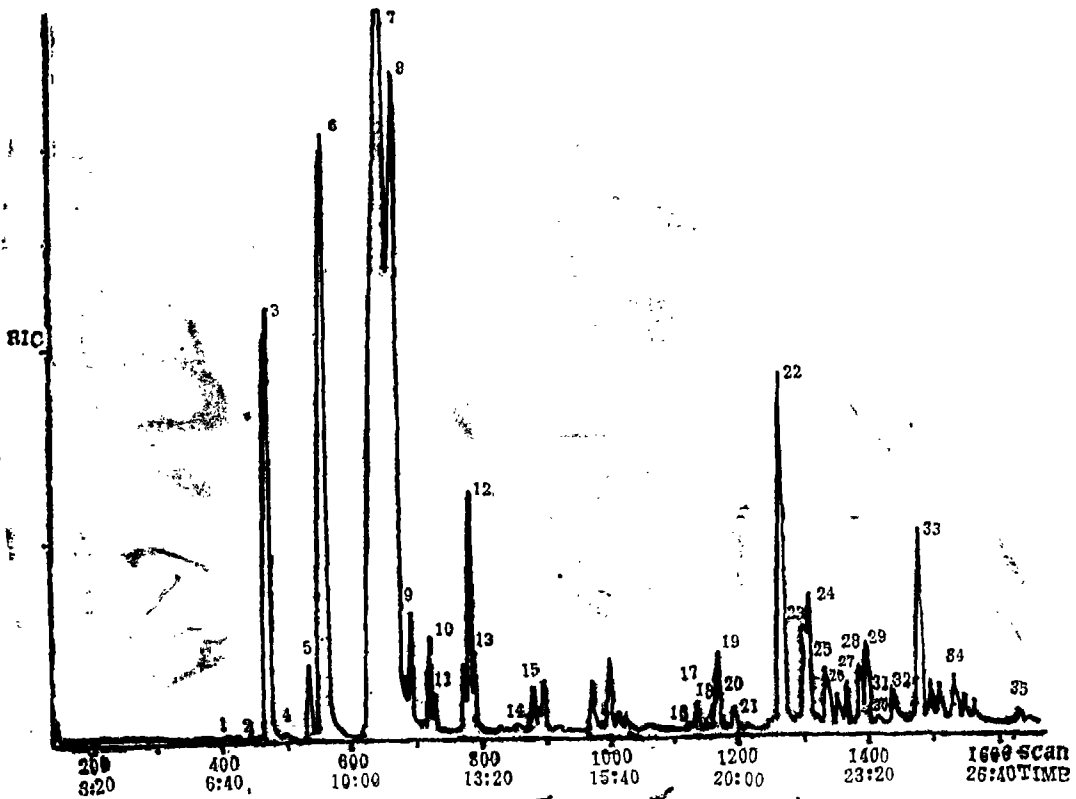


图1 水翁花蕾精油重整总离子流图

表2 水翁叶精油不同季节主要成份变化情况

峰号 (扫描)	化 合 物	含 量 (%)			
		三 月	六 月	九 月	十二 月
1 (464)	α -蒎烯	8.80	11.42	4.10	7.61
3 (530)	β -蒎烯	2.81	1.00	1.08	1.62
4 (543)	月桂烯	0.81	0.92	0.73	0.95
5 (647)	β -罗勒烯(Z)	58.63	51.44	75.17	61.44
6 (656)	β -罗勒烯(E)	5.46	3.94	9.06	4.86
15 (1180)	香叶醇	0.77	0.64	0.35	0.21
16 (1261)	顺式-丁香烯	1.53	2.19	3.59	2.74
18 (1306)	蛇麻烯	0.43	0.73	0.73	0.78
25 (1450)	橙花叔醇	1.16	1.30	0.90	1.33
26 (1500)	3,6,8,8,-四甲基八氢, 7-甲撑萹	2.43	2.77	0.32	2.55

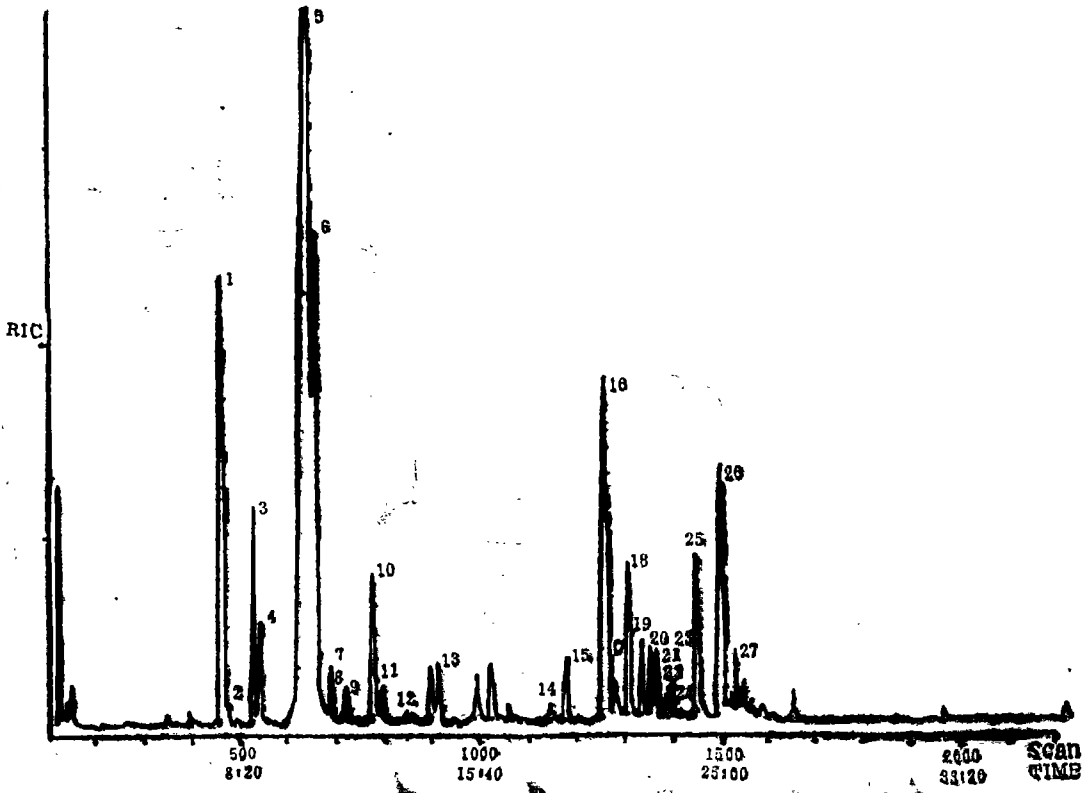


图2 水翁叶精油重整总离子流图

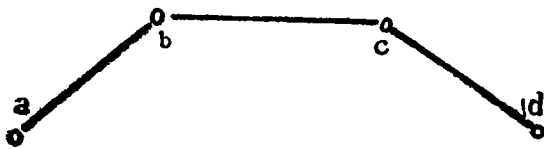


图3 水翁叶精油不同季节含油量变化

- a. 三月份0.085%
- b. 六月份0.126%
- c. 九月份0.126%
- d. 十二月份0.085%

结果与讨论

从花蕾精油和鲜叶精油分析结果表明，两者的化学组成甚为相似，而其它化学成分，经我们初步研究也甚为相似，上述这种情况是比较少见的，这为今后以叶代替部分花[蕾]的应用，扩大水翁的药源，提供了依据。

从鲜叶不同季节含量和主要成分变化的测定结果表明，以6月和9月为高，比最低的3月和12月约高47%。而其最主要的成分 β -罗勒烯亦以9月含量最高，其它次要成分则变化各异。

参 考 文 献

- (1) 广东中医药研究所、华南植物研究所合编, 1961: 岭南草药志. 上海科学技术出版社, 上海, 42—43页。
- (2) 广州市卫生局药品检验所、中国科学院华南植物研究所编著, 1963: 广东中药. 广东人民出版社, 广州, 73页。
- (3) 江苏新医学院《中药大辞典》编写组, 1977: 中药大辞典(上册). 上海人民出版社, 538页。
- (4) Heller, S. R., 1978; NIH/EPA/Mass Spectral Data Base. U.S.A. Department of Commerce/National Bureau of Standards. U. S. Government Printing Office, Washington, 1—2: 80—1200.
- (5) Masada, Y., 1976; Analysis of Essential Oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry. Hirokawa Publishing Company. Inc. Tokyo, 43—286.
- (6) Stenhagen, E., S. Abrahamsson and F. W. McLafferty, 1974; Registry of Mass Spectral Data. Wiley-Interscience Publication, 1—2: 108—1230.
- (7) Sadtler Research Laboratories. Inc., 1972; The Sadtler Standard Spectra. Sadtler Research Laboratories Inc.
- (8) Mortimer J. Kamlet al, 1952; Organic Electronic Spectral Data. Interscience Publishers, Inc., New York.

STUDIES ON THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF ESSENTIAL OILS FROM THE FLOWER BUD AND LEAVES OF CLEISTOCALYX OPERCULATUS

Lu Bi-yao Li Yu-jing and Zhu Liang-feng
(South China Institute of Botany, Academia Sinica)

Kang Zhi-guan and Bian Ya-ming
(Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica)

Abstract The essential oils of flower bud and leaves of *Cleistocalyx operculatus* (Roxb.) Merr. et Perry can be obtained by steam distillation with yields of 0.18% and 0.08% respectively. We used the methods of GC, GC/MS/DS, IR and UV, 35 and 27 chemical constituents were identified respectively, among which 23 constituents were similar. These are: α -pinene, β -pinene, myrcene, β -ocimene (Z), β -ocimene(E), fenchene, terpiyl acetata, geraniol, cis-caryophyllene, aromadendrene, humulene, γ -muurolene, nerolidol al., two essential oils steam distillation from flower and leaves were about 90% and 95% respectively.

Key words *Cleistocalyx operculatus*; Plant perfume material; Component analysis; β -ocimene