不同品种桉树叶挥发性成分的 GC-MS 分析

陈月圆，卢凤来，李典鹏*，向悟生，黄玉清，文永新

（广西壮族自治区 中国科学院 广西植物研究所，广西 桂林 541006）

摘 要：对不同品种的桉树叶挥发性成分进行了气质联用成分分析。采用水蒸气蒸馏法提取桉树叶片中的挥发性成分，并用气相色谱－质谱联用技术分析鉴定。在被鉴定的成分中，桉叶油素和 4-松油烯醇为窿缘桉、尾巨桉、粗皮桉、尾叶桉、大叶桉五种桉树叶片的共有成分；柠檬桉叶的主要挥发成分为(L)-香茅醛和乙酸香茅酯。结果表明，不同品种桉树叶挥发性成分种类及其含量存在差异。

关键词：桉树叶；挥发性成分；GC/MS

中图分类号：R284.1 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-3142(2010)06-0895-04

Analysis of volatile constituents of different types of *Eucalyptus* leaf by GC-MS

CHEN Yue-Yuan, LU Feng-Lai, LI Dian-Peng*, XIANG Wu-Sheng, HUANG Yu-Qing, WEN Yong-Xin

(*Guangxi Institute of Botany, Guangxi Zhuang Autonomous Region and the Chinese Academy of Sciences*, Guilin 541006, China)

Abstract: The volatile constituents from the leaves of different *Eucalyptus* species were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS). They were extracted by steam distillation and identified by GC-MS method. In the identified components, *Eucalyptol* and p-menth-1-en-8-ol are common in the leaves of these five *Eucalyptus* species: *Eucalyptus exserta*, *E. urophylla* × *E. grandis*, *E. pellita*, *E. urophylla*, *E. robsta*. Rhodinal and critronelly acetate are the main components in the leaves of *E. citriodora*. The results indicated that volatile constituents and their relative content in the leaves of different *Eucalyptus* species are different.

Key words: *Eucalyptus* leaf; volatile constituents; GC-MS

目前，桉树是世界上热带和亚热带广大地区的主要造林树种，也是世界上种类最多(有 945 个种和变种)、生长最快、用途最广泛、经济社会效益显著的一类树种之一。全球已有 100 多个国家在引种和大规模发展桉树，主要分布在亚洲、南美洲、非洲、欧洲和大洋洲，成为世界关注的重要战略资源。中国是世界上桉树人工林发展十分迅速的国家之一。20 世纪 90 年代初，由于尾叶桉的成功改良和杂交种无性系的推广，广西实施了南方速生丰产林工程，其人工林得到了迅速发展，桉树人工林木材生产量位于全国第一位。发展桉树对经济的推动作用不容忽视，桉树的大面积种植，给当地农民带来了诸多好处，但随着大面积桉树人工林的营造，其社会效益、生态效益等问题日益受到人们的关注，也引起了一些争论。一些研究表明，桉树会释放具有较强化感活性的代谢产物，抑制林内其他植物的生长，从而导致林内群落结构简单，林下灌木和草本植物稀少，减少生物多样性，是“绿色沙漠”。越来越多的研究结

收稿日期：2010-10-21 修回日期：2010-11-17

基金项目：广西科学院基本科研业务费(10YJ25zw01)[Supported by Fundamental Scientific Research Fund of Guangxi Academy of Sciences (10YJ25zw01)]

作者简介：陈月圆(1978-)，女，广西全州人，助理研究员，主要从事天然产物开发利用研究，(E-mail)chyy@gxib.cn。

*通讯作者(Author for correspondence, E-mail: ldp@gxib.cn)

万方数据

果证明，桉树除具有较强的水、肥竞争力外，更重要的因素是具有较强的化感作用(刘小香等，2004)。基于这一争论，本文对广西常见的6种桉树鲜叶的挥发性成分进行了GC-MS分析，探讨桉树品种中挥发成分的区别，便于下一步定性、定量研究受体植物的挥发化感作用，便于具体研究某一挥发化感成分在桉树林下对其他植物的影响，从而正确指导营建桉树人工林结构，促进桉树人工林的可持续性发展，为桉树人工林的发展布局及其生态环境质量控制提供化学依据。

本文用水蒸气蒸馏法提取不同品种桉树鲜叶的挥发性成分，用GC-MS进行测定，质谱峰数据经NIST05a.L质谱数据库检索确定其化学成分，并用峰面积归一化法确定各化学成分的相对质量分数，为更进一步研究桉树的挥发成分的化感作用提供化学物质基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料、仪器和试剂

样品采于广西钦州市钦廉农场内，经广西植物研究所分类室韦发南研究员鉴定为窿缘桉叶(*Eucalyptus exserta*)、尾巨桉叶(*E. urophylla* × *E. grandis*)、粗皮桉叶(*E. pellita*)、尾叶桉叶(*E. urophylla*)、大叶桉叶(*E. robsta*)、柠檬桉叶(*E. citriodora*)；7890A /5975C型GC-MS联用仪(美国Agilent公司生产)、圆底烧瓶、挥发油提取器、电热套、注射器、0.45 μm微孔滤膜；正己烷、无水硫酸钠等化学试剂均为分析纯。

1.2 叶片挥发性成分提取

将新鲜桉树叶剪成小块，称量250.0 g于2 000 mL的圆底烧瓶，加750 mL蒸馏水，用挥发油提取器按常规水蒸气蒸馏法加热微沸4 h，得到的油状物经分液漏斗分离、无水硫酸钠干燥24 h，称重，得油率以鲜重计，窿缘桉叶、尾巨桉叶、粗皮桉叶、尾叶桉叶、大叶桉叶、柠檬桉叶得油率分别为0.56%、0.64%、0.23%、0.95%、0.42%、1.45%。然后加入适量正己烷溶解，再用0.45 μm微孔滤膜过滤得滤液，将滤液用于GC-MS分析。

1.3 GC-MS条件

气相色谱条件：色谱柱为HP-5MS 5% Phenyl-Methyl Siloxane(30 m×0.25 mm×0.25 μm)弹性石英毛细管柱；柱温：70 ℃，保持3 min，以2 ℃·min^{-1}速率升温至200 ℃，又以8 ℃·min^{-1}速率升温至240 ℃，保持5 min；汽化室温度250 ℃；FID检测器加热器290 ℃，载气：体积分数99.999%的高纯氮气；载气流量：1.0 mL·min^{-1}；进样方式：GC自动进样器，进样量：1.0 μL，分流进样，分流比：40∶1。

质谱条件：EI离子源温度：230 ℃；MS四极杆温度150 ℃；电子能量：70 eV；接口温度：280 ℃；溶剂延迟：4 min；质量范围20-400 amu。

1.4 分析方法

取1μL挥发油的正己烷溶液，采用GC-MS分析鉴定，通过Agilent Chemstation化学工作站NIST05a.L质谱数据库检索，并与标准谱图对照，鉴定各组分峰。按峰面积归一化法计算求得各化学成分在挥发油中的相对质量分数。

2 结果与讨论

2.1 桉树叶挥发性成分及含量分析结果

在上述GC-MS条件下对桉树叶挥发性成分进行分析，总离子流色谱图(见图1)。通过NIST05a.L质谱数据库计算机检索和查对有关文献资料(田玉红等，2006a，b，2005，2010)。从窿缘桉叶、尾巨桉叶、粗皮桉叶、尾叶桉叶、大叶桉叶、柠檬桉叶6个品种的桉树叶挥发性成分中分别分离出49，30，39，57，68，31个成分，其中相对含量达到1%以上的成分各个品种分别为12，5，8，9，9，2个成分，占其挥发性成分总量的89.27%，93.42%，89.41%，77.19%，89.02%，95.48%。在被鉴定的成分(相对含量大于1%)中，桉叶油素和4-松油烯醇为前五种桉树的共有成分，其中含量分别为35.42%，49.95%，61.18%，55.73%，5.28%和4.40%，5.65%，6.67%，3.41%，5.72%。柠檬桉叶的挥发性成分与其他五种桉树相比，其主要为(L)-香茅醛和乙酸香茅酯，二者的成分占其挥发性成分总量高达95.48%，然而，这二者在其他的五种桉树中含量都低于1%。不同品种的桉树叶挥发性成分及各成分在挥发油中的相对含量(相对含量达到1%以上)结果见表1。

2.2 讨论

化感作用指自然界的植物(包括微生物)通过自身分泌、雨雾淋溶、挥发或者残体分解等途径向周围环境释放化学物质，从而抑制(或促进)周围其他植物(或微生物)生长发育的现象，而具气味的挥发性成分为最有可能具有化感活性的物质。挥发性的化

万方数据

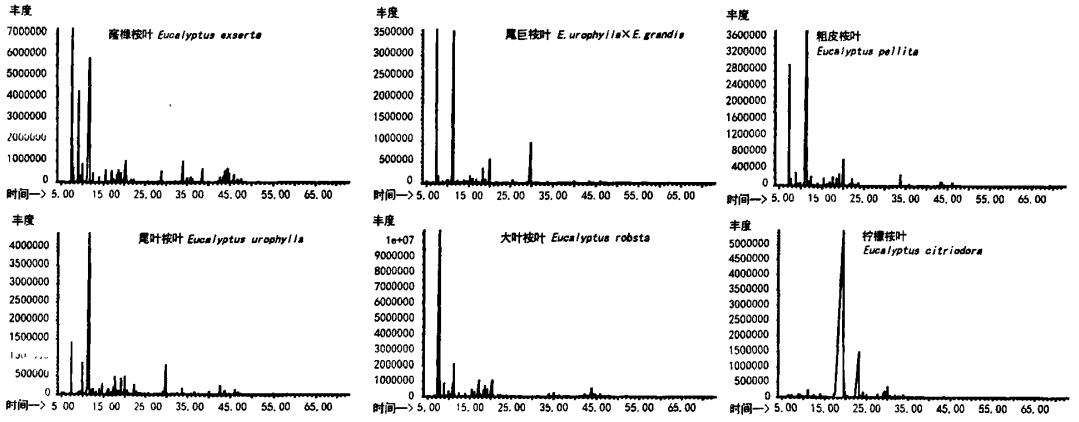

图 1　不同品种桉树叶挥发性成分总离子流色谱图

Fig. 1　Total ion chromatogram of volatile constituents in the leaves of different *Eucalyptus* species

表 1　不同品种桉树叶挥发性成分及相对含量

Table 1　Volatile constituents and their relative contents in the leaves of different *Eucalyptus* species

保留时间 Time	化合物 Compound	叶相对含量 Relative content(%)					
		隆缘桉	尾巨桉	粗皮桉	尾叶桉	大叶桉	柠檬桉
7.4228	1S-. alpha. -Pinene (1S)-α-蒎烯	23.0210	23.1257	14.8425	—	64.8390	—
8.9419	. beta. -Pinene β-蒎烯	12.2459	—	1.1415	—	—	—
9.9103	. alpha. -Phellandrene α-水芹烯	1.6980	—	—	—	—	—
10.8075	1-methyl-2-(1-methyl-ethyl)-Benzene 邻甲基异丙苯	—	—	—	—	2.7001	—
11.3584	4-Carene 4-蒈烯	—	—	—	1.8299	—	—
11.4072	Eucalyptol 桉叶油素	35.4210	49.9589	61.1835	55.7343	5.2849	—
14.5255	α. -Myrcene 香叶烯	—	—	—	1.1958	—	—
15.3783	Fenchol, exo- (+)-葑醇	1.1300	—	—	—	1.1813	—
16.8042	trans-Pinocarveol 松香芹醇	1.0777	—	—	—	4.4898	—
17.5282	(R)-3,7-dimethyl-6-Octenal (R)-香茅醛	—	—	—	2.7404	—	—
18.4122	Borneol 2-莰醇	1.4229	2.3708	1.1845	—	1.9629	—
18.5767	rhodinal (L)-香茅醛	—	—	—	—	—	85.5445
18.9765	2-Pentylcyclopentanone 戊基环戊酮	—	—	1.6859	—	—	—
19.0252	. beta. -Myrcene β-香叶烯	—	—	—	2.5171	1.0891	—
20.0691	p-menth-1-en-8-ol 4-松油烯醇	4.4082	5.6572	6.6734	3.4173	5.7286	—
22.0725	(R)-3,7-dimethyl-6-Octen-1-ol(R)-香茅油	—	—	1.2023	1.5776	—	—
22.6144	critronelly acetate 乙酸香茅酯	—	—	—	—	—	9.9357
29.6726	Limonene 柠檬烯	—	12.3096	—	7.0428	—	—
33.9014	. beta. -Caryophyllene β-石竹烯	3.2081	—	1.4988	—	—	—
38.4943	Bicyclogermacrene 双环大牻牛儿烯	1.8369	—	—	—	—	—
42.4521	. alpha. -Caryophyllene α-石竹烯	—	—	—	1.1446	—	—
43.6870	Patchoulene 广藿香烯	2.0100	—	—	—	1.7524	—
44.1445	. beta. -Neoclovene β-新丁香三环烯	1.7979	—	—	—	—	—
合计 Total		89.2776	93.4222	89.4124	77.1998	89.0281	95.4802

注："—"表示其含量低于 1%。Note: "—" content less than 1%.

感物质主要集中在植物的叶、树皮等地上部分。有关隆缘桉叶(赵绍文等,2000)、尾叶桉叶(黄卓烈等,1997;曾任森等,1997)、巨尾桉枝叶(廖建良等,2000)、柠檬桉叶(张克建,1997;严敖金等,1998)等的化感作用已有一些研究。研究表明,各个品种的桉树在种子萌芽、幼苗生长发育等化感活性方面存在较大差异。但现有文献大多数是研究现象,机理研究较少。本研究对 6 个品种的桉树鲜叶进行了挥

万方数据

发性物质的分析鉴定及比较。结果表明，这6种桉树按其鲜叶中主要成分含量的差异大致可分为三种“化学型”。其一种为以“桉叶油素”为主要化学成分的窿缘桉叶、尾巨桉叶、粗皮桉叶、尾叶桉叶为一类桉树种类；另一种为以“α-蒎烯”为主要化学成分的大叶桉叶桉树种类；第三种为以“(L)-香茅醛”为主要化学成分的柠檬桉叶桉树种类。文献中桉树不一致的化感作用其可能与各个品种中的挥发性主要成分有关，尤其是α-蒎烯和桉叶油素。今后我们将进一步对桉树的三个“化学型”种类的化感作用机理进行研究，尤其对其中的主要成分，如α-蒎烯、β-蒎烯、桉叶油素和4-松油烯醇等进行化感效应研究。同时还加强桉树共有化感成分的作用机理和不同化感物质之间的交互作用研究，桉树化感物质与微生物的交互作用及植物与微生物对化感物质的敏感性差异及原因等研究。我们将更进一步对桉树人工林的化感物质在周围环境的分布、迁移、转化规律进行定量研究。相信经过几年多学科之间的协同攻关，在桉树代谢产物生态环境效应研究方面会有较大的突破。

参考文献：

田玉红，刘雄民，周永红，等. 2006a. 大叶桉叶挥发性成分的提取及分析[J]. 中国药学杂志，**41**(18)：1 436－1 437

田玉红，刘雄民，周永红，等. 2006b. 不同蒸馏时段的粗皮桉叶精油的化学成分[J]. 中国中药杂志，**31**(19)：1 641－1 643

赵绍文，王凌晖，蒋欢军，等. 2000. 巨尾桉枝叶水浸提液对几种作物种子萌发的影响[J]. 广西科学院学报，**16**(1)：14－17

张克建. 1997. 中国桉叶油的开发与利用[J]. 林产化工通讯，(2)：27－30

Huang Y(黄瑶)，Tian YH(田玉红)，Liu XM(刘雄民). 2010. Study on the composition and its antimicrobial effects of essential oils from leaves of *Eucalyptus urophylla*(尾叶桉叶精油的成分分析及抑菌效果初探)[J]. *Northern Hort*(北方园艺)，(6)：26－28

Huang ZL(黄卓烈)，Lin SX(林韶湘)，Tan SM(谭绍满)，*et al*. 1997. Effects of leaf extracts of *Eucalyptu* and other plant species on the rooting of cuttings and seed germination of several plant species(尾叶桉等植物叶提取液对几种植物插条生根和种子萌发的影响)[J]. *Fore Res*(林业科学研究)，**10**(5)：546－550

Liu XX(刘小香)，Chen QB(陈秋波)，Xie LL(谢龙莲)，*et al*. 2004. A review of allelopathic researches on *Eucalyptus*(桉树化感作用研究进展)[J]. *Chin J Trop Agric*(热带农业科学)，**24**(2)：54－61

Liao JL(廖建良)，Song GH(宋冠华)，Zeng LD(曾令达). 2000. Effect of extract from *Eucalyptus urophylla* leaves on the growth of wheat seedlings(巨尾桉叶片水提液对小麦幼苗生长的影响)[J]. *J Huizhou Univ*：*Nat Sci Edi*(惠州大学学报·自然科学版)，**20**(4)：50－52

Tian YH(田玉红)，Liu XM(刘雄民)，Zhou YH(周永红). 2005. Extraction and determination of volatile constituents leaves of *Eucalyptus citriodora*(柠檬桉叶挥发性成分的提取及成分分析)[J]. *Chin J Chrom* (色谱)，**23**(6)：651－654

Yan AJ(严敖金)，Tan QA(谭青安). 1998. Repellency effects of essential oil derived from *Eucalyptus* leaf against three species of sawyers(桉叶精油对三种天牛的忌避效果)[J]. *J Nanjing Fore Unv*(南京林业大学学报)，**22**(1)：87－90

Zeng RS(曾任森)，Li PW(李蓬为). 1997. Allelopathic effects of *Eucalytus exserta* and *E. urophylla*(窿缘桉和尾叶桉的化感作用研究)[J]. *J South China Agric Univ*(华南农业大学学报)，**18**(1)：6－10

(上接第814页 Continue from page 814)

Laux T，Jurgens G. 1997. Embryogenesis：a new start in life[J]. *Plant Cell*，**9**：989－1 000

Li JT(李金亭)，Hu ZH(胡正海)，Gao P(高鹏). 2008. Developmental anatomy of the stem in *Achyranthes bidentata*(牛膝茎的发育解剖学研究)[J]. *Guihaia*(广西植物)，**28**(2)：173－178

Ma RJ(马瑞君)，Sun K(孙坤)，Hang Al(黄爱仑)，*et al*. 2001. Anatomical structure of shoot apex on *Angelica sinensis*(当归营养苗端的解剖学观察)[J]. *J Northwest Normal Univ*：*Nat Sci Edi*(西北师范大学学报·自然科学版)，**37**(2)：67－69

MezittLA，Lucas W. 1996. Plasmodesmal cell-to-cell transport of proteins and nucleic acids[J] *Plant MolBiol*，**32**：251－273

Shi L(施良)，Wang FX(王伏雄)，Hu YX(胡玉喜). 1988. Structural and histochemical studies of vegetative apex in *Torreya grandis*(香榧营养苗端的结构及淀粉动态的研究)[J]. *Acta Bot Sin*(植物学报)，**30**(4)：341－346

Tan LL(谭玲玲)，Liao HM(廖海民)，Cai X(蔡霞)，*et al*. 2008. Developmental anatomy on the stem and leaf of *Bupleurum chinense*(北柴胡茎、叶的发育解剖学研究)[J]. *J Northwest Univ*：*Nat Sci Edi*(西北大学学报·自然科学版)，**38**(2)：261－266

万方数据