

茶树油芳香水的化学成分分析*

Analysis of Chemical Components in the Aromatic Water of Essential Oil from *Melaleuca alternifolia*叶开富¹, 刘布鸣^{2*}, 苏小川³YE Kai-fu¹, LIU Bu-ming^{2*}, SU Xiao-chuan³

(1. 广西分析测试研究中心, 广西南宁 530022; 2. 广西中医药研究院, 广西南宁 530022; 3. 广西疾病预防控制中心, 广西南宁 530022)

(1. The Center for Analysis & Test Research of Guangxi, Nanning, Guangxi, 530022, China; 2. Guangxi Institute of Traditional Medical and Pharmaceutical Sciences, Nanning, Guangxi, 530022, China; 3. Guangxi Center for Disease Prevention and Control, Nanning, Guangxi, 530022, China)

摘要: 采用色谱-质谱-计算机(GC-MS-DS)联用方法分析水蒸汽蒸馏法提取茶树挥发油的茶树油芳香水中溶于(或微溶于)水的芳香化学组分,并与茶树油的化学成分进行对比。结果从茶树油芳香水中分离出40多个组分,确认了其中22种成分,占色谱总馏出峰面积的90%以上。茶树油芳香水和茶树油样品的色谱基本相同,化学成分既有共同也有不同,但主要化学成分基本一致。水蒸汽蒸馏法提取茶树挥发油的茶树油芳香水可以采用复馏工艺回收溶于水的轻组分以提高得油率,也可以开发成天然的医药保健、灭菌消毒、美容护肤、洗涤等新产品。

关键词: 成分分析 芳香水 茶树油 互叶白千层

中图分类号: O657.6 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2008)02-0173-03

Abstract The chemical components in the aromatic water of essential oil from *Melaleuca alternifolia* were identified by GC-MS-DS and were compared with the essential oil. More than 40 peaks were separated, and 22 components were identified whose peak area were more than 90% in the total chromatography peaks area. The chemical components of the aromatic water and the essential oil from *Melaleuca alternifolia* were basically the same, they have the common main components. The productive rate of aromatic water could be enhanced by using twice-distillation procedure for recovering the light components. The aromatic water can also be developed into a natural medicine health care, sterile, skin care, washing, and other new products.

Key words analysis of chemical components, aromatic water, tea tree oil, *Melaleuca alternifolia*

植物挥发油中的一些化学成分在水中能少量溶解而使其水溶液具有该挥发油的特有香气与功用,这类芳香挥发性物质(多为挥发油)的饱和或近饱和和水溶液,通常称为芳香水(或露)。茶树油是桃金娘科白千层属植物互叶白千层(*Melaleuca alternifolia*)枝叶经水蒸汽蒸馏得到的精油,为无色至淡黄色液体,具有稳定的清爽、肉豆蔻芳香气味,对细菌、真菌和病毒具有明显的杀灭和抑制作用,医药上用于治疗由细菌和真菌引起的皮肤或粘膜感染、烧伤处理和制备消

毒杀菌药,日化工业上广泛用于香料香精、口腔清洁用品、化妆品、宠物用品和肥皂^[1,2]。茶树油2002年收入欧洲和英国药典^[3]。目前茶树油的生产都是采用水蒸汽蒸馏工艺^[1~3],收集馏出液经油水分离,油相部分为茶树油产品,其化学成分已有报道^[2~5],水相部分的芳香水尚未受到关注,其化学成分分析未见文献报道。茶树油芳香水是水蒸汽蒸馏工艺生产精油同时得到的副产物,为无色的澄清水溶液,具有茶树油的芳香味。本文采用色谱-质谱-计算机(GC-MS-DS)联用方法分析茶树油芳香水中溶于(或微溶于)水的芳香化学组分,并与茶树油的化学成分进行了对比,为开发利用提供科学基础。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: 日本岛津 GC-14B 气相色谱仪; 美国

收稿日期: 2007-11-12

作者简介: 叶开富(1953-),男,副研究员,主要从事分析测试与质量标准研究与管理工作。

* 广西科学研究与技术开发计划应用基础专项基金项目(桂科基0832024)资助。

** 通讯作者。

对照品 α -蒎烯 (897-200001)、芳樟醇 (1503-200001)、1-8桉叶素 (0788-200203) 由中国药品生物制品检定所提供,蒎烯、松油醇-4 松油醇由美国 Sigma-Aldrich 公司提供 试剂均为分析纯

茶树油和茶树油芳香水两种供试样品由南宁万家辉香料有限公司提供,在南宁市邕宁县采集茶树油植物的枝叶,用水蒸汽蒸馏法分离提取,分别收集得到。茶树油植物经广西中医药研究院赖茂祥研究员鉴定为桃金娘科白千层属植物互叶白千层 (*Melaleuca alternifolia*)

1.2 实验方法

1.2.1 茶树油芳香水挥发油样品提取与含量测定

取茶树油芳香水 100ml,置 2000ml 烧瓶中,按中国药典 2005年版一部附录 XD 挥发油测定法^[6],测得挥发油含量为 0.1%,取测定液为供试品。

1.2.2 色谱分析

1.2.2.1 气相色谱测试条件: Agilent HP-5MS 石英毛细管色谱柱, 30m \times 0.25mm \times 0.25 μ m; 柱温: 40 $^{\circ}$ C~ 240 $^{\circ}$ C,程序升温: 40 $^{\circ}$ C 保持 4 min,升温速率 5 $^{\circ}$ C/min 升至 180 $^{\circ}$ C 保持 1 min,升温速率 3 $^{\circ}$ C/min 升至 240 $^{\circ}$ C 保持 3min; 进样口温度 250 $^{\circ}$ C; 氢焰离子化检测器 (FID) 温度 250 $^{\circ}$ C; 载气为高纯度 N₂,分流比 100:1; 进样量 1 μ l

1.2.2.2 气相色谱-质谱测试条件: Agilent HP-5MS 石英毛细管色谱柱, 30m \times 0.25mm \times 0.25 μ m; 柱温条件同气相; 载气 He,分流比 100:1; 进样口温度 250 $^{\circ}$ C, EI 电离方式,离子源温度 250 $^{\circ}$ C; 电离能量 70eV; 扫描质量范围 35~ 500amu; 进样量 1 μ l

1.3 数据处理

经气相色谱分离出挥发油的成分,采用气相色谱数据处理工作站面积归一化法测得各组分的相对百分含量,经 GC-MS 检测,所测成分的质谱图经计算机质谱数据库检索,按各色谱峰的质谱裂片图与文献 [7~ 9] 核对,对基峰、质荷比和相对丰度等进行比较,并结合有关图谱解析,同时还对蒎烯、1,8桉叶素、芳樟醇、松油醇-4 松油醇等几个主要成分采用标准物质对照,分别对各色谱峰加以确认。

2 结果

在相同测试条件下,两种供试样品的分离效果较好,色谱基本一致 (图 1 和图 2),分析鉴定结果 (表 1) 的大部分化学成分与前人^[4,5]报道基本相同。本次试验从茶树油芳香水的挥发性成分中分离出 40 多个组分,确认了其中的 22 多种成分,所鉴定的组分占挥发

油色谱总峰面积的 90% 以上,主要是单萜及含氧单萜、倍半萜及含氧倍半萜、蒎烯和醇等类化合物,详见表 1

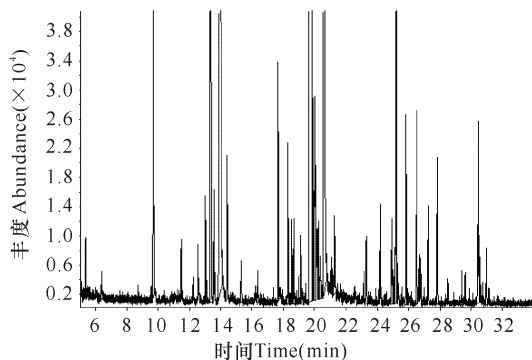


图 1 茶树油芳香水挥发性成分总离子流

Fig. 1 TIC of volatile compounds in the aromatic water of essential oil from *Melaleuca alternifolia*

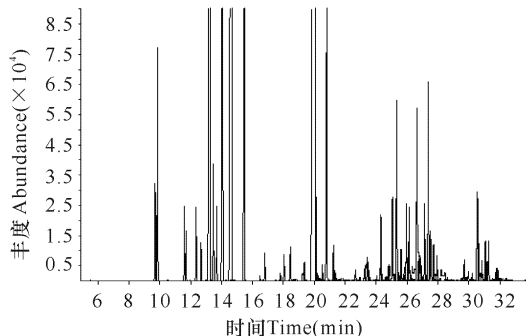


图 2 茶树油总离子流

Fig. 2 TIC of the essential oil from leaves of *Melaleuca alternifolia*

表 1 茶树油芳香水和油化学成分分析结果

Table 1 Chemical compounds of the aromatic water and the essential oil from *Melaleuca alternifolia*

保留时间 Retention time (min)	化合物 Compound	分子量 M	MS 基峰 Base peak	分子式 Formula	相对百分含量 Relative content (%)		符合度 Quality (%)
					水成分 Water	油成分 Oil	
9.6	α -侧柏烯 α -Thujene	136	93	C ₁₀ H ₁₆	0.03	0.83	95
9.8	α -蒎烯 α -Pinene	136	93	C ₁₀ H ₁₆	0.17	2.02	96
11.5	β -蒎烯 β -Pinene	136	93	C ₁₀ H ₁₆	0.04	0.61	94
11.7	桉烯 Sabinene	136	93	C ₁₀ H ₁₆	-	0.38	91
12.3	月桂烯 Myrcene	136	93	C ₁₀ H ₁₆	-	0.62	91
12.7	α -水芹烯 α -Phellandrene	136	93	C ₁₀ H ₁₆	0.02	0.34	91
13.2	α -松油烯 α -Terpinene	136	121	C ₁₀ H ₁₆	0.94	9.08	97
13.4	柠檬烯 Limonene	136	68	C ₁₀ H ₁₆	-	0.94	94
13.7	β -水芹烯 β -Phellandrene	136	93	C ₁₀ H ₁₆	0.05	0.61	91
13.9	1,8-桉叶油素 1,8-Cineole	154	43	C ₁₀ H ₁₈ O	26.30	6.05	98

续表 1

保留时间 Retention time (min)	化合物 Compound	分子 量 M	MS 基 峰 Base peak	分子 式 For- mula	相对百分含量 Relative content(%)		符 合 度 Quality (%)
					水成分 Water	油成分 Oil	
14.6	γ 松油烯 γ-Terpinene	136	93	C ₁₀ H ₁₆	0.11	17.94	94
15.0	对伞花烃 p-Cymene	134	119	C ₁₀ H ₁₄	-	0.51	96
15.4	异松油烯 Terpinolene	136	93	C ₁₀ H ₁₆	0.02	3.63	96
16.5	甲基异丙烯基 苯 Benzen e 1- methyl-4-(1- methylethymyl)	132	132	C ₁₀ H ₁₂	-	0.04	96
16.8	β 松油醇 β-Terpineol	154	93	C ₁₀ H ₁₈ O	0.02	0.22	96
17.8	芳樟醇 Linalool	154	71	C ₁₀ H ₁₈ O	0.10	0.13	94
19.8	松油醇-4 Terpine-4-ol	154	71	C ₁₀ H ₁₈ O	67.25	34.61	97
20.5	α 松油醇 α-Terpineol	154	59	C ₁₀ H ₁₈ O	3.29	3.50	94
20.8	β 孟烯醇-8 p-Menth-1-en- 8-ol	154	59	C ₁₀ H ₁₈ O	-	0.28	91
22.7	α 毕澄茄烯 α-Cubebene	204	161	C ₁₅ H ₂₄	-	0.11	97
23.3	α 古吧 α-Copaene	204	119	C ₁₅ H ₂₄	0.10	0.14	90
23.6	α 古芸烯 α-Gurjunene	204	204	C ₁₅ H ₂₄	0.05	0.06	90
24.1	β 古芸烯 β-Gurjunene	204	161	C ₁₅ H ₂₄	0.04	0.60	90
24.9	石竹烯 Caryophyllene	204	93	C ₁₅ H ₂₄	0.06	0.81	99
25.2	香橙烯 Aromadendrene	204	93	C ₁₅ H ₂₄	0.41	1.64	98
25.4	α 芥子烯 α-Selinene	204	189	C ₁₅ H ₂₄	-	0.18	94
25.6	异喇叭茶烯 Isolodene	204	161	C ₁₅ H ₂₄	-	0.08	95
26.0	葎草烯 Humulene	204	93	C ₁₅ H ₂₄	-	0.64	98
26.3	β 杜松烯 β-Cadinene	204	161	C ₁₅ H ₂₄	-	0.81	94
26.7	β 芥子烯 β-Selinene	204	105	C ₁₅ H ₂₄	-	0.17	93
26.9	α 衣兰油烯 α-Muurolene	204	105	C ₁₅ H ₂₄	-	0.22	97
27.0	γ 杜松烯 γ-Cadinene	204	105	C ₁₅ H ₂₄	-	0.04	93
27.2	吉马烯-B Germacrene-B	204	121	C ₁₅ H ₂₄	-	0.66	90
27.4	Δ 杜松烯 Δ-Cadinene	204	119	C ₁₅ H ₂₄	0.05	1.73	95
27.9	去氧白菖烯 Calamenene	202	159	C ₁₅ H ₂₂	0.08	0.23	96
29.7	Epiglobuol	222	43	C ₁₅ H ₂₆ O	-	0.24	95
30.6	喇叭茶醇 Ledol	222	43	C ₁₅ H ₂₆ O	0.15	1.06	96
31.5	匙叶桉油烯醇 Spathulenol	220	43	C ₁₅ H ₂₄ O	-	0.03	94
31.8	绿花醇 Viridiflorene	222	43	C ₁₅ H ₂₆ O	0.05	0.11	90
32.2	β 桉叶油醇 β-Eudesmol	222	59	C ₁₅ H ₂₆ O	-	0.31	90

3 讨论

采用水蒸汽蒸馏工艺提取茶树油,其茶树油芳香水中含挥发性成分约为 0.1%。同一植物来源的茶树油芳香水和茶树油样品的色谱(图 1 和图 2)基本相同,分析鉴定结果大部分化学成分与前人报道的结果^[4,5]也基本相同。在鉴定的茶树油芳香水和油挥发性成分中,化学成分既有共同也有不同,但主要化学成分基本一致。茶树油的油相成分与水溶性成分在各组分的含量上相差较大,在确认的成分中,部分物质既存在于水相部分又存在于油相部分中,但是相对百分含量不尽相同,其中 1,8 桉叶油素和松油醇-4 的含量有较大差异,分子量较小的轻组分在芳香水中含量较高。

在水蒸汽蒸馏法提取茶树挥发油的生产中产生大量的芳香水,本研究揭示出芳香水中含有挥发性成分,因而生产工艺采用部分水相返回系统的复馏工艺,回收溶于水的轻组分以提高得油率,是科学合理的。同时,水蒸汽蒸馏法提取茶树挥发油的一部分水相也可以考虑开发成芳香水产品,溶于(或微溶于)水的挥发性组分医药上可作芳香水(露)使用,也可以开发作为一种天然的医药保健、灭菌消毒、美容护肤、洗涤等新产品,一定会具有理想的效果和发展前景。

本研究结果揭示的茶树油芳香水的化学成分,为提高茶树油生产、综合利用和新产品开发提供了化学依据。

参考文献:

- [1] 钟昌勇,陈海燕.茶树油的应用及市场前景[J].林产化工通讯,2003,37(5): 31-34.
- [2] 吕永,何庭玉,陈珊.互叶白千层植物精油的研究进展[J].广东化工,2005(3): 38-40.
- [3] European Pharmacopoeia 4.1,2002, 2541-2542.
- [4] 刘布鸣,彭维.白千层挥发油化学成分分析[J].分析测试学报,1999,18(6): 70-71.
- [5] 张孝祺,林雄,张丽娅,等.广东互叶白千层茶树油产品主要成分的质量标准研究[J].广东化工,2002(6): 12-16.
- [6] 国家药典委员会.中国药典 2005年版一部[M].北京:化学工业出版社,2005 附录 57.
- [7] 施钧慧,汪聪慧.香料质谱图集[M].北京:中国质谱学会,1992 1-261.
- [8] Masaday. Analysis of essential oils by gas chromatography and mass spectrometry[M]. New York: John Wiley and Sons Inc,1976 1-286.
- [9] 丛浦珠,李笋玉.天然有机质谱学[M].北京:中国医药科技出版社,2003 783-921.

(责任编辑:邓大玉)