

两种天竺葵不同生长时期的精油含有率及成分研究*

作者

1. 扬州大学生物科学与技术学院, 江苏扬州 225009; 2. 黄淮学院农林系, 河南驻马店 463000; 3. 上海交通大学 农业与生物学院, 上海 201101

..... 李大红^{1,2} 姚雷³ 梁建生¹

作者简介

李大红, 男, 扬州大学博士研究生, 主要从事植物生理学方向研究。联系电话: 13852731974, E-mail: lidarhong27@163.com。

摘要

本文对生长在上海地区的香天竺葵(*Pelargonium×fragrans*)和香叶天竺葵(*Pelargonium graveolens*)不同月份的精油的含有率及其成分变化进行研究。采样后, 用水蒸馏法提取精油, 用GC/MS对精油成分进行分析; 结果显示, 香天竺葵在一月份精油含有率最低, 七月份达到了最高点。其精油成分的含量在各个月份不稳定。香叶天竺葵精油成分在6月份和9月份精油含有率最高, 精油含有率最低的是在一月份。无论哪个月份的精油, 在它们的成分中, 香茅醇及它的酯类的含量最高, 其次是香叶醇和它的酯。

关键词

天竺葵 精油含有率 精油成分

Monthly Variation of the Content and Composition of Essential Oils of *Pelargonium graveolens* and *Pelargonium×fragrans* in Different Growth Stages

LI Dahong^{1,2} YAO Lei³ LIANG Jiansheng¹

(1. College of Bioscience and Biotechnology Yangzhou University, Yangzhou 225009, China; 2. Agronomy and Forestry Department of Huanghuai University, Zhumadian 463000, China; 3. College of Agriculture and Biology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 201101, China)

Abstract The purpose of our study was to analyze the content ratio and change in the composition of essential oils of *Pelargonium×fragrans* and *Pelargonium graveolens* growing in different months in Shanghai so as to decide the best harvest time. The essential oils were obtained by steam distillation and analyzed by GC/MS after sampling. The results showed that for *Pelargonium×fragrans*, the content of essential oil in various grow months were unsteady and the highest content ratio was obtained in July; for *Pelargonium graveolens*, its highest content ratio was achieved in June and September and the lowest in January. Among all of the main compositions of the essential oil growing in any month, citronellol and its ester hold the highest amount, the following were geraniol and its ester.

Key words *Pelargonium graveolens* *Pelargonium×fragrans* content ratio composition

香叶天竺葵是一种重要的芳香植物, 其精油被广泛用作香水、香皂、化妆品和食品香精中的母体调配香料。在德国埃森, Rajeswara Rao 于1990年研究了香叶天竺葵在不同地区^[1]、不同年龄^[2]及不同季节^[3]的叶子精油的含有率和组成, 发现这些因素都将影响香叶天竺葵的精油含有率和组分。而

香叶天竺葵所含精油的含有率及其成分对于香叶天竺葵的种植收益和其精油产品的品质至关重要。香叶天竺葵在我国主要种植在云南和四川, 在其它省市也有少量栽培, 它的精油是我国出口香料主要产品之一。

香天竺葵在天竺葵家族中是一种调味品, 在欧洲有广泛利用, 它有极好的水果香味。它的精油也被用于妇女美容的按摩油。但其不同生长时期精油含有率和成分分析的研究目前尚未见有报道。

* 基金项目: 上海市农委农科攻字(2001)第54号

收稿日期: 2007-5-14 修回日期: 2007-07-01

针对上述情况, 本文对种植在上海地区的香叶天竺葵和香天竺葵(2001 年从日本引种) 不同生长时期精油的含有率和成分进行分析研究, 给它的规模化种植和采收提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

两种天竺葵均是 2001 年由日本引种, 种于上海交通大学农业与生物学院农场的简易大棚内。五月中旬香天竺葵初花, 六月和七月盛花。香叶天竺葵在五月底初花, 六、七月盛花。采样时间为每月初和月中, 选择晴天上午, 每次取三个重复样。

1.2 方法

采用水蒸馏法提取精油。以其收率的平均值作为该月份的精油含有率, 并进行多重比较($P = 0.05$)。用气相色谱和质谱对精油成分进行分析研究, 各种成分月内取平均值, 对各个月份的各个成分之间进行多重比较($P = 0.05$)。

精油分析使用 Agilent 公司生产的气相色谱和

质谱联用仪进行分析。GC-MS 测试条件如下: 气相色谱条件: Supelco18275-06A PTE-5Capillary 柱($30\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$); 柱流量(恒流) 0.8mL/min ; 分流比为 50: 1。载气: 氮气, FID 检测器温度 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 进样口温度 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程序升温: $70\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{2\text{ }^{\circ}\text{C/min}} 180\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{15\text{ }^{\circ}\text{C/min}} 290\text{ }^{\circ}\text{C}$ (保持 15 分钟)。

质谱条件: Agilent DB-5MS 色谱柱($50\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$), 柱流速: 1mL/min ; 质量范围: 29~ 420amu; 电子倍增电压(EMV): 1435V ; 电离电压: 70eV ; 离子源温度: $230\text{ }^{\circ}\text{C}$; 四极杆温度: $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与分析

2.1 香天竺葵不同生长时期精油的变化

香天竺葵精油含有率的月变化如表 1 所示, 在一月份精油含有率最低为 0.033% , 其次是二月份 0.038% , 随着月份的变化, 精油的含有率逐渐升高, 到了七月份达到了最高点为 0.821% , 是一月份精油含有率的 25 倍。到了八月份, 精油的含有率开始下降。

表 1 香天竺葵各个月份精油含有率和成分百分比(%)

物质名称	一月	二月	三月	四月	五月	六月	七月	八月	九月	十月	十一月	十二月	LSD($P = 0.05$)
精油含有率	0.033	0.038	0.113	0.125	0.368	0.567	0.821	0.798	0.551	0.541	0.471	0.089	0.08
α 崖柏烯	1.57	1.71	1.77	5.26	9.29	10.1	20.78	6.85	6.76	6.74	4.99	3.93	1.11
α 蒎烯	2.36	2.95	1.42	4.82	6.75	8.23	9.21	5.59	5.63	5.77	3.74	3.51	0.68
桉烯	0.86	0.94	1.22	1.67	2.8	4.69	8.34	3.57	3.76	3.97	2.68	1.59	0.96
苧烯	3.96	4.38	3.85	5.3	8.09	9.8	11.55	6.39	7.32	8.37	7	4.99	1.03
葑酮	4.69	5.38	8.93	7.48	9.25	10.79	8.85	6.35	8.56	10.17	8.03	9.14	1.32
芳樟醇	3.1	2.9	4.35	3.43	4.45	5.87	10.33	11.54	9.57	7.61	2.44	2.61	1.24
香茅醇	15.6	11.33	3.77	3.56	1.62	2.7	1.42	4.13	5.86	6.09	2.05	1.05	0.56
甲基丁子香酚	22.3	20.76	20.46	13.83	6.4	9.58	5.74	8.06	7.95	7.81	6.23	14.3	1.89
β 石竹烯	4.02	4.08	5.66	5.44	5.41	2.71	2.25	3.88	3.68	3.31	4.22	6.49	0.67
大叶香根烯	9.11	3.33	6.0	4.61	3.89	2.04	7.47	2.19	2.65	2.77	5.51	8.11	0.98
双环大根香叶烯	6.32	3.99	6.56	6.42	4.86	5.12	6.52	9.23	7.57	5.79	7.01	8.53	0.36
斯巴醇	4.65	7.14	7.15	0.93	2.62	4.31	5.76	9.15	8.76	6.02	1.97	3.01	1.17
惕各酸苯乙酯	4.25	3.23	3.61	6.96	3.56	1.41	1.23	2.36	2.14	2.03	2.17	5.62	0.89

对各个月份的精油成分进行分析, 其中在所有月份中含量超过 5% 的成分共有 13 种。对这 13 种成分的分析结果显示, 一月份中香茅醇、甲基丁子香酚其百分比最高分别达 15.6% 和 22.3% ; α 崖柏烯、苧烯、大叶香根烯和桉烯在七月份占百分比最高分别达 20.78% 、 11.55% 、 5.76% 和 8.37% ; α 蒎烯和葑酮则在六月份含量达最高, 分别为 8.23% 、 10.79% ; 芳樟醇、双环大根香叶烯和斯巴醇则在八月份含有率最高分别达 11.54% 、 9.23% 和 9.15% 。

在香天竺葵精油成分中, 只有在一、二月份甲基丁子香酚和七月份大叶香根烯的比例超过 20% , 也就是说, 在香天竺葵精油成分中, 没有哪一种成分占主导地位, 而且比例最高的成分在各个月份中也不能稳定, 对于月份不同, 精油中各个成分的比例差异显著($P = 0.05$)。

2.2 香叶天竺葵不同生长时期精油的变化

香叶天竺葵精油含有率的月变化如表 2 所示, 在十二月份精油含有率最低为 0.035% , 其次是二

月份 0.095%,随着月份的变化,精油的含有率逐渐升高,到了六月份达到了最高点为 0.20%,可是到了七月份和八月份,精油的含有率下降,八月份降到了 0.152%,仅为六月份的 3/4。到了九月份,精油的含有率又重新升高达 0.20%,十月份后,开始不断下降。用气相色谱和质谱联用对香叶天竺葵的精油成分进行分析研究。香叶天竺葵的精油成分在各个月份有所不同,但含量超过 1% 的相同的物质有 12 种,如表 2 所示。在香叶天竺葵精油成分中,无论在哪个月份中,含量最多的是香茅醇,但它在每月份中,其百分比又有变化。香茅醇在 2~ 7 月

份在精油中所占百分比没有明显的差异($LSD, P = 0.05$),在八月份出现降低,与其它各个月份有显著差异,到了 9 月份开始升高,到 10 月份上升达 47.31%。另一种主要成分是香叶醇。香叶醇在四月份和七月份所占百分比比较高,和其它月份有显著差异,十月份所占百分比最低,仅为 6.71%。另外在 7、8 月份时,甲酸香茅酯所占百分比也较低,和其它月份有显著差异。愈创二烯、薄荷酮和芳樟醇的含量在八月份的所占百分比与其它的月份有显著的差异。

表 2 香叶天竺葵各个月份精油含有率和成分百分比(%)

	一月	二月	三月	四月	五月	六月	七月	八月	九月	十月	十一月	十二月	LSD($P = 0.05$)
精油含有率(%)	0.0262	0.095	0.134	0.141	0.188	0.200	0.170	0.152	0.200	0.175	0.147	0.0351	0.017
芳樟醇	2.45	2.60	2.61	3.79	3.65	5.34	4.40	4.86	3.14	2.55	3.15	2.08	1.15
薄荷酮	3.67	4.07	4.51	5.31	5.78	3.28	5.88	7.8	5.23	5.13	5.68	3.55	0.9
异薄荷醇	2.45	1.40	1.42	0.92	2.05	4.69	0.86	3.99	2.36	2.21	3.85	3.17	0.4
香茅醇	42.8	43.4	44.4	41.73	43.41	43.19	44.17	32.78	44.37	47.31	40.18	42.75	3.6
香叶醇	10.01	9.89	9.88	13.01	8.35	8.59	12.03	9.76	9.31	6.71	11.13	10.22	1.87
甲酸香茅酯	13.94	14.08	14.79	14.39	13.91	13.94	10.92	7.31	13.45	13.16	13.08	13.12	1.69
甲酸香叶酯	1.62	1.80	1.72	1.33	2.19	2.05	0.97	1.99	1.85	2.22	2.39	1.13	0.15
石竹烯	1.55	1.01	0.86	0.83	0.98	0.96	1.26	1.28	1.27	1.23	2.38	1.69	0.08
愈创二烯	1.36	5.16	4.37	4.09	3.69	4.18	5.13	7.32	1.09	1.01	1.38	1.47	0.6
大叶香根烯	4.68	2.03	2.03	1.58	1.46	1.45	1.64	4.38	4.01	4.67	5.15	4.57	1.2
惕各酸苯乙酯	2.24	2.18	1.82	1.88	1.98	2.50	2.43	1.60	2.65	1.24	2.27	2.86	0.55
惕各酸香叶酯	1.23	1.87	1.65	1.65	1.45	1.07	1.21	1.22	1.11	1.35	1.61	1.07	0.32

3 讨论

3.1 两种天竺葵精油的含有率与月平均气温的关系

实验研究显示平均气温较低的一、二月和十二份和温度最高的 7~ 8 月份精油含有率较低(图 1);在温度适宜的 6 月份和 9 月份精油含有率达到最高。B. R. Rajeswara Rao 等对印度的香天竺葵不同月份的精油含有率进行比较研究发现,在 5~ 6 月份温度较高的季节里,精油的含有率较低,分别是 0.064%和 0.039%。在温度适宜的 9 月份精油含有率最高达 0.290%,与我们的研究结果呈现相似的变化。但是,我们测得在最高温度的精油含有率远比 B. R. Rajeswara Rao 等人测得的高,且在低温的月份精油含有率更低,而且精油含有率的最高和最低也在不同的月份。香天竺葵与香叶天竺葵的精油含率在七月份与八月份表现了不同的趋势,香天竺葵在七月份精油含有率达到最高,这说明香天

竺葵比香叶天竺葵更能忍耐高温。而其精油的含有率在高温和低温季节差别很大,说明香天竺葵在低温季节次生物质合成不利。

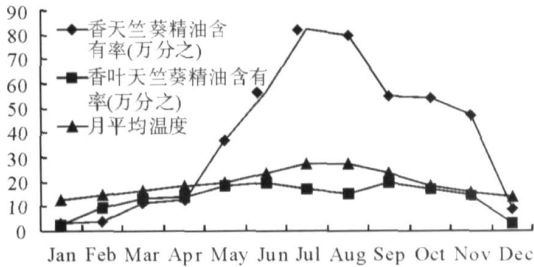


图 1 平均气温与精油的月变化

这一结果说明香天竺葵和香叶天竺葵的精油含有率变化与环境温度变化有密切关系。在芳香植物中,精油是次生代谢的产物,它最终来自光合作用的产物^[44],香叶天竺葵在 7~ 8 月份高温时,光合作用受抑制,这必将影响精油的合成。可归为以下三个原因:首先,在高温季节,光合作用不理想,

这直接导致精油的合成下降^[4]；其次，环境胁迫导致精油分解加快^[5]；第三，幼叶与成叶的比例较低^[2]；即幼叶较少，而成长的老叶较多。而香天竺葵在高温季节仍能生长很好，精油含有率很高，说明香天竺葵在较高温度和较强的光照下有更好光合作用，而在低温的情况下其精油含有率极低。这可能是由于该种植物仍然保留着热带植物的习性。

3.2 精油的主要成分与月平均气温的关系

香叶天竺葵精油的组成也受到环境的强烈影响，从表 2 可以看出，在温度低的月份含有较多的甲酸香茅酯。而在较高温度的月份，精油中则含有较多的芳樟醇、薄荷酮、异薄荷醇。香天竺葵精油成分同样也受环境的强烈影响，从表 1 可知，香茅醇和甲基丁子香酚在一月份所占百分比分别达 15% 和 22%，而在七月份它们的所占百分比为 1.42% 和 5.74%。相反， α 崖柏烯在一月份为 1.78%，而在七月份却高达 20.22%。有人认为^[67]，在环境胁迫下，植物次生代谢往往生成更多的稳定化合物。研究表明香叶天竺葵在 7~8 月份有更多的薄荷酮、石竹烯、愈创二烯、大叶香根烯生成，而香天竺葵的精油中，在七月份有更多的 α 崖柏烯合成。

3.3 精油成分月变化及其利用

香天竺葵精油的成分里没有一种占主导地位，最高的在 20% 左右，超过 1% 的成分各个月份均有数十种之多，精油成分在各个月份变化巨大，因此这种精油不适合工业应用。因为工业上希望能有某种成分含量较高且稳定，便于工业上提取分离。

香叶天竺葵精油中香茅醇和香叶醇的和在最少的月份中占 42.5%，在最多的月份可占 52%。香茅醇是一种重要的香料原料，具有甜的花香，类似

于玫瑰花的气味，常用于玫瑰香、柑桔香的香精和许多含香茅醇酯类香精的调配，并可以用作制造羟基二氢香茅醇、羟基二氢香茅醛的原料。香茅醇也可用于食用香精，如软饮料、烘烤食品、香糖、果冻及布丁用香精的制作。香茅醇是大宗香原料之一，其需求量大，故香茅醇具有很大的经济价值。因此香叶天竺葵精油具有工业上的重要性。

参考文献

[1] Rajeswara rao. B. R., Sastry, K. P., Prakasa Rao, E. V. S. and Ramesh, S. Variation in yield and quality of geranium (*Pelargonium graveolens* L' Her. Ex Aiton.) under varied climatic and fertility conditions[J]. J. Essent. Oil Res., 1990a, 2: 73-79.

[2] Rajeswara Rao, B. R., Bhattacharya, A. K., Kaul, P. N., chand, S. and Ramesh, S. Changes in profiles of essential oils of rose scented geranium(*Pelargonium* sp.) during leaf ontogeny[J]. J. Essent. Oil Res., 1993, 5: 301-304.

[3] Rajeswara Rao. B. R., Singh. K., Bhattacharya. A. K. and Naqui, A. A. Effect of prilled urea and modified urea materials on yields and quality of geranium (*Pelargonium graveolens* L' Her.) [J]. Fert. Res., 1990b, 23: 81-85.

[4] Werker E, Ravid U, Putievsky E. Glandular hairs and their secretions in the vegetative and reproductive organs of *Salvia sclarea* and *dominica*[J]. Israel Journal of botany, 1985b, 34: 239-252.

[5] 林启寿编. 中草药成分化学[M]. 北京: 科学出版社, 1977: 76-120.

[6] Maleci and servettaz. Chemodiversity of exudate flavonoids in some members of the Lamiaceae[J]. Biochemical Systematics and Ecology, 2003, 31(11): 1279-1289.

[7] Bruni A, Tosi B, Modenesi P. Morphology and secretion of glandular trichomes in *tamus communis*[J]. Nordic Journal of Botany, 1987, 7: 19-81.

(上接第 25 页)

参考文献

[1] KIM C, SHIM J, HAN S, et al. The skin permeation enhancing effect of phosphatidylcholine: Caffeine a model active ingredient[J]. Cosmetic Science, 2002, 52: 363-372.

[2] CORVO L M, Jorge C S, Hof R V, et al. Superoxide dismutase entrapped in long circulating liposomes: formulation design and therapeutic activity in rat adjuvant arthritis[J]. Biochimica et Biophysica Acta, 2002, 1564: 227-236.

[3] VERMA D D, VERMA S, BLUMEB G, et al. Liposomes increase skin penetration of entrapped and non-entrapped hydrophilic substances into human skin: a skin penetration and confocal laser scanning microscopy study [J]. European Journal of

Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2003, 55: 271-277.

[4] TOUTIE F, BERGELSON I, GODIN B, et al. Ethosome novel vesicular carriers for enhanced delivery; characterization and skin penetration properties [J]. J Controlled Release, 2000, 65: 403-418.

[5] BETZ G, AEPPLI A, MENSCHUTINAB N, et al. In vivo comparison of various liposome formulations for cosmetic application [J]. International journal of pharmaceutics, 2005, 296: 44-54.

[6] 穆筱梅, 钟振声, 陈焕钦. 聚乙烯醇脂质体的制备及性能研究 [J]. 精细化工, 2003, 6: 323-326.

[7] Moussaoui N, Cansell M., Denizot A. Marinosomes marine lipid-based liposomes: physical characterization and potential application in cosmetics[J]. International journal of pharmaceutics, 2002, 242: 361-365.