

文章编号:1000-582X(2008)01-0097-04

GC-MS 法分析白兰花挥发油成分

王心宇^{a,b}, 刘明春^{a,b}, 杨迎伍^{a,b}, 邓伟^{a,b}, 李正国^{a,b}

(重庆大学 a. 生物工程学院基因工程研究中心; b. 重庆市高校功能基因与调控新技术重点实验室, 重庆 400030)

摘要:以乙醚和二氯甲烷为提取溶剂,采用同时蒸馏萃取法(SDE)提取了白兰花挥发油,用气-质联用法(GC-MS)分别鉴定出84种和81种化学成分,分别占白兰花挥发油总峰面积的97.47%和97.31%。对比两种溶剂萃取结果,共有69种化合物相同,其中含量较高的物质有:芳樟醇(65.10%, 65.27%)、2-甲基丁酸甲酯(4.96%, 6.62%)、2-甲基丁酸(1.98%, 3.14%)、丁子香酚甲醚(2.22%, 2.43%)、 α -甲基- α -[4-甲基-3-戊烯基]、环氧乙烷甲醇(2.52%, 1.67%)。

关键词:白兰花;SDE;GC-MS;挥发油

中图分类号:Q946

文献标志码:A

Chemical Constituents of the Essential Oil of *Michelia alba* DC by GC-MS

WANG Xin-Yu^{a,b}, LIU Ming-Chun^{a,b}, YANG Ying-Wu^{a,b}, DENG Wei^{a,b}, LI Zheng-Guo^{a,b}

(a. Genetic Engineering Research Center, Bio-Engineering College; b. Key Lab of Functional Gene and New Regulation Technologies under Chongqing Municipal Education Commission, Chongqing University, Chongqing, 400030, P. R. China)

Abstract: SDE was used to extract the volatile compounds of *Michelia alba* DC using ether and then dichloromethane as solvents. GC-MS detected 84 volatile compounds extracted when using ether and 81 volatile compounds when using a dichloromethane solvent. These compounds occupied 97.47% and 97.31% of the total peak area, respectively. Using these solvents produced 69 volatile compounds in common. The main constituents of the volatile compounds were Linalol (65.10% and 65.27%); Butanoic acid, 2-methyl-, methyl ester (4.96% and 6.62%); Butanoic acid, 2-methyl- (1.98% and 3.14%); Eugenol methyl ether (2.22% and 2.43%); α -Methyl- α -[4-methyl-3-pentenyl] oxiranemethanol (2.52% and 1.67%).

Key words: *Michelia alba* DC; SDE; GC-MS; volatile oil

白兰花(四川及重庆地区称为黄桷兰)为木兰科植物,白兰花(*Michelia alba* DC)的花,主要生长在中国长江以南地区。其性温、味苦辛,具止咳、化浊之功,用于治疗慢性支气管炎、前列腺炎、妇女白带异常等。白兰花叶含生物碱、挥发油、酚类成分^[1]。由于白兰花的特殊香气,其浸膏可调配各种花香香精、化妆香精、香水等^[2]。白兰花还是一种很

好的茶叶加工和花香资源,中国花茶中的传统品种白兰花茶就是以白兰花窰制绿茶而成的^[3]。

为了开发利用白兰花,寻求一种有效的提取溶剂以提高其精油得率并保证其香气成分的完整性显得尤为必要。目前,刘扬岷等利用固相微萃取技术、刘波静等利用毛细管色谱对白兰花的挥发性成分进行了一定研究^[4-5],但采用不同溶剂提取白兰花挥发

收稿日期:2007-10-12

基金项目:重庆市科委重点自然科学基金资助项目(No. 2007BA1005)

作者简介:王心宇(1984-),男,重庆大学硕士研究生,主要从事植物学研究。李正国(联系人),男,重庆大学教授,(Tel) 023-65120483; (E-mail) zhengguoli@cqu.edu.cn。

油并对其进行 GC-MS 检测的相关研究尚未见报道。另外,中国四川及重庆地区的环境温暖湿润、排水良好、土壤偏酸性,其条件非常适合白兰花的生长,但目前尚未有关于这些地区白兰花挥发油提取、纯化的相关报道。为此,笔者采用无水乙醚和二氯甲烷这两种溶剂提取了重庆市涪陵区白兰花的挥发油,并用 GC-MS 对其挥发油的化学成分进行了检测鉴定,为白兰花挥发油的提取及其化学成分的检测鉴定提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

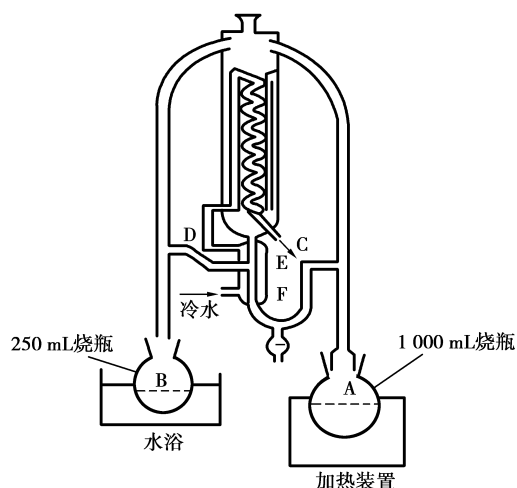
白兰花鲜花采自重庆市涪陵李渡工业园区,取鲜花的花瓣部分。

1.2 仪器及试剂

HP-6890 气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦公司制造);SDE 装置(北碚特种玻璃仪器厂,使用时根据需要进行组装,见图 1);RE-52AA 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂制造);无水乙醚(分析纯);二氯甲烷(分析纯);无水硫酸钠(分析纯)。

1.3 挥发油的制备

SDE 同时蒸馏萃取(见图 1):取新鲜白兰花花瓣 100 g 剪碎后置于 1 000 mL 圆底烧瓶中,加入 200 mL 去离子水,接至 SDE 装置的一端,控制温度使其保持微沸。另取 50 mL 无水乙醚(二氯甲烷)置于 250 mL 单颈烧瓶中,接在 SDE 装置的另一端,以恒温水浴加热烧瓶,在 40 °C(或 55 °C)下连续萃取 2 h,挥发油的萃取液用活化过的无水硫酸钠(约 5 g)脱水,密封保存于-20 °C 冰箱中,过夜后用旋转蒸发器除去乙醚(二氯甲烷),浓缩至 1.5 mL,备用。



说明:在 A 瓶中加入白兰花与去离子水,B 瓶中加入萃取溶剂。若溶剂的比重比水小(如乙醚),则按图进行蒸馏萃取,使溶剂从高位点回流;若溶剂的比重比水大(如二氯甲烷),则调换 A、B 两个烧瓶的位置,使溶剂从低位点回流。

图 1 同时蒸馏萃取装置

1.4 分析条件

气相色谱条件:色谱柱 DB-5MS 石英毛细管柱 30 m×0.25 mm×0.25 μm;柱温 50 °C 保留 5 min,然后以 5 °C/min 的速率升至 200 °C,保持 15 min;汽化室温度 200 °C;溶剂延迟 3 min;进样量为 1 μL;载气 He;载气流量为 1 mL/min;分流比为 40:1。

质谱条件:EI 离子源;离子源温度为 200 °C;电子能量为 70 eV;发射电流是 60 μA;电子倍增器电压为 900 V;扫描质量范围为 20~500 amu;扫描时间为 0.3 s;扫描间隔 0.2 s。

1.5 成分鉴定

定性分析:取白兰花挥发油 1 μL,用气相色谱-质谱联用仪进行分析鉴定。通过 G170LBA 化学工作站数据处理系统,检索 Nis98 谱图库,并分别与 8 峰索引及 EPA/NIH 质谱图集的标准谱图进行对照,复合,再结合有关文献进行人工谱图解析及气相色谱保留指数法数据,确认白兰花挥发油的各个化学成分。

定量分析:通过 G170LBA 化学工作站数据处理系统,按面积归一化法进行定量分析^[6],分别求得各化学成分在挥发油中的相对百分含量。

2 结果与分析

2.1 白兰花挥发油的 GC-MS 总离子流图

白兰花挥发油经 GC-MS 分析,得到白兰花挥发油的总离子流图,如图 2-3 所示。

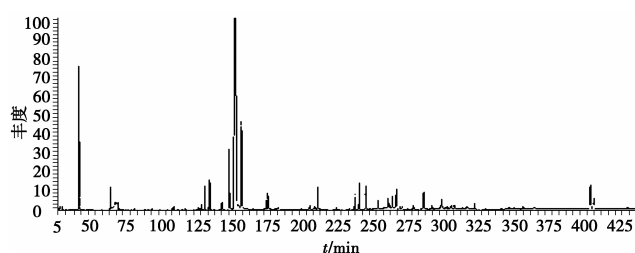


图 2 白兰花挥发油的总离子流(乙醚提取)

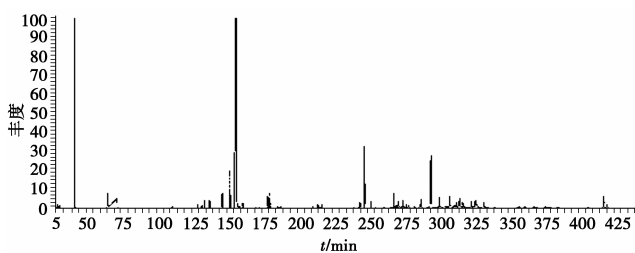


图 3 白兰花挥发油的总离子流(二氯甲烷提取)

2.2 白兰花挥发油的主要成分

GC-MS 检测确认的白兰花挥发油中的各化学成分及相对百分含量见表 1。

表1 GC-MS 分析的白兰花挥发油成分

序号	化合物名称	相对百分含量%				
		乙醚	二氯甲烷			
1	3-甲基-2-庚醇 2-Heptanol, 3-methyl-	0.12	0.11	42	1,3-苯并间二氧杂环戊烯,5-(2-丙烯基) 1,3-Benzodioxole, 5-(2-propenyl)-	0.12 0.08
2	丁酸甲酯 Butanoic acid, methyl ester	0.03	0.08	43	5-甲基-2-庚酮 5-Methyl-2-heptanone	--- 0.03
3	(E)-2-壬烯-1-醇 2-Nonen-1-ol, (E)-	0.03	---	44	吲哚 Indole	0.96 0.19
4	2-甲基-1-丁醇 1-Butanol, 2-methyl-	0.09	---	45	6-苯-2-己烯 2-Hexene, 6-phenyl-	0.05 ---
5	2-甲基丁酸甲酯 Butanoic acid, 2-methyl-, methyl ester	4.96	6.62	46	2-氨基苯甲酸甲酯 Benzoic acid, 2-amino-, methyl ester	0.10 ---
6	1-己醇 1-Hexanol	0.06	---	47	4-异丙基-1,6-二甲基-1,2,3,4,4a,7-六氢化萘 4-Isopropyl-1,6-dimethyl-1,2,3,4,4a,7-hexahydronaphthalene	0.07 0.05
7	2-甲基丁酸乙酯 Butanoic acid, 2-methyl-, ethyl ester	0.92	0.71	48	10-十一炔醇 10-Undecyn-1-ol	0.03 ---
8	2-甲基丁酸 Butanoic acid, 2-methyl-	1.98	3.14	49	β -榄香烯. beta-Element	0.70 0.38
9	4-庚醇 4-Heptanol	0.04	---	50	丁香酚甲醚 Eugenol methyl ether	2.22 2.43
10	辛酸甲酯 Octanoic acid, methyl ester	0.03	0.03	51	石竹烯 Caryophyllene	0.92 0.42
11	2-甲基-1,5-庚二烯-4-醇 2-Methyl-1,5-heptadien-4-ol	0.04	0.03	52	法呢醇 Farnesol	0.03 ---
12	桉烯 Sabinen	0.06	0.04	53	α -石竹烯. alpha-Caryophyllene	0.34 0.21
13	1,1-二甲基-2-(3-甲基-1,3-丁二烯)-环己烷 Cyclopropane, 1,1-dimethyl-2-(3-methyl-1,3-butadienyl)-	0.14	0.11	54	8-异丙基-1-甲基-5-亚甲基-1,6-环癸二烯 8-Isopropyl-1-methyl-5-methylene-1,6-cyclodecadiene	0.39 0.58
14	正十烷 n-Decane	0.05	---	55	异戊烯酸苯乙酯 Isovaleric acid, phenethyl ester	0.18 ---
15	3-甲基戊酸乙酯 Pentanoic acid, 3-methyl-, ethyl ester	0.03	---	56	γ -榄香烯. gamma-Element	0.12 0.14
16	(E,Z)-2,4-癸二烯-1-醇 2,4-Decadien-1-ol, (E,Z)-	0.04	---	57	异丁香酚甲醚 Isoeugenyl methyl ether	0.52 0.37
17	对伞花烃 p-Cymene	0.14	0.18	58	β -甜没药烯. beta-Bisabolene	--- 0.12
18	D-柠檬烯 D-Limonene	0.06	0.06	59	α -异愈创木烯. alpha-Bulnesene	0.88 0.37
19	桉油精 Eucalyptol	0.23	0.18	60	2,6-二叔丁基对甲苯酚 Butylated Hydroxytoluene	--- 0.08
20	β -反式-罗勒烯 beta-trans-Ocimene	0.88	0.31	61	喇叭茶醇 Ledol	0.19 0.21
21	苯乙醛 Benzeneacetaldehyde	0.13	0.03	62	(+)- δ -杜松烯(+)-. delta-Cadinene	0.17 0.12
22	β -顺式-罗勒烯 beta-cis-Ocimene	1.03	0.34	63	(Z,E)-法呢醇(Z,E)-Farnesol	0.12 0.10
23	橙花叔醇 Nerolidol	0.04	---	64	3,6-十八碳二炔酸甲酯 3,6-Octadecadiynoic acid, methyl ester	--- 0.03
24	顺式芳樟醇氧化物 Linalool oxide cis	0.32	0.67	65	+/-反式-橙花叔醇. +/-trans-Nerolidol	0.34 0.43
25	环辛基甲醇 Cyclooctanemethanol	0.03	---	66	7,11-十六碳二烯醛 7,11-Hexadecadienal	0.04 0.04
26	α -甲基- α -[4-甲基-3-戊烯基]环氧乙烷甲酯. alpha-Methyl-. alpha-[4-methyl-3-pentenyl] oxiranemethanol	2.52	1.67	67	石竹烯氧化物 Caryophyllene oxide	0.75 2.48
27	苯甲酸异戊酯 Isopentyl alcohol, benzoate	0.03	0.07	68	3-异丙基-2-甲基环己基乙酸酯 3-Isopropenyl-2-methylcyclohexyl acetate	--- 0.03
28	芳樟醇 Linalol	65.10	65.27	69	6,6-二甲基双环-(3.1.1)-2-庚烯-2-乙醇 6,6-Dimethylbicyclo-(3.1.1)-2-heptene-2-ethanol	--- 0.03
29	(E)-丙酸-2-己酯 Butanoic acid, 2-hexenyl ester, (E)-	---	0.11	70	橙花油醇 Peruvicol	0.04 0.07
30	异薄荷醇 Isopulegol	0.05	0.11	71	2,3-环氧蒎烯 Pinane, 2,3-epoxy-	--- 0.60
31	苯乙醇 Phenylethyl Alcohol	1.41	0.24	72	别甾烷-7. α ,11. α -二醇-3,20-二酮 Allopregnane-7. alpha., 11. alpha-diol-3,20-dione	--- 0.05
32	4-丙酮环庚酮 4-Acetyl-cycloheptanone	---	0.04	73	乙酸法呢酯 Farnesyl acetate	--- 0.07
33	3,3-二甲基环己醇 Cyclohexanol, 3,3-dimethyl-	---	0.03	74	己酸苯乙酯 Hexanoic acid, phenethyl ester	0.09 0.06
34	反式芳樟醇氧化物 Linalool oxide trans	0.36	0.53	75	α -杜松烯醇. alpha-Cadinol	0.49 0.66
35	环氧芳樟醇 Epoxy linalol	1.70	0.63	76	10-十一炔-1-醇 10-Undecyn-1-ol	0.09 0.10
36	2-(4-甲基-3-环己烯-1-基)-2-丙醇 2-(4-Methyl-3-cyclohexen-1-yl)-2-propanol	0.04	0.05	77	1,4a-二甲基-7-(1-甲基乙烯)十氢-1-萘烯酚 1,4a-Dimethyl-7-(1-methylethylidene) decahydro-1-naphthalenol	0.10 0.11
37	2,4,6-三甲基辛烷 2,4,6-Trimethyl-octane	0.04	0.03	78	异香树烯环氧化物 Isoaromadendrene epoxide	0.08 0.24
38	蒿脑 Estragole	0.09	0.09	79	18-氧代贝壳杉-17-基乙酸酯 18-Oxokauran-17-yl acetate	0.08 0.28
39	α -柠檬烯双氧化物. alpha-Limonene diepoxide	0.03	---			
40	(E)-乙酸-2-癸烯酯(E)-2-Decenyl acetate	0.15	0.18			
41	甲酸环氧- α -萜烯酯 Epoxy-. alpha-terpenyl acetate	0.23	0.24			

80	1,1,7-三甲基-4-甲烯基十氢-1H-环丙烷[e]甘菊环-7-醇 1,1,7-Trimethyl-4-methylenedecahydro-1H-cyclopropa[e]azulen-7-ol	0.17	0.43
81	4-异丙基-1,6-二甲基-1,2,3,4,4a,7-六氢化萘 4-Isopropyl-1,6-dimethyl-1,2,3,4,4a,7-hexahydronaphthalene	0.13	0.23
82	Z- α -反式-佛手柑醇 Bergamotol, Z- α -trans-	0.10	0.16
83	雪松-8-烯-13-醇 Cedr-8-en-13-ol	0.12	0.39
84	别香树烯氧化物-(2) Alloaromadendrene oxide-(2)	0.05	0.15
85	反式-长松香芹醇 Longipinocarveol, trans-	0.09	0.32
86	马兜铃烯环氧化物 Aristolene epoxide	0.12	0.36
87	3,7,11-三甲基-6,10-十二碳二烯-1-炔-3-醇 6,10-Dodecadien-1-yn-3-ol, 3,7,11-trimethyl-	0.04	0.16
88	3,3-二甲基-2-(3-甲基-1,3-丁二烯基)-环己烷-1-甲醇 Cyclohexane-1-methanol, 3,3-dimethyl-2-(3-methyl-1,3-butadienyl)-	0.25	0.32
89	13-十七炔-1-醇 13-Heptadecyn-1-ol	0.04	0.06
90	(Z,Z,Z)-8,11,14-二十碳三烯酸甲酯 8,11,14-Eicosatrienoic acid, methyl ester, (Z,Z,Z)-	0.08	0.07
91	十八烷 Octadecane	0.07	0.07
92	十六烷酸甲酯 Hexadecanoic acid, methyl ester	0.14	0.06
93	正十六烷酸 n-Hexadecanoic acid	0.11	0.08
94	8,11-十八碳二烯酸甲酯 8,11-Octadecadienoic acid, methyl ester	1.63	0.93
95	亚麻酸甲酯 Linolenic acid, methyl ester	0.81	0.27
96	9-甲基-Z,Z-10,12-十六碳二烯-1-醇乙酯 9-Methyl-Z,Z-10,12-hexadecadien-1-ol acetate	0.08	0.16

说明:相似度太差或面积百分比小于 0.03% 的峰未计入。

由表 1 知,从乙醚提取的挥发油中,鉴定出 84 种化合物,占挥发油总量的 97.47%,其主要成分为:醇类化合物(28 种),占挥发油总量的 33.33%,酯类化合物(16 种)占挥发油总量的 19.05%,烃类化合物(21 种)占挥发油总量的 25.00%。从二氯甲烷提取的挥发油中,鉴定出 81 种化合物,占挥发油总量的 97.31%,其主要成分为:醇类化合物(21 种)占挥发油总量的 25.93%,酯类化合物(17 种)占挥发油总量的 20.99%,烃类化合物(21 种)占挥发油总量的 25.93%。

在两种溶剂中均检测到的化合物共有 69 种。其中含量较高的化合物有:芳樟醇 Linalol (65.10%, 65.27%),2-甲基丁酸甲酯 Butanoic acid, 2-methyl-, methyl ester (4.96%, 6.62%),2-甲基丁酸 Butanoic acid, 2-methyl-(1.98%, 3.14%),丁子香酚甲醚 Eugenol methyl ether(2.22%, 2.43%), α -甲基- α -[4-甲基-3-戊烯基]环氧乙烷甲醇、 α -Methyl- α -[4-methyl-3-pentenyl]oxiranemethanol (2.52%, 1.67%)。这与其它对于白兰花挥发性成分的研究结果基本一致。

3 讨论

通过 GC-MS 检测得知芳樟醇是白兰花挥发油成分的最主要组成成分,在乙醚和二氯甲烷萃取结果中分别占总体百分含量的 65.10% 和 65.27%。据资料报道,芳樟醇有抗菌、抗病毒等作用,这与白兰花的药用功能相符,进一步确定芳樟醇是白兰花中的重要组成部分。

经对比 GC-MS 检测乙醚与二氯甲烷的 SDE 萃取结果,可以看出二者之间整体的出峰情况并无显著差异,除了部分含量较低的化合物以外,大多数物质均被同时检测到。从表 1 也可以看出,含量较高的几种物质,如 2-甲基丁酸甲酯、2-甲基丁酸、丁子香酚甲醚等,二氯甲烷萃取所得百分含量略高于乙醚萃取所得结果,相比而言,主要物质芳樟醇的百分含量比较接近。因此,如果萃取后仅以芳樟醇的提取、纯化为目的,选择乙醚或二氯甲烷作为溶剂均可。

白兰花挥发油中存在大量的醇、烃、酯等化合物,构成其特有的香气成分和药用价值,对这些成分的提取、分离纯化及利用还有待于深入研究,从而实现对白兰花的深层次开发利用。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大词典(上册)[M]. 上海:上海人民出版社,1977.
- [2] 中华人民共和国商业部土产废品局. 中国经济植物志(下册)[M]. 北京:北京科学出版社,1961.
- [3] 黎星辉,黄启为. 提高白兰花茶品质研究[J]. 经济林研究,1996,14:84-87.
LI XING-HUI, HUANG QI-WEI. Research on advancing the quality of *Michelia alba* DC[J]. Economic Forest Researches, 1996, 14:84-87.
- [4] 刘扬岷,王利平,袁身淑,等. 固相微萃取气质联用分析白兰花的香气成分[J]. 无锡轻工大学学报,2001,20(4):427-430.
LIU YANG-MIN, WANG LI-PING, YUAN SHEN-SHU, et al. Solid phase micro extractim of fragrance of *Michelia alba*, by G CIMS analysis[J]. Journal of Wuxi University of Light Industry, 2001, 20(4):427-430.
- [5] 刘波静,林法明. 毛细管气相色谱/质谱法分析熏茶植物白兰花中挥发性化学成分[J]. 食品科学,2002,23(6):127-130.
LIU BO-JING, LIN FA-MING. Analysis study on volatile components in *Michelia alba* DC by capillary gas chromatography and gas chromatography mass spectrometry[J]. Food Science, 2002, 23(6):127-130.
- [6] 刘虎威. 气相色谱方法及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2003.

(编辑 侯湘)