

柚花头香化学成分的研究 (一)

程菊英 唐改福

(广西植物研究所)

摘要 本文首次报道柚花的香气成分。作者利用憎水性树脂 XAD-4 吸附柚鲜花的头香,并以毛细管气相色谱和毛细管气相色谱-质谱-计算机联用方法研究头香的化学组分,分离鉴定了17个已知化学成分。它们是芳樟醇、 β -蒎烯、 β -水芹烯、橙花叔醇等。

关键词 柚花; 化学成分; 质谱

柚花 (*Citrus grandis* (L.) Osbeck) 系芸香科乔木,是我国传统栽培果树,其花极香,以柚花提取的头香浸膏,能明显提高香精及加香产品的花香。我国江苏、浙江、福建、广东、广西、四川等省区均栽培有柚花,尤以广西的品种最佳。为满足我国香料工业的需要,我们进行了柚花的香气成分分析,以便选择优良品种,有计划地栽培。并采用一种提取鲜花头香香气的新方法——树脂吸附法,研究其头香成分,以供香料工业更好地应用。

实 验 部 分

一、树脂处理 吸附鲜柚花香气的树脂用 Rohm & Haas 公司生产的 XAD-4 憎水性树脂。该树脂在使用前进行了严格的处理。处理方法是^[1]:用精制的丙酮、甲醇、乙醚等有机溶剂除去吸附在树脂表面的有机杂质。经处理的树脂浸泡在精制的甲醇中保存备用。使用时把树脂装入玻璃管内,用氮除去甲醇即可使用。

二、鲜柚花头香成分的捕集 所用样品是1985年4月采自本所的鲜花。

1. 吸附 将新鲜花朵350克置于一装有伸入底部的进气管和顶部抽气的真空干燥器内。进气管接 XAD-4 树脂的玻璃管和净化器,抽气管连接 XAD-4 二支树脂的玻璃管,吸附阱接抽气泵,抽气10个小时。

2. 洗脱 用少量精制过的香花石油醚洗脱吸附阱,小心蒸馏出洗脱液中大部分溶剂,获得少量的无色透明的具有极为优雅香气之液体。

三、成分分析 气相色谱-质谱联用分析,用 Finnigan 4021型色谱/质谱/计算机联用仪,色谱柱为 OV-1 石英毛细管柱,长29米,内径0.25毫米,程序升温从80℃到200℃,升温速率为2℃/分钟。样品经色谱/质谱分析所得各组分(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,查阅有关质谱资料^[2,3]。同时应用归一化法,通过总离子流图(见图),计算百分含量,分析结果见表。

表 柚花头香分析结果

编 号 (扫描)	化 合 物 名 称	保 留 时 间	含 量 (%)	鉴定方法
1 (325)	四氢呋喃甲醇-2, 乙酸酯(2-Furanmethanol tetrahydro, acetate)	5' 25"	0.25	GC-MS
2 (424)	丁醇-1 (Butanol)	7' 04"	微量	"
3 (477)	未鉴定 (Unidentified)	7' 51"	微量	"
4 (530)	α -蒎烯 (α -Pinene)	8' 50"	0.38	"
5 (547)	4-甲基乙基庚烷 4-(1-methylethyl heptane)	9' 07"	微量	"
6 (591)	β -水芹烯 (β -Phellandrene)	9' 51"	6.47	"
7 (600)	β -蒎烯 (β -Pimene)	10' 00"	6.81	"
8 (619)	月桂烯 (Myrene)	10' 19"	0.17	"
9 (692)	2,4-二甲基己烷 (Hexane, 2,4-dimethyl)	10' 45"	0.38	"
10 (692)	柠檬烯 (Limonene)	11' 32"	2.37	"
11 (701)	β -罗勒烯 (β -Ocimene)	11' 41"	0.43	"
12 (724)	α -罗勒烯 (α -Ocimene)	12' 04"	3.23	"
13 (846)	未鉴定 (Unidentified)	14' 06"	0.17	"
14 (850)	芳樟醇 (Linalool)	14' 10"	71.65	GC-MS TLC
15 (860)	玫瑰呋喃 (Rose yuran)	14' 20"	5.34	GC-MS
16 (896)	未鉴定 (Unidentified)	14' 56"	微量	"
17 (963)	未鉴定 (Unidentified)	16' 00"	微量	"
18 (1030)	3-甲基庚酮-4 (3-methyl 4-heptanone)	17' 10"	0.08	"
19 (1070)	未鉴定 (Unidentified)	17' 50"	微量	"
20 (1115)	未鉴定 (Unidentified)	18' 20"	微量	"
21 (1167)	未鉴定 (Unidentified)	19' 27"	微量	"
22 (1185)	橙花叔醇 (Nerolidol)	19' 45"	1.68	"
23 (1216)	2,2,5-三甲基己二酮-3,4 (2,2,5-trimethyl 3,4-hexanedione)	20' 16"	微量	"
24 (1273)	邻氨基苯甲酸甲酯 (Methyl anthranilate)	21' 13"	0.51	"
25 (1425)	未鉴定 (Unidentified)	23' 45"	微量	"

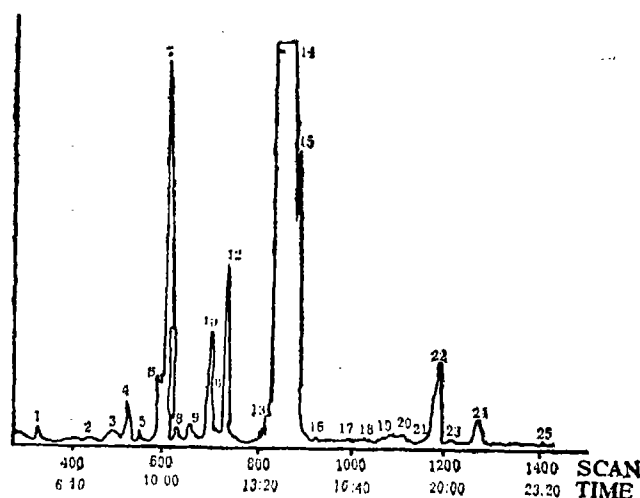


图 柚花头香总离子流图

四、结果与讨论

1. 通过对柚花头香成分的研究, 共分离出25个成分, 鉴定了17个成分, 柚花香气优雅甜韵, 主要是香气中含有较高的芳樟醇及橙花叔醇。

2. 在对柚花头香成分的捕集时, 应用 XAD-4 憎水性树脂吸附方法, 装置简单, 便于操作, 效果很好, 有利于对鲜花头香香气的收集和研究。

致谢: 本文色谱/质谱/计算机联用仪检测成分由中国科学院感光化学研究所代测。

参 考 文 献

- [1] 朱亮锋等, 1984: 茉莉花头香化学成分的初步研究. 植物学报 26 (2): 189~194.
- [2] Heller, S. 1978: EPA/NIH/MASS Spectral Base. Vol.1-2 (U. S. Government Printing Office).
- [3] Heller, S. R. 1980: EPA/NIH/MASS Spectral Data Base Supplement 1.

A PRELIMINARY STUDY ON THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF THE HEAD SPACE FROM FLOWERS OF PUMMELO

Cheng Ju-ying and Tang Gai-fu
(Guangxi Institute of Botany)

Abstract The flowers of *Citrus grandis* (L) Osbeck are noted for their fresh and delicate fragrance. This paper reports the constituents of the head space of these flowers for the first time. The XAD-4 hydrophobic resin was used to absorb the fragrance released from the flowers and the head space was analyzed by means of GC/MS/DS combination. Seventeen constituents were identified: They are linalool, β -Pimene, β -pheliandrene, nerolidol, methyl anthranilate and so on.

Key words Flowers of pummelo; head space; chemical constituents