

云南含笑鲜花头香的化学成分初步研究*

陆碧瑶 朱亮锋

(中国科学院华南植物研究所)

摘要 云南含笑鲜花的香气,用一般提取方法所得的精油或浸膏的香气与其鲜花自然散发的香气差异较大;我们利用一种新的方法——树脂吸附法,把云南含笑花从初开至凋谢整个过程所释放的香气吸附于一种憎水性树脂表面,然后通过洗脱、浓缩所得到的精油,其香气与鲜花花香气较为相似。通过GC、GC/MS/DS分析,共鉴定出29个已知化合物。

云南含笑 *Michelia yunnanensis* Franch. 又名皮袋香,为木兰科 Magnoliaceae 常绿灌木,高2—4米,系我国特有的植物种类,主要分布于我国云南省中部和南部,尤以昆明市郊区为普遍⁽¹⁾,生于海拔1100—2300米。云南含笑的花大而洁白,香气幽雅清新,花期较长,为云南著名的观赏植物之一。然而,关于它的花香成分研究至今尚未见有报道,为此,我们采用树脂吸附法,收集鲜花开放过程中自然散发的香气,应用气相色谱,色谱/质谱/计算机联用方法,分析其香气的化学成分。

实验部分

1. 香气成分的收集 装置见图1,鲜花样品采自云南省昆明市郊区。将采得的含苞待放的鲜花,置于一底部装有少量清水的经改装的真空干燥器C中。经净化处理过的 Rohm & Haas 公司生产的憎水性 XAD-4 树脂,装入B、D和E的三支玻璃管中。当小型抽气泵G开动后(抽气流量为1~1.5升/分),空气先经过分别装有活性炭和分子筛的净化塔A和A',再通过作为空白对照的B管,进入装有鲜花样品干燥器C中,净化过的空气慢慢把鲜花散发出来的香气带进装有XAD-4树脂的D和E管中。香气分子则被吸附在树脂的表面,而空气则通过转子流量计下进入抽气泵G后排入大气。整个吸附时间为连续26小时。

将吸附有香气的树脂,用适量无水乙醚洗脱,乙醚洗脱的溶液小心浓缩后得到的精油,它的香气与新鲜云南含笑花的香气相似。

2. 使用的仪器和分析方法

分析使用仪器为 Pye Unicam GC 304型气相色谱仪和 Finnigan 4021型色谱/质谱/计算机联用仪。

气相色谱分析条件:色谱柱为OV-101 WCOT 石英毛细管柱,柱长30米,内径0.26毫米,柱温70℃开始保留1分钟以后4℃/分程序升

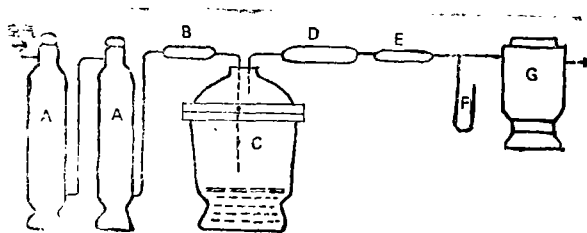


图1 提取云南含笑鲜花香气装置

- A、A': 分别装有分子筛和活性炭空气净化塔。
 B、D、E: 装有洗净的XAD-4树脂的玻璃管。
 C: 2立升玻璃容器(在实验室常用真空干燥器)。
 F: 转子流量计。
 G: 小型抽气泵。

*罗友娇、徐丹同志参加部分工作。

温至210℃,汽化室温度为230℃。氮为载气(GC/MS分析时氮为载气),分流比20:1。质谱分析条件:离子源为电子轰击源(EI),电子能量为70电子伏特(eV)。计算机使用因考斯(INCOS)数据系统,并通过EPA/NIH/MSDC系统磁盘中计算机谱库(美国国家标准局谱库NBB LIBRARY)。对从GC/MS分析所得出各组份(峰)的质谱数据进行检索,并补充查阅有关质谱资料^[2,3,4,5],同时还采用气相色谱的标准加入法和保留时间值,对主要化合物作进一步鉴定,利用归一法计算各组份的含量。分析结果参看表1。总离子流图参看图2。

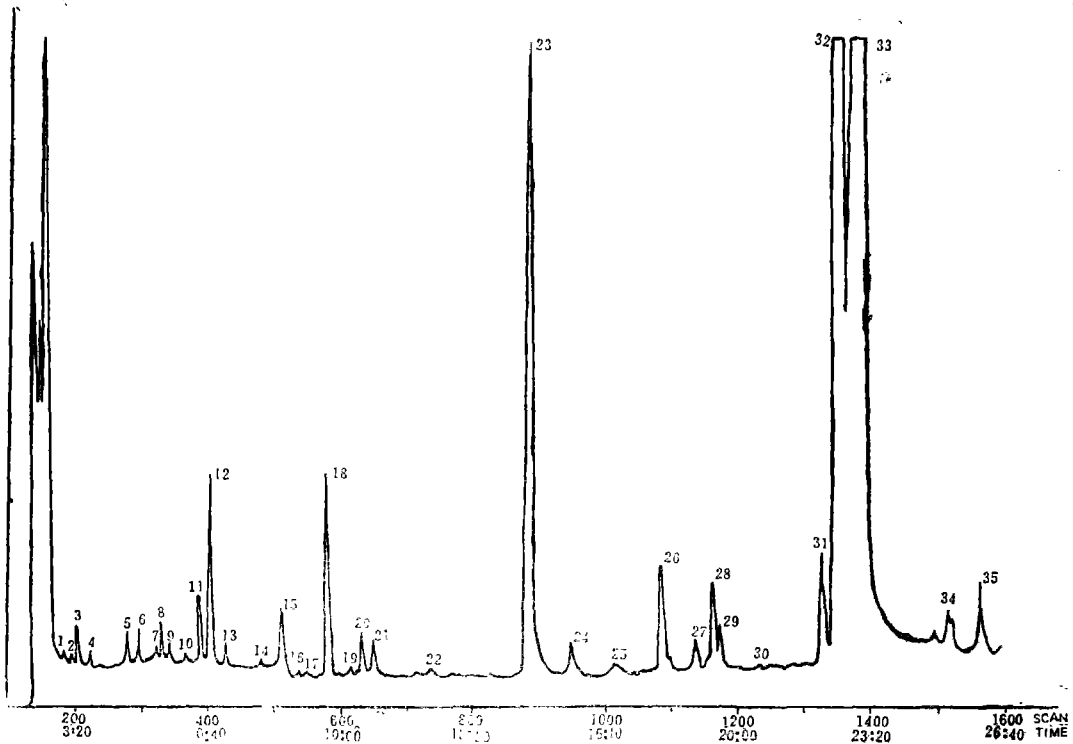


图2 云南含笑花香气总离子流图

讨 论

研究表明,从云南含笑鲜花的头香中分析出35个化学成分,鉴定出29个已知成分。其中含有1.6%茉莉酮,这样的含量在香花中是不常见的,从鲜花香气评香来说茉莉酮是云南含笑鲜花头香的主香成分之一;它使云南含笑鲜花具有幽雅芬芳的香气。

另一方面我们亦发现头香中含有41.49%十五烷,它的含量之大比较罕见,是否为花蜡的主要成分有待进一步研究。

表 1 云南含笑鲜花香气分析结果

峰号 扫描	化 合 物 名 称	含量 %	备 注
1 182	4-甲基-戊烯-4-酮-2 4-methyl-pent-4-en-2-one	0.11	
2 195	乙基苯 ethyl benzene	0.08	GC进一步鉴定
8 202	1, 2-二甲基苯 1, 2-dimethyl benzene	0.40	GC进一步鉴定
4 222	1, 4-二甲基苯 1, 4-dimethyl benzene	0.17	GC进一步鉴定
5 278	薷烯-4 Δ^4 -carene	0.40	
6 295	α -薷烯 α -fenchene	0.39	GC进一步鉴定
7 322	桉 烯 sabinene	0.17	
8 329	β -蒎烯 β -pinene	0.43	GC进一步鉴定
9 342	未鉴定 unidentified	0.17	
10 369	未鉴定 unidentified	0.13	
11 388	间-异丙基甲苯 1-methyl-3-isopropyl benzene	0.57	
12 404	柠檬烯 limonene	2.27	GC进一步鉴定
13 403	β -罗勒烯 β -ocimene	0.26	GC进一步鉴定
14 482	苯甲酸甲酯 methyl benzoate	0.05	GC进一步鉴定
15 514	未鉴定 unidentified	0.71	
16 140	未鉴定 unidentified	0.14	
17 551	3, 3, 6-三甲基 1, 5庚二烯 3,3,6-trimethyl 1,5-heptadiene	0.14	

峰号 扫描	化 合 物 名 称	含量 %	备 注
18 579	樟 脑 camphor	3.10	GC进一步鉴定
19 617	6-甲基-5-庚烯醇-2 6-methyl-5-hepten-2-ol	0.08	
20 633	龙 脑 borneol	0.74	GC进一步鉴定
21 651	萹 azulene	0.45	
22 740	2, 7-二甲基辛烷 2, 7-dimethyl octane	0.07	
23 881	乙酸龙脑酯 bornyl acetate	13.93	GC进一步鉴定
24 951	4, 5-二甲基壬烷 4, 5-dimethyl nonane	0.74	
25 1021	未鉴定 unidentified	0.34	
26 1086	茉莉酮 jasmone	1.60	GC进一步鉴定
27 1138	异辛醇 isooctanol	0.56	GC进一步鉴定
28 1161	十四碳烷 tetradecane	1.48	
29 1172	1H-3A, 7-甲基萹 1H-3A, 7-mehtanoazulene	0.74	
30 1231	未鉴定 unidentified	0.11	
31 1327	十五碳-1-烯 1-pentadecene	1.32	
32 1348	柏木烷烯 cedranene	25.39	GC进一步鉴定
33 1372	十五烷 pentadecane	41.49	
34 1518	十六碳-1-烯 1-hexadecene	0.11	
35 1564	2-甲基-8-丙基癸烷 2-methyl-8-propyldodecane	1.08	

中国科学院北京感光化学研究所质谱组协助质谱分析; 中国科学院昆明植物研究所赵运辉同志协助采收分析样品, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- (1) 中国科学院北京植物研究所主编, 1975: 中国高等植物图鉴, 第1册, 796页。科学出版社。
- (2) Heller, S. R., 1978: EPA/NIH Mass Spectral Data Base U. S. A. Department of Commerce/National Bureau of Standards. U. S. Government Printing Office, Washington, 1—2: 80—237.
- (3) Masada, Y., 1976: Analysis of Essential Oil by Gas Chromatography and Mass Spectrometry. Hirokawa Publishing Company. Inc. Tokyo, 43—286.
- (4) Stenhagen, E., S. Abrahamsson and F. W. McLafferty, 1974: Registry of Mass Spectral Data. Wiley-Interscience Publication, 1—3: 106—3200.
- (5) Yukawa, Y. et al., 1973: Spectral Atlas of Terpenes and the Related Compounds. Hirokawa Publishing Company. Inc. Tokyo, 26—206.

A PRELIMINARY STUDY ON THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF THE HEAD SPICE FROM FLOWERS OF *MICHELIA YUNNANENSIS* FRANCH.

Lu Bi-yao and Zhu Liang-feng

(South China Institute of Botany, Academia Sinica)

Abstract

The fresh flowers of *Michelia yunnanensis* Franch. are noted for their fresh and delicate pleasant fragrance. But to extract its essential oil and concrete by traditional method usually loses its fresh delicate character. That is the reason why it is difficult to study the constituents of its flowers fragrance and the method is not generally used by aromatic industries. We have tried to use the XAD-4 hydrophobic resin (Rohm and Haas Co.) to absorb the fragrance released from the flowers of *M. yunnanensis* and have got a satisfying result. The head space was analysed by means of capillary GC/MS/DS combination and 29 different constituents were identified.