

木荷花挥发性成分的 GC-MS 分析

谢惜媚, 陆慧宁*

(中山大学测试中心, 广州 510275)

摘要: 采用无水乙醚超声萃取得到新鲜木荷(*Schima superba*)花浸膏提取物, 顶空固相微萃取富集挥发性成分, 气相色谱-质谱联用仪分析, 归一化法计算各组分的相对含量。鉴定出挥发性化合物中的 51 个成分, 约占相对总含量的 99%; 挥发性成分中含氧化合物的含量超过 93%, 其中主要的化合物及其相对含量为酮代异佛尔酮(26.33%)、氧化芳樟醇(19.53%)、环氧芳樟醇(8.80%)、3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇(8.23%)、白藜芦素(7.89%)、4-羟基-3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮(6.54%)、2,6,6-三甲基-1,4-环己二酮(4.06%)、苯乙醇(2.17%)、2-甲基-2-壬烯-1-醇(2.04%)等。

关键词: 木荷花; 挥发性化合物; 气相色谱-质谱联用; 顶空固相微萃取

中图分类号: Q946

文献标识码: A

文章编号: 1005-3395(2008)04-0373-04

Analysis of Volatile Components of the Flowers of *Schima superba* by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

XIE Xi-mei, LU Hui-ning*

(Instrumental and Analysis Research Center, SUN Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Volatile components were extracted from *Schima superba* flowers by sonication with anhydrous ether, and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) with headspace solid phase micro-extraction (HS-SPME). Fifty-one components were identified, accounting for 99% of the volatile components. The content of oxygenated compounds were more than 93% in the volatile components. The main components included 4-oxoisophorone (26.33%), linalool oxide (19.53%), epoxy linalol (8.80%), 3,7-dimethyl-2,6-octadien-1-ol (8.23%), veratrol (7.89%), 4-hydroxy-3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-one (6.54%), 2,6,6-trimethyl-1,4-cyclohexanedione (4.06%), phenylethyl alcohol (2.17%), 2-methyl-2-nonen-1-ol (2.04%), etc.

Key words: *Schima superba* flowers; Volatile components; GC-MS; HS-SPME

木荷(*Schima superba*)为茶科(Theaceae)荷树属(*Schima*)常绿乔木, 又称荷树。分布在中国的南部、东南部和中部, 垂直分布在海拔 1 500 m 以下, 喜温润凉爽环境, 树姿挺拔, 叶色四季葱绿。叶革质互生, 椭圆形或卵状椭圆形。花两性, 花瓣白色, 单独腋生或顶生成短的总状花序, 夏初开花, 有木荷花如雪, 枫叶红似火的赞誉, 树冠上部白花与浓密的绿叶相辉映, 景色幽雅, 散发出淡雅的清香, 令人

陶醉。广州白云山林相改造中选种木荷与其它树种混交, 绿化、美化了景观。木荷叶质厚, 不易燃烧, 有防火作用, 常被用作防火林树种, 广东以木荷为主的生物防火林带具有较强的防火效能, 经济、社会和生态效益显著^[1]。木荷花的挥发性成分未见文献报道。本文采用乙醚超声提取, 再经顶空固相微萃取, 气相色谱-质谱联用分析技术对新鲜木荷花的挥发性成分进行了分析。

1 材料和方法

1.1 材料和挥发性成分的提取

样品采自广州白云山风景区。将新鲜的木荷 (*Schima superba*) 花 10 g 粉碎成浆状, 加无水乙醚 20 ml, 超声波提取 15 min, 乙醚提取液层用无水硫酸钠干燥, 氮吹浓缩, 得到橙色具有玫瑰清香的浸膏, 于 80℃ 顶空固相微萃取 30 min, 然后进行气相色谱-质谱联用分析。

1.2 GC/MS 仪器和分析条件

美国 Finnigan Voyager GC-MS 仪。色谱柱 BPX5 (25 m × 0.22 mm × 0.25 μm), 载气 He, 流量 1 ml min⁻¹, 分流进样, 分流比 20: 1; 进样口温度 220℃; 柱起始温度 60℃, 保持 3 min, 以 5℃ min⁻¹ 升

至 200℃, 再以每分钟 10℃ 升至 250℃ 保持 3 min; 电离方式 EI; 接口温度 230℃, 离子源温度 200℃;

电离能 70 eV; 倍增电压 350 V; 扫描质量范围 35 ~ 450 amu。标准谱库为美国 LIBTX 和 NIST 谱库。

2 实验结果

图 1 为新鲜木荷花挥发性成分的总离子流色谱图, 共分离了 54 个峰, 采用计算机检索各峰相应的质谱图, 并参考标准谱图, 鉴定出了 51 种化合物, 用峰面积归一化法计算了它们的相对含量, 结果见表 1。已鉴定的成分约占挥发性成分总量的 99%。

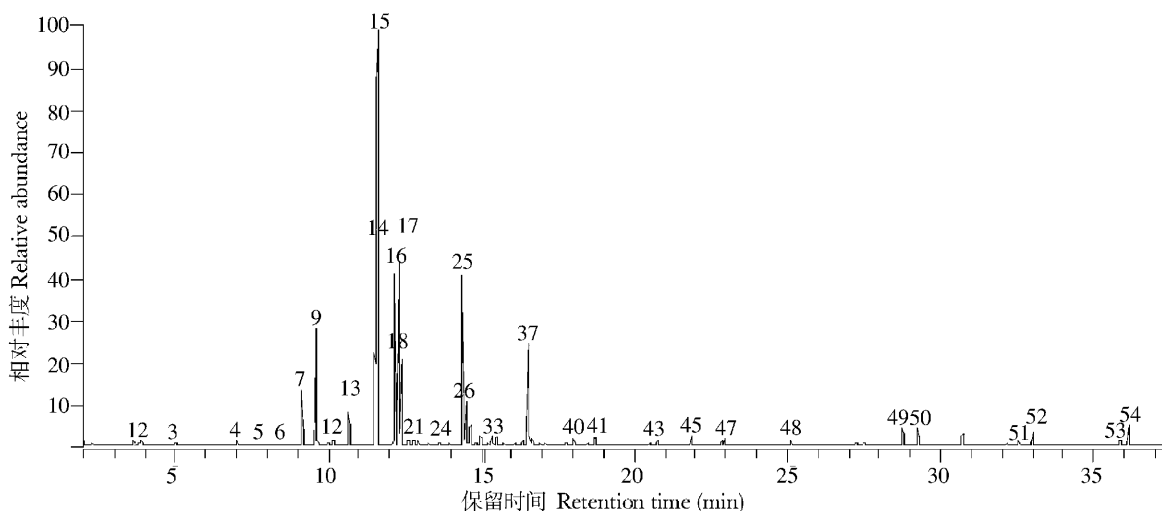


图 1 木荷花挥发性成分的总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion chromatogram of volatile components from *Schima superba* flowers

表 1 木荷花挥发性成分及其相对含量

Table 1 Volatile components from *Schima superba* flowers

序号 No.	保留时间 Retention time (min)	化合物 Compound	分子量 Molecular weight	分子式 Molecular formula	相似度 Similarity	相对含量(%) Relative content
1	3.64	(Z)-3-己烯-1-醇 (Z)-3-Hexen-1-ol	100	C ₆ H ₁₂ O	784	0.33
2	3.86	(E)-2-己烯-1-醇 (E)-2-Hexen-1-ol	101	C ₆ H ₁₂ O	754	0.16
3	5.01	茴香醚 Methoxybenzene	108	C ₇ H ₈ O	762	0.21
4	7.01	己酸乙酯 Ethyl hexanoate	144	C ₈ H ₁₆ O ₂	867	0.31
5	7.85	D-柠檬烯 D-Limonene	136	C ₁₀ H ₁₆	719	0.04
6	8.50	4-甲基-4-乙烯基丁内酯 4-Methyl-4-vinylbutyrolactone	126	C ₇ H ₁₀ O ₂	765	0.09
7	9.13	顺-氧化芳樟醇 cis-Linalol oxide	170	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	878	3.26
8	9.28	苯乙酮 Acetophenone	120	C ₈ H ₈ O	803	0.10

续表(Continued)

序号 No.	保留时间 Retention time(min)	化合物 Compound	分子量 Molecular weight	分子式 Molecular formula	相似度 Similarity	相对含量(%) Relative content
9	9.61	反-氧化芳樟醇 <i>trans</i> -Linalool oxide	170	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	868	6.45
10	9.85	水芹酸乙酯 Ethyl enanthate	158	C ₉ H ₁₈ O ₂	727	0.06
11	10.00	β-芳樟醇 β-Linalool	154	C ₁₀ H ₁₈ O	782	0.15
12	10.17	2,2,6-三甲基-3-酮-6-乙烯基四氢吡喃 2,2,6-Trimethyl-3-keto-6-vinyltetrahydropyran	168	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	794	0.39
13	10.66	苯乙醇 Phenylethyl alcohol	122	C ₈ H ₁₀ O	856	2.17
14	11.54	白藜芦素 Veratrol	138	C ₁₈ H ₁₀ O ₂	873	7.89
15	11.61	酮代异佛尔酮 4-Oxisophorone	152	C ₉ H ₁₂ O ₂	865	26.33
16	12.16	环氧芳樟醇 Epoxy linalol	170	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	840	8.80
17	12.31	氧化芳樟醇 B Linalool oxide B	170	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	811	9.82
18	12.39	2,6,6-三甲基-1,4-环己二酮 2,6,6-Trimethyl-1,4-cyclohexanedione	154	C ₁₀ H ₁₈ O	837	4.06
19	12.61	月桂烷 Dodecane	170	C ₁₂ H ₂₆	788	0.30
20	12.71	辛酸乙酯 Ethyl caprylate	172	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	793	0.18
21	12.78	1,5-孟二烯-7-醇 1,5-Menthadien-7-ol	152	C ₁₀ H ₁₆ O	751	0.22
22	12.93	桃金娘烯醇 Myrtenol	152	C ₁₀ H ₁₆ O	773	0.21
23	13.26	顺-p-孟-2-烯-7-醇 <i>cis</i> -p-Menth-2-en-7-ol	154	C ₁₀ H ₁₈ O	728	0.17
24	13.64	顺-香叶醇 <i>cis</i> -Geraniol	154	C ₁₀ H ₁₈ O	751	0.12
25	14.38	3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇 3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-ol	154	C ₁₀ H ₁₈ O	828	8.23
26	14.49	2-甲基-2-壬烯-1-醇 2-Methyl-2-nonen-1-ol	156	C ₁₂ H ₂₀ O	779	2.04
27	14.65	4-异丙基-1-甲基环己醇 4-Isopropyl-1-methylcyclohexanol	156	C ₁₀ H ₂₀ O	738	1.18
28	14.81	2-甲氧基苯甲醇 2-Methoxybenzyl alcohol	138	C ₈ H ₁₀ O ₂	735	0.10
29	14.96	未檢定				0.46
30	15.03	5-十三酮 5-Tridecanone	198	C ₁₃ H ₂₆ O	786	0.35
31	15.21	丁香醇 B Lilac alcohol B	170	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	757	0.16
32	15.35	十三烷 Tridecane	184	C ₁₃ H ₂₈	826	0.55
33	15.50	环氧氧化芳樟醇 Epoxy-linalool oxide	186	C ₁₀ H ₁₈ O ₃	782	0.38
34	15.73	4-(1-甲基乙基)苯甲醇 Cuminy l alcohol	150	C ₁₀ H ₁₄ O	791	0.12
35	16.09	1,2,3-三甲氧基苯 1,2,3-Trimethoxybenzene	168	C ₉ H ₁₂ O ₃	784	0.09
36	16.35	5-羟基-4,4,6-三甲基-7-环氧[4.1.0]七-2-酮 5-Hydroxy-4,4,6-trimethyl-7-oxabicyclo[4.1.0] heptan-2-one	170	C ₉ H ₁₄ O ₃	760	0.38
37	16.57	4-羟基-3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮 4-Hydroxy-3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-one	154	C ₉ H ₁₄ O ₂	850	6.54
38	16.66	p-孟-1,4-二烯-7-醇 p-Mentha-1,4-dien-7-ol	152	C ₁₀ H ₁₆ O	794	0.34
39	17.81	己酸己酯 Hexyl caproate	200	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	781	0.15
40	18.01	十四烷 Tetradecane	198	C ₁₄ H ₃₀	795	0.42
41	18.70	β-石竹烯 β-Caryophyllene	204	C ₁₅ H ₂₄	798	0.50
42	20.51	十五烷 Pentadecane	212	C ₁₅ H ₃₂	822	0.16
43	20.74	α-法尼烯 α-Farnesene	204	C ₁₅ H ₂₄	793	0.18
45	21.87	二氢猕猴桃内酯 Dihydroactinidiolide	180	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	798	0.52
46	22.87	十六烷 Hexadecane	226	C ₁₆ H ₃₄	794	0.27
47	22.96	未檢定				0.37
48	25.11	十七烷 Heptadecane	240	C ₁₇ H ₃₆	832	0.35

续表(Continued)

序号 No.	保留时间 Retention time(min)	化合物 Compound	分子量 Molecular weight	分子式 Molecular formula	相似度 Similarity	相对含量(%) Relative content
44	20.80	未检定				0.11
49	28.75	9-十九烯 9-Nonadecene	266	C ₁₉ H ₃₈	810	1.22
50	29.26	十九烷 Nonadecane	268	C ₁₉ H ₄₀	841	0.95
51	32.55	(10E)-10-二十一烯 (10E)-10-Henicosene	294	C ₂₁ H ₄₂	796	0.33
52	33.02	二十一烷 Heneicosane	296	C ₂₁ H ₄₄	837	0.81
53	35.87	顺-9-二十三烯 <i>cis</i> -9-Tricosene	322	C ₂₃ H ₄₆	807	0.21
54	36.15	二十三烷 Tricosane	324	C ₂₃ H ₄₈	826	0.73

3 讨论

表 1 数据表明,新鲜木荷花挥发性成分主要为酮代异佛尔酮、氧化芳樟醇、3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇、白藜芦素、环氧芳樟醇、苯乙醇等含氧物质,这些化合物约占已鉴定的挥发性成分总量的 93%。酮代异佛尔酮是类胡萝卜素化合物,是杨梅树蜂蜜标记性挥发性成分之一^[2],在香料中作为烟用致香成分。氧化芳樟醇具有强烈、新鲜的甜香、木香和花香,主要用作皂用香精,对花香型配方有独特的提香作用。环氧芳樟醇是多种香料的前体,也是香料成分。白藜芦素主要用于制药和有机合成的中间体。苯乙醇是具有玫瑰香气的无色液体,调配玫瑰香型花精油和各种花香型香精,如茉莉香型、丁香香型、橙花香型等,广泛用于调配皂用和化

妆品香精。二氢猕猴桃内酯应用于卷烟中,具有明显的掩盖杂气和增香效果^[3]。我们希望对新鲜木荷花挥发性成分的分析能为更好地开发利用木荷花资源、提高木荷的经济效益提供科学依据。

参考文献

- [1] Lin Z D(林中大), Fu H Z(付海真), Lian L(练丽). Tentative analysis on guger tree fire-proof forest belt benefits [J]. CS For Invest Plan(中南林业调查规划), 2006, 25(2): 53-55.(in Chinese)
- [2] Federica B, Maria C, Marilena M. Volatile norisoprenoids as markers of botanical origin of Sardinian strawberry-tree (*Arbutus unedo* L.) honey: Characterization of aroma compounds by dynamic headspace extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Chem, 2004, 89(4): 527-532.
- [3] Dan D M(但东明), Li Q T(李庆廷), He J X(贺继欣), et al. Synthesis of dihydroactinidiolide and effect on tobacco's aroma [J]. Flav Fragr Cosmet(香料香精化妆品), 2006(4): 4-6.(in Chinese)