

白兰花被片发育过程中香精油化学成分 的 GC-MS 分析

郭素枝^{1a}, 高华娟^{1a}, 邱栋梁^{1b}, 田厚军²

(1. 福建农林大学, a. 生命科学学院; b. 园艺学院, 福州 350002; 2. 福建省农业科学院植物保护研究所, 福州 350002)

摘要: 用固相微萃取法萃取白兰(*Michelia alba* Dc.)花被片不同发育阶段的香精油,并用 GC-MS 对其化学成分进行鉴定,峰面积归一化法测定各成分的相对含量。结果表明,白兰花被片 5 个发育时期的香精油的化学成分不同,分别鉴定出 30、29、28、30 和 27 种化学成分。含量较多的是萜类化合物、烷烃类物质、酯类化合物、酸类化合物和醇类化合物。有 16 种化学成分在 3 个以上时期能检测到,其中 14 种萜类化合物,1 种胺类化合物和 1 种芳香化合物。有 7 种成分是该期独有的。由此推测,白兰花发育的第 IV 时期是窰制花茶或提取香精油的最佳时期,但在不能及时窰制花茶或提取香精油或远距离运输的情况下,选择第 III 时期采摘更为合适。

关键词: 白兰; 花被片; 精油; 化学成分; 气相色谱-质谱联用

中图分类号: Q946.85

文献标识码: A

文章编号: 1005-3395(2010)01-0087-06

Chemical Constituents of Essential Oils from *Michelia alba* Dc. at Perianth Development Stages by GC-MS

GUO Su-zhi^{1a}, GAO Hua-juan^{1a}, QIU Dong-liang^{1b}, TIAN Hou-jun²

(1a. College of Life Science; 1b. College of Horticulture, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China;

2. Plant Protection Research Institute, Fujian Academy of Agricultural Sciences, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Essential oils were extracted from *Michelia alba* Dc. at perianth development stages by SPME and its chemical constituents were identified by GC-MS, their relative contents were determined by peak area normalization method. The results showed that chemical constituents at 5 perianth development stages were different, and 30, 29, 28, 30 and 27 constituents were identified, respectively. The main components were terpenoid, alkanes, ester, acid and alcohol compounds. Sixteen compounds were identified at more than 3 stages, in which 14 terpenoid compounds, 1 aromatic compound and 1 amine compound. There were 7 compositions only presented at IV stage, so it was considered to be the best stage to scent tea and extract essential oil. But if it couldn't scent tea and extract essential oils in time or the transport distance was very far, the best harvesting stage is III stage.

Key words: *Michelia alba* Dc.; Perianth; Essential oil; Chemical constituent; GC-MS

白兰(*Michelia alba* Dc.)为木兰科(Magnoliaceae)含笑属常绿灌木,是我国著名的园林花木之一,也是香料工业的重要原料。白兰花鲜花可用于窰制花茶,从白兰花中提取出的香精油与干燥的香料物质,可调配各种花香香精、化妆香精、香水等^[1];白兰花还能够用于饮食及医疗,整朵花也可以直接入

药,对慢性支气管炎、虚劳久咳、前列腺炎等的疗效极佳^[2]。

有关白兰花香精油化学成分研究仅针对其发育的某一时期^[2-5],而对其花被片发育过程中香精油化学成分的变化未见报道。固相微萃取(Solid phase microextraction, SPME)^[4]已成功应用于白兰

花精油的提取, 它将萃取、浓缩、解吸、进样等集于一体, 具有灵敏度高且操作简便的特点^[6]。本研究选择 SPME 和气相色谱-质谱联用的方法对白兰花被片发育过程的精油化学成分进行分析, 了解白兰花被片发育各时期的精油化学成分的变化规律, 为确定窰制花茶或提取精油最佳的采摘时期, 更好地开发和利用白兰花提供理论依据。

1 材料和方法

1.1 实验材料

白兰(*Michelia alba* Dc.)花采自福建农林大学校园内。在开花期间, 于晴朗、光照良好的中午 12:00 取同一植株、同一朝向且在树上自然开放的花朵作为试验材料。根据花被片张开程度和嗅觉状况粗略分为 5 个发育时期(图 1): I: 苞片包裹着花被片, 苞片和花被片都呈绿色; II: 苞片包裹着花被片, 苞片黄色, 花被片略带黄白色, 靠近花柄处略带绿色; III: 苞片刚脱落, 花被片黄白色, 尚未开放; IV: 花被片开始张开, 散发浓郁的香气; V: 花被片用手碰即脱落, 几乎没有香气^[7]。上述 5 个时期的白兰花采摘后立即带回实验室, 用于萃取和分析精油化学成分。

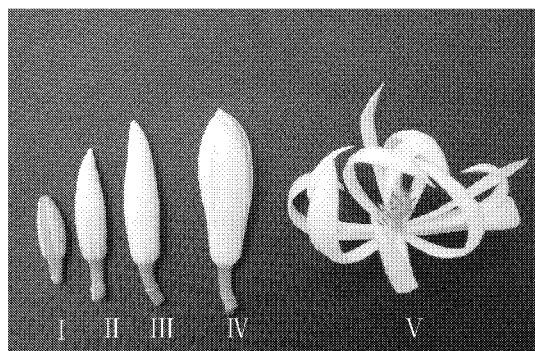


图 1 白兰花朵的 5 个发育时期

Fig. 1 The five development stages of *Michelia alba* flower

1.2 主要仪器

气相色谱-质谱联用仪, Saturn2000/GC2100 型, 美国 Varian 公司; 固相微萃取装置(有手动 SPME 萃取柄手柄)、100 μm 聚二甲基硅氧烷(PDMS)萃取头, 美国 Supelco 公司; 恒温鼓风培养箱。

1.3 GC-MS 条件

色谱条件: 色谱柱为 HP-5 弹性石英毛细管柱(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm); 升温程序为: 起始温

度 80 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min, 以 8 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 升至 130 $^{\circ}\text{C}$, 再以 2 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 升至 150 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min, 再以 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min 至分析完成; 气化室温度为 250 $^{\circ}\text{C}$; 载气为高纯 He($\varphi_1 = 99.999\%$); 柱前压为 50 kPa; 载气流量为 1.0 mL min^{-1} ; 无分流。

质谱条件: 电子轰击(EI)离子源; 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$; 四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$; 电子能量 70 eV; 发射电流 34.6 μA ; 倍增器电压 1 388 V; 接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$; 延迟 3 min; 质量扫描范围: 30~550 amu。

1.4 试验方法

先将萃取头插入 GC-MS 进样口中, 于 250 $^{\circ}\text{C}$ 活化并进行空白表面热解吸, 直至无色谱峰出现, 基线稳定。每个时期随机取 30 朵白兰花, 所有花被片混合均匀, 称取 10 g 花被片于 250 mL 自制的顶空瓶中, 用聚四氟乙烯衬里的硅橡胶密封, 将冷却的萃取头插入顶空瓶, 不要碰到样品。盖上盖子, 置于 35 $^{\circ}\text{C}$ 恒温培养箱中进行顶空固相微萃取富集待测物, 平衡 2 h 后, 取出萃取头迅速插入 GC-MS 汽化室, 热解吸 5 min 并进行色谱分析。

2 结果

用 SPME 萃取头分别萃取白兰花被片 5 个发育时期自然散发的精油, 用 HP-5 弹性石英毛细管柱进行分离, 图谱经计算机峰纯度检测, 得到的质谱数据与 NIST98 和 Wiley7 质谱库比对, 结合人工检索确定其化学组成, 并用峰面积归一化法计算各成分的相对含量。白兰花被片 5 个发育时期精油化学成分 GC-MS 的总离子流色谱图见图 2, 精油化学成分及含量见表 1。

从白兰 5 个发育时期的花被片精油中共鉴定出 78 种化学成分, 其中萜类化合物 60 种(单萜化合物 12 种, 单萜氧化物 7 种, 倍半萜化合物 37 种, 倍半萜氧化物 4 种), 占总数的 76.92%; 烷烃类化合物 5 种; 酯类化合物 4 种; 酸类化合物 2 种; 醇类化合物 2 种; 酮类化合物 1 种; 醚类化合物 1 种; 吡啶化合物 1 种; 芳香化合物 1 种和胺类化合物 1 种。

5 个发育时期检出的精油化学成分不同: 第 I 期 30 种; 第 II 期 29 种; 第 III 期 28 种; 第 IV 期 30 种; 第 V 期 27 种。在 3 个时期以上都检出的化学成分有 16 种, 但在各时期的含量有差异。相对含量较高的在第 I 期有 Cyclopentanecarboxylic acid, 3-methylene, 1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2- (63.77%)

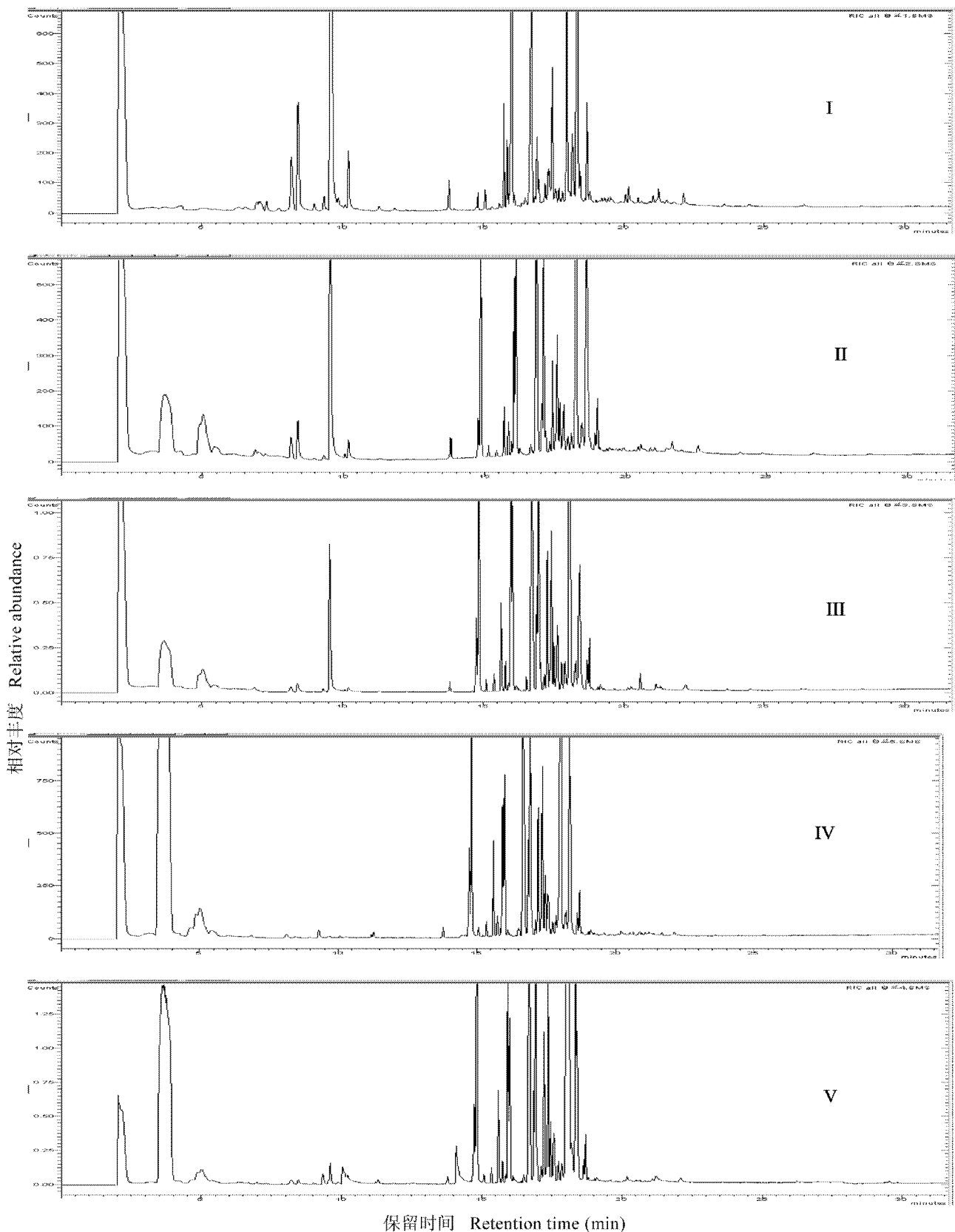


图 2 白兰花 5 个时期精油成分 GC-MS 的总离子流色谱图
 Fig. 2 Totalion chromatogram of essential oils at five stages of *M. alba* Dc.

表 1 白兰花 5 个时期精油化学成分及其含量

Table 1 Essential oils constituents at five stages of *Michelia alba* Dc.

序号 No.	保留时间 Retention time (min)	化合物 Compounds	相对含量 Relative content (%)				
			I	II	III	IV	V
1	2.03	O-甲基羟胺 O-Methylhydroxylamine	2.40	2.70	-	-	2.54
2	3.60	丁二酸 Butanedioic acid	-	-	-	4.29	14.44
3	3.63	2-甲基丁酸甲酯 Butanoic acid, 2-methyl-, methyl ester	-	2.33	1.65	-	-
4	5.02	乙苯 Ethylbenzene	-	3.24	2.20	0.78	3.36
5	7.07	β -水芹烯 β -Phellandrene	0.42	-	-	-	-
6	7.30	β -月桂烯 β -Myrcene	0.18	-	-	-	-
7	7.75	6,6-二甲基-双环[3,1,1]庚-2-烯-2-甲醛 Bicyclo [3.1.1]hept-2-ene-2-carboxaldehyde, 6,6-dimethyl-	0.03	-	-	-	-
8	8.16	(E)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯 1,3,6-Octatriene, 3,7-dimethyl-, (E)-	0.95	0.67	0.30	-	-
9	8.38	δ -3-萜烯 δ -3-Carene	-	1.01	-	-	-
10	8.42	反式-罗勒烯 <i>trans</i> -Ocimene	1.68	-	-	0.08	-
11	9.01	反-芳樟醇氧化物 <i>trans</i> -Linalool oxide	0.06	-	-	-	-
12	9.30	桉烯 Terpinoline	-	0.05	-	-	-
13	9.31	芳樟醇氧化物(2) Linalool oxide (2)	-	0.02	-	0.08	0.15
14	9.32	顺-对-(+孟)-2-烯-1,8-二醇 <i>cis</i> - <i>p</i> -Menth-2-ene-1,8-diol	0.11	-	0.05	-	-
15	9.54	外型-乙酸萜酯 <i>exo</i> -Fenchyl acetate	-	24.79	-	-	-
16	9.55	对孟烯-1-醇-3 <i>p</i> -Menth-3-en-1-ol	-	-	3.13	-	-
17	9.60	Linalyl 2-methylpropanoate	-	-	-	0.16	-
18	9.64	3-亚甲基-1,7,7-三甲基双环[2,2,1]庚-2-环戊烷羧酸 Cyclopentanecarboxylic acid,3-methylene,1,7,7-trimethylbicyclo[2,2,1]hept-2-	63.77	-	-	-	-
19	9.85	1-烯丙氧基-3,7-二甲基-2,6-二烯 1-Allyloxy-3,7-dimethylocta-2,6-diene	0.07	-	-	-	-
20	10.04	苯乙醇 Benzeneethanol	-	-	-	0.70	-
21	10.18	1,3,4,5-四甲基环己-1,3-二烯 1,3,4,5-tetramethylcyclohexa-1,3-diene	0.99	0.62	-	-	-
22	11.29	(-)-2,6,6-三甲基-2-乙烯基-4-羟基四氢吡喃 (-)-2,6,6-trimethyl-2-vinyl-4-hydroxy-tetrahydropyran	-	-	-	0.05	-
23	11.30	6(E),9(Z),13(E)-pendectriene	0.05	-	-	-	-
24	14.09	1H-吲哚 1H-Indole	-	-	-	1.36	-
25	14.73	2-(溴甲基)-1,3,3-三甲基环己烷 2-(Bromomethyl)-1,3,3-trimethylcyclohexane	-	-	-	-	1.46
26	14.77	α -松油烯 α -Terpinene	-	-	1.51	-	-
27	14.79	1,5,5-三甲基-6-亚甲基环己烯 1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	-	0.61	-	-	-
28	14.82	1-甲基-4-(1-甲基亚基)-1,3-环己二烯 1,3-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	0.13	-	-	-	-
29	14.84	双环大牻牛儿烯 Bicyclogermacrene	-	-	-	7.03	-
30	14.87	莰烯 Camphene	-	5.50	-	0.08	-
31	15.34	(2-甲基-1-环戊烯)(4,4-二甲基-3-氧代-环戊-1-烯基)甲烷 (2-methylcyclopent-1-enyl)(4,4-dimethyl-3-oxocyclopent-1-enyl)methane	-	-	-	-	0.12
32	15.35	1,3,7,7-四甲基三环(6,2,1,0).2.6)十一碳-2(6-烯) 1,3,7,7-tetramethyltricyclo(6,2,1,0).2.6)undec-2(6-ene)	-	-	-	0.07	-
33	15.39	(+)- δ -芹子烯 (+)- δ -Selinene	-	-	0.17	-	-
34	15.60	α -萹澄茄油烯 α -Cubebene	0.13	0.14	0.17	0.05	1.06
35	15.62	巴厘西亚桔烯 2 Valencene 2	-	0.06	14.35	0.73	14.24
36	15.74	杜松二烯 Cadina-1,4-diene	0.54	-	-	-	0.26

37	15.84	α -玷砒烯 α -Copaene	-	0.37	0.35	0.13	0.11
38	15.93	α -波旁烯 α -bourbonene	-	2.23	-	1.80	2.07
39	15.96	1-(1R,SR)-4,4-methyl-3-methylidenebicyclo[3.2.1]oct-1-yl]ethanol	-	0.08	-	-	-
40	16.00	β -芹子烯 β -Selinene	0.25	-	-	-	0.96
41	16.02	β -榄香烯 β -elemene	2.43	-	-	-	-
42	16.04	脱氢香橙烯 2 Aromadendrene 2	-	-	2.18	-	-
43	16.12	α -芹子烯 α -Selinene	-	1.32	-	-	-
44	16.68	β -萜澄茄油烯 β -Cuvabene	0.12	0.49	2.51	0.55	6.79
45	16.72	反式-石竹烯 <i>trans</i> -Caryophyllene	1.77	-	-	-	-
46	16.74	1,2,3,4,5,6,7,8-酮-1,4-二甲基-7-(1-甲基亚乙烯基)甘菊环	-	-	7.69	3.88	-
47	16.83	Azulene,1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,4-dimethyl-7-(1-methylethylidene) (1 δ ,4 α ,8 α)-1,2,3,4,4a,5,6,8a-酮-7-甲基-4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)萘 Naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-, (1 δ ,4 α , 8 α) -	-	4.63	0.17	0.05	0.09
48	16.85	2-[(Z)-3-己烯]-1-甲基-3-亚甲基-1-环己烷 2-[(Z)-3-Hexenyl]-1-methyl-3-methylen-1-cyclohexane	-	-	-	0.38	0.79
49	16.92	大根香叶烯 B Germacrene B	0.96	-	0.95	-	-
50	16.95	大根香叶烯 D Germacrene D	2.21	-	8.83	0.02	5.81
51	16.98	(-)- α -玷砒烯 (-)- α -Copaene	-	1.11	8.32	-	-
52	17.02	别香橙烯 Alloaromadendrene	-	0.42	-	-	-
53	17.09	α -紫穗槐烯 α -Amorphene	-	4.67	-	3.41	1.27
54	17.28	+ 水菖蒲烯 + Calarene	-	0.79	1.20	0.77	-
55	17.37	Longiborn-9-ene	-	-	-	-	1.95
56	17.47	顺- α -没药烯 <i>cis</i> - α -Bisabolene	-	-	-	0.38	0.83
57	17.53	α -葎草烯 α -Humulene	-	0.61	0.71	-	-
58	17.57	大牻牛儿烯 D Germacrene D	-	1.04	-	-	-
59	17.65	(-)-异喇叭烯 (-)-Isoledene	-	-	1.68	-	-
60	18.03	Bicyclo[4.4.0]dec-1-en,2-isopropyl-5-methyl-9-methylene	-	-	-	-	27.31
61	18.05	γ -杜松烯 γ -Cadinene	-	0.25	-	-	4.04
62	18.09	T-杜松子油醇 T-Cadinol	-	-	28.40	22.33	-
63	18.12	异戊酸苯乙酯 Butanoic acid,3-methyl,2-phenylethyl ester	-	-	-	44.42	-
64	18.25	3,7-愈创木二烯 3,7-Guaiadiene	-	16.18	6.28	0.61	1.02
65	18.30	(+)-表双环倍半水芹烯 (+)-Epi-bicyclosesquiphellandrene	-	-	0.53	-	-
66	18.39	1-甲基单乙醇金刚烷 1-Methylethanoadamantane	-	-	-	1.14	1.77
67	18.41	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 Phenol,2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-	19.42	23.54	3.67	4.22	6.58
68	18.45	1H-Cycloprop[e]azulene, decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene- [1aR-(1 α ,4ab β ,7 α ,7 α ,7b β)]	0.30	-	-	-	-
69	18.50	α -依兰烯 α -Muulolene	-	-	1.76	0.18	0.35
70	18.70	1(5),6-愈创木烯 1(5),6-Guaiadiene	-	-	0.54	-	-
71	18.75	α -杜松烯 α -Cadinene	-	-	0.11	-	0.62
72	18.78	β -杜松烯 β -Cadinene	0.59	0.55	0.62	0.26	0.62
73	18.79	4,8,11,11-四甲基-8-三环[7.2.0.0(2.5)]十一烯-4-醇 4,8,11,11-Tetramethyl-8-tricyclo[7.2.0.0(2,5)]undecen-4-ol	0.03	-	-	-	-
74	20.08	8 α , β -乙基-4-亚甲基-4 α , β -八氢-3H-2-苯并吡喃-3-酮 8 α , β -Ethyl-4-methylen-4 α , β -octahydro-3H-2-benzopyran-3-one	0.03	-	-	-	-
75	20.19	正二十二烷 Docosane	0.12	-	-	-	-
76	21.05	2-(2-四呋喃)-甲基四氢吡喃 2-(2-Tetrafuryl)methyltetrahydropyran	0.08	-	-	-	-
77	21.24	蓝桉醇 (-)-Globulol	0.06	-	-	-	-
78	22.13	双(3,5,5-三甲基乙基)醚 Bis-(3,5,5-trimethylhexyl)ether	0.13	-	-	-	-

- :未检测到 Not detected.

和 Phenol,2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methyl- (19.42%); 第 II 期有 *exo*-Fenchyl acetate (24.79%), Phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methyl- (23.54%) 和 3,7-guaiadiene (16.18%); 第 III 期有 T-Cadinol (28.40%) 和 Valencene 2 (14.35%); 第 IV 期有 Butanoic acid,3-methyl, 2-phenylethyl ester (44.42%) 和 T-Cadinol (22.33%); 第 V 期有 bicyclo [4.4.0] dec-1-en, 2-isopropyl-5-methyl-9-methylene (27.31%)、Butanedioic acid (14.44%) 和 Valencene 2 (14.24%)。

3 讨论

白兰花被片发育过程中的 5 个时期的划分虽然并不绝对,但我们的研究表明,香精油化学成分和含量在不同时期存在差异,可见白兰花器官的生长发育与花被片香精油化学成分和含量有关。一般来说,随着花被片的发育和展开,香精油化学成分逐渐增加,后期又减弱或消失。而本实验的结果表明,化学成分的变化趋势却是多种多样的,除上述变化规律以外,部分化学成分还呈现后期增多的现象,这可能是随着花被片的展开,某些化学成分与其他成分形成了新的化合物。这说明香精油化学成分在花被片发育过程中的变化是极其复杂的。

感官上第 IV 期的白兰花最香。我们的检测结果表明,第 IV 期的香精油化学成分的含量最大,且化学成分较多,有 30 种,其中 7 种成分(表 1)是本期独有的,如 Butanoic acid,3-methyl,2-phenylethyl ester (44.42%) 是无色至淡黄色透明油状液体,具有新鲜、强烈的桃、杏样的水果香气,并伴有玫瑰香韵,香气透发^[8]; Bicyclogermacrene 的含量为 7.03%, (-)-2,6,6-trimethyl-2-vinyl-4-hydroxy-tetrahydropyran 的含量只有 0.05%。此时期的白兰花最香,可能是这 7 种化学成分的形成及其他成分相互

作用的结果。由此推测,白兰花发育的第 IV 期是窰制花茶或提取香精油的最佳时期,与郭素枝等^[7]对白兰花开放过程中花被片结构变化与香气释放机理的研究结果基本一致,但我们认为,第 IV 期虽是释香浓烈的时期,在不能及时窰制花茶或提取香精油或远距离运输的情况下,应选择第 III 期采摘更为合适,因为花朵离体后一定时间内仍可正常开放,可避免第 IV 期采摘后不能及时处理而损失香气的有效成分。

参考文献

- [1] 中华人民共和国商业部土产废品局. 中国经济植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1961: 703.
- [2] Wang X Y(王心宇), Liu M C(刘明春), Yang Y W(杨迎伍). Chemical constituents of the essential oils of *Michelia alba* Dc. by GC-MS [J]. J Chongqing Univ(重庆大学学报), 2008, 31(1): 97-100.(in Chinese)
- [3] Li J L(李吉来), Chen F L(陈飞龙), Luo J B(罗家波). Research of chemical constituents of the essential oil of *Michelia alba* Dc. [J]. Chin Herb Med(中草药), 2000, 31(1): 11-13.(in Chinese)
- [4] Liu Y M(刘扬岷), Wang L P(王利平), Yuan S S(袁身淑), et al. Solid phase microextraction of fragrance of *Michelia alba* by GC/MS analysis [J]. J Wuxi Univ Light Ind(无锡轻工大学学报), 2001, 20(4): 427-429.(in Chinese)
- [5] Liu B J(刘波静). Analysis of volatile components of *Michelia alba* Dc. by GC-MS [J]. Anal Test(分析检验), 2002, 23(6): 127-130.(in Chinese)
- [6] Hu G D(胡国栋). Advances of solid-phase microextraction and current status of application in food analysis [J]. Chin J Chromatogr(色谱), 2009, 27(1): 1-8.(in Chinese)
- [7] Guo S Z(郭素枝), Qiu D L(邱栋梁), Zhang M H(张明辉). Mechanism of fragrance releasing and structural changes of perianth during blooming of *Michelia alba* Dc. [J]. Chin J Trop Crops(热带作物学报), 2006, 27(4): 34-40.(in Chinese)
- [8] Jiao K(焦琨), Zhang F J(张福捐). Catalytic synthesis of phenylethyl isovalerate by solid superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. Chem Engin(化学工程师), 2007, 147(12): 9-10.(in Chinese)