

白木香花和果实挥发油成分的 GC-MS 分析

梅文莉¹, 林 峰^{1,2}, 戴好富^{1*}

(1. 中国热带农业科学院热带生物技术研究所, 海口 571101; 2. 海南大学, 海口 570228)

摘要:采用溶剂萃取法提取白木香(*Aquilaria sinensis* (Lourl.) Gilg)花和果实的挥发油,经 GC-MS 分析,从花挥发油中鉴定出 26 个化合物,占总油量的 92.07%;从果实挥发油中鉴定出 26 个化合物,占总油量的 93.66%。其中 11 个化合物为共有成分,且二者均含壬酸等致香成分。

关键词:白木香; 花; 果实; GC-MS; 挥发油

中图分类号:Q946

文献识别码:A

文章编号:1005-3395(2009)03-0305-04

GC-MS Analysis of Volatile Constituents from Flowers and Fruits of *Aquilaria sinensis*

MEI Wen-li¹, LIN Feng², DAI Hao-fu^{1*}

(1. Institute of Tropical Bioscience and Biotechnology Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou 571101, China; 2. Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: The volatile oils were extracted from flowers and fruits of *Aquilaria sinensis* by solvent method and analyzed by GC-MS. Twenty-six compounds were identified from the volatile oils of flowers, accounting for 92.07% of the total volatile oil, and twenty-six compounds from the fruits, accounting for 93.66% of the total volatile oil. Eleven compounds were common in both of flowers and fruits. Fragrant constituents such as nonoic acid were also detected in both oils.

Key words: *Aquilaria sinensis*; Flower; Fruit; GC-MS; Volatile oil

白木香(*Aquilaria sinensis* (Lourl.) Gilg)为瑞香科(Thymelaeaceae)沉香属(*Aquilaria*)植物,是一种热带、亚热带常绿乔木,为我国特有的珍贵药用植物,现已被列为国家二级濒危保护植物^[1]。白木香含树脂的木材,称为中国沉香。中国沉香用途广泛,药用价值很高,具有行气止痛、温中止呕、纳气平喘之功效,主治气逆喘息、呕吐、呃逆、心腹疼痛、大肠虚闭、腰膝虚冷等症^[2]。白木香作为中国沉香唯一的药源植物,其化学成分的研究具有重要意义。本研究组曾报道了白木香种子挥发油的化学成分^[3]。白木香的花和果实均具有特殊香味,但其挥发油成分未见报道。本文对白木香花和果实中的挥发油进行了 GC-MS 分析,从它们的正己烷提取

物中各鉴定出 26 个化合物,其中多个化合物具有芳香气味。

1 材料和方法

1.1 植物材料

白木香(*Aquilaria sinensis* (Lourl.) Gilg)花和果实于 2008 年 6 月采自海南省海口市三江镇。经中国热带农业科学院热带生物技术研究所代正福副研究员鉴定为白木香的花和果实,凭证标本(BMX20080601)现存于中国热带农业科学院热带生物技术研究所。白木香果实鲜重 42.0 g,经粉碎后用正己烷浸提 3 次,每次用超声波处理 30 min,合并正己烷提取液,回收正己烷后得到白色透明油

状物 23.7 mg, 得率为 0.056%。白木香花鲜重 166.0 g, 经粉碎后用正己烷浸提 3 次, 每次用超声波处理 30 min, 合并正己烷提取液, 回收正己烷后得到淡黄色透明油状物 120.0 mg, 得率为 0.072%。

1.2 仪器及分析条件

仪器为美国惠普公司的 HP6890/5973 GC/MS 联用仪。气相色谱条件: 色谱柱为 HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane ($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$) 弹性石英毛细管柱, 柱温 50℃ (保留 1 min), 以 5°C min^{-1} 升温至 300℃, 保持 2 min; 汽化室温度 250℃; 载气为高纯 He (99.999%); 柱前压 7.62 psi, 载气流量 1.0 mL min^{-1} ; 进样量 $1\text{ }\mu\text{L}$; 分流比 20:1。

质谱条件 离子源为 EI 源; 离子源温度 230℃; 四极杆温度 150℃; 电子能量 70 eV; 发射电流 34.6 μA; 倍增器电压 837 V; 接口温度 280℃; 质量范围 10~550 amu。

数据处理及质谱检索 通过 HPMSD 化学工作站, 结合 NIST2005 标准质谱图库和 WILEY275 质谱图库进行鉴定, 采用色谱峰面积归一化法计算相对含量。

2 结果和分析

应用 GC-MS 技术, 分别对白木香花和果实的挥发油成分进行了分析, 结果见表 1 和表 2。

表 1 白木香花的挥发油成分及含量

Table 1 Constituents and contents of volatile oils from the flowers of *A. sinensis*

编号 No.	保留时间 Retention time (min)	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	相对含量 Relative content (%)
1	5.54	对二甲苯 <i>p</i> -Xylene*	C_8H_{10}	106	0.14
2	6.13	邻二甲苯 <i>o</i> -Xylene	C_8H_{10}	106	0.04
3	16.72	反式-2-癸烯醛 <i>E</i> -2-Decenal*	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	154	0.22
4	17.24	壬酸 Nonanoic acid*	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	158	0.85
5	19.26	对甲氧基苯乙酮 <i>p</i> -Methoxy acetophenone	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	150	0.32
6	23.27	4-甲基-2,6-二叔丁基苯酚 4-Methyl-2,6-di-tert-butyl phenol*	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$	220	0.35
7	24.56	乙酰藜芦酮 Acetoveratrone	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$	180	0.52
8	25.23	十六烷 Hexadecane	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	226	0.2
9	27.72	2,2-二甲基-N-苯乙基丙酰胺 2,2-Dimethyl-N-phenethylpropionamide	$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}$	205	0.67
10	30.58	6,10,14-三甲基-十五烷-2-酮 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}$	268	0.32
11	31.11	邻苯二甲酸异丁酯 Isobutyl phthalate*	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$	278	0.46
12	32.20	棕榈酸甲酯 Methyl palmitate*	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$	270	0.97
13	33.10	十八醛 Octadecanal*	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}$	268	12.04
14	35.40	亚油酸甲酯 Methyl linoleate	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$	278	0.46
15	36.36	油酸 Oleic acid*	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	282	13.23
16	36.79	硬脂酸 Stearic acid*	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	284	13.43
17	43.01	邻苯二甲酸单 2-乙基己酯 1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono (2-ethylhexyl) ester	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$	278	1.08
18	45.19	十八烷 Octadecane	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	254	1.19
19	48.01	二十一烷 Heneicosane	$\text{C}_{21}\text{H}_{44}$	296	10.91
20	48.77	4',7-二甲氧基-洋芹素 4',7-Dimethylapigenin	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_5$	298	9.76
21	50.63	二十八烷 Octacosane*	$\text{C}_{28}\text{H}_{58}$	394	11.28
22	50.69	二十七烷醇 1-Heptacosanol	$\text{C}_{27}\text{H}_{56}\text{O}$	396	4.39
23	52.04	环二十八烷 Cyclooctacosane	$\text{C}_{28}\text{H}_{56}$	392	0.81
24	52.88	17-三十五碳烯 17-Pentatriacontene	$\text{C}_{35}\text{H}_{70}$	490	2.44
25	53.15	三十烷 Triaccontane*	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	422	3.15
26	53.65	β-谷甾醇 β-Sitosterol	$\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$	414	2.84

*: 花和果实共有成分 Comstituents common in flower and fruit. 表 2 同 The same for Table 2.

表2 白木香果实的挥发油成分及含量

Table 2 Constituents and contents of volatile oils from the fruits of *A. sinensis*

编号 No.	保留时间 Retention time (min)	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	相对含量 Relative content (%)
1	4.03	己醛 Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	100	0.35
2	5.56	对二甲苯 <i>p</i> -Xylene*	C ₈ H ₁₀	106	0.04
3	9.19	辛烯醛 Octenal	C ₈ H ₁₆ O	128	0.14
4	10.83	反式-2-辛烯醛 <i>E</i> -2-Octenal	C ₈ H ₁₄ O	126	0.23
5	12.20	壬醛 Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	142	0.16
6	13.82	(顺式)-2-壬醛 <i>Z</i> -2-Nonanal	C ₉ H ₁₆ O	140	0.21
7	14.59	辛酸 Caprylic acid	C ₈ H ₁₆ O ₂	144	0.37
8	16.73	(反式)-2-癸烯醛 <i>E</i> -2-Decenal*	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.44
9	17.24	壬酸 Nonanoic acid*	C ₉ H ₁₈ O ₂	158	0.17
10	19.48	2-十一烯醛 2-Undecenal	C ₁₁ H ₂₀ O	168	0.17
11	22.18	2,6-二丁基-2,5-环己二烯-1,4-二酮 2,6-di-butyl-2,5-cyclohexadiene-1,4-dione	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	220	0.34
12	23.29	4-甲基-2,6-二叔丁基苯酚 4-Methyl-2,6-di-tert-butyl phenol*	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.51
13	29.07	肉豆蔻酸 Myristic acid	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	2.46
14	30.61	六氢法呢基丙酮 Hexahydrofarnesyl acetone	C ₁₈ H ₃₆ O	268	0.35
15	31.06	十五烷酸 Pentadecylic acid	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242	0.53
16	31.24	水杨酸苄酯 Benzyl salicylate	C ₁₄ H ₁₂ O ₃	228	0.28
17	32.22	棕榈酸甲酯 Methyl palmitate*	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	0.42
18	33.38	十八醛 Octadecanal*	C ₁₈ H ₃₆ O	268	35.92
19	34.80	9-十六碳烯酸 9-Hexadecenoic acid	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254	3.87
20	34.99	十七烷酸 Margaric acid	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	0.83
21	36.47	油酸 Oleic acid*	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	15.28
22	36.94	硬脂酸 Stearic acid*	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	16.77
23	43.04	邻苯二甲酸二异辛酯 Isooctyl phthalate*	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390	1.70
24	48.05	二十八烷 Octacosane*	C ₂₈ H ₅₈	394	1.32
25	48.85	4',7-二甲氧基-洋芹素 4',7-Dimethylapigenin	C ₁₇ H ₁₄ O ₅	298	7.40
26	50.67	三十烷 Triaccontane*	C ₃₀ H ₆₂	422	3.41

从白木香的花样品中鉴定出 26 个化合物,占总油量的 92.07%。主要化学成分为烷烃类(27.54%)、脂肪酸类(27.51%)、醛类(12.26%)、酮类(10.92%)、醇类(7.23%)等。含量在 1% 以上的成分有硬脂酸(13.43%)、油酸(13.23%)、十八醛(12.04%)、十八烷(11.28%)、二十一烷(10.91%)、4',7-二甲氧基-洋芹素(9.76%)、二十七烷醇(4.39%)、三十烷(3.15%)、β-谷甾醇(2.84%)、17-三十五碳烯(2.44%)、十八烷(1.19%)、邻苯二甲酸单 2-乙基己酯(1.08%)。

从白木香的果实样品中鉴定出 26 个化合物,占总油量的 93.66%。主要化学成分为脂肪酸类(40.28%)、醛类(37.62%)、酮类(8.09%)、烷烃类(4.73%)等。含量在 1% 以上的成分有十八醛

(35.92%)、硬脂酸(16.77%)、油酸(15.28%)、4',7-二甲氧基-洋芹素(7.40%)、9-十六碳烯酸(3.87%)、三十烷(3.41%)、肉豆蔻酸(2.46%)、邻苯二甲酸二异辛酯(1.70%)、二十八烷(1.32%)。

3 讨论

GC-MS 分析结果表明,白木香花和果实的挥发油成分较为相似,均含有较多的硬脂酸和油酸等脂肪酸,其中 11 个化合物为共有成分。刘玉峰^[4]曾报道白木香叶挥发油的主要化学成分为十六碳烷酸、十四碳烷酸和反式-2-十八碳烯酸等脂肪酸。梁振益^[5]曾报道健康白木香木材组织挥发油的主要成分为油酸、亚油酸和棕榈酸等脂肪酸。我们曾报道白木香种子挥发油中存在高含量的棕榈酸和

油酸等脂肪酸^[3]。白木香的花、叶、果实及木材组织的挥发油中均含有较大量的脂肪酸。而中国沉香,即白木香含树脂的木材,其挥发油成分则以倍半萜类为主^[6],与白木香植物各个部位的挥发油成分均有明显差别。

此外,本研究还从白木香花和果实的挥发油中鉴定出多种香料成分,如壬酸^[7],又名风吕草酸、天竺葵酸、洋绣球酸,呈淡的脂肪和椰子香气,为我国GB2760-86 规定允许使用的食用香料,主要用来配制椰子和浆果类香精。花中含有的对甲氧基苯乙酮^[8],又名乙酰茴香醚,有类似山楂、银白金合欢花、香水草的香气。果实中含有的水杨酸苄酯^[8],具弱甜香味,可作为人造麝香和花香香料的定香剂。此外,辛酸、肉豆蔻酸、2-十一烯醛等均为国家规定允许使用的食用香精香料^[7]。上述香料成分以及挥发油中所含的其他芳香族化合物共同构成了白木香花和果实的特有香气。近年来白木香在广东和海南种植面积正逐年扩大,而白木香的花和果实尚未见开发利用,本次研究结果为白木香作为香料植物加以开发利用提供了科学依据。

参考文献

- [1] Fu L G(傅立国). China Plant Red Data Book — Rare and Endangered Plants [M]. Beijing: China Science and Technology Press, 1992: 670–671.(in Chinese)
- [2] Dai H F(戴好富), Mei W L(梅文莉). Modern Research on Medicinal Plants in Hainan [M]. Beijing: China Science and Technology Press, 2007: 31–33.(in Chinese)
- [3] Liu J(刘俊), Mei W L(梅文莉), Dai H F(戴好富), et al. Study on chemical constituents and anti-bacterial activity of volatile oil from seeds of *Aquilaria sinensis* [J]. *J Chin Med Mat(中药材)*, 2008, 31(3): 340–342.(in Chinese)
- [4] Liu Y F(刘玉峰), Yang X W(杨秀伟), Liu T H(刘铜华), et al. GC-MS analysis of essential oil from the leaves of *Aquilaria sinensis* [J]. *Mod Chin Med(中国现代中药)*, 2007, 9(8): 7–9.(in Chinese)
- [5] Liang Z Y(梁振益), Zhang D L(张德拉), Liu C S(刘长生), et al. Determination of chemical composition of the essential oil from *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg by GC-MS [J]. *Nat Sci J Hainan Univ(海南大学学报:自然科学版)*, 2005, 23(3): 228–232.(in Chinese)
- [6] Yang J S(杨峻山). Review of the chemical constituents isolated from Chen-xiang [J]. *Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发)*, 1996, 10(1): 99–103.(in Chinese)
- [7] 夏铮南,王文君. 香料与香精 [M]. 北京: 中国物资出版社, 1998: 173–175, 217–227.
- [8] 孙宝国, 郑福平, 刘玉平. 香料与香精 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2000: 54–55, 270–274.