

气相色谱-质谱联用分析晚香玉净油的成分

周斌, 任洪涛, 张劲松, 夏凯国, 秦太峰

(云南省香料研究开发中心, 云南昆明 650051)

摘要: 本文对云南产的单瓣晚香玉和重瓣晚香玉提取净油, 并运用气相色谱-质谱法 (GC-MS) 分析成分及含量。结合评香结果, 研究单瓣晚香玉和重瓣晚香玉净油成分的差异性。结果表明: 两个品种的晚香玉主成分是: α -松油醇、邻氨基苯甲酸甲酯、异丁基酚甲醚、金合欢醇、苯甲酸苄酯、水杨酸苄酯等。单瓣晚香玉净油的主香成分含量较高, 如: 单瓣晚香玉净油的 α -松油醇、邻氨基苯甲酸甲酯、金合欢醇、苯甲酸苄酯的含量分别为 3.679%、11.564%、13.263%、39.785%; 重瓣晚香玉净油的 α -松油醇、邻氨基苯甲酸甲酯、金合欢醇、苯甲酸苄酯的含量分别为 2.706%、6.038%、6.394%、26.005%。重瓣晚香玉浸膏、净油得率较高。

关键词: 单瓣晚香玉; 重瓣晚香玉; 气相色谱-质谱法; 化学成分

文章编号: 1673-9078(2012)9-1215-1218

The Analysis of the Chemical Constituents of Absolute Oil of Tuberose by GC-MS

ZHOU Bin, REN Hong-tao, ZHANG Jin-song, XIA Kai-guo, QIN Tai-feng

(Yunnan Flavor & Fragrance Research & Development Center, Kunming 650051, China)

Abstract: To analysis the chemical constituents of absolute oil from two varieties of Tuberose in Yunnan province by GC-MS. Comparing the difference of the chemical constituents between unipetalous Tuberose and polyphyll Tuberose, combineing the sensory evaluation. The dates show that the main compounds include: 3-Cyclohexene-1-methanol, trimethyl-, Benzoic acid, 2-amino-, methyl ester, Benzene, 1,2-dimethoxy-4-(1-propenyl)-, 2,6,10-Dodecatrien-1-ol, 3,7,11-trimethyl-, (E,E)-, BenzylBenzoate, Benzoic acid, 2-hydroxy-, phenylmethyl ester, ect. The contents of main constituents of absolute oil of unipetalous Tuberose are higher than the contents of main constituents of absolute oil of polyphyll Tuberose. For example: the contents of 3-Cyclohexene-1-methanol, trimethyl-, Benzoic acid, 2-amino-, methyl ester, 2,6,10-Dodecatrien-1-ol, 3,7,11-trimethyl-, (E,E)-, BenzylBenzoate of unipetalous Tuberose are 3.679%, 11.564%, 13.263%, 39.785%; in the contrast polyphyll Tuberose are 2.706%, 6.038%, 6.394%, 26.005%. The extraction rate of polyphyll Tuberose is higher than unipetalous Tuberose.

Key words: Unipetalous tuberose; Polyphyll tuberose; gas chromatography and mass spectrometry (GC-MS); chemical composition

晚香玉 (*Polianthes tuberosa* L), 又名夜来香、月下香。石蒜科晚香玉属多年生球根草本。原产墨西哥及南美洲。据称在当地本属植物有 12 种, 仅有晚香玉是栽培种, 没有发现野生植株。1629 年引入欧洲。我国很早就引入栽培, 各地均有栽培。现北京附近、江苏、浙江、四川、广东、云南等省均有大面积栽培, 以四川、广东、云南生长最为良好^[1,2]。

晚香玉花香浓郁, 在夜晚开花, 在印度东部地区, 被人们称作“Ratkirani”, 意思就是“夜晚的女王”。由于

收稿日期: 2012-05-25

基金项目: 云南省应用基础研究面上项目 (2011FZ095); 云南省应用基础研究面上项目 (2010ZC086)

作者简介: 周斌 (1977-), 男, 硕士, 助理研究员, 研究方向: 食品分析化学

通讯作者: 秦太峰 (1962-), 女, 副研究员, 研究方向: 植物香料化学

其花期较长, 花茎较细, 是重要的鲜切花之一; 可以做庭院种植和大型盆栽; 另一个重要的用途是提取浸膏和净油。

晚香玉如果采取水蒸气蒸馏法提取精油, 得油率低, 而且会造成香气质量差, 较少情况使用。一般使用溶剂浸提得到浸膏, 再除去油脂、植物蜡得到净油, 但是得率低。

晚香玉提取的浸膏、净油可以调配多种花香香精, 主要用于制造高级香水和香皂等, 也是定香剂, 可在食品、日用品、化妆品、香水和烟草生产中做调香剂使用。如晚香玉浸膏、净油被广泛应用在烟草加香中, 是烟草可以使用的香原料。又如被使用在许多高档香水中。

现在, 气相色谱-质谱联用法 (GC-MS) 已广泛应用于香精香料成分分析中^[3,4]。

国内对于晚香玉的研究较多的集中在晚香玉的繁殖栽培、病虫害防治等方面^[5-10]。而对于晚香玉作为香料的研究很少。本试验用云南现在种植的单瓣晚香玉和重瓣晚香玉为原料提取了净油,用气相色谱-质谱联用(GC-MS)分析成分及含量,结合评香结果找出两种品种晚香玉净油的差异性。

1 材料与方 法

1.1 原料

晚香玉由云南元江县减健花卉科技开发有限公司提供;石油醚、无水乙醇,上海试剂有限公司,分析纯。

1.2 主要仪器设备

PE GC-MS CLARUS600 气质联用仪,美国珀金埃尔默股份有限公司;R3 旋转蒸发仪,瑞士步琪公司。

1.3 试验方法

1.3.1 色谱条件

气相毛细管柱为:HP-5MS 60 m×0.32 mm×0.25 μm 弹性石英毛细管柱;载气:氦气;进样口温度:260℃;柱流速1.2 mL/min,进样量1 μL;升温程序:起始温度100℃(保持2 min),按4℃/min升到220℃,保持15 min;分流比:50:1。

1.3.2 质谱条件

离子源:EI;气质接口温度:280℃;离子源温度:230℃;四级杆温度:150℃;电子倍增器电压:1894 V;电子能量:70 eV。

1.3.3 净油提取方法

称取10 kg 样品放入提取容器中,加入适量石油醚,提取,然后倒出石油醚,重复2次提取后,合并3次的提取液。用旋转蒸发仪回收溶剂后得到晚香玉浸膏。浸膏加入无水乙醇重溶后,放入冰箱中24 h,过滤,然后将滤液用旋转蒸发仪回收溶剂,得到净油,用于GC-MS分析。

1.3.4 感官评审

由云南香料研究开发中心专业品评香师对浸膏的香气进行评审。

2 结果与讨论

单瓣晚香玉浸膏得率:0.097%;单瓣晚香玉净油得率:0.041%;

重瓣晚香玉浸膏得率:0.124%;重瓣晚香玉净油得率:0.050%;

在实验中,对单瓣晚香玉和重瓣晚香玉净油分别进行了气相色谱-质谱联用(GC-MS)分析,单瓣晚香玉净油鉴定出27种化合物,重瓣晚香玉净油鉴定出30种化合物。分别见表1、表2。单瓣晚香玉净油总离子流图见图1,重瓣晚香玉净油总离子流图见图2。

从表1中可以看出单瓣晚香玉净油中主要含有的是一些醇类和酯类化合物。其中含量较大的是alpha-松油醇(3.679%)、邻氨基苯甲酸甲酯(11.564%)、异丁香酚甲醚(8.636%)、金合欢醇(13.263%)、苯甲酸苄酯(39.785%)、水杨酸苄酯(5.113%)。

表1 单瓣晚香玉净油主要成分含量表(%)

Table 1 The main compounds of unipetalous tuberose(%)

序号	保留时间/min	化合物英文名称	化合物中文名称	百分比含量/%
1	4.504	Benzoic acid, methyl ester	苯甲酸甲酯	0.123
2	6.593	3-Cyclohexene-1-methanol, trimethyl-	alpha-松油醇	3.679
3	7.776	3-Penten-1-ol, 2-methyl-	2-甲基-3-戊烯-1-醇	0.065
4	9.138	5H-1-Pyridine	5H-1-氮茛	0.292
5	10.472	Benzoic acid, 2-amino-, methyl ester	邻氨基苯甲酸甲酯	11.564
6	10.672	Eugenol	丁香酚	0.575
7	12.003	Benzeneethanol, butyl-	丁基苯乙醇	0.964
8	13.428	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	异丁香酚	0.263
9	14.679	2H-Pyran-2-one, tetrahydro-6-(2-pentenyl)-, (Z)-	(Z)-7-癸烯-5-酸	6.534
10	14.854	Benzene, 1,2-dimethoxy-4-(1-propenyl)-	异丁香酚甲醚	8.636
11	17.095	3-Mercaptohexyl hexanoate	3-巯基己醇己酸酯	0.213
12	18.400	1-Hepten-4-ol	1-庚烯-4-醇	0.055
13	20.990	2,6,10-Dodecatrien-1-ol, 3,7,11-trimethyl-, (E,E)-	金合欢醇	13.263
14	22.117	Geranyl bromide	溴化香叶酯	0.374
15	22.532	Benzyl Benzoate	苯甲酸苄酯	39.785
16	23.142	1-Octanol, 2-nitro-	2-硝基-1-辛醇	0.049
17	24.523	Benzoic acid, 2-phenylethyl ester	苯甲酸-2-苯乙酯	0.073

转下页

接上页

18	24.953	Benzoic acid, 2-hydroxy-, phenylmethyl ester	水杨酸苄酯	5.113
19	26.963	Dibutyl phthalate	邻苯二甲酸二丁酯	0.389
20	27.169	Geranyl benzoate	苯甲酸香叶酯	0.645
21	27.329	n-Hexadecanoic acid	棕榈酸	0.287
22	29.130	Decanoic acid, 10-fluoro-, trimethylsilyl ester	10-氟-甲基硅基癸酸酯	1.648
23	31.430	10-Undecyn-1-ol	10-十一炔醇	0.269
24	33.206	Cyclohexanol, 2-(trimethylsilyl)-, trans-	2-三甲硅基环己醇	0.118
25	33.351	Linolenic acid, trimethylsilyl ester	三甲基硅亚麻酸酯	0.487
26	34.262	3-(1-Ethoxy-ethoxy)-butan-1-ol	3-(1-乙氧基)-1-丁醇	0.115
27	34.467	Butyl citrate	柠檬酸三丁酯	0.630

表2 重瓣晚香玉主要成分含量对比表 (%)

Table 2 The main compounds of polyphyll tuberose(%)

序号	保留时间/min	化合物英文名称	化合物中文名称	百分含量/%
1	3.529	Eucalyptol	桉叶油醇,桉树脑	1.632
2	4.504	Benzoic acid, methyl ester	苯甲酸甲酯	8.869
3	5.985	Benzoic acid	苯甲酸	0.328
4	6.530	Methyl salicylate	水杨酸甲酯	1.303
5	6.595	3-Cyclohexene-1-methanol, trimethyl-	alpha-松油醇	2.706
6	7.826	1-Pentene, 5-bromo-	5-溴-1-戊烯	0.035
7	9.141	5H-1-Pyridine	5H-1-氮茛	0.225
8	10.472	Benzoic acid, 2-amino-, methyl ester	邻氨基苯甲酸甲酯	6.038
9	10.682	Eugenol	丁香酚	0.286
10	12.002	Benzeneethanol, butyl-	丁基苯乙醇	1.063
11	14.684	2H-Pyran-2-one, tetrahydro-6-(2-pentenyl)-, (Z)-	(Z)-7-癸烯-5-酸	6.205
12	14.859	Benzene, 1,2-dimethoxy-4-(1-propenyl)-	异丁香酚甲醚	4.454
13	15.154	Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-	2, 4-二叔丁基苯酚	0.031
14	17.090	3-Mercaptohexyl hexanoate	3-巯基己醇己酸酯	0.365
15	20.991	2,6,10-Dodecatrien-1-ol, 3,7,11-trimethyl-, (E,E)-	金合欢醇	6.394
16	22.537	Benzyl Benzoate	苯甲酸苄酯	26.005
17	24.958	Benzoic acid, 2-hydroxy-, phenylmethyl ester	水杨酸苄酯	2.650
18	26.964	Dibutyl phthalate	邻苯二甲酸二丁酯	0.669
19	27.169	Geranyl benzoate	苯甲酸香叶酯	0.396
20	27.299	n-Hexadecanoic acid	棕榈酸	0.100
21	27.939	Undecanoic acid, ethyl ester	十一酸乙酯	0.156
22	28.404	Bis-(3,5,5-trimethylhexyl) phthalate	邻苯二甲酸二异壬酯	0.543
23	28.564	1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl)	邻苯二甲酸单乙基己酯	0.993
24	29.149	Undecanoic acid, 11-fluoro-, trimethylsilyl ester	十一酸-11-氟-三甲氧基硅酯	0.357
25	31.485	9,12,15-Octadecatrienal	9,12,15-十八碳三烯醛	0.207
26	31.816	10-Undecyn-1-ol	10-十一炔醇	0.129
27	32.336	4-Nonene, 5-nitro-	5-硝基-4-壬烯	0.027
28	32.466	Butyl citrate	柠檬酸三丁酯	0.121
29	34.772	Tributyl acetyl citrate	乙酰柠檬酸三丁酯	20.168
30	37.513	1-Phenanthrenecarboxylic acid, 1,2,3,4,4a,9,10,10a-	脱氢松香酸甲酯	0.910
31	40.354	Hexanedioic acid, mono(2-ethylhexyl)ester	己二酸-2-乙基己醇酯	0.486

从表2可以看出重瓣晚香玉净油中的主要化合物是醇类和酯类。其中桉叶油醇(1.632%)、苯甲酸甲酯(8.869%)、水杨酸甲酯(1.303%)、 α -松油醇(2.706%)、邻氨基苯甲酸甲酯(6.038%)、异丁香酚甲醚(4.454%)、金合欢醇(6.394%)、苯甲酸苄酯(26.005%)、水杨酸苄酯(2.650%)等含量较高。

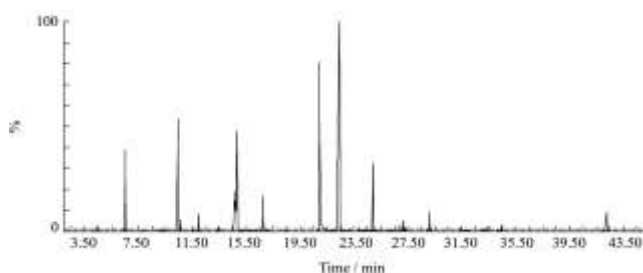


图1 单瓣晚香玉净油总离子流图

Fig.1 Total ion current chromatogram of unipetalous Tuberose

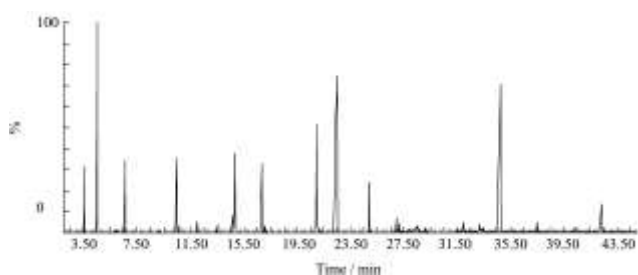


图2 重瓣晚香玉净油总离子流图

Fig.2 Total ion current chromatogram of polyphyll Tuberose

在本实验中对两种晚香玉的浸膏进行评香实验。

单瓣晚香玉浸膏：头子上是青香、果香、带辛香的花香；中段是浓甜的花香，带轻微的水杨酸气息和油脂气，香气强；后段是油脂气、带药草气。留香尚持久。

重瓣晚香玉浸膏：头子上是花香、弱的青香、带药草气；中段是浓甜的花香，较强的水杨酸气息和内酯类的坚果香，带油脂气，香气强，但不如单瓣的香气透发；后段是油脂气、带药草气和坚果香。留香尚持久。

3 结论

3.1 在本研究中，我们对两种晚香玉品种提取净油，并分析了它们的成分及含量。可以看出单瓣晚香玉净油的主香成分含量较高，重瓣晚香玉浸膏、净油得率

较高。从评香结果可以看出两种晚香玉浸膏的香气较类似，都是浓甜的花香为主，带青香、果香。这主要是因为成分中有氨基苯甲酸甲酯、金合欢醇等化合物；而苯甲酸甲酯赋予了它水杨酸气息； α -松油醇带有樟脑气味，辛辣味；苯甲酸苄酯具有香脂香气，并有淡而微弱的杏仁气息。正是这些主要成分综合的结果给予了两种晚香玉相似的香气，而不同成分及不同的含量给予了每种晚香玉特殊的香韵。单瓣晚香玉和重瓣晚香玉都可以用来作为香原料来提取浸膏和净油。

3.2 云南晚香玉主要作为鲜切花，是云南重要的鲜切花材料。但是作为香料植物来种植的较少，主要原因是得率低。现作为鲜切花的品种主要是重瓣晚香玉，而作为香料原料的单瓣晚香玉几乎绝迹。晚香玉在云南种植有着得天独厚的优势，而晚香玉浸膏和净油属高档香料有着广泛的市场前景。

参考文献

- [1] 吴建设,黄敏灵.晚香玉引种及切花栽培[J].亚热带植物科学,2002,31(增刊):57-60
- [2] Lynn M, Collicutt Wibert G, Ronald. Northem beauty' Lily [J]. Hort-Science,1995, 30(3): 652-653
- [3] 谭欢,吴跃辉,尚雪波,等.GC-MS 法分析金瓜在储藏过程中挥发性精油含量及成分的变化 [J].现代食品科技,2010,26(9):1023-1027
- [4] 周斌,任洪涛,秦太峰,等.不同提取方法在滇红香气成分分析中的对比研究[J].现代食品科技,2011,27(7):850-855
- [5] 陈德芬,赵国防,徐贵君,等.天津晚香玉虫害的发生与防治初探[J].天津农学院学报,2004,11(3):1-4
- [6] 封军华,曹江飞.晚香玉露地栽培技术[J].云南农业科技,2003,1:32-33
- [7] 胡庆红.晚香玉小球切花生产性栽培试验[J].热带农业科技,2003,26(2):35-36
- [8] 刘慧芹,王俊学,刘峰,等.晚香玉栽培管理技术研究[J].北方园艺,2009,2:204-205
- [9] 韩凤阳,胡华东.晚香玉及其繁殖栽培管护[J].中国农业信息,2004,11:38
- [10] 黄敏玲,陈诗林,吴建设,等.影响晚香玉冬季开花的几个因素探讨[J].江西农业大学学报,2003,25:14-16