

毛华菊干花净油化学成分的研究

王国亮 王金凤 贾卫疆 朱信强 袁焱明

(中国科学院武汉植物研究所)

提 要 毛华菊的干花净油是一个有发展前景的香料。本文首次报告了对毛华菊净油化学成分的分析结果。我们利用气相色谱/质谱/计算机联用技术, 气相色谱保留指数法, 色谱标准品对照叠加等方法分析鉴定了毛华菊净油中47个已知化学成分。其中大多属于含氧的单萜、倍半萜及脂肪酸酯类化合物。含量较高的成分有1,8-桉叶油素、丁香烯、长叶烷、十四酸丁酯、十六酸乙酯、9-十八烯酸乙酯、9-十六烯酸、樟脑、癸酸乙酯、橙花醇、黑椒酚、芳樟醇、乙酸萜品酯、龙脑乙酸酯等。

关键词 菊科; 净油; 毛华菊

毛华菊 (*Dendranthema vestitum* (Hemsl.) Ling) 是菊科 (Compositae) 菊属的一种多年生草本植物, 主要分布于华中地区的河南、安徽、湖北等省^[1]。其花、茎、叶均有浓郁的香气。用化学方法从中提取的净油、浸膏香气强烈而纯正, 可以调配多种香精, 如奥力根, 东方型, 百花型, 森林型等。该植物资源丰富, 分布较集中, 繁殖能力强, 易于栽培, 具有良好的开发前景。其干花净油的化学成分研究未见国内外有人报道。为了更好的进行开发利用, 我们用多种方法分析鉴定了毛华菊干花净油的化学成分, 共鉴定出47个已知化学成分, 详见表1。

实 验 部 分

1. 毛华菊净油的制备

毛华菊试验样品采集于湖北西部地区。风干后的毛华菊花用香料专用石油醚进行提取, 得到2.6%的香浸膏。取一定量香浸膏在40℃水浴上溶于处理过的乙醇中, 然后将乙醇液置于低温, 放置过夜, 过滤除腊, 回收乙醇即得到净油, 得率为35%。该净油皂化值为90.6, 酸值为86.0, 旋光 $\alpha_D^{25} + 13$, 比重1.006, 折光率 $n_D^{20} 1.6584$ 。

2. 毛华菊净油成分的分析

2.1. 气相色谱分析 使用仪器为国产SC-7型气相色谱仪, 氢火焰离子检测器。经多次反复试验, 选用下述气相色谱条件较适宜: 色谱柱为OV-101石英毛细管柱, 柱长63m, 内径0.24mm, 柱温80—200℃, 程序升温2℃/分, 200℃保持两分钟。气化室温

度 250℃, 检测室温度 250℃, 载气为高纯氮, 柱前压为 0.7kg/cm², 分流 40ml/分, 尾吹: 40ml/分, 氢气: 30ml/分。V: 18cm/分。

在上述色谱条件下得到色谱图(图1), 总共出现76个峰。

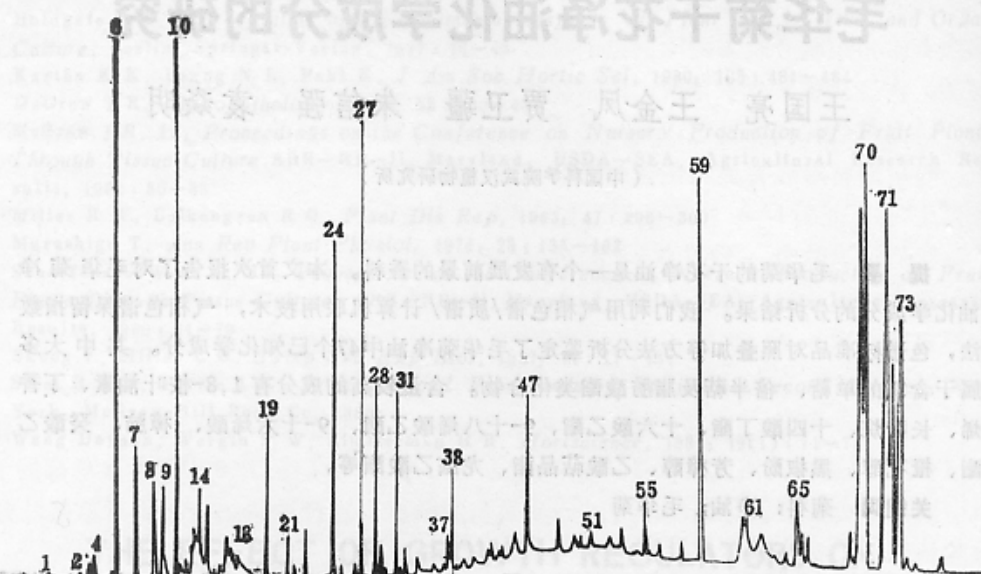


图1 毛华菊干花净油气相色谱图

Fig. 1 The gas chromatogram of the absolute oil of *Dendranthema vestitum* (Hemsl.) Ling.

2.2. 气相色谱/质谱/计算机联用分析 所用仪器为美国产 Finnigan 4021 型仪器。色谱分析条件为: 色谱柱 SE-30, 玻璃毛细管柱, 柱长 30m, 内径 0.32mm, 柱温 80—230℃, 程序升温 4℃/分, 进样温度 280℃, 载气用高纯氮, 分流比 15:1。质谱分析条件: 电子轰击, 离子源 EI, 电子能量 70eV, 发射电流 0.7mA。在上述分析条件下, 所得毛华菊净油成分的总离子流图与气相色谱图基本吻合。质谱数据处理使用仪器配备的 INCOS 数据处理系统, 通过 NIH/EPA/MSDC 计算机谱库(美国国家标准局 NBB Library 谱库)检索并核对有关标准质谱图^[2,4,5], 初步鉴定出 47 个已知成分。

为了使上述鉴定更加可靠和准确, 在进行气相色谱/质谱/计算机联用分析基础上, 我们又测定了各组分的气相色谱保留指数, 并对其主要成分进行了气相色谱标准样品对照叠加试验。

2.3. 净油各组分气相色谱保留指数的测定 先在同一气相色谱条件下测出净油样中各组分的保留时间, 再测出事前准备好的色谱纯各正构烷烃的保留时间。然后将净油和正构烷烃按一定比例混合, 测出各组分和正构烷烃的保留时间, 按下式求出保留指数, 与文献值核对^[6]。

$$I = 100N + 100n \frac{\log t'_R(x) - \log t'_R(N)}{\log t'_R(N+n) - \log t'_R(N)}$$

式中 N 和 n 均为正构烷烃的碳原子数; $t'_R(N)$ 为比待测组分保留时间大的正构烷烃的调整保留时间(秒)。 $t'_R(x)$ 为待测组分的调整保留时间(秒)。式中取 $n=1$, 调整保

表 1 毛华菊净油化学成分

Table 1 The constituents of absolute oil of *Dendranthema vestitum*

峰号 Peak No.	化合物 Compounds	保留指数 Retention index		分析方法 Methods of analysis	相对含量 % Relative content %
		实测值 a.	文献值 b.		
1	α -蒎烯 α -pinene	931	924	GC, GC/MS	0.05
2	莰烯 camphene	949	954	GC, GC/MS	0.06
3	香松烯 sabinene	974	976	GC, GC/MS	0.20
4	香叶烯 myrcene	986	986	GC, GC/MS	0.18
5	对伞花烃 p-cymene	1019	1026	GC, GC/MS	0.15
6	1,8-桉叶油素 1,8-cineole	1029	1027	GC, GC/MS	2.66
7	正辛醇 n-octanol	1063	1061	GC, GC/MS	0.82
8	芳樟醇 linalool	1092	1092	GC, GC/MS	1.07
9	辛酸甲酯 n-octanol	1107	1107	GC, GC/MS	0.81
10	樟脑 camphor	1132	1136	GC, GC/MS	4.39
11	异龙脑 iso-borneol	1157	1157	GC, GC/MS	0.30
12	龙脑 borneol	1164	1164	GC, GC/MS	0.14
13	萜品醇-4 terpineol-4	1170	1175	GC, GC/MS	0.42
14	α -萜品醇 α -terpineol	1181	1185	GC, GC/MS	0.57
15	乙酸辛酯 n-octyl acetate	1192	1193	GC, GC/MS	0.30
16	菊醇 chrysanthanol	1212		GC, GC/MS	0.46
17	橙花醇 nerol	1219	1218	GC, GC/MS	1.80
18	黑胡椒酚 chavicol	1238	1238	GC, GC/MS	1.61
19	异-龙脑乙酸酯 ethyl iso-bornyl acetate	1275	1279	GC, GC/MS	1.16
20	乙酸壬酯 nonyl acetate	1192	1193	GC, GC/MS	0.30
21	癸酸甲酯 methyl n-decanoate	1307	1307	GC, GC/MS	0.62
22	丁酸苄酯 benzyl butyrate	1320	1322	GC, GC/MS	0.34
23	乙酸萜品酯 terpinyl acetate	1337	1333	GC, GC/MS	1.39
24	癸酸乙酯 ethyl caprate	1379	1379	GC, GC/MS	2.77
25	α -蒎烯 α -copaene	1392	1398	GC, GC/MS	0.53

续表1

Cont. of table 1

峰号 Peak No.	化合物 Compounds	保留指数 Retention index		分析方法 Methods of analysis	相对含量 % Relative content %
		实测值 a*	文献值 b*		
26	癸酸异丙酯 iso-propyl caprate	1415	1417	GC, GC/MS	0.32
27	β -丁香烯 β -caryophyllene	1426	1430	GC, GC/MS	3.60
28	癸醛 decanal	1450	1449	GC, GC/MS	2.58
29	乙酸萸酯 jasmal	1459	1459	GC, GC/MS	0.49
30	葎草烯 humulene	1466	1465	GC, GC/MS	0.20
31	长叶烷 longifolene	1483		GC/MS	3.64
32	未鉴定				
33	麦芽酮 mayurone			GC/MS	0.36
34	γ -广藜香烯 γ -palchoulene	1520		GC/MS	0.15
35	未鉴定				
36	十三醛 tridecanal	1573		GC/MS	0.16
37	十二酸乙酯 ethyl-dodecanoate	1580	1579	GC, GC/MS	1.73
45	十一酸异戊酯 iso-valerylundecanoate	1717		GC/MS	1.50
46	十四酸乙酯 ethyl myristate	1773		GC/MS	1.43
49	6,10,14-三甲基十五烷 6,10,14-trimethyl pentadecane	1827		GC/MS	0.46
51	2,8-二甲基十二酸甲酯 undecanoic acid 2,8- dimethyl-methylester	1874		GC/MS	0.75
52	十六酸甲酯 hexadecanoic acid methylester	1908		GC/MS	1.35
54	十四酸丁酯 butyl tetradecanoate	1951		GC/MS	5.54
55	十八酸乙酯 ethyl octadecanoate	1976		GC/MS	0.79
57	十六酸乙酯 ethyl hexadecanoate	2024		GC/MS	3.05
64	1,11-十二碳二烯 1,11-dodecadien	2120		GC/MS	6.80
66	十八烯酸乙酯 9-octadecenoic acid ethyl ester	2138		GC/MS	6.50
68	9-十六烯酸 9-hexadecenoic acid	2146		GC/MS	4.50
69	2,3-二环己基丁烷 2,3-dicyclohexyl butane	2125		GC/MS	0.26
71	十七烷醇 1-heptadecanol	2180		GC/MS	0.26

a* The volume of test

b* The volume of literature

留时间为保留时间减去甲烷的保留时间。

2.4. 色谱标准品对照叠加法 在上述各方法的分析基础上,对毛华菊净油的主要成分进行色谱标准品对照叠加试验。先将保留时间相差较大的色谱纯标准样品分成几组,再分别与净油按一定比例混合,在相同的气相色谱条件下进行分析,将得到的叠加色谱图与相同色谱条件下得到的净油色谱图加以比较,其峰高增加而半峰宽未相应增加者,即可参照上述多种试验结果,断定与标准样品为同一物质。本试验使用的标准样品有:(1)芳樟醇、龙脑、萜品醇-4;(2)萜品醇乙酸酯、1,8-桉叶油素、异龙脑;(3)正辛醇、 α -萜品醇、 β -丁香烯、樟脑。

2.5. 相对含量的测定 由气相色谱的面积归一化方法得到毛华菊净油各成分的相对含量。

已鉴定的毛华菊净油成分及其相对含量列入表1。

讨 论

1. 毛华菊干花净油化学成分分析结果表明,该净油的多数组成为含氧单萜,含氧倍半萜及一些长链脂肪酸的甲酯、乙酯等,无氧萜类化合物极少。这种化学组成使毛华菊净油具有持久的浓郁香气。

2. 使用毛华菊干材料提取的净油、浸膏均具有多种用途,干材料用于生产易于收购、运输、储存,比用新鲜材料经济、方便,所以生产中使用干材料是合适的。

参 考 文 献

- 1 中国科学院植物研究所,中国高等植物图鉴,北京:科学出版社,1975;4:509
- 2 日本香料协会编,ラルベンスペクトル集成,东京:广川书店,1973
- 3 Akihiko MATSUO, *Biol Chem*, 1973; 37: 925-927
- 4 Heller S R, *EPA/NIH/Mass Spectral Data Base*, New York: U. S. Government Printing Office, 1978; 1-2
- 5 Heller S R, *EPA/NIH Mass Spectral Data Base Supplement 1*, New York: U. S. Government Printing Office, 1980
- 6 Jennings W et al, *Qualitative Analysis of Flavor and Fragrance Volatiles by Glass Capillary Gas Chromatography*, New York: N. Y. Academic Press, 1980

STUDIES ON THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF THE ABSOLUTE OIL OF DENDRANTHEMA VESTITUM FLOWER

Wang Guoliang, Wang Jingfeng, Jia Wei Jiang,
Zhu Xingqiang, Yuan Yanming

(Wuhan Institute of Botany, Academia Sinica)

Abstract *Dendranthema vestitum* (Hemsl.) Ling belongs to Compositae, is distributed mainly in Hubei, Henan, Anhui in China. The flowers, leaves and stems of *D. vestitum* are very fragrant, and its concrete can formulate in various cosmetic perfumes. We analyzed the constituents of the absolute oil of *D. vestitum* dry flower by GC and GC/MS/DS, and have identified 47 constituents. The main constituents are monoterpenoids, sesquiterpenoids and fatty esters.

Key words Compositae, Absolute oil, *Dendranthema vestitum*