

# 湖北栀子花挥发油的 GC/MS 分析\*

张银华<sup>1</sup> 熊秀芳<sup>2</sup> 徐盈<sup>1</sup>

(1 中国科学院水生生物研究所 武汉 430072) (2 武汉市第一轻工业学校 武汉 430051)

**提 要** 利用水蒸气蒸馏法从湖北栀子花鲜花中提取栀子花挥发油。通过 DB-5 弹性石英毛细管柱 GC/MS 分析所得栀子花挥发油,共鉴定了 40 个化合物并测定了其相对含量。湖北栀子花挥发油的主要成分为芳樟醇(17.92%)、茉莉内酯(9.11%)和惕各酸顺-3-己烯酯(6.54%)。

**关键词** 栀子花,湖北,挥发油,GC/MS 分析

栀子花为茜草科植物栀子(*Gardenia jasminoides* Ellis)的花朵,栀子又名黄栀子、山枝子、大红栀(江苏)、白蝉(广东),主产于湖南、江西、福建、浙江、四川、湖北,全国大部分地区有栽培,南方有野生。栀子系常绿灌木,花单生于枝顶,芳香,花梗短,萼管倒圆锥形,有棱,裂片线形。花冠未开时旋卷,开放后呈高脚杯状,5 至多裂,初为白色,后变为乳黄色。提取栀子黄色素的研究工作在我国早已开始,并且逐步投入规模生产。植物精油是香料工业的重要原料和出口物质。栀子花具有一种令人非常愉快的香味,但我国产的栀子花至今未用来提油,只有关于栀子花头香成份的报道<sup>[1,2]</sup>。为了明确湖北省产栀子花的出油率和质量特征,为扩大生产决策提供依据,我们对湖北产栀子花进行了提油试验并对其化学成份进行了研究。通过 GC/MS 分析,共检测出 46 种成份,鉴定了其中 40 个化合物并测定了其相对含量。

## 1 实验部分

(1) 提取挥发油: 适时采摘新鲜的栀子花,用水蒸气蒸馏法得到一种令人愉快并带有强烈甜味的水果香挥发油,出油率为 0.040%。此油为淡黄色澄清液体。物理常数为:  $d_4^{20}$  0.940 4,  $n_D^{20}$  1.346 5。

(2) 色谱分析条件: HP 5790A 气相色谱仪,美国 J&W 科学公司生产的 DB-5 弹性毛细管柱: 30 m × 0.315 mm,进样温度 280 ,柱程序升温: 50 (2 min),以 6 /min 速率升至 240 ,恒温 5 min。载气为氦气。

(3) 质谱分析条件: VG7070 E-HF 质谱仪。电离方式 EI,电子能量 70 eV,加速电压 6 kV,分辨率 1 000,离子源温度 200 ,扫描范围 45~ 800 am u,扫描时间 1.30 s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 定性定量分析结果

湖北栀子花挥发油各组分的定性以质谱结果为主,其中一部分组分根据计算机检索结果定出,另一部分组分经查找各种质谱资料<sup>[3~ 5]</sup>,核对标准质谱图而确定。定量分析是采用峰面积归一化方法来确

\* 收稿日: 1997-09-03, 修回日: 1998-01-09。第一作者: 男, 35 岁, 工程师, 从事环境有机分析与有机质谱分析研究与应用工作。

定。通过 GC/MS 分析,共检测到湖北栀子花挥发油 46 种成份,确证了其中 40 个化合物及其相对含量。其定性定量分析结果如表 1 所示。湖北栀子花挥发油的主要成份为芳樟醇(17.92%)、茉莉内酯(9.11%)和惕各酸顺-3-己烯酯(6.54%)。

表 1 湖北栀子花挥发油 GC/MS 定性定量分析结果

Table 1 Analytical results of Hubei volatile of flower of *Gardenia jasminoides* by GC/MS

扫描号 Scanning No.	分子量 M. W.	分子式 Formulae	化合物名称 Name of compounds	面积 (%) Area	扫描号 Scanning No.	分子量 M. W.	分子式 Formulae	化合物名称 Name of compounds	面积 (%) Area
41	88	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Ethyl acetate	4.96	650	170	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	5-Hexyldihydro- 2(3H)-furanone	0.54
59	114	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Methyl tiglate	0.63	677	168	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	Jasmin lactone	9.11
66	128	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Ethyl tiglate	0.39	679	170	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	Decan-5-olide	0.60
84	98	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	2-Cyclohexen-1-ol	0.30	686	190	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	Benzyl tiglate	1.22
103	116	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O	2,4-Dimethyl-2-pentanol	13.74	713	204	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	$\alpha$ -Farnesene	1.85
115	142	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	cis-3-Hexenyl acetate	1.49	744	204	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	Elemene	0.36
215	94	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	Phenol	0.95	753	204	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	cis-Hexenyl benzoate	2.45
249	108	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	Benzyl alcohol	0.60	760	222	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	Diethyl phthalate	1.55
252	108	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	p-Cresol	0.75	786	222	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	Guaiol	1.46
295	170	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	Linalool oxide	1.40	813	222	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	Bulnesol	0.75
305	136	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	$\beta$ Methylbenzeneethanol	2.15	819	222	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	$\alpha$ -Cadanol	0.90
324	154	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	Linalool	17.92	826	222	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	Ledol	0.45
390	170	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	Shuanghuai	1.10	829	222	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	Valerianol	0.90
409	154	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	$\alpha$ -Terpineol	3.14	896	212	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Benzyl benzoate	1.22
426	135	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> S	Benzo thiazole	0.78	943	222	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	$\beta$ Eudesmol	0.36
448	154	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	Nerol	0.96	973	278	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	Diisobutyl phthalate	0.36
473	154	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	Geaniol	1.61	1038	278	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	Dibutyl phthalate	1.19
538	182	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	Cis-3-hexenyl tiglate	6.54	1062	290	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O	Geranyl linalool	0.72
545	132	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	1,2-Hepatandiol	0.33	1110	352	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	Pentacosane	1.43
645	164	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	Eugenol	0.27	1120	390	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	Di-(2-ethylhexyl) phthalate	4.42

## 2.2 茉莉内酯和惕各酸顺-3-己烯酯的质谱图

图 1 为 677 号扫描质谱图,该图经英国 VG11/250 数据系统检索没能得到准确结果,而经国产 KYKY GC/MS/DS-2 数据系统检索为 7-decen-5-olide,即茉莉内酯(Jasmin lactone)的质谱图。图中  $m/z$  99 为  $\delta$  内酯的特征碎片峰。茉莉内酯是一种令人非常愉快并带有强烈甜味的果香味化合物。图 2 为 538 号扫描质谱图,质谱图中有 4 个丰度较大的碎片峰,它们分别是  $m/z$  55, 67, 82, 83, 其中  $m/z$  67, 82 两个峰可判断为顺-3-己烯酯的特征峰,另 2 个碎片峰  $m/z$  55, 83 可判断为 2-甲基-2-丁烯酸某酯(即惕各酸某酯)的特征峰。我们所得质谱图与文献 [2] 中惕各酸顺-3-己烯醇酯的质谱图完全一致,因而可以推定该化合物为惕各酸顺-3-己烯酯。由于缺乏这两种化合物的标样,我们未能用 GC 添加标样进行验证,有待合成标样后进行进一步研究。

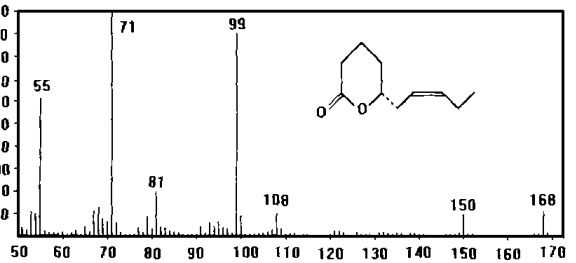


图 1 茉莉内酯(1)的 EI 质谱图(第 677 次扫描)

Fig. 1 The EI mass spectra of jasmin lactone (Scanning No. 677)

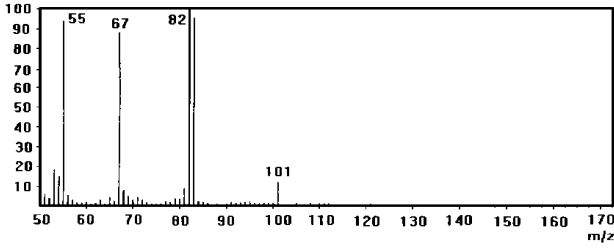


图 2 惕各酸顺-3-己烯酯的 EI 质谱图(第 538 次扫描)

Fig. 2 The EI mass spectra of cis-3-hexenyl tiglate (Scanning No. 538)

### 2.3 栀子花的香型特征

栀子花挥发油是一种带有强烈甜味的果实香挥发油, 其主体香味成分是由酯类物质贡献的。这些酯类化合物是惕各酸顺-3-己烯酯、茉莉内酯、二氢茉莉内酯、惕各酸苯甲酯、苯甲酸顺-3-己烯酯、苯甲酸苄酯等。除了这些酯类物质以外, 还有一些常见的萜烯、萜烯醇类化合物, 如榄香烯、 $\alpha$ -金合欢烯、芳樟醇、香叶醇、橙花醇、 $\alpha$ -松油

醇等。氧化芳樟醇和双花醇<sup>[6]</sup>是一对同分异构体, 在栀子花挥发油中它们均被检测到, 也是栀子花香味的贡献者之一。另外, 邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯是环境中常见的污染物<sup>[7]</sup>, 而不是栀子花香味的固有成分。因为它们是脂溶性物质, 在植物从外界吸取营养的过程中将这些常见污染物质逐渐富集于体内脂肪组织, 特别是富含挥发油的花朵的组织中。

### 2.4 应用前景

栀子花具有令人愉快的清香, 其挥发油可用于多种香型化妆品、香皂香精以及高级香水香精。通过 GC/MS 分析, 研究了栀子花挥发油的主要成份, 就可以调香得到具有栀子花香味的香料, 供化妆品工业和香精香料工业广泛应用。

## 参 考 文 献

- 1 金波, 张金屯, 尧励等 超临界 CO<sub>2</sub> 提取栀子花头香成分的研究 天然产物研究与开发, 1990, 2(4): 23
- 2 郭振德, 刘莉玫, 金波等 超临界 CO<sub>2</sub> 提取栀子花头精油组成研究 天然产物研究与开发, 1990, 3(3): 74~ 77
- 3 Heller S R, M ilne G W A. EPA/N I H M ass Spectral Data Base Vol 1~ 2 Washington: U. S. Government Printing Office, 1978 30~ 1984
- 4 Heller S R, M ilne G W A. EPA/N I H M ass Spectral Data Base. Supplement I. Washington: U. S. Government Printing Office, 1980 : 3 977~ 5 269
- 5 丛浦珠 质谱学在天然有机化学中的应用, 北京: 科学出版社, 1987. : 595~ 612
- 6 丛浦珠 质谱学在天然有机化学中的应用, 北京: 科学出版社, 1987. : 604
- 7 张银华, 陈旭东, 李植生等 湖泊沉积物中邻苯二甲酸酯类的 GC/MS 分析. 分析测试学报, 1995, 14(5): 17~ 21

# ANALYSIS OF HUBEI VOLATILE OIL OF GARDENIA FLOWER BY GC/MS

Zhang Yinhua<sup>1</sup> Xiong Xiufang<sup>2</sup> Xu Ying<sup>1</sup>

(1 Institute of Hydrobiology, The Chinese Academy of Sciences Wuhan 430072)

(2 Wuhan No. 1 Light Industry School Wuhan 430051)

**Abstract** Hubei *Gardenia* flower oil was extracted from fresh flower of *Gardenia jasminoides* by steam distillation method. Analysing on DB-5 fused silica capillary Column by GC/MS. The 40 kinds of compounds were identified. The major compounds of Hubei *Gardenia* flower oil were linalool (17.92%), 7-decen-5-olide (9.11%) and cis-3-hexenyl tiglate (6.54%).

**Key words** Flower of *Gardenia jasminoides*, Hubei, Volatile oil, GC/MS analysis