

## 分析与测试

## 不同品种桂花挥发油成分的分析研究

胡春弟<sup>\*1,2</sup>, 梁逸曾<sup>1</sup>, 曾茂茂<sup>1</sup>, 张良晓<sup>1</sup>, 闵清<sup>2</sup>

(1. 中南大学 化学化工学院 中药现代化研究中心, 湖南 长沙 410083;

2. 咸宁学院 药学院, 湖北 咸宁 437100)

摘要:通过气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)结合化学计量学方法(CRM),对两种不同品种的桂花挥发油成分进行了定性和定量分析,共鉴定出-甲基-(4-甲基-3-戊烯基)环氧甲醇、-里哪醇、壬醛、丁香醛、(E)-紫罗兰酮、棕榈酸、水杨酸甲酯等 71 种组分,分别占各自总含量的 95.49%、92.28%。结果表明,使用 CRM 法对重叠峰进行解析,得到纯的色谱和质谱,从而大大提高了分析结果的准确性。

关键词:气相色谱-质谱联用;化学计量学方法;桂花;挥发油

中图分类号:O657.63;TS207.3 文献标识码:A 文章编号:0258-3283(2010)03-0231-04

桂花(*Osmanthus fragrans*),系木犀科常绿灌木或小乔木,又名木犀、岩桂、九里香、金粟。桂花原产中国,在我国已有 2 500 多年的栽培历史<sup>[1]</sup>。在南岭以北至秦岭淮河流域以南的广大地区均有陆地栽培,并形成了苏州、咸宁、成都、杭州和桂林等历史上著名的“五大桂花产区”。其中因咸宁产地的桂花瓣大、肉厚、留香持久、质优量广,故咸宁被授予中国“桂花之乡”<sup>[2]</sup>之称。桂花是我国十大传统名花之一,既是优良的园林绿化树种,又是著名的香料植物,不但可美化环境,而且可用于化工、香料、食品工业。在长期的演化过程中,通过自然选择和人工培育的双重作用,桂花形成了丰富的变异类型,拥有众多品种。古时李时珍《本草纲目》中就有关于桂花品种的描述,“花有白者名银桂,黄者名金桂,红者名丹桂。有秋花者、春花者、四季花者、逐月花者。”此后,银桂、金桂、丹桂、四季桂、月月桂等不同桂花品种的名称被广泛采用。1985 年,刘玉莲对南京地区的桂花品种进行调查后提出了第一个桂花品种分类系统,将桂花品种分为四季桂(*Semperflorens group*)、金桂(*Thunbergii group*)、银桂(*Latifolius group*)和丹桂(*Aurantiacus group*) 4 个品种群<sup>[3]</sup>。

尽管桂花用途很广,但是目前国内外对其研究不多,特别是对桂花的化学成分分析研究与其品种联系起来还未见报道。桂花品种研究是其遗传多样性研究的基础,不但具有重要的学术意义,而且对桂花的育种、栽培、园林应用和食品香料行业都具有重要的指导意义,同时也是申报桂花品

种国际登录权的必备材料<sup>[4]</sup>。

本文首次对中国桂花之乡产地的两个不同品种桂花挥发油用 GC-MS 进行分析,结合化学计量学方法(Chemometric resolution method, CRM)对得到的二维数据进行处理,使重叠峰分解得到纯的色谱和质谱,同时,结合 Van den Dool 与 Kratz<sup>[5]</sup>程序升温保留指数  $I_x^T$  进行定性分析;然后,根据总体积分法(Overall volume integration, OVA)<sup>[6,7]</sup>进行定量分析,获得了满意的结果。

## 1 实验部分

## 1.1 主要仪器与试剂

QP2010GC-MS 仪(日本岛津公司);水蒸气蒸馏装置(自组装)。

正己烷(分析纯,天津市大茂化学试剂厂);C<sub>8-20</sub>(04070)和 C<sub>21-40</sub>(04071)正构烷烃标准溶液(Fluka Chemika 公司);桂花(2007 年 10 月采集于咸宁,晾干,经咸宁学院药学院闵清副教授鉴定,分别为金桂、丹桂)。

## 1.2 挥发油提取

取 80 g 干桂花置于 1 000 mL 圆底烧瓶中,加入适量沸石和 500 mL 蒸馏水,浸泡 1 h 后,连接挥发油提取器与回流冷凝管,自冷凝管上端加水使

收稿日期:2009-03-30

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20235020);国际重大科技资助项目(2007DFA40680)。

作者简介:胡春弟(1964-),男,湖北武穴人,博士,副教授,主要从事天然产物研究与应用。

充满挥发油测定器的刻度部分,并溢流入烧瓶时为止。置电热套中缓慢加热至沸,并保持微沸3 h,停止加热,冷却,用移液枪从自提取器上端将有机相吸出,置于2 mL样品瓶中储存,得到透明具有芳香气味的挥发油,待GC-MS分析。

### 1.3 GC-MS测定条件

色谱条件:OV-1(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)填充毛细管柱,载气为He(99.999%);流速1.0 mL/min;初始柱温50(5 min),以5/min程序升温至300,维持5 min;分流比10:1。

质谱条件:电子轰击源EI,接口温度250,离子源温度200,质量范围35~500 aum,扫描间隔0.2 s。数据分析在Pentium(Intel)计算机上进行,所有程序均用Matlab 6.5编写。

### 1.4 程序升温保留指数

用Van den Dool与Kratz提出的拟线性方程计算化合物的程序升温保留指数:

$$I_x^T = 100 \left( \frac{t_x - t_n}{t_{n+1} - t_n} + n \right)$$

式中 $I_x^T$ 为待测物的程序升温保留指数, $t_n$ 、 $t_{n+1}$ 和 $t_x$ 分别为含 $n$ 、 $n+1$ 个碳的正构烷烃和待测物的保留时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 挥发油成分的定性分析

桂花挥发油化学成分GC-MS检测的总离子流图如图1所示。尽管不断优化色谱分离条件,仍有一些重叠峰出现。如果对这些重叠峰不加处理直接在质谱库中进行检索,可能出现错误。以25.15~25.54 min保留时间段的色谱峰P为例加以说明。

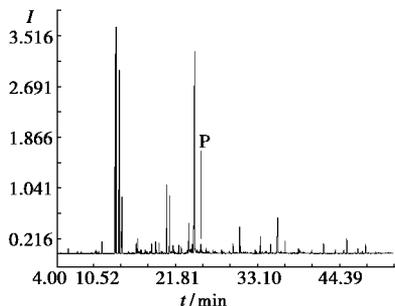


图1 桂花挥发油的总离子流图

Fig. 1 TIC of essential oil of osmanthus fragrans

图2是色谱峰P的总离子流曲线图。从图2来看,P似乎只有3个组分,直接在质谱库中检索,可得出它们分别是:(E)-紫罗兰酮、7,9-二甲基-十六烷、4-(2,2-二甲基-6-亚甲基环亚己基)-2-丁醇。而用CRM法解析,发现色谱峰P实际上

包含有4个组分。利用固定尺寸移动窗口渐进因子分析法(Fixed size moving window evolving factor analysis,FSMWEFA)<sup>[8]</sup>得到P的秩图(Rankmap),如图3所示。秩图是化学组分在保留时间方向上的一种组分分布信息图,它能清楚显示组分随保留时间的变化情况。在图3中标示的1、2、3、4区域,分别代表4个不同的纯组分;而1+2、2+3、3+4共3个区域则分别为组分1和2、2和3、3和4的重叠区。再根据确定的组分数、各组分的选择性区域和零组分区域,利用局部因子分析即可得到每一组分的纯色谱曲线,如图4所示。每一组分对应的质谱随之确定。再按纯组分质谱进行相似检索,可知1、2、3、4这4种组分分别是(E)-紫罗兰酮、2-异己基-6-甲基-1-庚烯、7,9-二甲基-十六烷、4-(2,2-二甲基-6-亚甲基环亚己基)-2-丁醇。

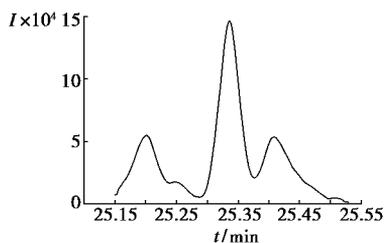


图2 峰P(25.15~25.54 min)的总离子流曲线

Fig. 2 TIC curve for peak cluster P (within 25.15~25.54 min)

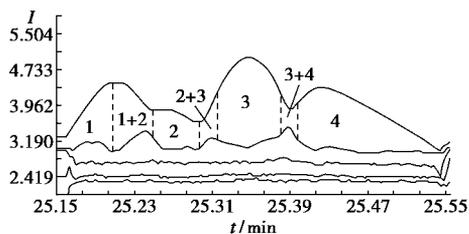


图3 峰P的秩图

Fig. 3 Rankmap of peak cluster P

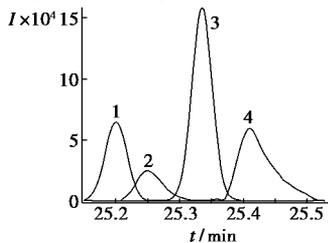


图4 解析后的峰P色谱图

Fig. 4 Resolved chromatograms for peak cluster P

以此类推,对其他保留时间段的组分逐步进行解析,得到不同品种桂花挥发油的分析结果,如表1所示。

表 1 不同品种桂花挥发油定性定量结果<sup>注</sup>

Tab.1 The result of the essential oil in different species  
Osmanthus fragrans

$I_x^T$	化合物名称	分子式	相对含量/ %	
			金桂	丹桂
916	2-甲基-6-庚烯-1-醇	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	0.03	—
918	2,2-二甲基-1-戊醇	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O	—	0.58
919	辛醇	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	—	1.38
921	9-甲基二环[3.3.1]壬烷	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	0.2	—
923	3,3,7-三甲基-二环[4.1.0]庚-2-烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	0.11	—
937	苯乙醛	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	0.67	1.53
941	水杨酸甲酯	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	0.15	0.64
985	壬醛	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	1.24	13.11
995	3-丁基环己烯	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	—	0.67
1 015	丁香醛	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	—	0.43
1 018	螺[5.5]十一烷	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub>	—	0.48
1 019	1-甲基-(4-甲基-3-戊烯基)环氧甲醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	29.81	12.71
1 028	5-乙炔基四氢-2H-吡喃-3-醇, 5-三甲基-2-呋喃甲醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	16.78	6.66
1 029	1,4-三甲基-3-环己烯-1-甲醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.17	0.70
1 039	4-二甲基-3-环己烯-1-乙醛	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	0.29	—
1 051	5-甲基-2-异丙基-2-环己烯-1-酮	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	0.52	—
1 059	3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.70	0.95
1 060	癸醛	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	—	0.27
1 093	3-十二碳炔	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub>	0.15	0.53
1 125	1,3,4-三甲基-3-环己烯-1-甲醛	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	—	0.45
1 160	6-乙炔基四氢-2,2,6-三甲基-2H-吡喃-3-醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	0.56	1.46
1 169	里哪醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	3.17	5.85
1 207	6-(2-亚丁烯基)-1,5,5-三甲基-环己烯	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub>	0.44	—
1 212	松油醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	—	0.39
1 225	4-(2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯)丁-2-酮	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	0.21	—
1 236	5-庚基二氢-2-呋喃酮	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	0.79	—
1 240	4-(2,6,6-三甲基环己-1-烯)丁-2-醇	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> O	18.73	—
1 275	6,10,14-三甲基-2-十五酮	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	0.89	2.77
1 277	4-乙酰氧基-3-甲氧基苯乙炔	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	0.17	—
1 283	邻苯二甲酸二乙酯	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	0.04	0.61
1 298	4-己基-2,5-二氧-2,5-二氧-3-呋喃乙酸	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>	0.53	—
1 308	(E)-紫罗兰酮	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	0.22	1.02
1 318	2-异己基-6-甲基-1-庚烯	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	0.11	—
1 328	4-(2,6,6-三甲基-1-环己-1-烯基)-3-丁-2-醇	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O	1.63	—

续表

$I_x^T$	化合物名称	分子式	相对含量/ %	
			金桂	丹桂
1 343	4-(2,6,6-三甲基-2-环己-1-烯基)-3-丁-2-醇	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O	0.48	0.63
1 357	四氢紫罗兰酮	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> O	—	4.15
1 367	1,4,4,7-四甲基-2,4,5,6,7,7-六氢-1H-茚-1,7-二醇	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	0.58	—
1 382	2,6,10,10-四甲基-1-氧杂-螺[4.5]癸-6-烯	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O	3.79	—
1 402	4-(2,2,6-三甲-7-氧杂双环[4.1.0]-1-庚基)-3-丁-2-酮	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	—	0.25
1 454	4-(2,2-二甲基-6-亚甲基环己基)-2-丁醇	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O	0.30	—
1 494	8-雪松醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	0.21	—
1 532	十四醛	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	1.29	1.08
1 563	乙酸-1-甲基-3-(2,6,6-三甲基环己-1-烯基)丙酯	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	0.25	—
1 578	(Z)-9-十六烯醛	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O	—	0.25
1 586	(Z)-7-十六烯醛	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O	—	0.23
1 598	表雪松醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	—	0.66
1 673	邻苯二甲酸二异丁酯	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	0.08	—
1 682	3,7,11-三甲基-1,6,10-十二碳三烯-3-醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	0.06	—
1 687	十五醛	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	—	0.92
1 696	2-乙酰基-5,9-二甲基-(E)-4,8-癸二烯酸乙酯	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	0.36	—
1 712	7,9-二甲基十六烷	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0.49	—
1 725	(Z)-9-十八烯醛	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O	—	3.03
1 736	(Z)-9,17-十八二烯醛	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O	—	1.01
1 748	乙酸-11-十四炔-1-酯	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	—	0.44
1 758	(Z,Z,Z)-9,12,15-十八三烯-1-醇	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O	—	1.51
1 771	棕榈酸	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	3.88	1.84
1 827	Z-2-十八烯-1-醇	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	0.63	1.99
1 853	1,2-环氧十八烷	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	0.64	—
1 865	十八醛	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	0.17	8.59
1 878	2,6,10,14-四甲基-十五烷	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	0.44	1.87
1 900	十九烷	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	0.37	—
1 965	1,2-环氧十九烷	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O	0.16	2.59
2 085	9-二十六烯	C <sub>26</sub> H <sub>52</sub>	0.47	0.40
2 091	10-甲基二十烷	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	—	1.36
2 100	二十一烷	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0.50	0.60
2 190	叶绿醇	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	—	2.82
2 568	甲酸-14-二十三烯酯	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>	0.09	—
2 579	1-二十五醇	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub> O	0.16	—
2 800	二十八烷	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>	—	0.22
3 100	三十一烷	C <sub>31</sub> H <sub>64</sub>	0.78	1.28
4 000	四十烷	C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>	1.00	1.37
总计	71		95.49	92.28

注:—为未见。

## 2.2 挥发油成分的定量分析

利用解析所得的标准化色谱曲线,对定性了的组分进行总体积分,籍此总体积之值可以对其作定量分析。各组分的定量结果亦列于表1中。相比较根据总离子流图直接峰面积积分(Direct peak area integration,PAI)来说,总体积分(Overall volume integration,OVA)更准确。峰P两种方法得到的结果列于表2中。

表2 峰P两种方法的定量结果

Tab.2 Quantitative results of peak cluster P in two methods

化合物	相对含量/ %	
	PAI	OVI
(E)-紫罗兰酮	0.25	0.22
2-异己基-6-甲基-1-庚烯	—	0.11
7,9-二甲基十六烷	0.44	0.49
4-(2,2-二甲基-6-亚甲基环亚己基)-2-丁醇	0.23	0.30

注:—为未见。

## 2.3 金桂和丹桂的比较

从表1中我们可以看到,金桂和丹桂挥发油的主要成分分别为-甲基-(4-甲基-3-戊烯基)环氧甲醇(29.81%)、壬醛(13.11%)。金桂和丹桂含有24种共有成分,但它们的含量明显不同。另外,金桂和丹桂共含有47种各自独有的成分。所有些这信息可用于桂花挥发油指纹图谱的研究。

## 3 结论

3.1 金桂和丹桂挥发油的主要成分分别为-甲基-(4-甲基-3-戊烯基)环氧甲醇(29.81%)、壬醛(13.11%)。金桂和丹桂挥发油中分别有50和45种化学成分得到定性和定量分析,占各自总含量的95.49%、92.28%。

3.2 GC-MS联用技术结合化学计量学方法,用于解析复杂体系如挥发油二维数据中的重叠峰,可大大提高定性定量结果的可靠性和准确性。

## 参考文献:

[1]杨康民,朱文江.桂花[M].上海:上海科学技术出版社,2000:175-204.

- [2]陈刚.打响桂花品牌,发展桂花产业[J].湖北林业科技,2003,S1:94-96.
- [3]刘玉莲.南京地区桂花栽培品种调查研究[J].南京林学院学报,1985,9(1):30-37.
- [4]臧德奎,向其柏,刘玉莲,等.中国桂花的研究历史、现状与桂花品种国际登录[J].植物资源与环境学报,2003,12(4):49-53.
- [5]VAD DEN DOOL H,DEC KRATZ P. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography[J]. J. Chromatogr., 1963,11(5):463-471.
- [6]GONG Fan,LIANG Yi-zeng,XU Qing-song,et al. Gas chromatography-mass spectrometry and chemometric resolution applied to the determination of essential oil in cortex cinnamon[J]. J. Chromatogr. A,2001,905(1/2):193-205.
- [7]龚范,彭源贵,崔卉,等.HELP法在中草药分析中的应用研究[J].高等学校化学学报,1999,20(2):199-203.
- [8]LIANG Yi-zeng,KVALHEIM O M,RAHMANI A. Resolution of strongly overlapping two-way multicomponent data by means of heuristic evolving latent projections[J]. J. Chemom.,1993,7(1):15-43.

**Analysis of essential oil composition from different species of *Osmanthus fragrans*** HU Chur-di<sup>\*1,2</sup>, LIANG Yi-zeng<sup>1</sup>, ZENG Maor-mao<sup>1</sup>, ZHANG Liang-xiao<sup>1</sup>, MIN Qing<sup>2</sup> (1. Research Center for Modernization of Chinese Herbal Medicine, College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. School of Pharmacy, Xianning University, Xianning 437100, China), Huaxue Shiji, 2010, 32(3), 231~234

**Abstract:** The essential oils from two species of *osmanthus fragrans* had been analyzed qualitatively and quantitatively by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) with the help of chemometric resolution method (CRM). 71 components accounting for 95.49% and 92.28% of the weight of oil samples were identified, respectively. The constituents included -methyl-(4-methyl-3-pentenyl)oxiranemethanol, -linalool, nonanal, syringaldehyde, (E)-ionone, hexadecanoic acid, methyl salicylate, et al. The results showed that the overlapped peak clusters were resolved into pure chromatograms and pure mass spectra by means of the HELP method, with the accuracy of qualitative and quantitative analyses greatly improved.

**Key words:** GC-MS; chemometric resolution method; *Osmanthus fragrans*; essential oil

请您继续支持关心本刊,共同进步