

香根草油香气成分分析

王飞生^{1*}, 文媛¹, 赵鹏飞¹, 苏成柏¹, 曹红梅¹, 冯子元²

¹清远职业技术学院, 清远 511510; ²广州市香根草业科技有限公司, 广州 510665

摘要:以广东清远种植的香根草为原料, 用浸提法提取香根油, 采用色谱-质谱联用仪对香根油化学成分进行检测, 从分离的 94 个化学组分中, 鉴定出 21 个化学成分, 主要成分含量 53.9%, 岩兰草醇等萜烯类化合物占 11.4%。在国内首次发现异丁香酚、香兰素 2 个香气成分在香根草中的天然存在, 对香料的应用与合成具有重要意义。

关键词:香根草; 香根油; 化学成分; 化学结构; 植物香料

中图分类号: Q946.85; R284.1; O656

文献标识码: A

Analyse of the Fragrance of *Vetiveria zizanioides* Oil

WANG Fei-sheng^{1*}, WEN Yuan¹, ZHAO Peng-fei¹, SU Cheng-bo¹, CAO Hong-mei¹, FENG Zi-yuan²

¹Qingyuan Polytechnic, Qingyuan 511510, China;

²Guangzhou City Vetiver Science & Technology Co., Ltd., Guangzhou 510665, China

Abstract: Taking *Vetiveria zizanioides* planted in Qingyuan as raw material, the verivert oil distilled by extraction method was analyzed by chromatogram mass spectrum combine apparatus. Among the 94 separated components, 21 different components with aroma structures were identified, which accounted for 53.9% of the major constituent content (2-Isopropenyl-decahydro-4,7-methano-azulen-8-yl) methanol and other terpene compounds accounted for 11.4%. Natural existence of two aroma components including isoeugenol and vanillin were discovered from *Vetiveria zizanioides* for the first time in China, these make a lot of sense to the application and synthesise of spice.

Key words: *Vetiveria zizanioides*; verivert oil; chemical composition; chemical structure; plant perfume

香根油是香根草 (*Vetiveria zizanioides*) 根的提取物, 气味非常浓烈, 但稀释后会变得令人舒适 (Curtis 1996), 闻起来似檀香油 (Georgi 1924), 混有檀香、玫瑰、紫罗兰等的气味 (Lawless 1995)。它广泛用于优质香料和化妆品, 还广泛用作复合香料的添加剂, 是一种价格昂贵的香料油。近来发现香根油具有杀虫和灭菌功能, 如香根草种在蔗地可免除根结线虫 (*Meloidogyne* spp.) 对甘蔗的危害^[1]。香根草已成功在生态环境治理中广泛应用^[1,3], 但在深加工应用方面还有待研究。

迄今为止, 国内外对香根油提取与化学成分分析的研究甚少。国外, Ulian Martinez 等^[4]人于 2004 年对香根油化学成分进行了分析。国内龚德慎、魏德生等^[5]人在 1997 年对香根油的化学成分作了初步分析, 共分离出 60 多个组分, 得质谱图 33 张, 鉴

定出 26 个成分, 查明黔产香根油总醇含量达 50% 左右。2004 年, 黄京华等^[6]人分析了华南农业大学试验场种植的香根草茎叶和根挥发物的化学成分。香根草茎叶共分离到 24 个色谱峰, 分析鉴定了其中 19 种成分; 香根草根挥发物共分离了 32 个峰, 分析鉴定了 30 种成分。但因提取方法和检测手段差异, 研究结果不尽相同, 香根油化学成分研究还处在探索之中。本研究采用实验室提取工艺技术, 用乙醇浸提法提取香根油, 使用先进的质谱仪对香根油进行化学成分检测, 初步鉴定了香根油的主要香气成分, 并对主要化学成分进行了分析。

1 材料与方法

1.1 香根油提取

香根草植物体采自广州香根草业科技有限公司清远基地肥力中等的旱坡地。取当年分蘖的地下根部, 除去泥土和杂质, 风干后切成 2 cm 长, 粉碎; 用乙醇萃取并蒸馏, 粗提率 14.8%, 经低温冷凝, 过滤, 除去蜡质和不溶物杂质, 所得香根草净油产率

收稿日期: 2008-05-30 接受日期: 2008-08-18

基金项目: 清远市科技计划资金 (200763); 清远职业技术学院科研项目资金 (KY060011)

*通讯作者 Tel: 86-763-3936322; E-mail: sgwfs@163.com

6 52%,净油为粘稠状棕黄色的液体,可溶解于的95%乙醇中,具有甘甜的木香,兼具草香,香气平和持久,是优质的调香剂和定香剂。

1.2 仪器及分析条件

气相色谱-质谱联用仪(美国 Finnigan公司,带 Xcalibur1.2 数据处理系统), GC: Agilent6890N, MS: Agilent5975C。

1.2.1 色谱条件

色谱柱: J&W DB-5 石英毛细柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 流量 1.8 mL/min, 升温程序: 起始温度 80 °C, 保持 1 min, 以 15 °C/min 升到 180 °C, 并保持 1 min, 再以 10 °C/min 升到 280 °C, 保持 3 min。载气 (He) 流速 1 mL/min, 压力 2.4 kPa, 进样量 1 μL, 分流比 20:1, 香根油样品用乙醇稀释后直接进样, 溶剂延迟时间 2.45 min。

1.2.2 质谱条件

电子轰击 (EI) 离子源; 电子能量 70 eV; 传输线温度 275 °C; 离子源温度 200 °C; 母离子 m/z 285; 激活电压 1.5 V; 质量扫描范围 m/z 35~500。

1.3 质谱图谱分析方法

香根油成分经 GC/MS 分析, 所得质谱图与 CAS 系统查询, 考虑图谱相似度和检测结构, 初步确定化合物名称, 以质谱离子峰面积百分数表示各成分含量。

2 分析检测结果

2.1 香根油成分总离子图

经检测香根油, 共分离出 94 个组分 (图 1), 得

质谱图 22 张, 图 2 为 Phenol, 2-methoxy-(4-pyopenyl)-(E) 质谱图 (组分 10)。

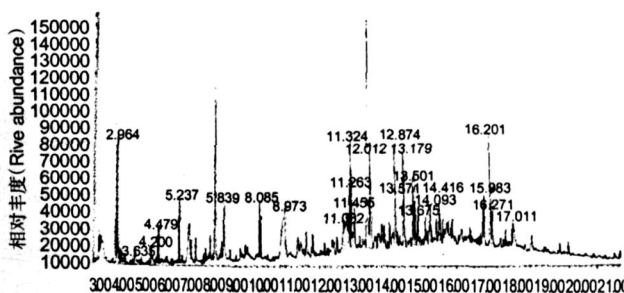


图 1 香根草精油总离子图

Fig. 1 Totalion of *Vetiveria zizanioides* oil

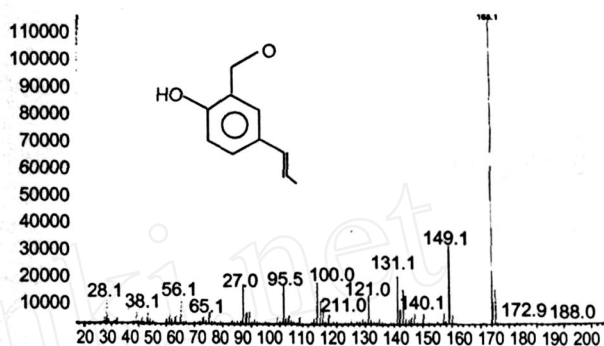


图 2 异丁香酚离子图

Fig. 2 The ion of phenol, 2-methoxy-(4-pyopenyl)-(E)

2.2 香根油主要香气成分

从香根油共分离出 94 个组分中, 鉴定出主要成分 21 个成分 (表 1), 其主要成分是萜烯、醇类、酮类、酸类、酯类和杂环化合物。

表 1 香根油检测的主要香气成分分析结果

Table 1 Chemical structures of aromatic composition from vetiver oil shoots

编号 No	保留时间 (min) t_R	检测分子式 Chemical structure of inspection	化合物检测命名 Examination name of compound	化合物鉴定命名 Appraisal name of compounds	含量 Content (%)	相似度 Degree of approximation (%)
1	2.311	C ₅ H ₆ O ₂	3-Furanmethanol	3-呋喃甲醇	0.61	93
2	2.964	C ₆ H ₁₂ O ₆	1,3-Dihydroxyacetone dimer	1,3-二羟基丙酮 1,3-二羟基丙酮二醚	6.46	83
3	3.626	C ₃ H ₈ O ₃	Glycerin	丙三醇	1.03	90
4	4.479	C ₄ H ₆ O ₃ N ₂	1,3,5-Triazine-2,4,6-triamine	5-甲基-咪唑-2,4-二酮	1.22	72
5	5.237	C ₆ H ₇ O ₄	4H-Pyran-4-one, 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl	2-甲基-3,5-二羟基吡喃-4-酮	1.37	91
6	5.829	C ₈ H ₈ O	Benzofuran, 2,3-dihydro	苯并二氢呋喃	0.59	78
7	6.351	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	Gamma. Dodecalactone	γ-十二内脂或 4-羟基十二酸内脂	0.67	78
8	6.526	C ₆ H ₆ O ₃	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)	2-羟甲基糠醛或糠醇甲醛	6.70	94

9	6. 839	C ₉ H ₁₀ O ₂	2-Methoxy-4-vinylphenol	4-乙氧基-2-甲氧基苯酚或 4-乙氧基愈创木酚	2. 11	74
10	8. 085	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	Phenol, 2-methoxy-(4-propenyl)-(E)	异丁香酚或 1-羟基-2-甲氧基-4-丙烯基苯	1. 28	96
11	8. 128	C ₈ H ₈ O ₃	Vanillin	香兰素或 4-羟基-3-甲氧基苯甲醛	0. 94	97
12	9. 739	C ₇ H ₈ O ₄	3-Hydroxy-4-methoxy benzoic acid	3-羟基-4-甲氧基安息香酸	0. 98	95
13	11. 263	C ₁₁ H ₉ O ₂ N	2, 5-Pyrrolidinedione-3-methyl-1-phenyl	3-甲基-N-苯基吡咯-2,4-二酮	1. 56	35
14	11. 324	C ₁₁ H ₁₉ S	Thiophene, 2-butyl-5-(2-methylpropyl)	2-丁基-5-异丁基噻吩	2. 82	47
15	11. 925	C ₁₅ H ₂₃ O ₂	1H-3a, 6-Methanoazulene-3-carboxyli	倍半萜岩兰醇同类物	11. 36	90
16	12. 012	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	4-(1E)-3-Hydroxy-1-propenyl)-2-methoxyphenol	邻羟基肉桂醇甲醚或 3-甲氧基-4-羟基肉桂醇	4. 13	97
17	13. 179	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	Phenol, 2-(1-methyl-2-butenyl)-4-methoxy	4-甲氧基-2-异戊烯基苯酚或 3-甲氧基-4-(2-羟基-4-甲氧基)苯基-2-烯	2. 82	55
18	13. 501	C ₁₀ H ₈ O ₃	2H-1-Benzopyran-2-one, 7-methoxy-5-Methoxy-1-tetralone	香豆素甲醚或 7-甲氧基香豆素	1. 83	52
19	13. 571	C ₁₃ H ₁₇ O	3-Buten-1-one, 4-[2, 6, 6-trimethyl-1 (or 2)-cyclohexen-1-yl]	β-二氢大马酮或 β-二氢突厥酮	1. 32	52
20	15. 983	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	1-sec-Butyladamantane	6-(1,3-二氧)茚丙酸	1. 40	45
21	16. 201	C ₉ H ₁₀ O ₃ N ₂	N-(4-Methoxyphenyl)-2-hydroxyiminoacetamide	N-羟基-N-(4-甲氧基)苯基-乙烯二胺酮	2. 70	60
合计					53. 9	

3 结果分析与讨论

以检测成分命名、结构及 CAS 数据进行分析,同时参考孙宝国,刘玉平 2004 年编著的《食用香料手册》^[7]、《食品香精的化学与工艺学》^[8]及已知天然产物化学结构^[10],对检测成分分类比较如下。

3.1 检测成分分类与其它研究比较

检测到可鉴定的 21 个组分含量占 53.9%。萜烯类化合物是香根油的主要化学成分,所鉴定的岩兰草醇同类物(倍半萜),含量 11.4%,除苯并二氢呋喃、γ-十二内酯、2-丁基-5-异丁基噻吩三个成分外,带羟基和羰基的醇和酮含量外占 49.5%,说明本研究提取方法达到了目标,符合国外香根油要求醇、酮含量高的标准,证明香根草油提取工艺是可行的。

2004 年,黄京华等^[6]人分析了香根草根的挥发物化学成分,根的主要成分是缬草烯,含量为 30.36%,其余成分含量都在 10% 以下,大多是萜烯、烯烃和醇类。1997 年,龚德慎、魏德生等^[5]人检测出香根油的化学成分主要是烯、醇、萜、酮等物质。

与本研究比较,主要成分是萜类化合物结论是相同的。本研究发现了一批未见报道的一些化合物,与检测仪器的先进性有关。这些成分为醚、酸、酯和杂环化合物等成分,从分子结构和所带官能团看,这些物质大部分属于香料化学成分,其中 N-羟基-N-(4-甲氧基)苯基-乙烯二胺酮,属生物碱。

3.2 首次在香港油中发现的香气成分

本研究首次在香港草中发现异丁香酚、香兰素、3-羟基-4-甲氧基安息香酸、β-二氢大马酮、γ-十二内酯等 5 个成分,它们在香料手册^[7]中有记载,但没有发现在香港草中检测到这些成分的记载报道,异丁香酚和香兰素两个成分检测相似度分别为 96% 和 97%,可以初步判断两者的化学成分是可信的,它们的主要性质如下。

3.2.1 异丁香酚(组分 10) Isoeugenol

分子式 C₁₀H₁₂O₂,相对分子质量 164.20,亦称 1-羟基-2-甲氧基-4-丙烯基苯。FEMA 编号为 2468, FDA172.515, COE172,中国 GB-1996 批准为暂时允许使用的食品香料。甜的、辛香、丁香样香气和味道,可用于调配丁香、桃子、杏子、樱桃、草莓、调味

品、熏肉、烟熏、坚果等食用香精。已报道在天然依兰、肉豆蔻、丁香、水仙、晚香玉、香石竹等精油中存在。在香根油中检出该物质也属首次发现。

3.2.2 香兰素(组分 11) Vanilin

分子式为 $C_8H_8O_3$, 相对质量 152.14。FEMA 编号为 3107, FDA 182.60, COE 107, 中国 GB2760-1996 批准为允许使用的食品香料。香兰素是重要的香荚兰的香料之一, 作粉底香料, 几乎用于所有香型, 如紫罗兰、兰草、葵花、玫瑰、茉莉等。香兰素在食品烟酒中应用也很广泛, 在香子兰、巧克力、太妃香型中是必不可少的香料。天然存在于秘鲁香脂、丁子香兰油、香子兰、咖啡、葡萄、白兰地、威士忌中。在香根油中检出该物质属首次发现。

4 问题与研究方向

香根油化学成分研究与提取工艺、香根草种植有密切关系, 不同提取工艺、种植时间可能合成的化学物质不同, 本研究将计划测定传统蒸馏法提取的香根油化学成分, 并与浸提法比较, 分析香根油成分与提取工艺之间的关系。

对已发现的新香料成分的分离、化学性质、应用、合成等研究工作需要进一步进行, 工业化生产及应用有待进一步研究。

参考文献

- Han L (韩露). An experimental study of vetiver grass (*Vetiveria zizanioides* (L.) Nash) on applied ecology *Anhui Normal Univ* (安徽师范大学), 2005.
- Feng ZY (冯子元), Li Z (黎泽), Zhang YJ (张延军). New materials of the ecological engineering of hedgerow reinforcement—vetiver grass and its application on water conservancy projects *Guangdong Water Resources and Hydropower* (广东水利水电), 2002, 6: 46-50.
- Xia HP (夏汉平), Shu WS (束文圣), et al Resistance to and uptake of heavy metals by *Vetiveria zizanioides* and *Paspalum notatum* from lead/zinc mine tailings *Acta Ecologica Sinica* (生态学报), 2001, 7: 1121-1129.
- Martinez U, Rosa PTV, Menut C, et al Valorization of Brazilian vetiver (*Vetiveria zizanioides* (L.) Nash ex Small) Oil *J Agric Food Chem*, 2004, (52): 6578-6584.
- Gong DS (龚德慎), Wei DS (魏德生), Zhong Y (钟雁), et al Research of *Vetiveria* oil produced in Guizhou *Guizhou Sci* (贵州科学), 1997, 15: 126-130.
- Huang JH (黄京华), Li HS (黎华寿), Yang J (杨军). Chemical components of *Vetiveria zizanioides* volatiles *Chin J Appl* (应用生态学报), 2004, 1: 170-172.
- Sun BG (孙宝国), Liu YP (刘玉平). Flavoring Essence Handbook (食用香料手册). Beijing: Chinese Petrochemical Publishing House, 2004.
- Philip R Ashurst Food Essence Chemistry and Technology (食品香精的化学与工艺学). Beijing: Chinese Light Industry Publishing house, 2005.
- Sun BG (孙宝国), He J (何坚). Perfume Chemistry and Technology, 2nd Ed (香料化学与工艺学, 第二版). Beijing: Chemical Industry Publishing House, 2004.
- Xu RS (徐任生), Ye Y (叶阳), et al Natural Products Chemistry Introductory Remarks (天然产物化学导论). Beijing: Scientific Publishing House, 2006.
- Fukuyama Y, Nakano Y, Geng PW, et al In vitro fibrinolytic phytoosterols isolated from the roots of *Spatholobus suberectus* *Planta Med*, 1988, 54: 34-36.
- Guerriero A, D'Ambrosio M, Pietra E. Pteridines, sterols, and indole derivatives from the lithistid sponge *Corallistes undulatus* of the coral sea *J Nat Prod*, 1993, 56: 1962-1970.
- Gong QF, Zhang YM, Tan NH, et al Chemical constituents of basidiomycetes *Russula subnigricans* *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2007, 19: 436-438.
- Mondon A, Callsen H, Hartmann P. Trennverfahren für *Cneorum pulverulentum* und untersuchung der wachsfraction und phytosterole *Chem Ber*, 1975, 108: 1989-2004.

(上接第 962 页)