水仙花开放期间香气组分变化的研究

黄巧巧, 冯建跃

(浙江大学 分析测试中心, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 采用活性炭吸附丝累积采集水仙花花开过程中不同时段的活体香气成分, 采用居里点裂解器热解吸直接导入色谱-质谱仪进行定性定量分析, 鉴定了苯甲醛、芳樟醇、柠檬烯、乙酸苄酯等 55 种香气组分, 同时研究了水仙花开放过程中香气释放的变化规律。本方法操作简单, 无需进行样品的预处理, 可以方便地进行鲜花"活体"的香气成分采集与分析。

关键词: 色谱-质谱; 水仙花; 香气成分; 香气变化; 吸附丝

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2004)05-0110-04

Study on the Variation in Narcissus Aroma Composition during Blossoming

HUANG Qiao-qiao, FENG Jian-yue

(Center of Analysis and Measurement, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The aroma components of fresh Narcissus were collected to adsorption wire coated active carbon on nickel at different stages during blossoming. The aroma components were desorbed at 358 ℃ in a Curie-point pyrolyzer, and then led into GC-MS for analysis. Altogether 55 aroma compounds were identified, such as benzaldehyde, limonene, linalool, benzyl acetate, etc. The temporal variation in aroma release throughout the blossoming period was studied. The method is simple with no pretreatment. It can be used conveniently to collect and analyse fragrant components from "live" flowers.

Key words: GC-MS; Narcissus; Aroma components; Variation of aroma composition and intensity; Adsorption wire

水仙花属石蒜科, 具有似大花茉莉的鲜清、风信子的甜鲜和紫丁香或铃兰的鲜幽, 显出独特的氤氲动物样咸浊香气, 浑然成为清甜鲜雅的幽香香韵, 既是冬季室内观赏花卉的上品, 也是提取名贵的水仙花精油的香料植物资源。鲜花香气成分的研究, 一般是对已采摘的鲜花采用溶剂萃取、水蒸气蒸馏和动态顶空法[1~3]等进行预处理, 然后用气相色谱或气-质联用仪分析。这些方法的不足是只能研究已采摘的"死花"的香气, 并且容易受萃取溶剂及温度(低沸点组分容易损失)的干扰。Anonis[4]、戴亮[5]等已研究报道过水仙花的香气组成, 但研究的也是"死花", 而对其香气组分在开放期间的变化情况则未见报道。本文采用活性炭吸附丝[6]累积吸附水仙花(活体)不同时段的香气, 通过气-质联用分析研究了水仙花的香气组成及吐香规律。

1 实验部分

1.1 仪器装置

TRACE 2000GC-MS(Finnigan 公司); XP-12 居里点裂解器(上海分析仪器厂); 自制活性碳吸附丝(长 100 mm, 直径 0.5 mm 镍丝的一端涂上活性炭)。

1.2 样品采集

将吸附丝绑在水仙花枝上, 每两天换一次吸附丝, 直至花谢。取下的吸附丝装入磨口小试管中, 密封待用。

1.3 GC-MS 分析操作条件

色谱柱: SE-54 弹性石英毛细管柱 φ0.25 mm×30 m; 汽化温度 200 ℃; 柱温: 40 ℃停 2 min, 3

收稿日期: 2003-07-24; 修回日期: 2004-05-17
基金项目: 浙江省分析测试基金(02170)
作者简介: 黄巧巧(1980-), 女, 浙江浦江人, 硕士研究生; 冯建跃, 联系人.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

℃/ min 升至 110 ℃, 再以 5 ℃/ min 升至 200 ℃, 保持 5 min; 载气: 氦气 10 mL/ min; 分流比 10∶ 1; 居里点热解吸: 温度 358 ℃, 时间 10 s; EI 离子源: 电子能量 70 eV; 离子源温度 200 ℃; 色谱- 质谱接口温度 220 ℃。

1.4　定性定量分析

制成吸附丝的镍丝在居里点裂解器的高频磁场下温度可瞬间到达 358 ℃, 从而使被吸附的香气组分释放, 并通过六通阀直接切入进样口, 由 Ne 带入毛细管柱, 进行气相色谱- 质谱分析。

2　结果与讨论

2.1　水仙花香气成分的定性定量结果

根据质谱数据和标准谱库检索结果, 同时参考文献定性, 由面积归一化对化合物相对定量, 结果见表 1, 图 1 为水仙花香气成分总离子流色谱图。 分析定性水仙花的香气成分, 共鉴定出 55 个组分(见表 1) , 占总挥发物的 93.59%。 其中萜烯类化合物有 10 种, 相对含量占 11.9%; 醇类有 9 种, 占 14.55%; 烯烃类 8 种, 占 8.46%; 酮、醛类 6 种, 占 36.19%; 酯类 3 种, 占 9.69%; 醚类 3 种, 占 2.34%; 酸类 1 种, 占 0.25%。 成分中含量最高的为苯甲醛(30.73%) , 其次为芳樟醇、乙酸苄酯、柠檬烯、β_月桂烯、苏合香烯、乙酸苯乙酯等。

表 1　水仙花香气成分定性及相对定量结果

Table 1　The qualitative and quantitative results of aroma components of Narcissus

No	t_R/ min	Compound	Formula	M_r	Relative content /%			Similarity
					4 d	12 d	20 d	
1	1.70	Acetone(丙酮)	C_3H_6O	58	6.83	3.20	2.27	793
2	1.80	[*E*] _1, 3_Pentadiene([*E*] _1, 3_戊二烯)	C_5H_8	68	–	2.70	3.46	929
3	2.34	2_Propenal, 2_methyl(2_甲基 _2_丙烯醛)	C_4H_6O	70	0.49	0.25	0.17	912
4	2.57	3_Buten _2_one(3_丁烯 _2_酮)	C_4H_6O	70	–	0.62	0.16	895
5	2.68	Hexane(己烷)	C_6H_{14}	86	9.20	0.42	2.82	815
6	3.27	Tetrahydrofuran(四氢呋喃)	C_4H_8O	72	–	0.13	–	958
7	3.33	2, 4_Hexadiene(2, 4_己二烯)	C_6H_{10}	82	1.30	0.12	0.36	871
8	3.42	4_Methyl _1, 3_pentadiene(4_甲基 _1, 3_戊二烯)	C_6H_{10}	82	–	0.85	0.15	940
9	3.88	Benzene(苯)	C_6H_6	78	4.07	0.34	2.06	880
10	4.78	Heptane(庚烷)	C_7H_{16}	100	0.91	0.04	0.40	757
11	5.64	Cyclopentene, 2, 5, 5_trimethyl(2, 5, 5_三甲基 _环戊烯)	C_8H_{12}	108	0.70	0.09	1.29	890
12	7.06	Toluene(甲苯)	C_7H_8	92	16.62	5.88	16.25	931
13	8.34	Octane(辛烷)	C_8H_{18}	114	–	0.08	0.17	845
14	11.19	Ethyl benzene(乙苯)	C_8H_{10}	106	3.61	0.39	3.95	946
15	11.58	3_Phenyl _2_butanol(3_苯基 _2_丁醇)	$C_{10}H_{13}O$	150	11.22	2.04	11.43	870
16	12.64	Styrol(苏合香烯)	C_8H_8	104	5.55	2.05	5.81	896
17	13.05	Nonane(壬烷)	C_9H_{20}	128	0.35	0.08	0.65	918
18	14.59	Cyclohexane, propyl _(丙基环己烷)	C_9H_{18}	126	–	0.04	–	795
19	14.83	1*R*_α_Pinene(1*R*_α_蒎烯)	$C_{10}H_{16}$	136	1.67	0.32	1.08	786
20	15.95	Bicyclo[3, 2, 1] oct _2_methyl _4_methylene _(3_甲基 _4_亚甲基 _二环[3, 2, 1] 辛烷 _2_烯)	$C_{10}H_{14}$	134	–	0.36	0.48	806
21	16.18	Benzaldehyde(苯甲醛)	C_7H_6O	106	3.90	30.73	6.49	921
22	16.60	Cumene(异丙基苯)	C_9H_{12}	120	0.57	0.10	0.37	733
23	17.76	β_Myrcene(β_月桂烯)	$C_{10}H_{16}$	136	1.70	3.62	2.05	883
24	18.18	Decane(癸烷)	$C_{10}H_{22}$	142	0.26	0.05	0.62	933
25	18.48	α_Phellandrene(α_水芹烯)	$C_{10}H_{16}$	136	–	0.08	–	833
26	18.63	8_Hydroylinalool(8_羟基芳樟醇)	$C_{10}H_{18}O_2$	170	–	0.05	0.38	855
27	19.52	*p* _Cymene(对 _伞花烃)	$C_{10}H_{14}$	134	0.34	0.94	0.69	906
28	19.74	*D* _Limonebe(*D* _柠檬烯)	$C_{10}H_{16}$	136	1.73	4.78	–	907
29	19.89	Cineole(桉叶油烯)	$C_{10}H_{18}O$	154	–	2.11	–	812
30	20.00	Benzyl aicohol(苄醇)	C_7H_8O	108	–	0.25	0.24	932
31	20.17	β_*cis* _Ocimene(β_顺式 _罗勒烯)	$C_{10}H_{16}$	136	–	0.14	–	835
32	20.50	Benzene acetaldehyde(苯乙醛)	C_8H_8O	120	–	0.07	–	889
33	20.71	β_*trans* _Ocimene(β_反式 _罗勒烯)	$C_{10}H_{16}$	136	–	0.08	0.30	884
34	22.37	Cinnamic acid, *o* _hydroxy _[*E*] ([*E*] _邻羟基肉桂酸)	$C_9H_8O_3$	164	0.27	0.25	0.29	843
35	22.86	Styrene, *p*, α_dimethyl _(对 _α_二甲基苏合香烯)	$C_{10}H_{12}$	132	0.52	3.81	0.77	939
36	23.35	α_Linalool(α_芳樟醇)	$C_{10}H_{18}O$	154	0.69	8.28	0.94	917
37	23.58	Terpenediol(萜品油烯)	$C_{10}H_{18}O_2$	170	–	0.15	0.19	743

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

(续表 1)

No	t_R/min	Compound	Formula	M_r	Relative content /%			Similarity
					4 d	12 d	20 d	
38	24.11	Benzene ethanol(苯乙醇)	$C_8H_{10}O$	122	0.38	2.77	0.34	944
39	24.91	1,3,8_*p*_Menthatriene(1,3,8_对_孟三烯)	$C_{10}H_{14}$	134	–	0.24	–	872
40	25.17	Anisole, *p*_vinyl_(对_乙烯基茴香醚)	$C_9H_{10}O$	134	–	0.17	–	846
41	25.73	Camphor, [1*R*,4*R*]_[+]_[1*R*,4*R*]_[+]_樟脑)	$C_{10}H_{16}O$	152	6.65	1.32	7.36	954
42	26.55	Acetic acid, benzyl ester(乙酸苄酯)	$C_9H_{10}O_2$	150	0.40	5.05	0.35	939
43	26.96	Menthol(薄荷醇)	$C_{10}H_{20}O$	156	0.38	0.05	–	918
44	27.48	Naphthalene(萘)	$C_{10}H_8$	128	8.09	1.07	12.77	939
45	27.76	[+]_α_Terpineol([+]_α_松油醇)	$C_{10}H_{18}O$	154	–	0.83	–	916
46	28.01	Dodecane(十二烷)	$C_{12}H_{26}$	170	–	0.15	–	908
47	29.20	Benzothiazole(苯并噻唑)	C_7H_5NS	135	–	0.12	–	862
48	30.29	Acetic acid, phenethylester(乙酸苯乙酯)	$C_{10}H_{12}O_2$	164	–	4.17	–	909
49	30.82	*m*_Cresol, 6_*n*_propyl_(6_正丙基_间_甲酚)	$C_{10}H_{14}O$	150	–	0.14	–	703
50	31.70	α_Methylnaphthalene(α_甲基萘)	$C_{11}H_{10}$	142	0.38	1.23	0.70	794
51	34.05	Benzenepropyl acetate(乙酸苯丙酯)	$C_{11}H_{14}O_2$	178	–	0.47	0.15	917
52	35.09	Diphenyl ether(二苯醚)	$C_{12}H_{10}O$	170	–	0.06	–	862
53	35.41	Humulene(草烯)	$C_{15}H_{24}$	204	1.19	0.15	0.97	876
54	35.58	Cedrene(雪松烯)	$C_{15}H_{24}$	204	–	0.07	0.15	895
55	35.75	β_Sesquiphellandrene(β_倍半水芹烯)	$C_{15}H_{24}$	204	–	0.04	–	763
总吸附量(ng)					203.36	1 127.54	339.98	

2.2 水仙花头香成分在花开过程中的变化

为了从定性、定量上探讨水仙花香气成分在花开过程中的变化规律，我们把花香释放过程分成 3 个阶段：(1) 未成熟期：花蕾从未打开到逐步打开，香气甚微到逐渐充实，即本实验第 1~ 5 d；(2) 成熟期：花开后香气浓郁、持久，即本实验中第 6~ 14 d；(3) 花枯萎期：鲜花逐渐枯萎，香气减弱，并伴有异味产生，即第 15~ 28 d。在花开初期香气组分寥寥无几，各类化合物均在增长中。随着花的盛开，其香气成分逐渐增多，到第 12d 时，鲜花吐香量达到最高，鉴别种类达到 55 种，即为成熟期，而第 16 d 后，枯萎的花逐渐增多，各类化合物的含量都明显降低。

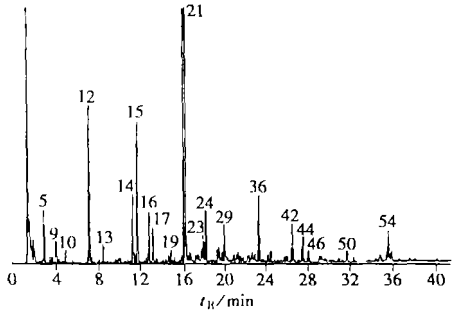

图 1 水仙花香气成分总离子流色谱图(第 12 天)

Fig. 1 Total ion chromatogram of aroma components of Narcissus(on the 12th day)

不同的化合物，其成熟规律不同。萜烯类化合物在第 1 d 时其总含量为 3.8%，而到成熟期第 12 d 时其总含量达到最高为 9.2%，花枯萎后第 28 d 其含量降为 4.02%。而醛类化合物在第 1 d 时总含量为 13.09%，到第 12 d 时含量增加为 31.06%，第 28 d 降为 2.24%，其变化程度较萜烯类化合物明显。

2.3 几种主要赋香成分在花开过程中的变化

为了讨论及横向比较各香气组分在花开过程中的变化情况，我们以正十六烷为校正物，近似求出了各组分的绝对含量(以 ng 为单位)，并将主要赋香成分的变化规律分为 4 类，典型的香气组分变化如图 2 所示：(1) 苯甲醛(苦杏仁味)、对_伞花烃(类似胡萝卜香味)、对_α_二甲基苏合香烯(刺激性芳香)等，在前面 5 d 含量甚微，到第 6 d 时含量达到最高，随后降低；(2) *D*_柠檬

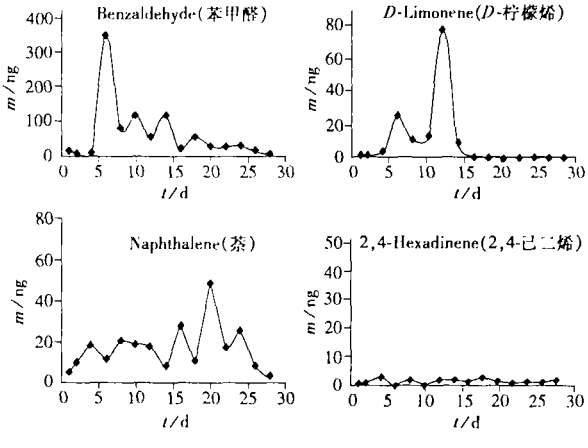

图 2 水仙花中几种主要组分的变化趋势图

Fig. 2 The release trend of major aroma components from Narcissus

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

烯(柠檬香味)、1*R*_α_蒎烯(松木香味)、α_芳樟醇(铃兰木香香味)、苄醇(弱蜜甜水果香)等化合物的含量变化趋势基本一致, 在第 12~ 14 d 达到最高; (3) 萘(不愉快的樟脑味)组分在第 14 d 前相对较少, 却在花枯萎期的第 20 d 达到了最高, 这是导致枯萎期花香变味的原因之一; (4) 2, 4_己二烯、庚烷等化合物总的说来含量较低, 在整个花开至枯萎的过程中, 其含量基本上保持不变。 由此可见不同的香气成分在花开过程中的释放规律是不一致的。

2.4　小　结

本方法具有操作简单、灵敏度高、不易丢失低沸点香气组分、没有溶剂的"二次污染"等特点, 特别是可以方便地在花枝上面进行活体鲜花香气组分的累积吸附, 对于研究鲜花在开放期的吐香规律及指导精油的生产, 具有较好的理论和现实意义。

参考文献:

[1] 张晓林, 林祖铭, 金　声, 等. 杭州桂花头香成分的研究[J]. 高等学校化学学报, 1986, 7(8): 695- 700.
[2] ANONIS, DANUTE P. Narcissus in perfumery and cosmetics[J]. Drug Cosmet Ind, 1983, 133(1): 34- 38, 77- 78.
[3] 吕怡兵, 闫　雪, 王　洋, 等. 三裂叶豚草花序挥发性成分的 GC- MS 分析[J]. 分析测试学报, 1999, 18(2): 42- 44.
[4] 黄亚非, 张永明, 陶　玲, 等. 广东野菊花挥发油的化学成分[J]. 分析测试学报, 2001, 20(6): 40- 41.
[5] 戴　亮, 杨兰苹. 漳州水仙花头香的化学成分分析[J]. 色谱, 1992, 10(5): 280- 284.
[6] 冯建跃, 侯镜德. 一种新颖的色谱采样器- 吸附丝的研究[J]. 浙江大学学报(自然科学版), 1992, 26(1): 76- 79.

欢迎订阅　欢迎投稿
《质谱学报》

国内刊号: **CN 11- 2979/TH**　　国际标准刊号: **ISSN 1004- 2997**
邮发代号: **82- 349**　　国外发行代号: **Q 1717**

《质谱学报》(季刊), 是经国家科委批准, 中国质谱学会、北京中科科仪技术发展有限责任公司主办, 中国原子能科学研究院承办的学术期刊, 中国科学院《核心期刊》之一。

本刊的宗旨是刊登物理、化学、生物化学、材料化学、核科学、地球科学、生命科学等基础学科中质谱法的新理论、新方法、新技术及其在各领域的应用研究成果; 介绍质谱学及其相关技术在上述前沿课题研究中的最新进展; 反映质谱技术广泛应用于农业、石油、地质、药物、化工、临床医学、生物工程、原子能、同位素分析、环境监测、食品质控、材料分析、公安司法、军事部门等国民经济多领域的研究成果。 本刊栏目设置有"研究报告"、"研究简报"、"综述"、"讲座"、"技术交流"、"实用信息"等。 读者主要对象为从事分析化学研究和测试的科技人员及大中专院校师生。

本刊先后被美国《化学文摘, CA》、俄罗斯《文摘杂志》、《中国科学引文数据库》、《中国科技论文数据库》、《中国生物学文摘》和中国生物学文献数据库、《中国学术期刊综合评价数据库(CAJCED)》、中国期刊全文数据库(CJFD)》、《中国学术期刊(光盘版)》、《中文科技期刊数据库》、《中国无机分析化学文摘》、《方正 Apabi 电子期刊》等收录, 并已入网"万方数据- 数字化期刊群"。 本刊介绍网址 **http://www.cmss.org.cn; http://zpxb.chinajournal.net.cn**。

本刊为双月刊, 国内外公开发行。 大 16 开, 单价: 10.00 元/册, 全年 40 元。 请在全国各地邮局订阅。 未在邮局订到者可直接向本编辑部补订。

银行汇款:
帐　号: 02000266090088002- 52
开户行: 工商银行北京房山支行二六六分理处
户　名: 中国原子能科学研究院

邮局汇款: 北京 275 信箱 65 分箱《质谱学报》编辑部, 邮编 102413。
汇款时请写明汇款用途: 订阅《质谱学报》杂志。

联系电话: 010- 69357734; E_mail: jcmss401@163.com; jcmss401@21cn.com

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net