

## 贵州桂花净油的化学成分

巫华美<sup>1</sup> 陈 训<sup>1</sup> 何香银<sup>1</sup> 余 珍<sup>2</sup> 丁靖垵<sup>2</sup><sup>1</sup>贵州省生物研究所, 贵阳 550009)<sup>2</sup>中国科学院昆明植物研究所, 昆明 650204)

S685.130.1

THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF THE ABSOLUTE OILS  
FROM OSMANTHUS FRAGRANS FLOWERSWu Huamei<sup>1</sup>, Chen Xun<sup>1</sup>, He Xiangyin<sup>1</sup>, Yu Zhen<sup>2</sup>, Ding Jingkai<sup>2</sup><sup>1</sup>Guizhou Institute of Biology, Guiyang 550009)<sup>2</sup>Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

关键词 桂花, 精油, 超临界萃取

Key words *Osmanthus fragrans*, Essential oil, Supercritical CO<sub>2</sub> extraction

桂花 (*Osmanthus fragrans* Lour) 系木樨科木樨属植物, 以我国西南部和南部为其分布中心, 为园艺及香料栽培。贵州有桂花 1 个种及 4 个变种。桂花是我国十大传统名花之一, 其浸膏具有浓郁的桂花香气, 是食用及日用化妆用香精不可缺少的原料, 在国内外均受到青睐。关于桂花净油化学成分的研究, 已有一些报道 (丁成斌等, 1993; 父光裕等, 1983; Kaiser *et al*, 1978; Sisido *et al*, 1966), 用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取桂花浸膏及其净油成分的分析, 也有报道 (施云海等, 1993), 但与我们的实验有差异, 现将我们用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取的贵州产桂花的两个变种银桂 (*O. fragrans* var. *latifolius* Mark) 金桂 (*O. fragrans* var. *thunbergii* Mark) 净油的化学成分分析结果报道如下。

## 1 材料与方 法

1.1 实验样品制备: 贵州湄潭采集的银桂和金桂, 经盐渍处理后, 用自来水漂洗, 再经脱水机甩干, 甩干样品用日本 AKICO 超临界 CO<sub>2</sub> 抽提仪萃取。萃取条件: 温度 38℃, 压力 140 kg/cm<sup>2</sup>, 气体流量 3 L/min, 分离压力 40 kg/cm<sup>2</sup>, 分离温度 25℃。萃取物用重量 10~20 倍的无水乙醇溶解, 于 -5℃ 下冷却静置过夜, 低温减压过滤, 再于 -20℃ 低温静置过夜, 低温减压过滤, 低温减压浓缩, 除去溶剂, 即得浅黄色和黄色液体净油。

1.2 分析方法 油样直接作气相色谱-质谱分析。仪器为英国 Fison MD-800 型 GC/MS 联用仪, 数据处理使用 LAB-BASE 系统。各分离组分 (峰) 的质谱数据, 首先通过 NIH-EPA-MS-DC 计算机谱库 (美国国家标准局 NBS-LIBRARY 进行检索, 并参考有关文献, 对各质谱图加以确定; 应用归一化法计算各化合物 (峰) 的百分含量。

1.3 气相色谱条件 色谱柱为 SE-54 石英弹性毛细管柱, 30 m×0.25 mm; 柱温 80℃~220℃, 程序升温 3℃/min; 进样温度 230℃, 进样量 0.2 μL, 分流比 50:1; 载气 He; 柱前压 5 磅/每平方英寸。

1.4 质谱条件 ET-MS; 离子源温度 200℃; 电子能量 70 eV; 灯丝电流 4.3 A; 扫描周期 1 s。

## 2 结果与讨论

经色谱-质谱联用仪分析, 银桂共检出 60 个成分, 鉴定出已知化合物 58 个, 占净油成分全量的 97.77%; 金桂共检出 59 个成分, 鉴定出已知化合物 57 个, 占净油成分全量的 91.11%。从两种桂花净油鉴定的化合物中, 仅有 18 个化合物与已报道的相同, 而其余的 40 个成分均为首次报道(表 1)。由此说明用不同的萃取方法, 所得萃取物的化学成分也有明显不同。

从表 1 中可看出, 同一产地的两种桂花变种, 即银桂净油和金桂净油的化学成分及其含量也存在明显差异; 银桂净油主要成分为二十碳三烯酸甲酯、4-羟基- $\beta$ -紫罗兰酮、十六碳酸、 $\beta$ -紫罗兰酮、5-己基二氢-2(3H)-呋喃酮(*r*-癸内酯)、四氢紫罗兰酮等; 金桂净油主要成分为二十碳三烯酸甲酯、3-(3-羟基丁基)-2, 4, 4-三甲基-2-环己烯-1-酮、十六碳酸、9, 12, 15-十八碳三烯-1-醇等。

从表中还可看出, 用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取的桂花油, 其成分中所含酯类、酮类、醇类化合物多, 并且醛类化合物较前人报道的多。这些化合物对精油质量的影响都比较大。因此, 用此法萃取的桂花油, 其化学成分多, 香气完全, 天然感、新鲜感好, 质量远高于用溶剂法萃取的桂花油。

表 1 贵州银桂和金桂净油的化学成分

Table 1 The chemical constituents of the absolute oil from flowers of *O. fragrans* var. *latifolius* and *O. fragrans* var. *thunbergii*

编号 peak No	化 合 物 compounds	扫描号 scan No	含量(%) content(%)		
			银桂	金桂	
			<i>O. fragrans</i> var. <i>latifolius</i>	<i>O. fragrans</i> var <i>thunbergii</i>	
1*	苯甲醇	benzyl alcohol	647	0.03	0.17
2	顺-芳樟醇氧化物(呋喃型)	<i>trans</i> -linalool oxide(furanoid)	736	0.14	0.20
3	反-芳樟醇氧化物(呋喃型)	<i>cis</i> -linalool oxide(furanoid)	773	0.39	0.67
4	芳樟醇	linalool	791	0.97	1.10
5	苯乙醇	phenyl ethyl alcohol	835	0.17	0.20
6*	对-乙基苯酚	4-ethyl phenol	957	0.09	0.94
7	壬醇	nonanol	967	0.07	0.03
8	顺-芳樟醇氧化物(吡喃型)	<i>trans</i> -linalool oxide(pyranoid)	977	0.19	0.21
9	反-芳樟醇氧化物(吡喃型)	<i>cis</i> -linalool oxide(pyranoid)	985	0.80	0.77
10	丁酸 3-己烯醇酯	3-hexenyl butyrate	1010	0.03	0.10
11*	萘	naphthalene	1028	0.02	0.10
12	$\alpha$ -松油醇	$\alpha$ -terpineol	1037	0.03	0.04
13*	2, 3-二氧苯并呋喃	2,3-dihydro bonzofuran	1096		0.44
14*	二氢萜烯酮	dihydrocarvone	1120	0.02	0.02
15*	乙酸芳樟酯	linalyl acetate	1191	0.09	0.08
16*	4-(2,6,6-三甲基-2-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-酮	retroionone	1234	0.58	0.32
17*	4-乙基-2-甲氧基苯酚	4-Ethyl 1-2-methoxy phenol	1266	0.02	0.04
18*	1-甲基萘	1-methyl naphthalene	1322	0.10	0.11
19*	丁酸芳樟酯	linalyl butyrate	1419	1.66	3.78
20*	顺-2,6-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇	<i>cis</i> -2,6-dimethyl-1,5,7-octatrien-3-ol	1439	0.97	0.98
21*	反-2,6-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇	<i>trans</i> -2,6-dimethyl-1,5,6-octatrien-1-ol	1459	3.01	0.85

续表 1

22*	乙酸 $\alpha$ -紫罗兰醇酯	$\alpha$ -ionol acetate	1543	0.13	0.06
23*	2-乙烯基萘	2-ethenyl naphthalene	1549	0.60	0.10
24*	4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-醇	4-(2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexyl)-3-buten-2-ol	1646	0.75	0.45
25	$\alpha$ -紫罗兰酮	$\alpha$ -ionone	1676	0.36	0.40
26	$\beta$ -二氧紫罗兰酮	$\beta$ -dihydro ionone	1705	1.37	1.28
27*	四氢紫罗兰酮	tetrahydro ionone	1726	3.80	1.61
28*	1,3,7,7-四甲基-9-氧代-2-氧化双环 4,4,0 癸-5-烯	1,3,7,7-Tetramethyl-9-oxo-2-oxabicyclo 4,4,0dec-5-ene	1762	0.17	0.16
29*	5-己基二氧-2(3H)-呋喃酮( $\gamma$ -癸内酯)	5-Hexyldihydro-2(3H)-furanone( $\gamma$ -decalactone)	1777	4.67	1.17
30	$\beta$ -紫罗兰酮	$\beta$ -ionone	1833	4.77	3.17
31*	二苯并呋喃	dibenzofuran	1917	0.30	0.08
32*	3,7-环氧-2-亚甲基-6-甲基-1-萘	3,7-epoxy-2-methylene-6-methyl-1-naphthalene	2044	1.38	0.99
33*	2,6-二甲氧基-4-(2-丙基)苯酚	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)phenol	2115	0.40	0.16
34	$\gamma$ -紫罗兰酮	$\gamma$ -ionone	2157	0.33	0.26
35*	4-(3-羟基-1-丁烯基)-3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮	4-(3-hydroxy-1-butenyl)-3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-one	2241	1.52	2.95
36*	4-羟基- $\beta$ -紫罗兰酮	4-hydroxy- $\beta$ -ionone	2292	9.88	3.29
37*	3-羟基-7,8-二氢- $\beta$ -紫罗兰醇	3-Hydroxy-7,8-dihydro- $\beta$ -ionol	2343	2.79	0.99
38*	6,7-脱氢-7,8-二氢-3-氧代- $\alpha$ -紫罗兰酮	6,7-dehydro-7,8-dihydro-3-oxo- $\alpha$ -ionol	2396	1.30	4.07
39*	3-(3-羟基丁基)-2,4,4-三甲基-2-环己烯-1-酮	3-(3-hydroxybutyl)-2,4,4-trimethyl-2-cyclohexen-1-one	2424	4.98	10.48
40*	十六碳醛	hexadecanal	2602	0.14	0.04
41	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone	2665	0.26	0.10
42*	十六碳三烯酸甲酯	methyl hexadecatrienoate	2765	0.10	0.02
43	二十碳烷	eicosane	2778	0.08	0.02
44*	环十七碳醇	cycloheptadecanol	2822	0.06	0.03
45	十六碳酸甲酯	methyl hexadecanoate	2834	0.15	0.12
46*	十六碳酸	hexadecanoic acid	2945	9.92	9.33
47*	2-甲基十六碳酸甲酯	methyl 2-methylhexadecanoate	2992	0.56	0.69
48	十八醛	octadecanal	3065	1.40	0.25
49*	(E,E,E)-3,7,11,15-四甲基十六碳-1,3,6,10,14-五烯	(E,E,E)3,7,11,15-Tetramethylhexadeca-1,3,6,10,14-pentaene	3099	0.59	0.13
50*	十八碳三烯酸甲酯	methyl octadecatrienoate	3296	0.45	0.38
51*	二十二烷烃	docosane	3335	0.16	
52	二十碳三烯酸甲酯	methyl eicosatrienoate	3501	30.12	31.67
53*	9,12,15-十八碳三烯-1-醇	9,12,15-octadecatrien-1-ol	3537	4.32	4.79
54*	二十一碳醛	heneicosanal	3757	0.14	0.10
55*	9-二十三碳烯	9-tricosene	3984	0.12	
56*	二十三碳烷	tricosane	4121	0.71	0.71
57*	4,8,12,16-四甲基十七烷-4-交酯	4,8,12,16-tetramethylheptadecan-4-olide	4452	0.16	
58*	二十四碳烯	tetracosene	4573	0.26	

注: \*与已有文献报道不同

## 参 考 文 献

丁成斌, 熊光同, 王强, 1993. 贵州桂花净油的成分研究. 贵州科学, 11(3): 40~45

- 父光裕,唐致泉,1983. 桂花净油的成分研究. 植物学报, 25(5): 468~471
- 施云海,杨中文,周展云,1993. 超临界二氧化碳提取桂花浸膏的研究 香精香料化妆品, (4): 5~8
- 袁家渡,陈训,先静斌编著,1990. 贵州芳香植物. 贵州科技出版社, 91~93
- 中国香料植物栽培与加工编写组编著, 1985. 中国香料植物栽培与加工. 北京, 轻工业出版社, 351~355
- Heller S R, 1978. NIH / EPA Mass Spectral Data Base U. S. A. Department of Commerce / National Bureau of Standards. Washington: U. S. Government Printing Office, 1~2.
- Kaiser E, Lamparsky, D 1978. Inhaltsstoffe des *Osmanthus absolutes* I. Mitteilung: 2,5-epoxy-megastigma-6, 8-dien. *Helvetica Chemica Acta*, 61: 373
- Sisido K Kurozumi S, Utimoto K *et al*, 1996. Fragrant Flower Constituents of *Osmanthus fragrans*. *PerfEssent Oil Rec* 57: 557

\*(上接 210 页)\*

(EtOH; c 0.3210)。

旋光色散谱 (ORD) 可用一系列不同波长下的 $[\alpha]$ 值或分子比旋 $[\theta]$ 值表示。

圆二色散谱 (CD) 可用分子椭圆率值如 $[\theta]_{256}^{+21780}$ ,  $[\theta]_{307}^{-16113}$  或微分子色散吸收值如 $\Delta\epsilon_{253}^{-1.02}$ (MeOH; c 0.164)表示。

10. NMR 表示为 $^1\text{H}$  NMR 或 $^{13}\text{C}$  NMR, 须注明仪器的频率, 溶剂及内标物。化学位移以 $\delta$ 值(对 TMS)表示, 注明峰形, 如: 单峰(s), 宽单峰(brs), 双峰(d), 双二重峰(dd), 复峰(m)等。 $^{13}\text{C}$  NMR 及 $^1\text{H}$  NMR 数须注明所对应的碳和氢的位置, 采用 IUPAC 定位, 标为 C-1, C-2; H-1, H-2。例如:  $^{13}\text{C}$  NMR(21.15Mz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 30.1(t, C-5), 74.1(d, C-6), 121.3(d, C-3), 144.2(s, C-4)。 $^1\text{H}$  NMR(100MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 0.681(3H, s, H-18), 0.884(6H, d,  $J=6.0\text{Hz}$ , H-26 and H-27), 0.901(3H, d,  $J=5.0\text{Hz}$ , H-21), 4.342(1H, q,  $J_{6\alpha}$ ,  $7\alpha=4.5\text{Hz}$ ,  $J_{6\beta}$ ,  $7\beta=2.0\text{Hz}$ , H-6), 4.211(1H, m,  $W_{1/2}=18.0\text{Hz}$ , H-3 $\alpha$ )。所用仪器频率及溶剂若在实验部分的总论中已注明, 则以下皆可省略。

11. 质谱须注明所用的方法, 如(EIMS, CIMS, GC-MS, FABMS 等)及离解能, 只须给出分子离子峰及重要的特征碎片峰(相对强度), 如: EIMS(70eV  $m/z$ (%): 386 $[M^+]$ (36), 368 $[M-H_2O]^+$ (100), 275 $[M-111]^+$ (35) 等。高分辨质谱(HRMS)若有必要可多给一些信息。

12. 紫外光谱表示法, 如  $\text{UV}\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm(lge): 203(4.17)。

13. 红外光谱表示法, 如  $\text{IR}\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  $\text{cm}^{-1}$ : 1740。官能团的指定放在圆括号内, 如: 1740(>C=O)。若要标明吸收带的强度, 则采用以下缩写符号: w (弱), m (中等), v (可变), s (强), vs(很强)。

14. 有机化合物和无机化合物及有关的缩写符号须规范化(参考 CA), 如氘代溶剂  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{pyridine}-d_5$  等。常见化学试剂在文中均以化学符号表示, 如: MeOH, EtOH,  $n\text{-BuOH}$ ,  $\text{PrOH}$ ,  $\text{iso-PrOH}$ ,  $\text{PhOH}$ (苯酚),  $\text{petrol}$ (石油醚),  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{C}_6$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{Me}_2\text{CO}$ ,  $\text{HOAc}$ ,  $\text{EtOAc}$ ,  $\text{THF}$ ,  $\text{Ac}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOMe}$ ,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ ,  $\text{HCO}_2\text{H}$ (甲酸),  $\text{TCA}$ (三氯乙酸),  $\text{TFA}$ (三氟乙酸),  $\text{NaOAc}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$  等。

15. 制备薄层析须注明(1) 薄层厚度; (2) 样品的量; (3) 确定带的方法; (4) 从吸附剂上洗脱下化合物所用的溶剂。特殊 TLC 的吸附剂须注明, 如:  $\text{AgNO}_3$ -硅胶(1:9)。

16. 气相色谱 (GC) 须注明检测器(FID, EC 等), 载气及流速, 操作温度, 柱子情况等。

17. 高压液相(HPLC) 须注明(1) 柱子情况, 如大小、型号; (2) 压力及溶剂; (3) 检测方法, 如 UV 或折射率。

18. X-衍射只须给出立体结构图(最好有键长)及必要的数值, 详细记录可指明在什么地方储存。