

麝香百合花净油化学成分香气评定及香气创拟

王 鹏 余 珍 彭隆金 易元芬 丁靖培
(中科院昆明植物研究所, 昆明650204)

摘 要

本文阐述了以麝香百合鲜花为原料, 经浸提实验并对其浸膏、净油通过GC-MS仪进行化学成分分析。净油共鉴定了四十个化学成分, 同时对其香气进行了评定, 并创拟了该花香气的香精。

Abstract

In this paper, 40 constituents of liliun longiflourum thunb absolute, were identified by GC-MS, and its main aromatic feature was stated. Application of the concrete in liliun fragrance had been carried out.

麝香百合 (*Lilium longiflorum* Thunb)⁽¹⁾原产我国台湾, 日本琉球群岛。由于其花大洁白十分适合于鲜切花生产, 加之麝香百合花有其独特淡雅的香气, 常作为观赏花出现在人们的生活中。中科院昆明植物所于1981年从日本引入种球, 经栽培获得成功。麝香百合每亩可种约10000株, 每株产花2—3朵, 平均每朵单花重7.63g。若每株以2朵花计, 每亩可年产20000朵花, 合计可收百合鲜花153kg。

鲜花按常法制取浸膏、净油后, 用GC/MS仪分析共鉴定了40个化学成分。根据净油成分及香气特点, 创拟了两个百合香精。

一、实验部分

1. 浸膏、净油的提取

麝香百合鲜花采自本所植物园, 鲜花采集时间为每日10时。以30—60℃重蒸石油醚常温下进行浸提, 浸提实验共进行了6批次, 所用鲜花总重为5720g, 平均得率为0.213%。浸膏色状为桔黄色。

浸膏用无水乙醇处理经冷冻脱脂, 蒸除

乙醇后即得净油。

2. 净油化学成分分析

净油不再处理, 直接取样进行气相气色谱及色谱/质谱分析。

气相色谱分析: 仪器为岛津GC—9A。SE—54石英毛细管柱, 30m×0.25mm(美国J&W公司); 柱温80—200℃, 程序升温3℃/min; 进样温度为230℃; 进样量0.2μl; 分流比50:1; 氮气柱前压6磅/平方英寸; FID检测; 用CR—3A做面积归一法定量。

色谱/质谱分析: 色谱条件同前。质谱测定条件: EI—MS; 离子源温度190℃; 电子能量70eV; 发射电流0.25mA; 倍增器电压1500V; 扫描周期1秒。仪器为Finnigan—4510GC/MS/DS联用仪。数据处理使用INCOS系统。各分离组分首先通过NIH/EPA/MSDS计算机谱库(美国国家标准局的NBLIBRARY谱库)进行检索, 并参考文献⁽²⁻³⁾以及对照本实验室用标准化合物制作的谱库对各质谱图进一步确认。

3. 麝香百合的香气评定

采用成分分析与嗅感器官相结合的方法

法：麝香百合属花香幽清香韵。香气淡雅，似草兰、三叶草花兼有橙花、茉莉样香气。总体上香气略显单调，不及茉莉芬芳迷人。具明显的水杨酸酯类、苯甲酸酯类物质香气特征。

4. 麝香百合香气创拟。

该花香虽然单调，构成香气的物质成分也较少，但其结构清晰，花香清芳怡人有特色，仍不失为一个独特的香型。

其香气构成为：

- 一、主香
 - 1. 清香：水杨酸甲酯，苯甲酸甲酯样清香，似草兰、三叶草花样清。
 - 2. 鲜香：似大花茉莉，晚香玉样鲜，以对甲酚甲醚，MA等为主。
 - 3. 醛香：以壬醛一类香气为主。
- 二、基香
 - 1. 花香
 - ① 橙花样：橙花叔醇，羟基香茅醛，铃兰醛来修饰。
 - ② 金合欢样：用紫罗兰酮，甲基紫罗兰酮来比拟。
 - ③ 茉莉样清甜香：用二氢茉莉酮酸甲酯，苯乙醇来修饰。
 - 2. 水杨酸苯酯样香气
- 三、辅助香
 - 1. 膏香，起定香及修饰底韵之作用。
 - 2. 粉香：以洋茉莉醛来增加、香韵及丰满度。
 - 3. 辛香：提调赋予花香，如丁香酚类。
 - 4. 动物香：增韵，增浓，定香。

结合仪器对麝香百合净油的成分分析，使我们定性定量地认识了香气物质的组成。此外通过感官和“嗅觉语言”进行香气的艺术处理，在力求香型的协调和多样统一的基础上，创拟了该香型的两个香精配方列于表一以供参考。

二、结果与讨论

1. 采用 30—60℃ 重蒸石油醚浸提所得浸膏再经脱腊制成净油，经色谱/质谱分析，共鉴定了 40 个化合物，占总量的 76.3% 见表二图一。其化学成分中烷烃、高碳烯酸、烯醛、烯炔类化合物较多，显然这不是由浸提溶剂带入而属自身带有的化合物。鲜花里含有较多这一类化合物实不多见。其净油主成分并非过去报导的为甲酚、萘品醇等⁽⁴⁾。

2. 从分析结果上看芳香物质主要为水杨酸苯酯、橙花椒醇、苯甲酸苯酯、甲酯、苯乙醇、壬醛等。

3. 从总得率来看麝香百合浸膏得率较低，但其栽培及鲜花采集较为便利，不仅适合于鲜切花的生产，且花香清新淡雅，不失为一种有特色的天然香料。应注意的是生产成本较高。

4. 从栽培到提取，成分分析，香气评定及香气创拟实验认识，麝香百合有其独特的花香，其香型的创拟，我们认为有一定的实用价值。

表一 麝香百合香精参考配方 千分比(重量)

序号	香 料 品 名	No.1	No.2	备 注
1.	柳酸苯酯	340	230	
2.	柳酸异戊酯	50	40	
3.	苯甲酸甲酯	10	5	
4.	冬 青 油	15	10	天然，含柳酸甲酯≥90%
5.	丁 香 酚	10	10	

续表

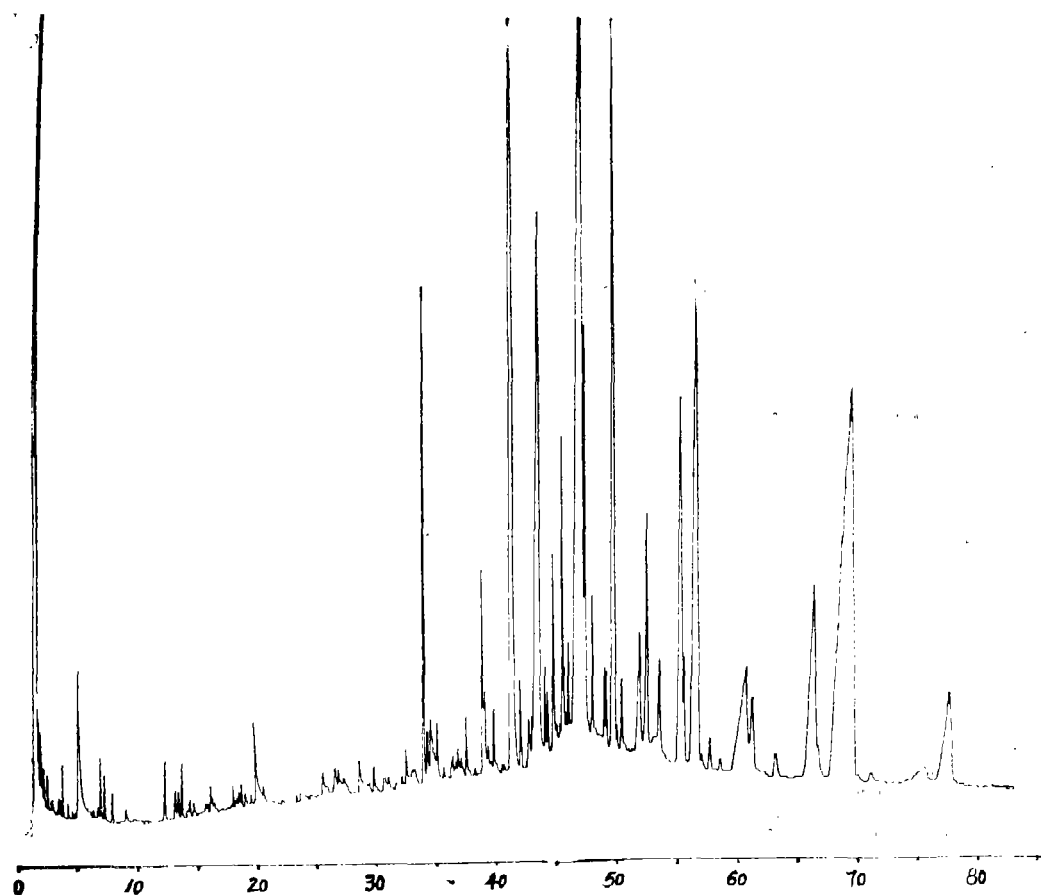
序号	香 料 品 名	No.1	No.2	备 注
6.	苯 甲 酸	30	—	
7.	安 息 香 膏	20	5	云南版纳香料厂
8.	依 兰 油	10	10	
9.	铃 兰 醛	60	50	
10.	壬 醛10%	15	15	以D. E. P.为溶剂
11.	苯 乙 醇	10	35	
12.	对-甲酚甲醚10%	10	15	以D. E. P.为溶剂
13.	芳 樟 醇	40	60	
14.	甲基紫罗兰酮	30	—	
15.	二氢茉莉酮酸甲酯	40	—	
16.	叶 醇10%	10	—	以D. E. P.为溶剂
17.	苯 甲 醇	70	—	
18.	羟基香茅醛	80	100	
19.	803 檀 香	30	40	
20.	麝香百合浸膏	10	—	
21.	苯甲酸苄酯	60	—	
22.	洋茉莉醛	30	40	
23.	香 豆 素	—	30	
24.	葵子麝香	—	40	
25.	柏 木 油	—	20	
26.	赖伯当浸膏	—	10	
27.	香 根 油	—	10	
28.	甜 橙 油	—	40	
29.	香 叶 醇	—	35	
30.	乙酸苄酯	—	40	
31.	乙酸苏合香酯10%	—	10	以D. E. P.为溶剂
32.	紫 罗 兰 酮	—	30	
33.	玫 瑰 醇	—	20	
34.	橙 花 叔 醇	20	10	
35.	橡 苔 浸 膏	—	10	

表二 麝香百合花净油化学成分

Peak No	成 分	分子量	保留时间 (分)	含 量 (%)
1.	2, 2, 4-三甲基庚烷	142	6.81	0.256
2.	2, 5, 5-三甲基庚烷	142	7.13	0.201
3.	2, 3, 6-三甲基庚烷	142	7.78	0.135
4.	2, 3-二甲基-3-乙基戊烷	142	8.89	0.099
5.	2, 5, 6-三甲基辛烷	156	12.07	0.296
6.	2, 2, 6-三甲基辛烷	156	12.90	0.172
7.	2, 3, 6-三甲基辛烷	156	13.15	0.150
8.	2, 5, 7-三甲基辛烷	156	13.44	0.253
9.	苯 甲 醇	108	15.47	0.071
10.	苯 甲 酸 甲 酯	136	17.63	0.113
11.	壬 醛	142	18.34	0.105
12.	苯 乙 醇	122	19.55	0.560
13.	苯 甲 酸	122	19.91	0.074
14.	壬 酸	158	26.27	0.181
15.	4-甲氧基苯甲酸	152	29.44	0.136
16.	4-甲氧基苯乙酸	166	32.13	0.188
17.	1-(4-甲氧基苯基)丙酮-2	164	32.83	0.071
18.	橙 花 叔 醇	222	33.58	2.062
19.	对甲氧基桂酸甲酯	192	34.28	0.197
20.	十 三 碳 烷	184	35.92	0.132
21.	橙花叔醇乙酸酯	262	36.33	0.207
22.	苯 甲 酸 苄 酯	212	38.34	1.090
23.	十 四 碳 酸	228	38.59	0.444
24.	十 六 碳 醛	241	38.85	0.165
25.	十 五 碳 酸	242	39.28	0.291
26.	水 杨 酸 苄 酯	228	40.87	12.90
27.	棕 榈 酸 甲 酯	270	41.45	0.46
28.	9-十六烯酸	254	42.15	0.32
29.	棕 榈 酸	256	43.04	8.58
30.	棕 榈 醇	242	43.51	0.62
31.	3, 7, 11-三甲基-2, 6, 10-十二碳三烯醇	216	43.73	0.53

续表

Pack No	成 分	分子量	保留时间 (分)	含量(%)
32.	十八碳二烯酸甲酯	294	44.96	2.48
33.	十八碳三烯酸甲酯	292	45.44	1.27
34.	十八碳二烯酸	280	46.55	22.94
35.	十八碳三烯酸	278	47.47	1.24
36.	硬 脂 酸	284	47.73	0.76
37.	二 十 二 碳 烷	310	48.07	0.37
38.	二 十 三 碳 烷	324	49.33	7.98
39.	二 十 四 碳 烷	338	51.99	2.57
40.	二 十 五 碳 烷	352	54.81	5.62



图一：麝香百合花净油的气相色谱图

(下转第8页)

搅拌转速的加快,意味着强化传质效果。可见,当搅拌转速升高时,反应时间直线下降,说明加氢速度受到传质扩散的严重阻抑,是一个传质控制的反应。

4. 原料纯度的影响。

固定温度为 165℃,压力为 5MPa,搅拌转速为 750 转/分,采用香茅醛含量不同的原料进行加氢反应,得到如表四的结果。

表 四

原材香茅醛的含量 %	反应时间 min	香茅醛转化率 %	加 氢 产 物			备 注
			香茅醇含量 %	香茅醛含量 %	其它组分 %	
68.9	18	98.0	67.5	1.5	31.0	原料为柠檬桉油收购品
84.0	24	97.7	82.1	2.2	15.7	原料为柠檬桉叶油精馏所得无色透明液体

从表四可以看出,香茅醛的含量提高,反应时间也相应延长,但香茅醛的转化率基本不变。加氢产物经过滤、减压蒸馏后,香茅醇的含量达90%以上,均符合食用规格⁽⁵⁾。所以,原料不必预处理,而可以直接投料反应,然后再提纯产品。这样既可减少一道工序——原料的精馏,又避免了在加热精馏过程中香茅醛的聚合、氧化等现象。

的结果,建议直接采用柠檬桉油作加氢原料。

四、存在问题

在进行色谱定量分析时,由于没有纯的香茅醇作标准样,其校正因子采用香茅醛的校正因子代替。

三、结论

1. 香茅醛催化加氢反应在低温时属动力学控制。升温至 165℃ 时,反应速度加快,转化率提高,且无明显的副反应发生。

2. 选择加氢反应压力在 5MPa 左右为宜。

3. 在温度为 165℃、压力为 5MPa 下,该反应是扩散控制。提高搅拌转速,反应速度大为加快。

4. 原料的香茅醛含量不影响加氢反应

参 考 文 献

[1] 张承曾、汪清如编著《日用调香术》,轻工业出版社,192、212,1989。

[2] 丁德生、龚秀芳编著《实用合成香料》,上海科学技术出版社,66,1991。

[3] 张运明、陈小鹏、唐亚贤,广西化工,(4),6~9,1988。

[4] 黄仲涛主编《基本有机化工理论基础》,化学工业出版社,233~234,1980。

[5] 济南市轻工研究所编译《合成食用香料手册》,轻工业出版社,50,1985。

(上接第 5 页)

参 考 文 献

[1] [4] 芮和恺、王正坤编著,《中国精油植物及其利用》,云南省科技出版社,494—495,1987。

[2] Heller SR, George WA. EPI/NIH

mass spectral data base, V01.1—2, Sup.I, Washington; USGPO, 1980.

[3] Yukawa Y. Spectral atlas of terpenes and the related compounds Inc. TOKYO Hirokawa Publishing Company, 1973.