

气相色谱-质谱法测定北五味子中挥发油成分

朱凤妹¹, 杜 彬², 李 军¹, 高海生¹, 刘长江³

1(河北科技师范学院食品工程系, 河北昌黎, 066600) 2(河北科技师范学院分析测试中心, 河北昌黎, 066600)

3(沈阳农业大学食品学院, 辽宁沈阳, 110161)

摘 要 采用同时蒸馏浸提的方法提取北五味子中挥发油成分, 测得其挥发油的含量为 6.30%。利用气相色谱-质谱(GC-MS)联用方法从北五味子挥发油中分离并确认出 39 种化学成分, 用峰面积归一化法通过 G1710BA 化学站数据处理系统得出各化学成分在挥发油中的相对百分含量, 其中主要成分为: 衣兰烯、2,6-二甲基-双环[3.1.1]庚-2-烯、3-甲醇、1-甲基-8(1-甲撑)-三环[4.4.0.02,7]脱氢-3-烯。

关键词 北五味子, 挥发油, 蒸馏, GC/MS

北五味子为华中五味子(*Schisandra chinensis*)的干燥成熟果实。五味子是中医常用的药材之一, 具有敛肺, 滋肾, 生津, 收汗, 涩精之功用^[1]。本文采用 GC/MS 方法对北五味子挥发油化学成分进行了分析, 为将北五味子更广泛地应用到食品工业当中提供了理论基础。

1 材料方法

1.1 主要实验仪器

HP6890/5973 型气相色谱/质谱联用仪(美国惠普公司)。同时蒸馏浸提装置(自制)。KQ-250A 型超声波反应器(昆山市超声仪器有限公司)。R-201 旋转蒸发器(上海申科机械研究所)。

1.2 主要实验材料

北五味子: 购于中药店。无水乙醚、无水 Na₂SO₄ 均为国产分析纯试剂。

1.3 挥发油的提取及得率计算

取粉碎后的北五味子 50 g, 用蒸馏水浸泡 24 h, 水蒸气蒸馏 4.5 h, 馏出液用乙醚萃取, 干燥后旋转蒸发除去乙醚得挥发油。

$$\text{挥发油得率}/\% = \frac{\text{挥发油质量(g)}}{\text{北五味子质量(g)}} \times 100$$

1.4 挥发油的分离及鉴定

气相色谱条件: 色谱柱: HP-5(30 m×0.25 mm×0.25 μm)弹性石英毛细管柱; 程序升温: 60~200℃(5℃/min); 进样口温度: 230℃; 载气: He 气; 载气流速: 1 mL/min; 进样量 0.4 μL; 分流比: 40:1。

质谱条件: 离子源为 EI 源。离子源温度, 230℃; 四极杆温度, 150℃; 接口温度, 230℃; 电离电压,

70eV; 倍增器电压, 1341 V; 发射电流, 34.6 μA; 质量范围, 30~500 amu; 溶剂延迟, 3 min。

1.4.1 定性分析

提取的上述挥发油经气质联用分离鉴定, 以 G1701BA 化学工作站, 检索 NIST98 标准谱图库, 并结合有关文献确定北五味子挥发油中的化学成分。

1.4.2 定量分析

以 G1701BA 化学工作站, 按峰面积归一化方法, 得出各化学成分的相对百分含量。

2 结果与讨论

2.1 北五味子挥发油化学成分的定性分析

采用毛细管气相色谱法从北五味子挥发油中分离出 47 个峰。按上述 GC/MS 条件对挥发油进行分析, 得出北五味子挥发油的总离子流图(见图 1)。

2.2 北五味子挥发油化学成分的定量分析

对总离子流图中的各峰经质谱扫描后得出质谱图, 经过质谱数据系统 NIST98 检索, 并查阅相关质谱资料^[2,3], 经过人工谱图分析, 从基峰相对丰度等方面进行直观分析, 确定出北五味子挥发油中化学成分(见表 1)。

由表 1 可知, 北五味子挥发油总共分离出 47 种化合物, 鉴定了其中的 39 种。已鉴定的化合物组分占总馏出组分的 82.3%。主要成分为烯类。在已鉴定的化合物中, 主要包括: 衣兰烯(14.34%)、2,6-二甲基-双环[3.1.1]庚-2-烯(10.38%)、3-甲醇、1-甲基-8(1-甲撑)-三环[4.4.0.02,7]脱氢-3-烯(7.89%)、1H-环撑[e]甾菊环烃(6.47%)、2,4a,5,6,7,8-己基-1H-苯环庚烯(6.44%)。

第一作者: 博士, 讲师。

收稿日期: 2007-11-14, 改回日期: 2008-02-01

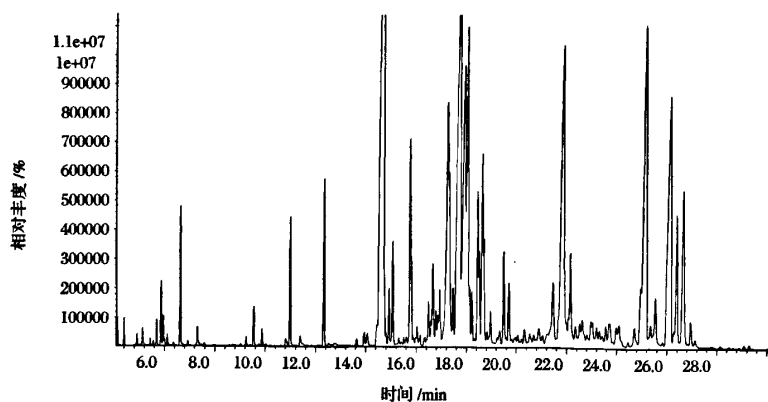


图1 北五味子的总离子流图

表1 北五味子的 GC-MS 分析和相对含量

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	分子质量	相对含量/%
1	4.14	1S- α -蒎烯 (1S- α -Pinene)	C ₁₀ H ₁₆	136.13	0.14
2	4.41	莰烯 (Camphene)	C ₁₀ H ₁₆	136.13	0.51
3	5.14	β -蒎烯 (β -Pinene)	C ₁₀ H ₁₆	136.13	0.12
4	5.70	(+)-4-萜烯 [(+)-4-Carene]	C ₁₀ H ₁₆	136.13	0.16
5	5.87	1-甲基-4-(1-甲基)-苯 [1-methyl-4-(1-methylethyl)-Benzene]	C ₁₀ H ₁₄	134.17	0.40
6	5.95	柠檬烯 (Limonene)	C ₁₀ H ₁₆	136.13	0.25
7	6.63	1-甲基-4-(1-甲基)-1,4-环己二烯 [1-methyl-4-(1-methylethyl)-1,4-Cyclohexadiene]	C ₁₀ H ₁₆	136.13	0.93
8	7.31	1-甲基-4-(1-甲基)-环己烯 [1-methyl-4-(1-methylethylidene)-Cyclohexene]	C ₁₀ H ₁₆	136.13	0.17
9	9.54	4-甲基-1-(1-甲基)-3-环己烯-1-醇 C ₁₀ H ₁₈ O [4-methyl-1-(1-methylethyl)-Cyclohexen-1-ol]	154.14	0.30	
10	9.88	$\alpha,\alpha,4$ -三甲基-(S)-3-环己烯-1-甲醇 [$\alpha,\alpha,4$ -trimethyl-(S)-3-Cyclohexene-1-methanol]	C ₁₀ H ₁₈ O	154.14	0.15
11	10.99	2-甲氧基-4-甲基-1-(1-甲基)-苯 [2-methoxy-4-methyl-1-(1-methylethyl)-Benzene]	C ₁₁ H ₁₆ O	164.14	0.99
12	12.34	茨醇基乙酸酯 (Bornyl acetate)	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196.15	1.44
13	13.95	3,7,7-三甲基-双环[4.1.0]庚-2-烯 [3,7,7-trimethyl-Bicyclo[4.1.0]hept-2-ene]	C ₁₀ H ₁₆	136.13	0.11
14	14.71	衣兰烯 (Ylangene)	C ₁₅ H ₂₄	204.19	14.34
15	14.92	十氢-3a-甲基-6-甲基-1-(1-甲基)-环丁[1,2,3,4]二环戊烯 [Decahydro-3a-methyl-6-methylethyl-1-(1-methylethyl)-Cyclobuta[1,2,3,4]-dicyclopentene]	C ₁₅ H ₂₄	204.19	0.44
16	15.06	1-乙烯基-1-甲基-2,4-二(1-甲基)-环己烯 [1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethyl)-Cyclohexane]	C ₁₅ H ₂₄	204.19	0.87
17	15.74	异丁子香烯 (Isocaryophyllene)	C ₁₅ H ₂₄	204.19	2.67
18	16.02	崖柏烯 (Thujopsnen)	C ₁₅ H ₂₄	204.19	0.16
19	16.47	2,4a,5,6,7,8,9,9a-八氢-3,5,5-三甲基-9-甲基-1H-苯环庚烯 [2,4a,5,6,7,8,9,9a-octahydro-3,5,5-trimethyl-9-methylethyl-1H-Benzocycloheptene]	C ₁₅ H ₂₄	204.19	0.52
20	16.65	3-(1,5-二甲基-4-己基)-环己烯基 [3-(1,5-dimethyl-4-hexyl)-Cyclohexene]	C ₁₅ H ₂₄	204.19	1.14
21	16.77	1,2,3,4,4a,5,6,8a-辛基-萘 [1,2,3,4,4a,5,6,8a-octyl-Naphthalene]	C ₁₅ H ₂₄	204.19	0.38
22	16.85	2,4a,5,6,7,8-己基-3,5,5,9-四甲基-(2)甲基-1H-苯环庚烯			

续表 1

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	分子量	相对含量/%
		[2,4a,5,6,7,8-hexahydro-3,5,5,9-tetramethyl-(2)methylethyl-1H-Benzocyclohepten]	C ₁₅ H ₂₄	204.19	0.30
23	16.93	二-外-α-雪松烯 (Di-epi-α-cedrene)	C ₁₅ H ₂₄	204.19	0.67
24	17.24	1H-环撑[e]苧菊环烃 (1H-Cycloprop[e]azulene)	C ₁₅ H ₂₄	204.19	6.47
25	17.45	十氢-4a-甲基-1-甲基萘烯 (decahydro-4a-methyl-1-methylethyl-Naphthalen)	C ₁₅ H ₂₄	204.19	0.65
26	17.73	2,6-二甲基-双环[3.1.1]庚-2-烯 (2,6-dimethyl-Bicyclo[3.2.2]hept-2-ene)	C ₁₅ H ₂₄	204.19	10.38
27	17.94	2,4a,5,6,7,8-己基-1H-苯环庚烯 (2,4a,5,6,7,8-hexyl-1H-Benzocycloheptene)	C ₁₅ H ₂₄	204.19	6.44
28	18.05	1,2,3,4,5,8a-己氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基), (1S-反)-萘烯 (1,2,3,4,5,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl), (1S-cis)-Naphthalene)	C ₁₅ H ₂₄	204.19	5.13
29	18.21	1,2,3,4,4a,5,6,8a-辛基-萘烯 (1,2,3,4,4a,5,6,8a-oct-Naphthalenyl)	C ₁₅ H ₂₄	204.19	0.48
30	18.44	1,2,3,5,6,8a-己氢-萘烯 (1,2,3,5,6,8a-hexahydro-Naphthalene)	C ₁₅ H ₂₄	204.19	1.61
31	18.50	异喇叭烯 (Isoledene)	C ₁₅ H ₂₄	204.19	0.77
32	18.64	2,4a,5,6,7,8-己基-1H-苯环庚烯 (2,4a,5,6,7,8-heptyl-1H-Benzocycloheptene)	C ₁₅ H ₂₄	204.19	3.12
33	18.96	未鉴定			0.40
34	19.49	3,7,11-三甲基-, (E)-1,6,10-十二三乙撑四胺-3-醇 [3,7,11-trimethyl-, (E)-1,6,10-Dodecatrien-3-ol]	C ₁₅ H ₂₄	204.19	3.54
35	19.70	未鉴定			0.63
36	20.31	衣兰烯 (Ylangene)	C ₁₅ H ₂₄	204.19	0.17
37	21.45	1,2,4a,5,8,8a-己氢-萘烯 (1,2,4a,5,8,8a-hexahydro-Naphthalene)	C ₁₅ H ₂₄	204.19	1.41
38	21.88	3-甲醇, 1-甲基-8-(1-甲基)-三环[4.4.0.02,7]十氢-3-烯 [3-methanol, 1-methyl-8-(1-methylethyl)-Tricyclo[4.4.0.02.7]dec-3-ene]	C ₁₅ H ₂₄ O	220.18	7.89
39	22.14	未鉴定			1.50
40	22.34	未鉴定			0.27
41	22.51	2,6,6,9-四甲基-三环[5.4.0.04,8]十一基-9-烯 (2,6,6,9-tetramethyl-Tricyclo[5.4.0.02.8]undec-9-ene)	C ₁₅ H ₂₄	204.19	0.37
42	22.61	未鉴定			0.49
43	23.55	未鉴定			0.28
44	24.09	6-异丙烯基-4,8a-二甲基-1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢-萘-2-醇 (6-Isopropenyl-4,8a-dimethyl-1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-naphthalen-2-ol)	C ₁₅ H ₂₄ O	220.18	0.41
45	25.54	未鉴定			0.87
46	26.41	未鉴定			1.95
47	26.95	3,7,11-三甲基-, 乙酰基, (E,E)-2,6,10-十二三乙撑四胺-1-醇 [3,7,11-trimethyl-, acetate, (E,E)-2,6,10-Dodecatrien-1-ol]	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	264.18	0.27

3 结 论

采用同时蒸馏浸提法提取北五味子中的挥发油, 得率为 6.30%。同传统加热方法相比, 该法具有节省时间、便于操作的优点。通过 GC/MS 联用方法鉴定北五味子挥发油的成分, 主要化合物包括 39 种。并且这些化合物的相似度均很高, 平均达到 91.4%。其中衣兰烯、2,6-二甲基-双环[3.1.1]庚-2-烯、3-甲醇, 1-甲基-8(1-甲撑)-三环[4.4.0.02,7]脱氢-3-烯三

种化合物的相对含量最高, 分别为 14.34%、10.38%、7.89%。北五味子挥发油是一种油状的液体, 能随着水蒸气蒸馏出来。挥发油大都含有令人愉悦的、特殊的气味。并且挥发油具有很高的抗菌能力^[5]和抗氧化能力^[6]。在许多的植物中, 挥发油是一种重要的活性成分。作为一种具有潜力的保健食品和中草药, 北五味子挥发油具有广阔的发展前景。

参 考 文 献

- 1 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 北京: 化学工业出版社, 2005
- 2 丛浦珠. 质谱在天然有机化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987. 43
- 3 Massada Y. Analysis of Essential Oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry[M]. New York: John Wiley and Sons Inc. 1976. 37
- 4 Blaise O, Ronald E S, Richard A H, et al. Antibacterial activity of selected fatty acids and essential oils against six meat spoilage organisms[J]. International J Food Microbiology, 1997, 37: 155~162
- 5 Ponce A G, Valle C E, Roura S I. Natural essential oils as reducing agents of peroxidase activity in leafy vegetables [J]. Lebensm Wiss u Technol, 2004, 37: 199~204

Determination of the Essential Oil from *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill by GC-MS

Zhu Fengmei¹, Du Bin², Li Jun¹, Gao Haisheng¹, Liu Changjiang³

1(Dept of Food Engineering, Hebei Normal University of Science & Technology, Changli 066600, China)

2(Analysis and Testing Center, Hebei Normal University of Science & Technology, Changli 066600, China)

3(Food college, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161, China)

ABSTRACT The volatile oil components of *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill was extracted by simultaneous distillation extraction. The chemical components were separated and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry. The content of volatile oil in *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill was 6.30%. The identification of the volatile compounds was confirmed by comparing the retention indices with standard values of authentic samples. The relative content was calculated from the peak area ration by normalization. The results indicated that thirty-nine volatile compounds were identified in *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. The major chemical components in *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill included Ylangene, 2,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 3-methanlo, 1-methyl-8(1-methylethyl)-tricyclo[4.4.0.02,7]dec-3-ene.

Key words *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill, volatile oil, distillation, gas chromatography-mass spectrometry

行业动态

国家“木薯生物质能源产业化关键技术与示范”项目在广西启动

国家科技支撑计划项目——“木薯生物质能源产业化关键技术与示范”项目实施现场会已在隆安县乔建镇垌罗村举行。包括广西科学院、海油(北京)能源投资有限公司等17家课题承担单位及自治区有关部门负责人与会。

随着我国经济社会的快速发展,能源需求的巨大缺口已成为我国经济可持续发展的“瓶颈”。用木薯为原料制成的燃料乙醇,被称为可替代汽油的环保型“绿色汽油”,是最经济可行的生物质能源。利用木薯发展燃料乙醇产业,不仅有利于保障国家粮食安全、国家石油安全,保护生态环境,而且还有利于带动农业产业化,在建设社会主义新农村、帮助农民增收中发展前景广阔,在“三农”中具有相当重要的战略意义。

“木薯生物质能源产业化关键技术与示范”项目是科技部与我区开展部区工作会商第一次会议议题——共同推动“一平台两基地”建设的内容之一。2007年项目获国家科技部立项,获国家专项经费3800多万元,同时自治区配套研究经费500万元。项目主要用于引进、筛选与培育高产、优质、抗逆性好的木薯新品种(华南5号),开发研究新的木薯淀粉细菌发酵法,生产L-乳酸新技术研究及木薯废液厌氧发酵技术等7个课题。据专家介绍,此项目实施完成后,将培育高乙醇转化率木薯品种1个、糕粉木薯品种2~3个、耐寒性高产木薯品种1个、早熟木薯品种1个,建成“科研+企业+农户+基地”试验示范基地5个、木薯良种繁殖基地1万亩、木薯综合配套节水栽培技术集成应用示范区5个(核心示范区面积 $3.3 \times 10^3 \text{ hm}^2$)、沼气(小区)管道网或沼气(小区、并网)发电网示范基地1~2个,建成木薯为原料的万吨级规模燃料乙醇示范生产线1条,同时研究开发木薯淀粉细菌发酵法生产L-乳酸新技术和木薯有机沼液再利用生产工艺技术。项目将有力促进广西非粮作物生物质能源产业的发展。