

GC-MS方法分析杨梅果实精油中香气成分^{*}

麻佳蕾 许玲玲 杨晓东

吴永江

(金华职业技术学院医学院,金华 321007) (浙江大学现代中药研究所,杭州 310058)

摘要 采用气相色谱-质谱联用技术分析鉴定了木叶、东魁及黑炭3种新鲜杨梅果实精油样品的化学成分,并对三者成分进行对比分析。木叶梅果实精油中鉴定出55个化合物,以单萜类成分为主;东魁梅果精油中鉴定出49个化合物,以倍半萜烯和烷烃类成分为主;黑炭梅果精油中鉴定出化合物48种,以倍半萜烯和烷烃类成分为主。木叶杨梅中富含单萜而缺少倍半萜烯,这可能是其香气浓且易腐烂原因。

关键词 GC-MS 木叶梅 黑炭梅 东魁梅

杨梅是我国特色水果,品种繁多,因其为药食两用芳香植物,且根、叶、树皮和果实均可入药,国内外对其研究比较多^[1,2]。杨梅中化学成分的不同导致不同品种之间品质及贮藏性的差别,故对杨梅提取物中的成分研究较多^[3,4],但对不同品种杨梅果实精油成分的分析及其生物活性的研究报道较少,仅见木叶杨梅^[5]、矮杨梅^[6]精油研究的报道。笔者采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术对3种杨梅(木叶梅、东魁梅及黑炭梅)新鲜果实中的芳香精油成分进行分析鉴定,旨在为系统开发杨梅植物资源在医药、食品和保健领域的应用提供理论参考。

1 实验部分

1.1 主要仪器、试剂与材料

气质联用仪:Agilent 6890/5973N型,美国安捷伦科技有限公司;

石油醚:色谱纯,上海中国医药集团;

氦气:99.999%;

木叶梅、东魁梅及黑炭梅新鲜果实:浙江省兰溪市马涧林业站提供(品种经农艺师鉴定,并与标本库标本进行了对照),果实采摘后4 h内提取挥发油;

实验用水为超纯水。

1.2 杨梅果实芳香精油的提取方法

采用水蒸气同步蒸馏法提取杨梅果实中芳香精油(以下简称精油)。不同种杨梅新鲜果各600 g,分别置于水蒸气蒸馏装置内蒸馏,得馏分400 mL,加入6 mL石油醚混匀,将其置于分液漏斗中,静置,萃取,水层再加入4 mL石油醚进行萃取,合并得石油醚萃取液,定容至10 mL,置于-3℃冰箱中冷藏,备用。

1.3 GC-MS分析方法

(1) 色谱条件 色谱柱:HP-5MS(30 m×0.25

mm i. d., 0.25 μm);升温程序:柱温50℃,保持5 min,以8℃/min升至250℃,保持30 min;载气:氦气;柱流量:1.0 mL/min;不分流进样;进样口温度:250℃;传输线温度:280℃;进样量:0.5 μL。

(2) 质谱条件 离子源温度:230℃;四极杆温度:150℃;电子轰击能量:70 eV;扫描范围:30~550 amu;溶剂延迟:5 min。

1.4 GC-MS色谱峰分析方法

通过检索NIST 98标准谱库,人工图谱解析,并查对有关质谱资料和计算机检索的匹配结果来确定精油中的成分及其结构,各成分相对含量采用峰面积归一化法计算。

2 结果与讨论

通过GC-MS分析,从木叶杨梅果实精油中分离得到66个色谱峰,鉴定出55个化合物,占其精油总相对含量的91.19%;从东魁杨梅果精油中分离得到69个色谱峰,鉴定出49个化合物,占其精油总相对含量的84.11%;从黑炭杨梅果精油中分离得到60个色谱峰,鉴定出化合物48种,占精油总相对含量的89.37%。木叶杨梅果实、东魁杨梅果实、黑炭梅果实精油总离子流图谱分别见图1~图3,三者精油中共有的主要化学成分及其相对含量见表1。

2.1 3种杨梅果实精油所含单萜和倍半萜烯成分的比较与分析

由色谱峰分析结果统计得木叶杨梅、东魁杨梅及黑炭杨梅果实精油所含单萜的种类数目分别为12、2、3种,相对含量分别为32.64%、4.94%、3.43%;所含倍半萜烯的种类数目分别为9、15、16种,相对含量分别为6.97%、25.91%、38.72%。由

* 浙江省科技厅重点资助项目(2006C22066)

收稿日期:2009-01-09

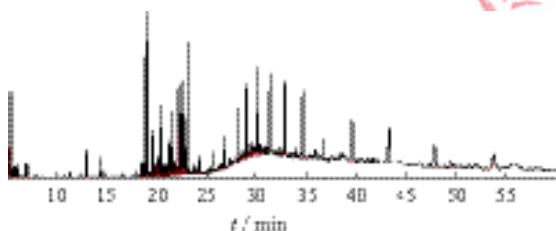


图1 木叶杨梅果实总离子流色谱图

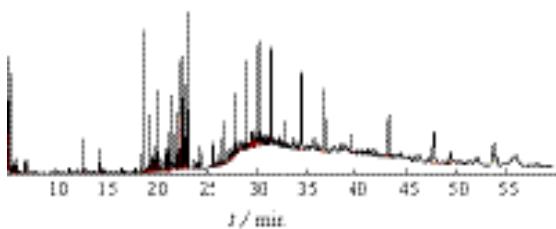


图2 东魁杨梅果实总离子流色谱图

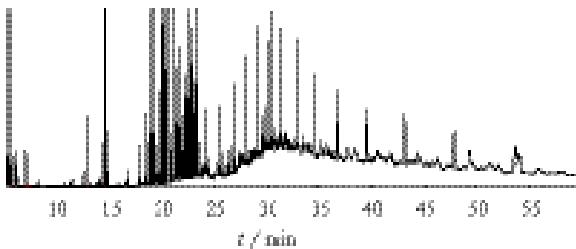


图3 黑炭梅杨梅果实总离子流色谱图

表1 3种杨梅果实精油共有成分及其相对含量

样品名称	类型	木叶梅/%	东魁梅/%	黑炭梅/%
顺-1-乙基-3-甲基环戊烷	环烷烃	5.1	2.52	2.92
反-1-乙基-3-甲基环戊	环烷烃	5.74	2.68	2.98
辛烷	烷烃	4.7	2.23	2.47
反-1,3-二甲基环己烷	环烷烃	4.17	2.05	2.25
顺-1-乙基-2-甲基环戊烷	环烷烃	0.54	0.26	0.28
乙基环己烷	环烷烃	0.86	0.45	0.5
乙基苯	芳香烃	0.65	0.33	0.38
p-二甲苯	芳香烃	0.65	0.34	0.36
壬醛	脂肪醛	1.33	0.22	0.63
石竹烯	倍半萜烯	1.27	11.46	9.79
α-石竹烯	倍半萜烯	0.36	1.2	0.94
4-甲基-1-(1,5-二甲基-4-己烯基)-苯酚	酚	1.11	0.35	9.65
1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢-1,8a-二甲基-7-(1-甲基乙烯基)-萘(1S-,1α-,7α-,8aa-)	倍半萜烯	0.31	0.24	1.98
1a,2,3,5,6,7,7a,7b-八氢-1,1,4,7-四甲基-1H-环丙莫	倍半萜烯	0.68	2.66	1.75
十七烷	烷烃	1.75	0.91	1.93
二十九烷	烷烃	2.17	3.64	2.21
三十烷	烷烃	1.68	3.83	2.03
1-氯二十七烷	卤代烃	1.62	1.94	1.15

此可知,木叶杨梅果精油所含单萜的种类及其相对含量明显高于东魁杨梅和黑炭杨梅,而所含倍半萜烯的种类及其含量明显低于东魁杨梅和黑炭杨梅。

说明木叶杨梅果精油以单萜类成分为主,而东魁杨梅和黑炭杨梅果精油以倍半萜烯类成分为主。由于单萜分子量小,其沸点比倍半萜烯的低,故单萜类成分比倍半萜烯类成分更容易挥发,萜类成分如 γ -榄香烯、芳樟醇、石竹烯、 β -异甲基紫罗兰酮、橙花叔醇等是具有独特的香气成分,是许多水果的重要香气成分^[7,8],这从一方面解释了木叶杨梅果比黑炭梅和东魁杨梅果香气更浓郁的原因。

2.2 3种杨梅果实精油所含倍半萜烯成分的比较与分析

图4为木叶杨梅果实、东魁杨梅果实及黑炭杨梅果实精油所含的各类成分相对含量图。由图4可知,木叶杨梅果精油所含倍半萜烯的种类及其相对含量明显低于东魁杨梅和黑炭梅。木叶杨梅果所含的倍半萜烯类成分石竹烯和 α -石竹烯总相对含量约1.63%,而东魁梅和黑炭梅含的石竹烯和 α -石竹烯总相对含量均大于10%。石竹烯有一定的二苯代苦味酰(DPPH)自由基清除活性作用^[9,10]。倍半萜烯对真菌和昆虫的抑制活性起主要作用,被植物病理学家称作“植物抗毒素”^[11,12]。这从一个角度解释了木叶杨梅果比黑炭梅和东魁杨梅果更容易腐烂变质的原因。

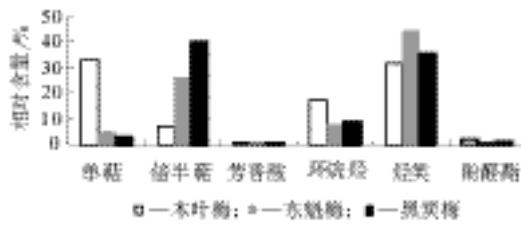


图4 3种果实精油所含的各类成分相对含量柱形图

3 结论

木叶杨梅果比黑炭杨梅果和东魁杨梅果香气更浓郁且更容易腐烂变质的原因可能是其精油以低沸点、更容易挥发的单萜类成分为主;同时它所含倍半萜烯的种类及含量明显低。

建立的不同品种杨梅果精油成分的GC-MS分析方法,为系统开发杨梅植物资源提供了可靠方法。

参 考 文 献

- [1] 李兴军,吕均良,李三立.中国杨梅研究进展[J].四川农业大学学报,1999,17(2):224-229.
- [2] 唐霖,张莉静,王明谦.杨梅中活性成分杨梅素的研究进展[J].中成药,2006,28(1):121-122.
- [3] 周志宏.矮杨梅鲜叶的酚性化学成分研究[J].云南植物研究,2000,22(2):219-224.
- [4] 钱皆兵,陈子敏,陈俊伟,等.乌紫杨梅果实发育和主要品质成分积累特性研究[J].浙江农业学报,2006,18(3):151-154.

- [5] 杨晓东,肖珊美,韩铮,等.杨梅果实挥发油的气质联用分析[J].果树学报,2008,25(2):244-249.
- [6] 刘宁,李铁,林正芬.矮杨梅叶挥发油的GC-MS分析[J].中国实验方剂学杂志,2004,10(6):1-3.
- [7] 李怀林,杨晓虹,李刚,等.长白山水杨梅挥发油成分GC-MS分析[J].长春中医药大学学报,2005,21(2):31-32.
- [8] 贾惠娟.水果香气物质研究进展[J].福建果树,2007,141(12):31-34.
- [9] 关文强,李淑芬.天然植物提取物在果蔬保鲜中应用研究进展[J].农业工程学报,2006,22(7):200-20.
- [10] 张瑛,严福顺.虫害诱导的植物挥发性次生物质及其在植物防御中的作用[J].昆虫学报,1998,41(2):204-214.
- [11] 钟瑞敏,王羽梅,曾庆孝.芳香精油在食品保藏中的应用性研究进展[J].食品与发酵工业,2005,31(3):93-96.
- [12] 潘永贵,陈维信.果蔬主要挥发性成分与采后生理和品质的关系[J].植物生理学通讯,2005,41(2):242-245.

ANALYSIS OF VOLATILE FROM DIFFERENT VARIETIES OF MYRICA RUBRA FRUITS BY GC-MS

Ma Jialei, Xu Lingling, Yang Xiaodong

(Jinhua College of Profession and Technology, Jinhua 321007, China)

Wu Yongjiang

(Institute of Modern Chinese Medicine, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

ABSTRACT Volatile oils of fresh myrica rubra fruits from muye, dongkui and heitan were analyzed by GC-MS and compared. 55 compositions were identified from muye myrica rubra fruit, and the main components was monoterpene category. 49 compositions were identified from dongkui myrica rubra fruit, and the main components were sesquiterpene compounds and saturated group. 48 compositions were identified from Heitan myrica rubra fruit, and the main components were sesquiterpene compounds and saturated group. Aromatic and putrescible properties of muye myrica rubra originated from the monoterpene possibly.

KEYWORDS GC-MS, muye myrica rubra, heitan myrica rubra, dongkui myrica rubra

国外仪器仪表目前水平及发展趋势

1 数字化、智能化

由于微电子技术的进步,仪器仪表产品进一步与微处理器、PC技术融合,仪器仪表的数字化、智能化水平不断得到提高。以美国德州仪器公司提出的“DSPS”概念为例,以DSP芯片为核心,配合先进的混合信号电路、ASIC电路、元件及开发工具等提供整个应用系统的解决方案。

仪器仪表中采用了大量的超大规模集成(VLSI)的新器件、表面贴装技术(SMT)、多层线路板印刷、圆片规模集成(WSI)和多芯片模块(MCM)等新工艺,CAD、CAM、CAPP、CAT等计算机辅助手段,使多媒体技术、人机交互、模糊控制、人工神经元网络等新技术在现代仪器仪表中得到了广泛应用。

2 网络化

当前国际上现场总线与智能仪表的发展呈现多种总线及其仪表共存发展的局面。HART、FF、Profibus、Lonworks、WorldFIP、CAN等总线应用从某一领域不断向其它领域扩展。

多种智能化仪器仪表已陆续推向市场,仪器仪表正经历着深刻的智能化变革。集成测试系统也走向了网络化,各台仪器之间通过 GPIB 总线、VXI 总线相连。

3 微型化

MEMS 是 20 世纪 80 年代中末期发达国家重点发展的领域之一,被视为 21 世纪广泛应用的新技术。被列为美国“对国家安全及繁荣有重大影响”的 22 项重大技术之一的传感器及信号处理技术,主要是依托微型化技术。应用

MEMS 技术的微型仪器仪表被称为芯片上的仪器仪表, MEMS 产品包括汽车加速计,压力、化学、流量传感器、微光谱仪等产品,广泛应用于环境科学、航天、生物医疗、汽车工业、军事、工业控制等领域。

MEMS 产品在国外发达国家已产业化,年增长率高达 10% ~ 20%,预计 2001 年 MEMS 产品将形成高于 80 亿美元的潜在市场。美国德州仪器、罗斯蒙特、德国 Karlsruhe 研究中心、摩托罗拉公司等产品已广泛应用于该技术。 (林)

苯甲酸含量列入乳制品新标准

针对国外某期刊关于“中国乳制品大多被检出苯甲酸”的论文引发的新一轮乳制品安全风波,中国乳制品工业协会日前发表声明表示,在乳制品中检出微量的苯甲酸属正常现象。依据相关规定,苯甲酸不允许在乳制品中添加,但是乳本身含有微量苯甲酸。据世界卫生组织报告,牛乳中天然存在着微量苯甲酸,其含量可达到 6 mg/kg,乳粉中苯甲酸的含量要超过 50 mg/kg;而婴儿配方乳粉,含量会更高一些,原因是婴幼儿配方乳粉的原料有近 40% 是进口乳清粉,乳清粉是生产干酪的副产品——乳清制成的,苯甲酸含量会高一些。由于各地奶牛品种的差异,饲草、饲料、饮水以及环境条件的变化,含量可能也会有高低不同。因此,在乳制品中检出微量的苯甲酸属正常现象。据介绍,乳制品的标准中并没有对微量成分作出规定。苯甲酸属于微量成分,产品标准没有规定其含量指标。根据消费者对乳制品中苯甲酸的关注,以及对乳制品安全风险评价的需要,正在修订中的乳制品标准已将苯甲酸含量列为产品质量指标之一,规定了允许检出的最高限量值。 (中国分析计量网)