

气相色谱 - 质谱法分析福建地区橄榄中 橄榄肉和橄榄仁挥发油成分

赵丽娟, 辛 广, 张捷莉
(鞍山师范学院化学系, 辽宁 鞍山 114005)

摘 要: 采用同时蒸馏萃取装置, 对产自福建地区的橄榄中的橄榄肉和橄榄仁中的挥发油进行提取, 测得橄榄肉、橄榄仁挥发油含量分别为 0.96%、1.57%; 并用气相色谱 - 质谱联用技术进行分析鉴定, 结合计算机质谱图库检索技术对分离的化合物进行结构分析, 鉴定出橄榄肉中有 10 种化学组分, 占总挥发性物质总含量的 66.05%; 鉴定出橄榄仁中有 32 种化学组分, 占总挥发性物质总含量的 88.94%。应用峰面积归一化法确定了各成分的相对含量。结果表明: 橄榄肉中主要含有丁化羟基甲苯(38.09%)、石竹烯(6.82%)等; 橄榄仁中主要含有石竹烯(36.25%)、 α -石竹烯(8.13%)等。

关键词: 质谱学; 挥发油成分分析; 气相色谱 - 质谱(GC/MS); 橄榄

Study on Volatile Constituents of the Meat and Kernel of *Canarium album*(Lour) Raeusch From Fujian Province by Gas Chromatography-Mass Spectrometry(GC/MS)

ZHAO Li-juan, XIN Guang, ZHANG Jie-li
(Department of Chemistry, Anshan Normal University, Anshan 114005, China)

收稿日期: 2005-06-18

作者简介: 赵丽娟(1963-), 女, 副教授, 从事有机化工等教学与有机化学分析研究工作。

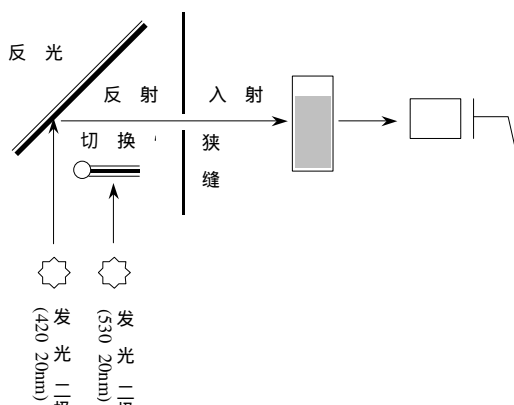


图6 食品中姜黄素含量现场检测光度计结构示意图

Fig. 6 Structure diagram of optical densitometer for the in-situ analysis of curcumin from foodstuffs

根据姜黄素在乙醇中的电子吸收光谱在碱性条件下发生“红移”的现象, 通过本项研究提出了一种对姜黄

素在弱碱性条件下进行定性、定量检测的方法。所得结果与现行国标法的结果一致。这一努力奠定了发展食品中姜黄素现场检测技术的基础。

参考文献:

- [1] 天津轻工业学院食品工业教学研究室. 食品添加[M], 北京: 轻工业出版社(第二版), 1985. 111-117.
- [2] C Rasmussen, K Kvist. A Simple and Efficient Separation of the Curcumins, the Antiprotozoal Constituents of *Curcuma longa*[J]. *Planta Med*, 2000, 66: 396-7.
- [3] 何顺志, 丛晓东, 金蓉鸾. 中国姜黄属植物根茎中姜黄素类化合物含量测定[J]. *中国药科大学学报*, 1990, 21(2): 95-98.
- [4] 赵德永, 杨模坤. 姜黄及其制剂中姜黄素类化合物的高效液相色谱分离及测定[J]. *药学报*, 1986, 2(5): 382-385.

Abstract: The volatile oil was extracted from the Meat and Kernel of *Canarium album*(Lour.)Raeusch from Fujian Province by using simultaneous distillation and extraction. The content of the volatile oil was 0.96% and 1.57%. 10 compounds and 32 compounds were identified by GC/MS. The contents of the identified compounds make up 66.05% and 88.94% of total volatile substances. The relative content of the components were determined with area normalization method. The main components of the Meat are Butylated Hydroxytoluene(38.09%), Caryophyllene(6.82%). The main compounds of the Kernel are Caryophyllene (36.25%), α -Caryophyllene(8.13%)

Key words: mass spectrometry; analysis of volatile constituent; gas chromatography-mass spectrometry; *Canarium album*(Lour.)Raeusch

中图分类号 TS225.1

文献标识码 A

文章编号 1002-6630(2005)09-0391-05

橄榄[*Canarium album*(Lour.)Raeusch]为橄榄科植物橄榄的果实, 异名橄榄子、忠果、青果、青子、青橄榄、白榄、黄榄、甘榄, 性味甘涩酸; 橄榄的功用主治: 清肺、利咽、生津、解毒, 治疗咽喉肿痛, 烦渴, 咳嗽吐血, 菌痢, 癫痫, 解河豚毒及酒毒, 治疗皮肤病等; 橄榄仁有润燥、解鱼、虫、酒毒之功效; 橄榄含有蛋白质、脂肪、碳水化合物、钙、磷、铁、抗坏血酸等对人体有利的物质^[1]。橄榄主要产于广东、广西、福建、四川等省区^[2]。对橄榄果实挥发油的提取曾有过报道^[3], 但采用同时蒸馏萃取装置^[4]对产自福建地区橄榄中的橄榄肉和橄榄仁的挥发油进行提取尚未见报道。本实验拟采用同时蒸馏萃取装置对产自福建地区橄榄中的橄榄肉和橄榄仁的挥发油进行提取, 并应用气相色谱-质谱(GC/MS)分析其化学成分, 为充分利用福建地区的橄榄资源的研究开发提供实验参考依据。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与装置

HP6890/HP5973 气相色谱-质谱联用仪: 美国惠普公司产品; RE-52CS 型旋转蒸发器: 上海亚荣生化仪器厂产品; 同时蒸馏萃取装置: 自制。

1.2 主要材料与试剂

橄榄肉、橄榄仁 福建; 无水乙醚 沈阳市新兴试剂厂; 无水硫酸钠 沈阳市试剂三厂; 此两种试剂均为分析纯。

1.3 实验条件

1.3.1 色谱条件 色谱柱为HP-5(30m×0.25mm×0.25 μm), 分流比20:1; 升温程序 60℃(8℃/min)→200℃(恒温10min)。载气流量1ml/min。

1.3.2 质谱条件 离子源(EI)温度230℃; 四级杆温度150℃; 电子倍增器电压1341V; 电离能量70eV; 发射电流34.6 μA; 扫描范围m/z20~500amu; 溶剂延迟3min。

1.4 挥发油的提取

取福建橄榄肉、仁碎块200、20g分别置于1000ml圆底烧瓶中, 加入300ml去离子水, 浸泡过夜。500ml圆底蒸馏烧瓶中加入100ml无水乙醚及少许沸石, 采用同时蒸馏萃取方法连续萃取5h, 将所得挥发油乙醚溶液用无水硫酸钠干燥过夜, 次日用旋转蒸发器除去乙醚, 得到淡黄色的液体, 收率分别为橄榄肉0.96%、橄榄仁1.57%。

1.5 成分分析

1.5.1 定性分析 取两种挥发油各0.2 μl, 用GC/MS分析鉴定, 通过G1701BA化学工作站数据处理系统, 检索NIST98标准质谱图库并核对有关文献^[5], 确定其中橄榄肉中10种成分, 橄榄仁中32种成分。

1.5.2 定量分析 通过G1701BA化学工作站数据处理系统采用峰面积归一化法进行定量分析, 得出各化学成分在挥发油中的相对强度。

2 结果与讨论

按前述实验步骤进行实验的结果, 由化学工作站给出橄榄肉、仁挥发油的总离子图, 示于图1和图2。

将确认的橄榄肉、仁挥发油中的化学成分及其各化

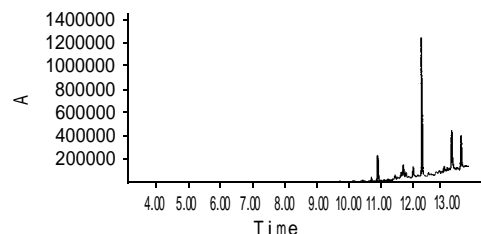


图1 福建橄榄肉挥发油的总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of the volatile oil in the meat of *Canarium album*(Lour.)Raeusch from Fujian Province

学成分在挥发油中的相对强度列与表1和表2。

从表1分析可知橄榄肉挥发油中被确认的10种化学成分占挥发油总量的66.05%, 其中含酮类3.07%, 奥类

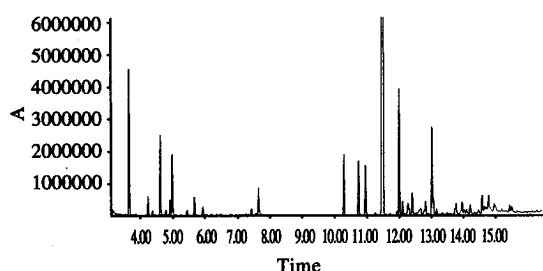


图2 福建橄榄仁挥发油的总离子流图

Fig.2 Total ion chromatogram of the volatile oil in the kernel of Canarium album(Lour)Raeusch from Fujian Province

1.22%，烯类9.31%，萘类0.83%，酯类7.43%，烷类6.1%，苯类38.09%，其中含量最高的是丁化羟基甲苯(38.09%)。据文献^[6]记载，丁化羟基甲苯(BHT)是典型的抗氧化剂，并且已经应用在食品工业中。

从表2分析可知橄榄仁挥发油中被确认的32种化学成分占挥发油总量的88.94%，其中含烯类73.74%，醇类4.25%，烷类0.75%，苯类1.73%，萘类8.08%，胺类0.39%。其中含量最高的是石竹烯(36.25%)。石竹烯具有木香和辛香的萜烯样液体，可直接用于辛香精作协

表2 福建橄榄仁挥发油中化学成分鉴定结果

Table 2 Identified components of volatile oil in the kernel of Canarium album(Lour)Raeusch From Fujian Province

No. t _R (min)	化合物 Compound	分子式 Formula	分子量 /Da M _r	相对强度(%) Relative Intensity	相似度(%) Similarity
1	2,6,6-三甲基双环[3.1.1]庚-2-烯 2,6,6-trimethyl-Bicyclo [3.1.1]hept-2-ene	C ₁₀ H ₁₆	136.13	7.65	95
2	β-蒎烯.beta.-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	136.13	0.93	93
3	β-月桂烯.beta.-Myrcene	C ₁₀ H ₁₆	136.13	0.29	83
4	α-水芹烯.alpha.-Phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	136.13	4.28	87
5	(+)-4-萜烯(+)-4-Pcarene	C ₁₀ H ₁₆	136.13	0.30	95
6	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-苯 1-methyl-4-(1-methylethyl)-Benzene	C ₁₀ H ₁₄	134.11	0.85	94
7	D- 苧烯 D- Limonene	C ₁₀ H ₁₆	136.13	4.40	93
8	1-甲基-4(1-甲基乙基)-1,4-环己二烯 1-methyl-4-(1-methylethyl)-1,4-Cyclohexadiene	C ₁₀ H ₁₆	136.13	0.30	94
9	1-甲基-4-(1-甲基亚乙基)-环己烯 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-Cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	136.13	0.62	95
10	4-甲基-1-(1-甲基乙基)-3-环己烯-1-醇 4-methyl-1-(1-methylethyl)-3-Cyclohexen-1-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	154.14	0.43	96
11	α, α, 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	1.88	90
12	α-葑烯.alpha.-Cubebene	C ₁₅ H ₂₄	204.19	3.35	98
13	柯巴烯 Copaene	C ₁₅ H ₂₄	204.19	3.11	96
14	石竹烯Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204.19	36.25	99
15	柯巴烯 Copaene	C ₁₅ H ₂₄	204.19	0.23	86
16	α-石竹烯 α-Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204.19	8.13	97
17	4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-1,2,3,5,6,8a-六氢化萘 4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-1,2,3,5,6,8a-hexahydro-Naphthalene	C ₁₅ H ₂₄	204.19	0.91	91
18	7-甲基-4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢化萘 7-methyl-4-methylene-1-(methylethyl)-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-Naphthalene	C ₁₅ H ₂₄	204.19	0.42	97
19	大根香叶烯-D Germacrene-D	C ₁₅ H ₂₄	204.19	1.51	96
20	4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-	C ₁₅ H ₂₄	204.19	1.05	96

续上表

No. t _R (min)	化合物 Compound	分子式 Formula	分子量 /Da M r	相对强度(%) Relative Intensity	相似度(%) Similarity	
	1,2,4a,5,6,8a-六氢化萘					
	4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-Naphthalene					
21	12.78	β-蛇麻烯 βeta.-Humulene	C ₁₅ H ₂₄	204.19	0.35	93
22	12.83	丁化羟基甲苯	C ₁₅ H ₂₄ O	220.18	0.88	98
	Butylated Hydroxytoluene					
23	13.02	4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-1,2,4a,5,6,8a-六氢化萘	C ₁₅ H ₂₄	204.19	5.34	94
	4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-Naphthalene					
24	13.06	异喇叭烯 Isoledene	C ₁₅ H ₂₄	204.19	0.96	95
25	13.17	1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-1,2,3,4,4a,7-六氢化萘	C ₁₅ H ₂₄	204.19	0.36	98
	1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-1,2,3,4,4a,7-hexahydro-Naphthalene					
26	13.77	石竹烯醇 Caryophyllenyl alcohol	C ₁₅ H ₂₆ O	222.2	0.82	93
27	13.96	氧化石竹烯 Caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	220.18	1.08	95
28	14.03	十六烷 Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	226.27	0.31	98
29	14.09	喇叭茶醇 Ledol	C ₁₅ H ₂₆ O	222.2	0.41	91
30	14.21	蓝桉醇 Globulol	C ₁₅ H ₂₆ O	222.2	0.71	89
31	14.71	二苯胺 Diphenylamine	C ₁₂ H ₁₁ N	169.09	0.39	64
32	15.43	十七烷 Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	240.28	0.44	98

表1 福建橄榄肉挥发油中化学成分鉴定结果

Table 1 Identified components of volatile oil in the meat of *Canarium album*(Lour)Raeusch From Fujian Province

No. t _R /min	化合物(compound)	分子式 Formula	分子量 /Da M r	相对强度 /% Relative intensity	相似度 / % Similarity	
1	3.19	环己酮 Cyclohexanone	C ₆ H ₁₀ O	98.07	3.07	90
2	11.26	4,8,8-三甲基-9-亚甲基-十氢化-1,4-亚甲基奥	C ₁₅ H ₂₄	204.19	1.22	98
	4,8,8-trimethyl-9-methylene-decahydro-1,4-Methanoazulene					
3	11.46	石竹烯 Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204.19	6.82	98
4	11.99	α-石竹烯 α-Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204.19	2.49	95
5	12.06	十氢化-4,4,8,9,10-五甲基-萘	C ₁₅ H ₂₈	208.22	0.83	90
	Decahydro-4,4,8,9,10-pentamethyl-naphthalene					
6	12.23	丁二酸二丁酯	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	230.15	5.44	64
	Butanedioic acid dibutyl ester					
7	12.55	十五烷 Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	212.25	4.74	95
8	12.82	丁化羟基甲苯	C ₁₅ H ₂₄ O	220.18	38.09	97
	Butylated Hydroxytoluene					
9	13.24	甲基(1s*,2s*,5R*)-1,5-二甲基-2-乙烯基-环己烷-1-羧酸酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196.15	1.99	72
	Methyl(1s*,2s*,5R*)-1,5-dimethyl-2-ethenyl-cyclohexane-1-carboxylate					
10	13.42	4-甲基-反-3-硫代双环[4.4.0]癸烷	C ₁₀ H ₁₈ S	170.11	1.36	59
	4-methyl-trans-3-thiabicyclo[4.4.0]decane					

调剂^[7]; 石竹烯主要用作合成香料的原料, 例如合成乙

酰基石竹烯等更具价值的香料^[8]; 石竹烯也是合成石竹

ICP-AES 法测定干姜中多种微量元素的研究

张胜帮, 郭玉生
(温州大学应用技术学院, 浙江 温州 325035)

摘要: 为了探讨干姜中多种微量元素的测定方法, 本文采用湿法硝酸-双氧水进行消解, 用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)同时测定试样中钾、镁、铅、铜、铁、铬、锌、锰等多种微量元素的方法。其检出限为0.0004~0.0954 $\mu\text{g/ml}$, 变异系数为0.4%~4.9%, 回收率除铅(114.6%)外, 在91.8%~110.2%。结果令人满意。发现食品、中药两用的干姜中含有比较丰富的微量元素, 微量元素在药膳中可能起到一定的药理作用, 用ICP-AES测定干姜中微量元素以评价其药膳价值具有重要的意义。

关键词: ICP-AES; 干姜; $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$; 微量元素

Study on Determination of Multiply Trace Elements in Zingiber Officinale Rosc by ICP-AES

ZHANG Sheng-bang, GUO Yu-sheng
(College of Applied Technology of Wenzhou University, Wenzhou 325035, China)

Abstract: Determination of multiply trace elements in the food cooked with medicinal herbs Zingiber officinale Rosc was studied by ICP-AES after $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ digestion. The average recovery of the method for K, Mg, Cu, Fe, Cr, Zn, Mn in Zingiber officinale Rosc were found to be 91.8%~110.2% and Pb be (114.6%), while RSD(n=10) is 0.4%~4.9% for the multiply trace elements in Zingiber officinale Rosc. The method was applied to the analysis of some practical samples and the results obtained were satisfactory. It is of important significance to assess the value of the food cooked with medicinal herbs by determination of multiply trace elements in Zingiber officinale Rosc with ICP-AES.

Key words: ICP-AES; Zingiber Officinale Rosc; $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ digestion; trace elements

中图分类号 TS207.3

文献标识码 A

文章编号 1002-6630(2005)09-0395-03

收稿日期: 2005-05-20

作者简介: 张胜帮(1964-), 男, 副教授, 主要从事于分析化学研究。

醇的重要香料, 也有少量用于日用香精和食用香精中(如调味品、口香糖)^[9]。

本实验结果希望对评价福建地区橄榄肉和橄榄仁挥发油的价值提供一定的实验参考依据。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院编. 中药大辞典(下册)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985. 2598-2599.
- [2] 宋立人, 洪恂, 丁绪亮, 等. 现代中药学大辞典(下册)[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2001. 2374.
- [3] Hiroumu K, Cheng Yu-Jen, Mitsuo M, CA, 1976, 85:10303v
- [4] 辛广, 张捷莉, 孟河, 等. 千山东北铁线莲挥发油成分研究

[J]. 鞍山师范学院学报, 2000.2(3):68-70.

- [5] Heller S R, Milne G W A. EPA/NIH Mass Spectral Data [M]. US Washington DC, 1978.
- [6] Miquel J. CRC Handbook of Free Radicals and Antioxidants in Biomedicine Boca Raton [M]. Florida: CRC Press, 1989: 3-12.
- [7] 黄致喜, 王慧辰. 萜类香料化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999. 346-347.
- [8] 刘树文. 合成香料技术手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.9.
- [9] 齐瑞明. 香料香精手册[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 2000. 107.