

文章编号: 1009-038X(2001)04-0427-03

固相微萃取气质联用分析白兰花的香气成分

刘扬岷, 王利平, 袁身淑, 汤坚
(无锡轻工大学 中央研究所, 江苏 无锡 214036)

摘 要: 采用固相微萃取和气相色谱-质谱联用技术分析了白兰花的香气成分, 共分离了 114 个色谱峰, 鉴定了其中的 75 个成分, 占其香气成分的 97.26%.

关键词: 固相微萃取; 气-质联用; 白兰花; 香气成分

中图分类号: O652.6

文献标识码: A

Solid Phase Microextraction of Fragrance of *Michelia alba* by GC/MS Analysis

LIU Yang-min, WANG Li-ping, YUAN Shen-shu, TANG Jian
(Central Research Institute, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036, China)

Abstract: The fragrance compounds of *Michelia alba* were isolated by solid phase microextraction and analyzed with GC/MS. The GC profile showed 114 peaks, within which 75 compounds were determined, which occupied 97.26%.

Key words: solid phase microextraction; GC/MS; *Michelia alba*; fragrance

随着分析仪器和样品前处理技术的迅速发展, 天然植物和香精香料的香味成分的分析水平得到了很大提高. 利用气相色谱-质谱联用技术(GC/MS)分析样品通常都要进行前处理. 传统的前处理技术有: 液-液萃取、同时蒸馏萃取、顶空进样、超临界萃取、吹扫-捕集法等. 但这些方法都不同程度地存在着一些缺憾, 如: 所需样品量大、耗时过长、花费太高以及对人体造成潜在伤害, 而且对许多样品不能起到满意的处理效果, 特别是用于研究新鲜植物的挥发性成分时, 往往会引起这些成分化学结构的变化或组成成分含量的变化, 不能准确地反映出样品挥发性成分的组成. 而固相微萃取(SPME)是一种新的采样技术^[1], 它通过吸附/脱附技术, 富集样品中的挥发和半挥发性成分, 克服了

一些传统样品处理技术的缺点, 且无需有机溶剂、成本消耗低、所需样品量少、灵敏度高、重现性及线性好、操作简单、方便快捷, 集采样、萃取、浓缩、进样为一体, 能够与气质联用仪或液相色谱仪联用. SPME 的外形及装置与普通进样器较相似, 它的关键部位是一段长 1 cm, 直径约 100 μm 的熔融石英纤维, 其外壁涂有一层气相色谱固定液, 液膜的材料和厚度决定着 SPME 的选择性. SPME 操作简单, 采样时只需将该纤维头推出针头, 置于样品或顶空气体中, 吸附后只要将纤维头抽回针头里, 直接于气相色谱进样. 该技术已应用于水、食品、土壤中的挥发和半挥发物质以及化学有害物质的测定、尿液中药物测定等^[2,3].

白兰花为木兰科植物白兰花 (*Michelia alba*

收稿日期 2001-02-12; 修订日期 2001-04-11.

作者简介: 刘扬岷(1954-), 男, 江苏无锡人, 工程师.

万方数据

DC.)的花.其性温味苦辛,具止咳、化浊之功,用于治疗慢性支气管炎、前列腺炎、妇女白带等^[4].白兰花浸膏可调配各种花香香精、化妆香精、香水等^[5].通过溶剂萃取,利用气质联用进行定性测定白兰花的香气成分已有报导^[6].但由于所需样品量较多,处理过程较复杂,且所得成分不能准确反映白兰花的香气成分,因此作者采用固相微萃取和气相色谱-质谱联用的方法对白兰花的香气成分进行了分析,通过计算机检索并与 NIST 和 Willy 质谱库提供的标准质谱图对照,鉴定了化合物并确定了各成分的相对百分含量,以期较准确了解白兰花的香气组成,为更好地开发利用白兰花起指导作用.

1 材料与方法

1.1 实验仪器

手动 SPME 进样器,美国 Supelco 公司制造; 100 μm 聚二甲基硅氧烷(PDMS)萃取头,美国 Supelco 公司制造;Finnigan Trace MS 气相色谱-质谱联用仪,美国 Finnigan 公司制造.

1.2 样品处理

先将固相微萃取的萃取头在气相色谱的进样口老化,老化温度为 250 $^{\circ}\text{C}$,载气体积流量为 0.8 mL/min,分流比 50:1,老化时间 2 h.取一朵新鲜的白兰花置于 15 mL 样品瓶中,盖上盖子,30 $^{\circ}\text{C}$ 恒温,将固相微萃取器的萃取头通过瓶盖的橡皮垫插入到样品中,推出纤维头,注意不要使萃取头碰到花瓣或花蕊,吸附 20 min,随后抽回纤维头,从样品瓶上拔出萃取头,再将萃取头插入气相色谱仪,推出纤维头,于 250 $^{\circ}\text{C}$ 解吸 1 min,抽回纤维头后拔出萃取头,同时启动仪器采集数据.

1.3 实验条件

色谱条件 OV-1701 毛细管色谱柱,柱长 30 m,内径 0.25 mm,液膜厚度 0.25 μm ,载气 He,不分流,恒压 35 kPa,进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$,接口温度 250 $^{\circ}\text{C}$,起始柱温 35 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 80 $^{\circ}\text{C}$,再以 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 180 $^{\circ}\text{C}$,最后以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 240 $^{\circ}\text{C}$,保持 8 min.质谱条件 离子源温度 200 $^{\circ}\text{C}$,电离方式 EI,电子能量 70 eV,扫描质量范围为 33~450 u.白兰花的总离子色谱图见图 1.

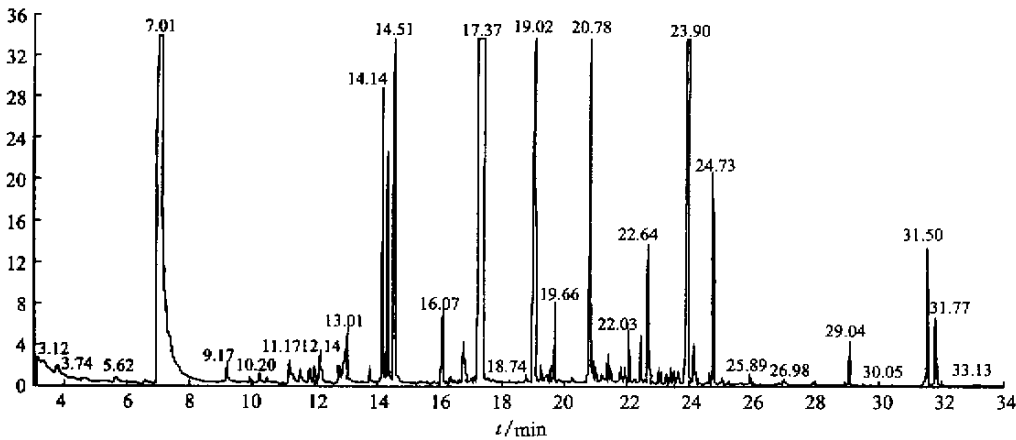


图 1 白兰花香气成分的 GC-MS 总离子色谱图

Fig.1 Reconstructed ion chromatogram of a concentrate of fragrance compounds of *Michelia alba*

表 1 白兰花香气成分分析

Tab.1 Fragrance compounds in *Michelia alba*

编号	化合物名称	相对百分含量*/%	编号	化合物名称	相对百分含量*/%
1	丙酸甲酯	0.10	39	苯乙醇	5.85
2	2-甲基丁醛	0.011	40	对烯丙基茴香醚	0.24
3	2-甲基丙酸甲酯	0.022	41	L- α -松油醇	0.046
4	丁酸甲酯	0.10	42	苯乙氧	0.023
5	乙酸	0.011	43	顺式-香叶醇	0.034
6	2-甲基丁酸甲酯	10.90	44	δ -榄香烯	6.82
7	对二甲苯数据	0.011	45	乙酸苯乙酯	0.22

续表 1

编号	化合物名称	相对百分含量 * / %	编号	化合物名称	相对百分含量 * / %
8	α -蒎烯	0.11	46	4-丙酮基环庚酮	0.010
9	己酸甲酯	0.13	47	黄樟脑	0.069
10	2- β -蒎烯	0.39	48	十四烷	0.080
11	冬青油烯	0.29	49	依兰烯	0.42
12	β -月桂烯	0.17	50	α -古巴烯	0.13
13	2-甲基丁酸	0.70	51	β -波旁烯	0.23
14	α -葎草烯	0.23	52	β -榄香烯	0.48
15	DL-柠檬酸	0.13	53	异苯乙氧	0.046
16	β -罗勒烯	3.26	54	D-大根香叶烯	15.65
17	1,8-桉树脑	2.57	55	丙酸苯乙酯	0.010
18	δ -3 萜烯	0.13	56	朱栾倍半萜	1.67
19	2-甲基戊酸	0.010	57	异喇叭烯	0.069
20	2-甲基己醇	0.010	58	十五烷	0.046
21	顺式氧化芳樟醇	0.057	59	α -葎澄茄油烯	0.31
22	Z-柠檬醛	0.011	60	甲基丁香油烯	0.17
23	金合欢醇	0.010	61	α -古芸烯	0.010
24	对甲基苯乙醇	0.009	62	δ -杜松萜烯	0.24
25	新戊酸	0.010	63	十六烷	0.046
26	α -异松油烯	0.011	64	2-甲基丁酸-2-苯乙酯	2.14
27	己酸乙酯	0.011	65	β -紫罗兰酮	0.10
28	1-乙氧基-4,4-二甲基-2-戊酮	0.010	66	十九烷	0.046
29	别罗勒烯	0.76	67	十八醛	0.010
30	苯乙醛	0.034	68	己酸-2-苯乙酯	0.036
31	2-戊酮	0.023	69	植烷	0.011
32	辛酸甲酯	0.034	70	2-甲基-顺式-丁基乙醛肟	0.20
33	L-芳樟醇	33.20	71	3-甲基-顺式-丁基乙醛肟	0.06
34	苯甲醇	0.057	72	亚油酸甲酯	1.57
35	5,9-二甲基-4,8-癸二醇	0.010	73	3,7-二甲基-1,3,7-辛三烯	5.87
36	2,3,3-三甲基-2-降冰片烷醇	0.011	74	2-甲基丙酸-2-苯乙酯	0.69
37	顺式-3-壬烯-1-醇	0.046	75	苯甲酸-2-苯乙酯	0.023
38	4-松油醇	0.010			

* 相对百分含量按峰面积归一化计算

2 结果与讨论

采用固相微萃取分析白兰花的香气成分时只需要一朵花甚至更少(一片花瓣)即可得到满意的结果. 白兰花香气成分的色谱图上共得到 114 个色

谱峰,鉴定了其中的 75 个化合物,按峰面积计算,其含量占白兰花挥发性成分的 97.26%. 结果见表 1.
白兰花香气的主要成分为 L-芳樟醇,占其香气成分的 33.20%,其次为 D-大根香叶烯(15.65%),
(下转第 444 页)

(上接第 429 页)

2-甲基丁酸甲酯(10.90%), δ -榄香烯(6.82%),3,7-二甲基-1,3,7-辛三烯(5.87%),苯乙醇(5.85%), β -罗勒烯(3.26%),1,8-桉树脑(2.57%).D-大根香叶烯、 δ -榄香烯等代表了白兰花香气的头香成分.用溶剂萃取法得到的白兰花的香气组成中芳樟醇含量占到75.04%,烯烴类化合物检出的种类较少,含量也很低^[6],因此没有准确反

映出白兰花的香气组成.而用 SPME 技术处理样品,比较真实准确地反映出花香的组成.

以上实验结果表明,SPME 技术是新鲜植物挥发性成分分析中一种极为有效的样品处理方法,有着广阔的开拓前景,但由于作者接触这项技术的时间不长,实验中对许多条件的掌握还很不够,为此,将作进一步的研究和探索.

参考文献:

- [1] BELARDI R P, PAWLISZYN J. The application of chemically modified fused silica fibers in the extraction of organics from water matrix samples and their rapid transfer to capillary columns[J]. *J Water Pollut Res*, 1989, 24 :179~191.
- [2] PEPPARD T, YANG X. Solid phase microextraction for flavour analysis[J]. *J Agric Food Chem*, 1994, 42 :1925~1930.
- [3] STEFFEN A, PAWLISZYN J. Analysis of flavour volatiles, using headspace solid phase microextraction[J]. *J Agric Food Chem*, 1996, 44 :2187~2193.
- [4] 江苏新医学院编. 中药大词典(上册)[M]. 上海:上海人民出版社, 1977.
- [5] 中华人民共和国商业部土产废品局主编. 中国经济植物志(下册)[M]. 北京:科学出版社, 1961.
- [6] 有机质谱专业委员会编. 现代有机质谱技术及应用[M]. 北京:中国人民公安大学出版社, 1999.