

文章编号:1673-1689(2005)05-0068-04

GC-MS 法测定薰衣草精油的化学成分

金建忠^{1,2}, 哈成勇²

(1. 浙江树人大学 生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310015; 2. 中国科学院 广州化学研究所, 广东 广州 510650)

摘要: 利用超临界 CO₂ 萃取技术和水蒸气蒸馏法提取薰衣草精油, 用 GC-MS 技术对其进行化学成分分析, 分别鉴定出 34 种和 29 种化合物, 占出峰物质总数的 95.51% 和 98.39%。两种精油成分主要区别在于乙酸薰衣草酯和乙酸芳樟酯的质量分数相差较大, 且第五个主成分不同, 分别为异丁酸叶醇酯和 α -松油醇。

关键词: 超临界 CO₂; 薰衣草; GC-MS; 精油

中图分类号: O 657.6; O 657.7

文献标识码: A

GC-MS Determination of Chemical Components of Essential Oil from Lavender

JIN Jian-zhong^{1,2}, HA Cheng-yong²

(1. College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou 310015, China; 2. Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The essential oils were obtained by supercritical CO₂ extraction and hydrodistillation from lavender. The chemical components of essential oils were determined by GC-MS technique, 34 and 29 compounds were identified covering 95.51% and 98.39% of total peak area of substances appeared. The main differences between two oils are the amounts of 5-methyl-2- (1-methylethenyl)-4-hexen-1-ol acetate and linalyl acetate, and the fifth component.

Key words: supercritical CO₂; lavender; GC-MS; essential oil

超临界二氧化碳萃取(SFE-CO₂)过程可在常温下进行, 无毒、无残留, 因此特别适合于不稳定天然产物和生理活性物质的分离精制, SFE-CO₂法因其有可能制备出近乎完善的“天然”香料而备受人们的重视, 现已成为获得高品质精油产品的最有效工艺手段之一。

薰衣草是应用广泛的香料之一, 可用于软饮料、糖果、冰淇淋、化妆品等的调香。目前, 国内市售的精油大都采用传统的方法(溶剂萃取、水蒸气蒸

馏)提取, 这些传统方法不可避免的会残留有机溶剂或使精油成分中易氧化和易水解的成分发生变化而损失, 使精油的品质下降。超临界萃取技术可克服这些缺陷, 所得到精油的香气更接近真实的花香。

国外研究了使用超临界流体萃取技术得到的薰衣草精油的组成以及不同产地的薰衣草的精油的主要成分^[1~3], 国内报道了用水蒸气蒸馏的薰衣草精油的组成^[4~6], 但未见报道超临界 CO₂ 萃取薰

收稿日期: 2005-02-25; 修回日期: 2005-04-20.

基金项目: 中国科学院西部行动项目(KGCXZ-SW510)资助课题。

作者简介: 金建忠(1962-), 男, 江苏吴江人, 副教授, 工学学士, 中科院广州化学研究所高级访问学者。

衣草精油与水蒸气蒸馏所得精油的成分对比。作者开展了薰衣草的 SFE- CO_2 研究工作,对所得精油与传统的水蒸气蒸馏所得精油进行 GC-MS 分析,并进行了对比。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 样品 熏衣草原料购于新疆远馨香料开发公司,其水分质量分数为 11.7%。取干燥的熏衣草花用粉碎机粉碎,取通过 20 目的粉样备用。

1.1.2 仪器与试剂 气质联用仪:GC-MS-QP2010,日本岛津公司生产;超临界 CO_2 萃取装置:HA120-50-01 型,南通市华安超临界萃取有限公司制造。

1.2 实验方法

1.2.1 超临界 CO_2 萃取 熏衣草花经粉碎后,用超临界 CO_2 萃取装置进行萃取。萃取压力 10 MPa,萃取温度 321 K,萃取时间 120 min,得到橙色透明油状物,得率约为 2.0%~2.5%。

1.2.2 水蒸气蒸馏 熏衣草花经粉碎后,经水蒸气蒸馏同时用油水分离器分离精油,3 h 后,收集精油并用无水硫酸钠干燥,得淡黄色油状物,得率约为 0.8%~1.0%。

1.2.3 气相色谱条件 DB-5 弹性石英毛细管柱 30 m $\times$ 250 μm $\times$ 0.25 μm ,初始柱温 50 $^\circ\text{C}$,在 50 $^\circ\text{C}$ 保持 1 min,再以 2 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 250 $^\circ\text{C}$,并在 250 $^\circ\text{C}$ 保持 5 min,进样口温度 250 $^\circ\text{C}$,载气为氦气,柱前压 50 KPa,载气流量 1.20 mL/min,分流比 50:1。

1.2.4 质谱条件 EI 离子源,电子能量 70 eV,离子源温度 230 $^\circ\text{C}$,接口温度 230 $^\circ\text{C}$,扫描质量范围 20~500,电子倍增电压 2 400 V。

2 结果与讨论

2.1 熏衣草精油中各组分相对质量分数的测定

用上述条件对熏衣草精油进行分析,以面积归一化法测得精油各组分相对质量分数,结果见表 1。

2.2 熏衣草精油中化学成分的确认

按上述的 GC-MS 条件对熏衣草的超临界 CO_2 萃取及水蒸气蒸馏法精油进行分析,得其总离子流图,结果见图 1、图 2。

对总离子流图中的各峰的质谱图,经 NIST、NBS 谱库检索和人工解谱^[7],分析确定各组分化学成分。

万方数据

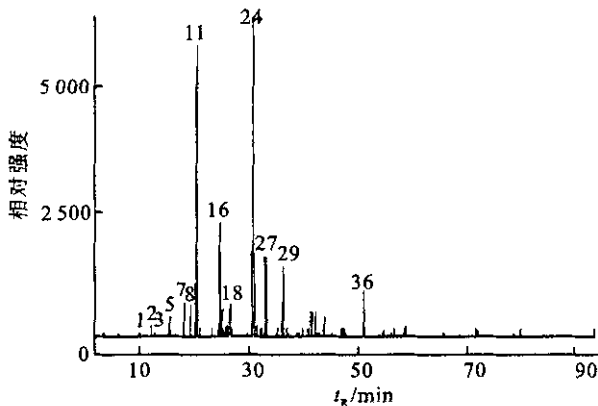


图 1 SFE- CO_2 熏衣草精油 GC-MS 总离子流色谱图

Fig. 1 The GC-MS chromatogram of essential oil from lavender by SFE- CO_2

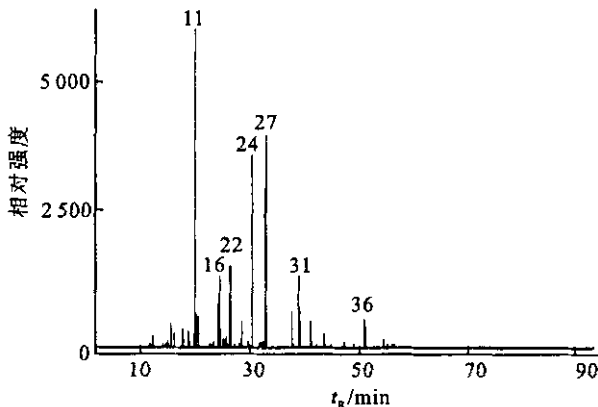


图 2 水蒸气蒸馏法熏衣草精油 GC-MS 总离子流色谱图

Fig. 2 The GC-MS chromatogram of essential oil from lavender by hydrodistillation

2.3 熏衣草精油化学成分测定结果

2.3.1 熏衣草的超临界 CO_2 萃取 产物经 GC-MS 分析共鉴定出 34 种化学成分,占出峰物质总数的 95.51%,其中主组分为芳樟醇(质量分数 28.64%)、乙酸芳樟酯(质量分数 26.49%)、熏衣草醇(质量分数 7.51%)、5-甲基-2-(1-甲基乙烯基)-4-己烯-1-乙酸酯(乙酸熏衣草酯)(质量分数 5.03%)、异丁酸叶醇酯(质量分数 4.78%)等。

2.3.2 熏衣草的水蒸气蒸馏 产物经 GC-MS 分析共鉴定出 29 种化学成分,占出峰物质总数的 98.39%,其中主组分为芳樟醇、乙酸芳樟酯、熏衣草醇、5-甲基-2-(1-甲基乙烯基)-4-己烯-1-乙酸酯(乙酸熏衣草酯)、 α -松油醇等 5 种物质,其相对质量分数分别为 32.00%、15.25%、4.25%、16.19%、6.80%。

表 1 熏衣草的超临界萃取和水蒸气蒸馏精油的化学成分

Tab. 1 The chemical components of essential oils from lavender by supercritical CO₂ extraction and hydrodistillation

序号	保留值 <i>t_R</i> /min	化 合 物	分子式	相对质量分数/%	
				SFE	HD
1	10.6	莰烯 camphene	C ₁₆ H ₁₀	0.21	-
2	12.6	1-辛烯-3-醇 1-octen-3-ol	C ₈ H ₁₆ O	0.54	0.10
3	13.2	β-月桂烯 β-myrcene	C ₁₀ H ₁₆	0.19	0.43
4	15.6	柠檬烯 limonene	C ₁₀ H ₁₆	-	0.18
5	15.7	1,8-桉油酚 1,8-cineole	C ₁₀ H ₁₈ O	0.81	0.27
6	16.0	5-乙烯基二氢-5-甲基-2(3H)-呋喃酮 5-ethenyldihydro-5-methyl-2(3H)-furanone	C ₇ H ₁₀ O ₂	0.39	-
7	16.2	反式-罗勒烯 (E)-ocimene	C ₁₀ H ₁₆	0.14	1.19
8	16.9	顺-罗勒烯 (Z)-ocimene	C ₁₀ H ₁₆	-	0.66
9	18.4	顺-芳樟醇氧化物 cis-linalool oxide	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	2.01	1.02
10	19.6	反-芳樟醇氧化物 trans-linalool oxide	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	1.63	0.81
11	20.8	芳樟醇 linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	28.64	32.00
12	20.9	3,7-二甲基-1,5,7-庚三烯-3-醇 3,7-dimethyl-1,5,7-octatrien-3-ol	C ₁₀ H ₁₆ O	-	1.42
13	21.3	辛烯-1-醇 醋酸酯 octen-1-ol acetate	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.48	1.61
14	23.5	樟脑 camphor	C ₁₀ H ₁₆ O	0.25	-
15	24.7	3-甲基-6-醛基-1-己烯-3-醇乙酸酯 3-methyl-6-oxohex-1-en-3-yl acetate	C ₉ H ₁₄ O ₃	0.33	-
16	25.1	熏衣草醇 lavandulolC ₁₀ H ₁₈ O	7.51	4.25	-
17	25.4	冰片 borneolC ₁₀ H ₁₈ O	1.70	1.12	-
18	25.7	6-乙烯基四氢-2,2,6-三甲基-2H-吡喃-3-醇 6-ethenyltetrahydro-2,2,6-trimethyl-2H-pyran-3-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.32	0.16
19	26.0	4-松油醇 4-terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.46	0.49
20	26.3	4-(1-异丙基)-2-环己烯酮 4-(1-methylethyl)-2-cyclohexen-1-one	C ₉ H ₁₄ O	0.56	0.55
21	26.9	3,7-二甲基-1,5-辛二烯-3,7-二醇 3,7-dimethyl-1,5-octadiene-3,7-diol	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	2.24	-
22	27.1	α-松油醇 α-terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	-	6.80
23	29.2	香叶醇 geraniol	C ₁₀ H ₁₈ O	-	1.46
24	31.2	乙酸芳樟酯 linalyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	26.49	15.25
25	32.6	2,6-二甲基-1,7-辛二烯-3,6-二醇 2,6-dimethyl-1,7-octadiene-3,6-diol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.77	-
26	33.2	乙酸龙脑酯 bornyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.20	0.32
27	33.6	5-甲基-2-(1-甲基乙烯基)-4-己烯-1-醇乙酸酯 5-methyl-2-(1-methylethenyl)-4-hexen-1-ol acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	5.03	16.19
28	33.7	枯醇 cumic alcohol	C ₁₀ H ₁₄ O	-	0.30
29	36.7	异丁酸叶醇酯 cis-3-hexenyl isobutyrate	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	4.78	-
30	38.4	橙花醇乙酸酯 neryl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	-	2.06
31	39.7	乙酸龙牛儿酯 geranyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	-	4.00
32	41.7	石竹烯 caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	1.64	1.64
33	41.9	(-)-α-檀香酚 (-)-α-santalene	C ₁₅ H ₂₄	0.64	0.29
34	42.5	香豆素 2H-1-benzopyran-2-one	C ₉ H ₆ O	1.72	-
35	44.3	顺-β-金合欢烯 cis-β-farnesene	C ₁₅ H ₂₄	1.09	0.68
36	51.5	石竹烯氧化物 caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	2.93	2.80
37	55.1	α-没药醇 α-bisabolol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.29	0.34
38	57.0	喇叭茶醇 ledol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.25	-
39	59.1	7-甲氧基香豆素 7-methoxy-2H-1-benzopyran-2-one	C ₁₀ H ₈ O ₃	0.78	-
40	72.3	棕榈酸 n-hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0.20	-
41	94.3	三十四烷 tetratriacontane	C ₃₄ H ₇₀	0.29	-
万方数据 熏衣草出峰的总相对质量分数				95.51	98.39

从表 1 可以看出薰衣草的超临界萃取和水蒸气蒸馏精油成分的主要区别有二点:一是乙酸薰衣草酯和乙酸芳樟酯的相对质量分数,前者在超临界中的相对质量分数低于水蒸气蒸馏法中的相对质量分数,而后者在超临界中的相对质量分数则远远高于水蒸气蒸馏法中的相对质量分数,文献[2]报道乙酸芳樟酯通过水蒸气蒸馏法易分解,实验结果与其一致;二是第五个主成分不同,前者为异丁酸叶醇酯,后者为 α -松油醇。

参考文献:

[1] Reverchon E, Della Porta G. Supercritical CO₂ extraction and fraction of lavender essential oil and waxes[J]. *J Agric Food Chem*,1995, 43: 1645—1658.

[2] Stahl E, Quirin K W, Verdichtete D. Gase zur Extraction und Raffination[M]. Springer verlag : Berlin,1987.

[3] Adasoglu N, Dincer S. Optimization of SCEF of essential oil from turish lavender flowers by response surface methodology[A]. Proceeding of the 3rd International Symposium on Supercritical Fluids[C]. Strasbourg : Perrut and Brunner, 1994. 329—334.

[4] 张春玲,赵继飏,张朝英,等. 用 GC-MS 分析云南薰衣草挥发油的化学成分[J]. *河南科学*. 1999,17(4): 388—391.

[5] 解成喜,王强,崔晓明. 薰衣草挥发油化学成分的 GC-MS 分析[J]. *新疆大学学报(自然科学版)*,2002,19(3):294—296.

[6] 陈行烈,瞿建军,赵凡智,等. 新疆薰衣草化学成分的研究[J]. *新疆大学学报(自然科学版)*. 1991,8(4): 81—84.

[7] 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社,1987.

(责任编辑:朱 明)

(上接第 67 页)

[5] Trent III J T, Watts R A, Hargrove M S. Human neuroglobin, a hexacoordinate hemoglobin that reversibly binds oxygen[J]. *J Bio Chem*, 2001, 276: 30106—30110.

[6] Moens L, Dewilde S. Globin in the brain[J]. *Nature*, 2000, 407: 461—462.

[7] Couture M, Burmester T, Hankeln T, *et al.* The heme environment of mouse neuroglobin. Evidence for the present of two conformations of the heme pocket[J]. *J Biol Chem*, 2001,276: 36377—36382.

[8] Sun Y J, Jin K L, Mao X O, *et al.* Neuroglobin is up-regulated by and protects neurons from hypoxic-ischemic injury [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2001, 98: 15306—15311.

[9] Chomczynski P, Sacchi N. Single-step method of RNA isolation by acid guanidium thiocyanate- phenol-chloroform extraction[J]. *Anal Biochem*, 1987, 162: 156—161.

[10] J. 萨姆布鲁克, D. W. 拉塞尔. 分子克隆试验指南第三版(上册)[M]. 黄培堂主译. 北京:科学出版社, 2002.

[11] 卢圣栋. 现代分子生物学实验技术[M]. 北京:中国协和医科大学出版社, 1999: 278—279, 283.

[12] Zhang C G, Wang C L, Deng M Y, Li L, *et al.* Full-length cDNA cloning of human neuroglobin and tissue expression of rat neuroglobin[J]. *Biochemical and Biophysical Research Communication*, 2002, 290: 1411—1419.

[13] Awenius C, Hankeln T, Buemester T. Neuroglobins from the zebrafish danio verio and the puffer fish tefraodon nigroviridis[J]. *Biochem Biophys Res Commun*, 2001, 287: 418—421.

[14] Dewilde S, Laurent K, Burmester T, *et al.* Biochemical characterization and ligand-binding properties of neuroglobin, a novel member of the globin family[J]. *J Biol Chem*, 2001,276: 38949—38955.

[15] Jan M K, Aninda J B, Karin N, *et al.* Ligand binding and protein dynamics in neuroglobin[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2002, 99: 7992—7997.

(责任编辑:杨 萌)