

出峰电流与富集时间有线性关系。对实际样品选择 30 秒已能得到满意结果。

六、静置时间的选择

实验结果见图 4, 静置时间在 5~30 秒间对铅溶出峰电流无影响, 静置时间选为 15 秒。

七、通 N_2 时间和搅拌速率对铅溶出峰电流的影响

实验结果表明, 未通 N_2 时, 铅溶出峰不稳定, 时大时小, 说明 O_2 对溶出峰有影响, 通 N_2 时间在 2.0 分以上时, 即可消除 O_2 的干扰, 得到再现的溶出峰。富集时不搅拌, 峰电流也不稳定, 且峰电流偏小。而在搅拌时, 不论快

慢或通 N_2 联合搅拌, 对峰电流的影响均不明显, 基本上保持一致。这可能是由于悬汞电极表面上的滞流层, 只要在搅拌情况下 (不论快慢) 即可迅速消失, 使电极表面铅离子浓度与本体液中的浓度保持一致, 从而使峰电流不随搅拌速率的变化而变化。

八、样品分析:

取 1.0ml 样品液 (原消化液的 1/10) 和 6.5 ml 0.5 MHAC-NaAC 底液加入 10ml 电解池中, 采用标准加入法, 按实验步骤 2 测定, 在线性范围内得到了良好的结果。表 1 为样品中铅含量的分析结果, 表 2 为方法的回收率。

表1. 无铅松花蛋中铅含量测定结果 (ppm)

测定次数	1	2	3	平均值	标准偏差	变异系数
pb的测定含量	0.032	0.032	0.037			
原样中pb含量	0.32	0.32	0.37	0.34	0.029	8.5%

表2. 铅回收率试验

分析次数	原含pb量 (ppm)	外加pb量 (ppm)	测定值	回收率
1	0.34	1.0	1.32	94%
2	0.34	1.0	1.42	123%

九、干扰试验:

实验表明, 3 倍的 $Cd(II)$ 、700 倍的 $Fe(III)$ 对 pb 的测定没有干扰, 100 倍的 $Cu(II)$ 使 pb 溶出峰电流降低。

十、方法比较:

本法采用样品消化后在消化管中直接定容, 减少了可能的污染, 缩短之分析时间。与文献^[6]所报导的方法比较, 灵敏度大大提高。

本法应用于鲜蛋中铅的测定, 获得了良好结果, 其结果为 0.09~0.12 ppm。本法具有灵敏、快速、简便的特点, 适用于无铅松花蛋等蛋品中铅的测定。

参考文献

- (1) 中华人民共和国卫生部, 《食品卫生检验方法》(理化部分), 标准技术出版社, 22, (1979)。
- (2) 朱果逸、汪尔康, 《电分析化学学术会议论文集》(上册), 8—13, 中国化学会、中国金属学会(1981年, 昆明)。
- (3) I Šinko and J Doležal J Electroanal Chem, 25, 299(1970)。
- (4) M I Abdulari et al Anal Chim Acta, 84, 307 (1976)。
- (5) 陈自强, 食品科学, 第10期, 50~55(1985)。

花椒挥发油初步分析

江苏省植物研究所 王立中

江苏省理化测试中心 纪江

花椒为常用的食品香料, 被誉为“八大味”之一, 在“中国经济植物志”(1961)中列入芳香

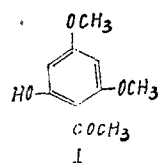
油类, 我国资源广产量大。据载, 仅山东省 1985年产量就达 650 万公斤, 接近全国产量的

三分之一,居各省之首,沂蒙山区的蒙阴县年产也有50万公斤。但是这一山区的大宗土特产品,其挥发油所含的化学成分,迄今尚未有专门资料可寻。国内在四十年代有王昭武等曾对川康产的野花椒(*Zanthoxylum simulans* Hance)挥发油的含量、比重、折光等做过分析^[1],余不多见。但国外食用的山椒 *Xanthoxylum piperitum* DC. 挥发油成分早已见诸报告^[2,3]。这一情况似与国产花椒本身的经济地位不相适应,为此,本文做了分析。分析方法主要采用气—质联机方法,所用仪器不带计算机检索谱库,主成分也未以标样参照,鉴定各成分的分析质谱图并参考有关文献确定。质谱取四个最大丰度峰依次排列以示质谱特征,含量则按归一化法计算,实际是峰面积的百分率。

花椒原料系从蒙阴县购买,植物鉴定请本所分类室刘守炉、熊耀国诸友进行,学名为花椒 *Zanthoxylum bungeanum* Maxim.

(一)分析结果

花椒挥发油系用共水蒸馏取得,无色至淡黄色液体,得率1~1.2%。需指出的是,挥发油主要存于果皮部位,市售的花椒,果皮部份(带果柄及少量细枝刺)占74%左右,种子占26%左右,挥发油得率若以果皮部份计算则为1.35~1.62%。油 $d_{20}^{20} 0.9160 \sim 0.9260$, $n_D^{20} 1.4890 \sim 1.4900$, $[\alpha]_D^{20} -12.9^\circ$ 。蒸馏油/水冷却即析出白色固体,该白色固体易溶于乙醇,丙酮,不溶于水,以热乙醇重结晶,得鳞片状单体,熔点 $81 \sim 83^\circ\text{C}$,产量占花椒投料重量的0.15~0.2%。质谱 $m/z 196(m^+)$, 181(196-15), 178(196-18), 166(181-15), 151(166-15), 138(166-28); 红外光谱显示芳环环 $\text{C}=\text{C}(\nu 1610, 1455)$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}(\nu 1270, 1220\text{cm}^{-1})$, 符合花椒油素(xanthoxlin) 1 结构规律,推定可能即



为该物质。本品无明显气味。

气相色谱显示约70余个成分,这次共鉴定出32个,主要成分除个别外均鉴定,其中单萜8个,含氧单萜11个,酯类3个,其他成分10个。含量最多的是松油烯-4-醇(13.46%)。

(二)仪器及条件

IMS-D300型GC/MS/COM, 不锈钢毛细管柱,柱长45米,固定相PEG-20M,汽化室温度 220°C ,柱温 60°C 下恒温三分钟后,以 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ 程序升温到 80°C ,再以 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 到 120°C ,最后以 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ 到 170°C 止。载气氮气。进样量0.25毫升,低速30cm/hr。电子轰击源电子能量70eV,电离电流 $300\mu\text{A}$,离子源温度 22°C ,倍增电压1100V。

花椒挥发油成分表 表1

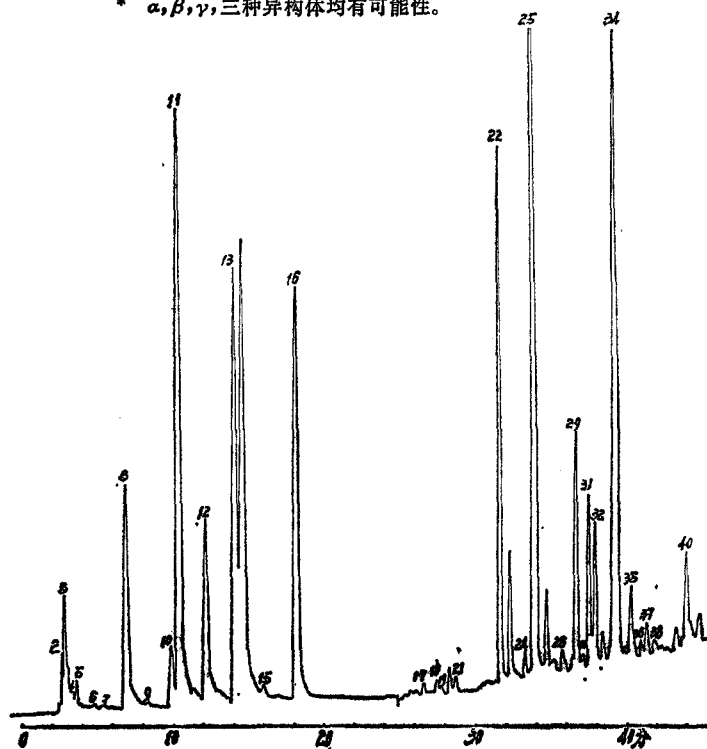
峰号	成 分	质 谱 特 征	含量 %
1	二氧化碳		
2	己烷 ⁽⁴⁾ hexane	57-43-41-56	1.02
3	3-甲基己烷 ⁽⁴⁾ 3-methyl hexane	43-71-56-57	2.08
4	壬烷 ⁽⁴⁾ octane	43-85-57-41	0.39
5	丙酮 ⁽⁴⁾ propanone	43-58-42-39	0.52
6	氧二甲烷 ⁽⁴⁾ oxybismethane	32-45-46-43	0.06
7	3-丁烯-2-酮 ⁽⁴⁾ 3-buten-2-one	55-43-70-33	0.03
8	α -蒎烯 ⁽⁴⁾ α -pinene	93-92-91-77	3.70
9	茨烯 ⁽⁴⁾ camphene	93-121-79-107	0.10
10	β -蒎烯 ⁽⁴⁾ β -pinene	93-41-69-79	1.02
11	桉烯 ⁽⁴⁾ sabinene	93-77-91-41	9.70
12	月桂烯 ⁽⁴⁾ myrcene	93-41-69-39	3.00
13	柠檬烯 ⁽⁴⁾ limonene	68-93-67-136	7.30
15	罗勒烯 ^(4,5) ocimene	93-92-91-79	0.15
16	邻-伞花烃 ⁽⁴⁾	119-134-91-120	7.00

表 2

峰号	成 分	质 谱 特 征	含量 %
17	o-cymene 3-(4-甲基-3-戊烯基)-呋喃 ⁽⁴⁾ 2-(4-methyl-3-pentenyl)-furan	69-41-81-150	0.19
18	顺氧化芳樟醇 ^(4,5) cis-linalool oxide	59-94-43-68	0.20
19	4-羟基-3-甲基-2-(2-丙烯基)-2-环戊烯-1-酮 ⁽⁴⁾ 4-hydroxy-3-methyl-2-(2-propenyl)-2-cyclopenten-1-one	43-67-41-109	0.10
21	反氧化芳樟醇 ^(4,5) trans-linalool oxide	59-79-43-94	0.30
22	芳樟醇 linalool	71-93-41-55	9.10
24	乙酸龙脑酯 ^(4,5) bornyl acetate	32-95-43-93	0.39
25	松油烯-4-醇 ⁽⁴⁾ terpinen-4-ol	71-111-93-43	13.46
28	驱蛔脑 ⁽⁴⁾ ascaridole	43-97-41-71	0.3
29	4,4,5-三甲基-2-环己烯-1-酮 ⁽⁴⁾ 4,4,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-one	96-95-43-41	3.84
30	香叶醛 ⁽⁴⁾ geranial	69-84-41-43	0.13
31	α -松油醇 ^{(4)*} α -terpineol	59-93-136-121	2.82
32	α -松油乙酸酯 ⁽⁴⁾ α -terpinylacetate	121-43-93-136	1.90
34	胡椒酮 ⁽⁴⁾ piperitone	82-110-95-137	10.64
35	橙花醇乙酸酯 ⁽⁴⁾ neryl acetate	69-41-43-68	1.02
36	苯甲基乙基酮 ⁽⁴⁾ methylphenyl ethanone	119-91-134-65	0.26
37	枯茗醛 ^(4,6) cuminal	133-148-105-77	0.39
38	α -松油二烯-2-醛 ⁽⁴⁾ bicyclo (3.1.1)-6,6-dimethyl-hept-2-ene-2-carboxaldeh-	79-107-91-41	0.26

表 3

峰号	成 分	质 谱 特 征	含量 %
40	ylde $\alpha, \alpha, 4$ -三甲基苯乙醇 ⁽⁴⁾ $\alpha, \alpha, 4$ -trimethyl benzeneethanol	43-135-91-65	1.28

* α, β, γ , 三种异构体均有可能性。

气相色谱图

注: Zanthoxylum=Xanthoxylum

参考文献

- (1)王昭武 陈清润 于重喜 1947, 花椒油之初步分析 医药学1(2)32
- (2)朝比奈泰彦 今野运治 1916, 山椒四挥发油成分 药学杂志(日)36, 802
- (3)Tsutomu Sakai Kazuo Yoshihara and Yoshio Hirose 1968, Constituents of fruit oil from Japanese Pepper Bull Chem Soc Jap.41(8)1945
- (4)S. R. Heller and G. W. A. Milne 1978, EPA/NIH Mass Spectral Data Base Vol.1
- (5)Yasuhide Yukawa sho Ito 1973, Spectral Atlas of Terpenes and the Related Compounds
- (6)Yoshiro Masada 1975, Analysis of Essential oil by Gas chromatography and Mass Spectrometry