

藿香挥发性成分的 GC-MS 分析

王建刚

(吉林化工学院分析测试中心, 吉林 吉林 132022)

摘 要: 采用同时蒸馏萃取法提取, 用气相-色谱质谱联用法结合计算机谱图检索, 对藿香挥发性化学成分进行分析鉴定。结果表明: 藿香挥发油得率为 0.37%, 共鉴定出 79 种化合物, 占分离物质的 98.04%; 其主要成分为胡椒酚甲醚(47.60%)、*D*-柠檬烯(5.91%)、丁香烯(6.59%)、丁香酚甲醚(1.87%)、 β -衣兰油烯(1.42%)。

关键词: 藿香; 挥发性成分; 气相色谱-质谱法(GC-MS)

GC-MS Analysis of Chemical Composition of Volatile Oil from *Agastache rugosa*

WANG Jian-gang

(Analysis and Test Center, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China)

Abstract: Simultaneous distillation-extraction followed by GC-MS combined with computer-assisted library search was used for the analysis of volatile compounds in *Agastache rugosa*. Results showed that the yield of volatile oil from *Agastache rugosa* was 0.37%. Totally 79 compounds were identified, among which chavicol methylether (47.60%), *D*-limonene (5.91%), caryophyllene (6.59%), eugenol methyl ether (1.87%) and β -muurolene (1.42%) were prominent compounds.

Key words: *Agastache rugosa*; volatile composition; gas chromatography-mass spectrometry

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2010)08-0223-03

藿香(*Agastache rugosa*), 东北民间称巴蒿, 又名野苏子、山猫巴、拉拉香, 为唇形科藿香属草本植物。中国各省均有分布, 东北各主要山区、半山区, 尤其是长白山区有较大面积野生分布。藿香可全草入药, 具有芳香化湿、祛暑解表、和胃止呕等功效。藿香不仅具有药用价值, 食用价值也很高。由于气味清爽甘甜, 用其制作的菜肴风味独特, 藿香也成为近几年在烹饪行业用得较多的中草药调味品之一^[1-3]。如闻名于北方吉菜系的名菜“庆岭活鱼”, 其主要调味品即为巴蒿^[4]。本实验采用水蒸气蒸馏提取藿香中挥发油, 利用气相色谱-质谱联用技术对挥发油成分进行鉴定, 对以藿香为原料的调味品开发具有重要参考价值。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

藿香样品 2008 年 7 月采自吉林省吉林市老爷岭, 自然晾干, 经吉林化工学院环境与生物工程学院隋新副教授鉴定为唇形科植物藿香。

乙醚(化学纯) 吉林市雄发化学品采购站; 无水硫酸钠(分析纯) 天津塘沽邓中化工厂; 二次蒸馏水。

GC-MS-2010-plus 气相色谱-质谱联用仪(配有电子轰

击离子源, 四级杆质量分析器, GCMS-Solution 数据处理系统) 日本岛津公司; NIST05 版质谱图库; 挥发油提取装置^[5]。

1.2 方法

1.2.1 挥发油提取

将自然干燥的藿香粉碎后过 20 目筛, 称取 40g 于 1000mL 三口烧瓶中, 加入 500mL 二次蒸馏水。连接挥发油装置, 在刻度移液管中加入 10mL 乙醚, 接通冷凝水, 加热回流萃取。10h 后停止蒸馏, 取下刻度移液管放出水层, 将乙醚层移入盛有 2g 无水硫酸钠的 20mL 小瓶中脱水。脱水完全后转移乙醚至另一 20mL 小瓶中, 并用少量乙醚冲洗无水硫酸钠, 合并上述乙醚, 室温挥发脱醚, 称量待测。

1.2.2 实验条件

1.2.2.1 色谱条件

色谱柱: RTX-5MS 石英毛细柱(30m \times 0.32mm, 0.25 μ m); 升温程序: 60 $^{\circ}$ C 保持 3min, 以 4 $^{\circ}$ C/min 升至 100 $^{\circ}$ C, 再以 5 $^{\circ}$ C/min 升至 270 $^{\circ}$ C 保持 15min; 载气(He) 流速 1.84mL/min, 压力 30kPa, 进样量 0.2 μ L; 分流比 100:1。

收稿日期: 2009-07-03

作者简介: 王建刚(1970—), 男, 副教授, 本科, 主要从事仪器分析研究。E-mail: wjg6670@126.com

1.2.2.2 质谱条件

电子轰击(EI)离子源; 电子能量 70eV; 传输线温度 230℃; 离子源温度 200℃; 检测电压 0.8kV; 质量扫描范围 m/z 18~500。

1.2.3 测定方法

取 1.2.1 节处理的挥发油样品 0.2 μ L, 按 1.2.2 节实验条件, 用 GC-MS-2010-plus 气相色谱-质谱联用仪测定, 通过 GC-MS Solution 色谱工作站数据处理系统检索 NIST05 谱图库, 结合有关文献进行人工谱图解析, 确认其各个化学成分; 定性分析后通过 GC-MS Solution 色谱工作站数据处理系统按面积归一化法进行定量分析,

分别求出各化学成分的相对含量。

2 结果与分析

通过同时蒸馏萃取, 得黄色具有特殊芳香气味的挥发油 0.148g, 藿香挥发油得率为 0.37%, 较黑龙江产藿香挥发油提取率(0.51%)少^[6], 这可能与藿香生长地域相关。从藿香中提取的挥发油经气相-色谱质谱分析, 用 NIST05 数据系统检索和人工质谱解析, 确定了 79 种成分, 占总面积的 98.04%。图 1 是气相色谱-质谱联用仪分析得到的藿香挥发油总离子流色谱图。藿香挥发油成分分析和面积归一化法定量分析结果见表 1。

表 1 已确定的藿香挥发油成分
Table 1 Chemical composition of the volatile oil from *Agastache rugosa*

保留时间/min	化合物名称	分子式	相对含量/%	相似度	保留时间/min	化合物名称	分子式	相对含量/%	相似度
3.629	(E)-2-己烯醛	C ₆ H ₁₀ O	0.18	95	22.735	β -衣兰油烯	C ₁₅ H ₂₄	1.42	90
3.86	1-甲基己烷	C ₇ H ₁₆ O	0.12	92	22.862	β -紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₀ O	0.14	93
6.127	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	0.07	97	23.048	反式- α -佛手柑油烯	C ₁₅ H ₂₄	0.07	88
6.627	3-羟基-1-辛烯	C ₈ H ₁₆ O	0.19	96	23.159	甘香烯	C ₁₅ H ₂₄	0.92	93
6.717	苯酚	C ₆ H ₆ O	0.08	96	23.392	α -金合欢烯	C ₁₅ H ₂₄	0.54	95
6.996	β -月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	0.11	92	23.727	双环己基酮	C ₁₃ H ₂₂ O	0.12	86
7.631	(E,E)-2,4-庚二烯醛	C ₇ H ₁₀ O	0.03	93	23.842	δ -杜松烯	C ₁₅ H ₂₄	0.21	92
8.19	D-柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	5.91	94	24.056	二氢猕猴桃内酯	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	0.06	91
8.383	苯甲醇	C ₇ H ₈ O	0.25	96	24.733	月桂酸	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	0.06	92
8.723	苯乙醛	C ₈ H ₈ O	0.15	96	24.803	反式-橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.12	95
9.633	正辛醇	C ₈ H ₁₈ O	0.09	90	25.184	大根香叶醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.28	92
9.824	3-甲基苯酚	C ₇ H ₈ O	0.06	95	25.251	匙叶桉油烯醇	C ₁₅ H ₂₄ O	0.26	90
10.63	β -芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.12	95	25.401	环氧石竹烯	C ₁₅ H ₂₄ O	0.71	95
10.806	壬醛	C ₉ H ₁₈ O	0.12	96	26.704	别香树烯氧化物	C ₁₅ H ₂₄ O	0.09	86
11.094	乙酸辛烯醇酯	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.57	93	26.812	α -杜松醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.11	88
13.228	羊脂酸	C ₈ H ₁₆ O ₂	0.06	90	27.119	杉木醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.25	90
13.387	异蒲勒酮	C ₁₀ H ₁₆ O	0.14	90	27.521	(γ)-7-十四碳烯醇	C ₁₄ H ₂₆ O	0.09	88
14.031	水杨酸甲酯	C ₈ H ₈ O ₃	0.38	97	27.812	α -红没药醇	C ₁₅ H ₂₆ O	1.88	95
14.199	胡椒酚甲醚	C ₁₀ H ₁₂ O	47.60	98	28.382	十四烷醛	C ₁₄ H ₂₈ O	0.04	94
14.414	羊脂醛	C ₁₀ H ₂₀ O	0.28	94	29.405	肉豆蔻酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0.07	95
14.878	2,3-二氢苯并呋喃	C ₈ H ₈ O	0.14	88	30.615	圆柚酮	C ₁₅ H ₂₂ O	0.05	95
15.005	苯并噻唑	C ₇ H ₅ NS	0.14	95	31.249	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	C ₁₈ H ₃₆ O	0.46	96
15.568	4-异丙基苯甲醛	C ₁₀ H ₁₂ O	0.02	92	31.925	水杨酸苄酯	C ₁₄ H ₁₂ O ₃	0.12	96
16.05	对烯丙基苯酚	C ₉ H ₁₀ O	0.97	95	32.185	9,17-十八碳二烯醛	C ₁₈ H ₃₂ O	0.03	90
16.27	(E)-2-癸烯醛	C ₁₀ H ₁₈ O	0.03	91	32.319	9,12,15-十八碳三烯-1-醇	C ₁₈ H ₃₂ O	0.13	92
16.501	天竺葵酸	C ₉ H ₁₈ O ₂	0.04	91	32.84	金合欢基丙酮	C ₁₈ H ₃₀ O	0.05	93
17.056	茴香脑	C ₁₀ H ₁₂ O	0.87	96	33.736	十五烷基酸	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	7.61	94
17.311	吡啶	C ₈ H ₇ N	0.18	93	36.241	西松烯	C ₂₀ H ₃₂	0.15	90
17.945	4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	C ₉ H ₁₀ O ₂	0.14	92	36.624	叶绿醇	C ₂₀ H ₄₀ O	0.34	97
19.118	对甲氧基苯乙酮	C ₉ H ₁₀ O ₂	0.27	97	37.047	9,12-十八碳二烯酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	2.72	92
19.259	3-丙烯基-2-甲氧基苯酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.15	94	37.18	亚麻酸甲酯	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	7.17	92
19.633	异丁子香酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.06	91	37.489	3-羟基孕烷-20-酮	C ₂₁ H ₃₄ O ₂	1.39	86
19.776	可巴烯	C ₁₅ H ₂₄	0.03	93	38.017	1,6-二烯-3-蛇麻醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.20	87
20.046	β -波旁烯	C ₁₅ H ₂₄	0.58	93	38.375	硬脂醇乙酸酯	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	0.09	96
20.247	β -榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	0.13	94	39.927	二十一烷	C ₂₁ H ₄₄	0.08	96
20.639	丁香油酚甲醚	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	1.87	95	40.397	7,15-二烯-3-海松酮	C ₂₀ H ₃₀ O	0.07	90
21.043	丁香烯	C ₁₅ H ₂₄	6.59	95	43.259	二十二烷	C ₂₂ H ₄₆	0.13	95
21.307	荜澄茄油烯	C ₁₅ H ₂₄	0.10	91	46.343	二十五烷	C ₂₅ H ₅₂	0.49	94
21.984	α -丁香烯	C ₁₅ H ₂₄	0.29	94	48.428	菠菜烯	C ₃₀ H ₅₀	0.18	97
22.341	大牻牛儿烯 D	C ₁₅ H ₂₄	0.03	90		合计		98.04	

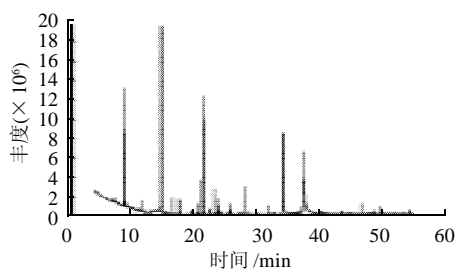


图1 藿香挥发油成分总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of the volatile oil from *Agastache rugosa*

表1 数据说明, 吉林市老爷岭地区藿香挥发油的主要成分为胡椒酚甲醚(47.60%)、*D*-柠檬烯(5.91%)、丁香烯(6.59%)、丁香酚甲醚(1.87%)、 β -衣兰油烯(1.42%)、 α -红没药醇(1.88%)、十五烷基酸(7.61%)、9,12-十八碳二烯酸甲酯(2.72%)、亚麻酸甲酯(7.17%)、3-羟基孕烷-20-酮(1.39%), 占挥发油总量的84.16%。其中胡椒酚甲醚(47.60%)含量最高, 这与岳金龙等^[6]报道的藿香成分有所区别而与王朝等^[7]的报道相符。藿香中不同挥发性成分相混合形成了藿香特有的芳香特征。不同地域、不同生长环境下, 藿香挥发性成分的组成及含量会有所区别, 即藿香存在不同的化学生态型。这说明“庆岭活鱼”的独特风味与原料藿香的化学生态型相关。

对鉴定出的79种化学成分进行归类分析, 发现吉林老爷岭地区藿香挥发油中醚类物质相对含量最高

(50.34%), 其次为烯类(18.27%)、酯类(10.99%)、酸类(7.78%)、醇类(4.13%)、酮类(2.69%)、酚类(1.4%)、烷烃类(0.82%)、醛类(0.54%)。藿香挥发油有它独特的香味, 这与它含有大量的醚、烯、酯类物质相关。

3 结 论

采用同时蒸馏萃取法提取吉林老爷岭地区野生藿香挥发油, 挥发油得率为0.37%。经GC-MS分析, 主要成分为胡椒酚甲醚(47.60%)、*D*-柠檬烯(5.91%)、丁香烯(6.59%)、丁香酚甲醚(1.87%)、 β -衣兰油烯(1.42%)、它们使“庆岭活鱼”呈现出独特的风味。

藿香挥发油具有芳香健胃, 清咳解暑的作用, 对其化学成分的研究, 为以藿香为原料的新型调味品开发提供了参考依据。

参考文献:

- [1] 张秋菊. 藿香资源的开发利用[J]. 人参研究, 2004(3): 10-22.
- [2] 胡伟建, 马西英. 长白山膳药兼用的唇形科山野菜[J]. 中国种业, 2001(5): 30-31.
- [3] 徐明, 孙宝俊, 刘娥. 藿香栽培与采摘实用技术[J]. 辽宁农业科学, 2000(4): 49-50.
- [4] 霍芳, 孙建忠, 沈静, 等. 东北藿香为原料的炖鱼用复合调味料的研制[J]. 中国调味品, 2007(6): 60-62.
- [5] 何兵, 田吉. 挥发油测定建议装置[J]. 泸州医学院学报, 2003, 26(5): 407-409.
- [6] 岳金龙, 潘雪峰, 王举才. 东北藿香挥发油化学成分分析[J]. 东北林业大学学报, 1998, 26(1): 72-74.
- [7] 王朝, 霍芳, 肖萍, 等. 藿香醇提物与挥发油成分的比较分析[J]. 辽宁中医药大学学报, 2008, 10(1): 126-127.