

牡丹香精的化学成分研究

刘更涛, 王成娟 (北京东西电子技术研究所质谱应用实验室)

摘要: 采用 GC-MS 法分析牡丹香精, 共鉴定了 22 种化学成分, 峰面积归一化, 主体香气成分, 为 2-苯乙烯-辛醛, 约占 27.6%, 其余醇类约占 40.2%, 酚类化合物约占 1.2%, 酯类约占 20.6%, 酮类化合物约占 4.65%。

关键词: 牡丹香精, GC-MS, 成分分析

牡丹具有迷人的芳香, 香气浓郁; 牡丹香料在化妆品行业、食品行业、装饰行业都有非常广泛的用途, 具有很高的经济价值。天然提取的香精价格昂贵, 产量远远不能满足市场的需要, 随着精细化工技术的发展, 人们开始进行香精的人工合成, 以弥补天然香料的不足。调香人员必须具有丰富的经验和高超的技术, 还必须借助仪器分析手段, 了解天然香精的化学组成, 作为人工调香时的参考。气相色谱虽然具有很高分离效率, 能够分离多达数十种甚至更多的复杂组分, 但是在定性分析方面有一定的困难。目前公认的最有效的定性、定量分析手段是气相色谱-质谱联用技术 (GC-MS)。在我国, 这类仪器长期以来主要依靠进口, 价格昂贵, 直接制约着我国香精香料行业的发展。本实验采用北京东西分析仪器有限公司研制 GC-MS 3100 型气相色谱质谱联用仪, 对天然牡丹提取物进行分析, 各组分得到了很好的分离, 并获得了质量良好的质谱图(见附录), 通过质谱库检索, 鉴定了牡丹香气的化学组成, 可为调香人员提供一定的参考。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: GC-MS 3100 色谱/质谱仪(北京东西分析仪器有限公司产品)

丙酮 (分析纯) 重蒸馏处理, 北京化学试剂二厂

1.2 测试条件与方法

GC 条件: 色谱柱 DB-5MS, 30m×0.25mm×0.25μm; 进样方式: 1.0 μL 不分流进样, 1min 后打开分流阀, 分流比 1:100; 柱流量: 1.0ml/min, 载气为 He; 进样口温度 250 °C; 柱箱初始温度为 40 °C 保持 2 min, 以 10 °C/min 升温至 250 °C, 保持 5 min。

质谱条件：EI 源；电子能量：70 eV；离子源温度 200 °C；接口温度：220 °C；采用全扫描方式，扫描质量范围：40~400 amu；扫描周期：0.5 s；倍增器高压：1000 V；溶剂延迟时间：2.5 min。

分析步骤：用微量进样器 (10 µL) 从样品瓶下部吸取 1 µL 样品注入 GC 进样口，采集数据，用 MS 3000 数据处理工作站进行谱图处理和质谱库检索 (使用 NIST 质谱数据库)。

1.3 样品及制备

牡丹提取物，使用重蒸馏的丙酮将该牡丹提取物按照 1:20 的比例稀释，转入离心管内密封保存。

2 结果与讨论

用 GC-MS 3100 分析牡丹香精得到的总离子流色谱示于图 1，对应的质谱图列于附录中。经质谱库检索(用 NIST 质谱库)，共鉴定了 22 种化学成分，分析结果列于表 1。第 17 号峰是牡丹香精的主体香气成分，为 2-苯乙烯-辛醛，约占 27.6%，其余醇类约占 40.2%，酚类化合物约占 1.2%，酯类约占 20.6%，酮类化合物约占 4.65%。

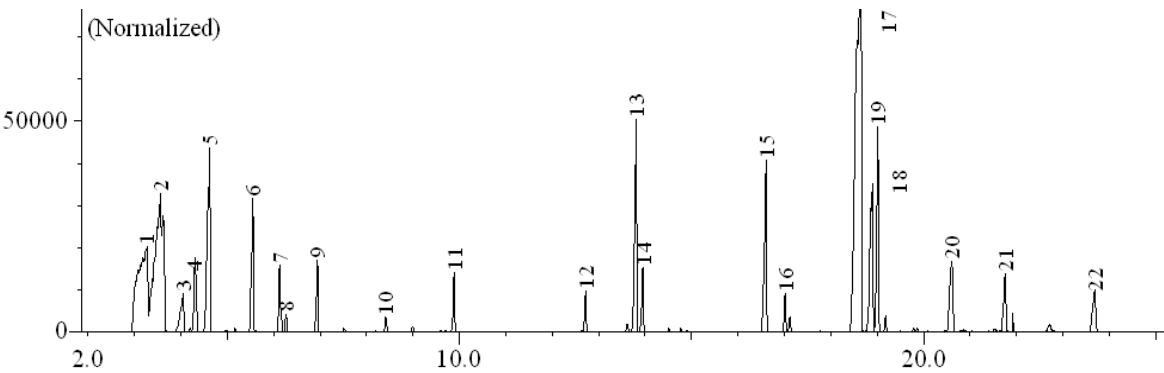


图 1 用 GC-MS 分析牡丹精油得到的总离子流图

表 1 牡丹精油的化学成分面积归一法定量分析结果

峰号	保留时间 (min)	化合物名称	峰面积	相对含量 (%)
1	3.19	2-Propanol,1,1'-Oxybis-O	355370	7.90776
2	3.56	Dipropylene glycolO	556375	12.38057
3	4.05	2-Butanol,3,3'-Oxybis-O	80712	1.79602
4	4.31	1,6-Octadien-3ol,3,7-dimethyl-O	108150	2.40658
5	4.62	PhenylethylAlcoholO	303024	6.74295

6	5.55	Acetic acid,phenylmethyl esterO	153641	3.41885
7	6.01	p-Menth-1-en-8-ol-O	79686	1.77319
8	6.27	1-Methyl-4-(1-methylethylidene)cyclohexanol	11217	0.2496
9	6.94	6-Octen-1-ol,3,7-dimethyl-, (R) -0	73856	1.64346
10	8.41	3-Phenylpropanol,1,1-dimethyl-O	13759	0.30617
11	9.89	EugenolO	56460	1.25636
12	12.72	3-Penten-2-one-4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-	40942	0.91105
13	13.81	LilialO	278738	6.20253
14	13.95	Benzoicacid,2-hydroxy-,3-methylbutyl esterO	69364	1.5435
15	16.61	Cyclopentaneacetic acid,3,-oxo-2-pentyl-,methyl esterO	229513	5.10717
16	17.02	n-Hexyl salicylateO	40441	0.8999
17	18.65	Octanal,2-(phenylmethylene)-O	1239905	27.59061
18	18.90	Benzyl BenzoateO	266745	5.93566
19	19.01	(9Z)-9-Heptadecene-4,6-diyn-8-ol #	231950	5.1614
20	20.61	Galoxolide	136880	3.04588
21	21.76	Phenylacetic acid, phenethyl esterO	87822	1.95423
22	23.69	Ethylene brassylateO	79388	1.76656

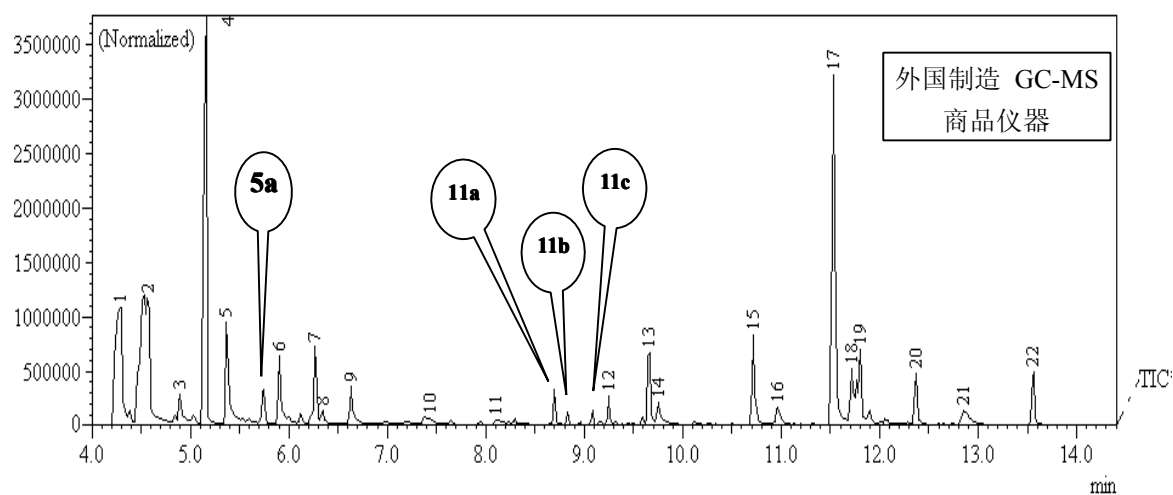
为了验证方法用外国制造的 GC-MS 商品仪器分析同一个样品，得到的总离子流色谱图 (TIC) 以及质谱图示于附录中，共鉴定了 26 个化合物，其中 22 个与用 GC-MS3100 得到的结果是一致的。用这两台 GC-MS 得到的质谱图十分吻合 (见附录)。用外国仪器多鉴定了 4 个成分 (见附录中 5a, 11a, 11b, 11c)，主要是这两台 GC-MS 使用的色谱柱性能的差异也会影响灵敏度。

用进口仪器与国产仪器得到的总离子流色谱图 (TIC)，基本上是一致的 (用峰面积比计算各组分的含量只能算是半定量)；但 TIC 4[#] 峰 (3,7 - 二甲基 - 1,6 - 辛二烯-3-醇) 的差别特别突出，用进口仪器得到的 TIC 图中，该成分为主成分。造成如此大差别的确切原因，有待进一步研究；一个可能的原因是进口仪器的色谱柱已使用了多时，由于色谱柱的固定相流失，色谱柱的液膜厚度下降，性能有明显的变化。对比两台仪器得到的 TIC 图，直观地看到，在进口仪器得到的 TIC 图中，不饱和脂肪醇及不饱和环烷醇的峰高均略高。

3 结论

东西分析仪器有限公司产品 GC-MS 3100 测试牡丹精油的组成成分，并与进口仪器的检测结果作比较，证明国产的 GC-MS3100 也可用于分析天然产物中可挥发性组分，已达到实际使用的水平。

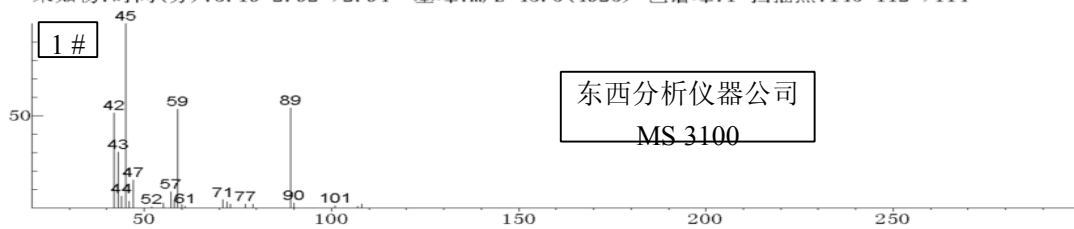
附录:



TIC:扫描次数:3033 扫描时间:2.10-40.00 [42.00u -> 400.00u] Peak=220

峰号	保留时间	峰高	面积	面积百分比	峰类型
1	3.19	17363	355370	7.90776%	BV
2	3.56	32620	556375	12.38057%	VV
3	4.05	9188	80712	1.79602%	BB
4	4.31	17668	108150	2.40658%	VB
5	4.62	43640	303024	6.74295%	BB
6	5.55	31720	153641	3.41885%	BV
7	6.13	15809	79686	1.77319%	BB
8	6.27	3550	11217	0.2496%	BB
9	6.94	17127	73856	1.64346%	BB
10	8.41	3470	13759	0.30617%	BB
11	9.89	14146	56460	1.25636%	BB
12	12.72	9517	40942	0.91105%	BB
13	13.81	50307	278738	6.20253%	BB
14	13.95	15297	69364	1.5435%	BB
15	16.61	40670	229513	5.10717%	BB
16	17.02	9125	40441	0.8999%	BV
17	18.65	76510	1239905	27.59061%	BB
18	18.90	35083	266745	5.93566%	BV
19	19.01	48525	231950	5.1614%	VB
20	20.61	16740	136880	3.04588%	BB
21	21.76	13720	87822	1.95423%	BB
22	23.69	10032	79388	1.76656%	BB

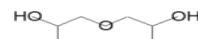
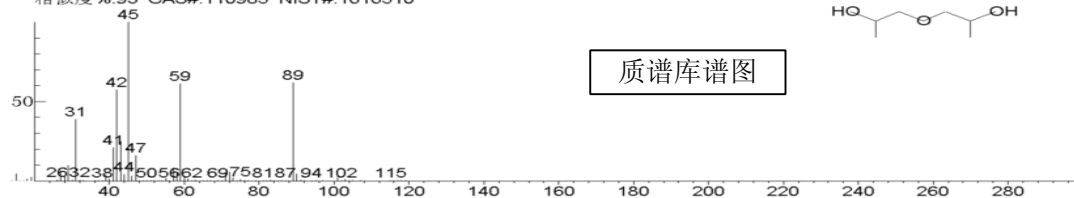
未知物:时间(分):3.19-2.92->2.94 基峰:m/z 45.0(4920) 色谱峰:1 扫描点:140-112->114



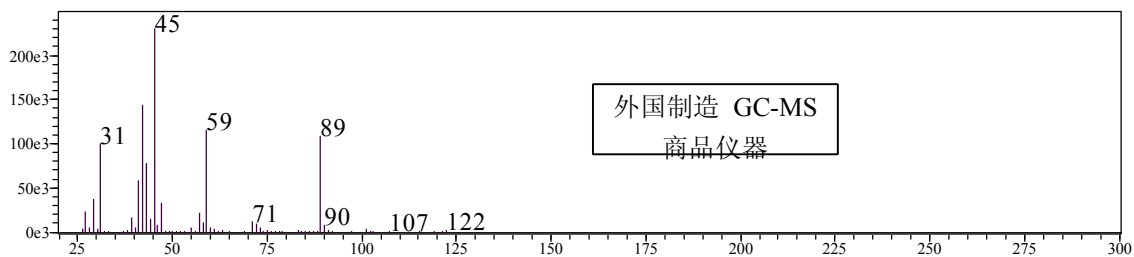
东西分析仪器公司

MS 3100

2-Propanol, 1,1'-oxybis-
库ID:-1 分子式:C6H14O3 分子量:134 离子数量:810
相似度%:93 CAS#:110985 NIST#:1616510



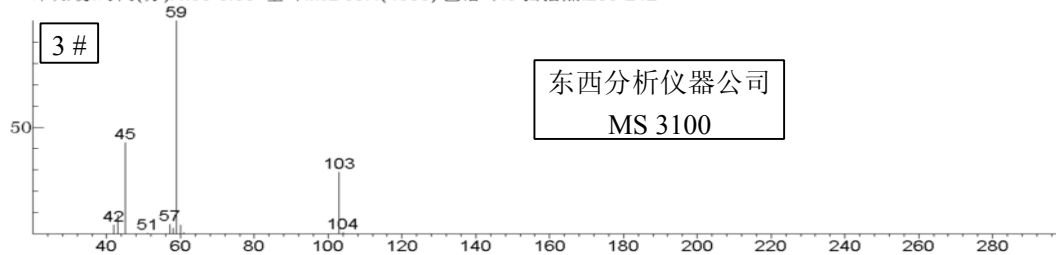
质谱库谱图



外国制造 GC-MS

商品仪器

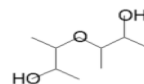
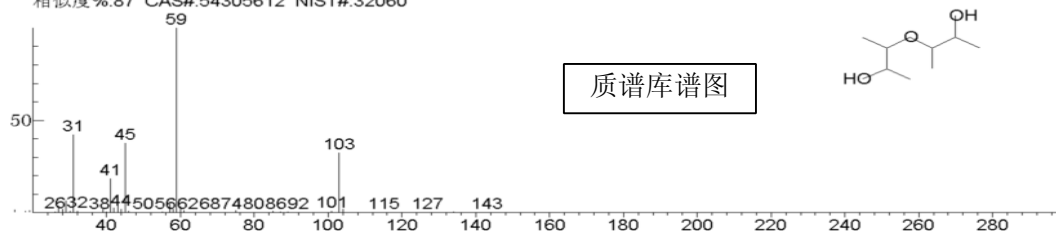
未知物:时间(分):4.05-3.88 基峰:m/z 59.1(4686) 色谱峰:3 扫描点:230-212



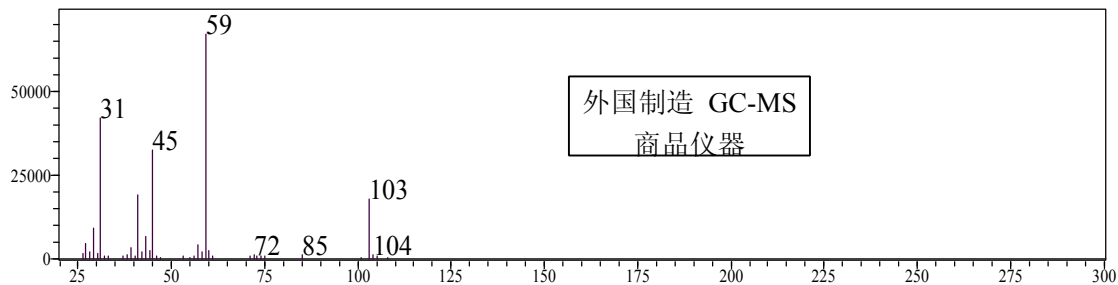
东西分析仪器公司

MS 3100

2-Butanol, 3,3'-oxybis-
库ID:-1 分子式:C8H18O3 分子量:162 离子数量:1010
相似度%:87 CAS#:54305612 NIST#:32060



质谱库谱图



外国制造 GC-MS

商品仪器