蒜头果挥发油提取及化学成分分析

刘雄民* 李伟光 李飘英 周永红
(广西大学化学化工学院 南宁 530004)

摘 要 以植物资源蒜头果为原料,采用水蒸气蒸馏法分别提取果实和枝叶挥发成分,用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)定性定量分析了其化学成分。结果表明,蒜头果果实中的果肉和果皮精油得率为 1.3%,共检测出 10个色谱组分,鉴定了 6种化合物,占总离子流出峰面积的 99.37%,其中,苯甲醛 78.79%,苯甲醇 14.69%,扁桃腈 4.74%,苯甲酸 0.15%,苯甲酸苯甲酯 0.12%,苯甲酸扁桃酯 0.88%。蒜头果枝叶精油得率为 0.3%,共检测出 6个色谱组分,鉴定了 4种化合物,占总离子流出峰面积的 99.6%,其中,苯甲醛 61.88%,苯甲醇 1.51%,扁桃腈 24.80%,苯甲酸 11.32%。采用 N_2气保护下减压精馏得到纯度 98%的苯甲醛,收率 80.8%。

关键词 蒜头果,挥发油,苯甲醛,化学成分,GC—MS
中图分类号:O629.6 文献标识码:A 文章编号:1000-0518(2007)08-0968-03

目前,蒜头果(*Malania Oleifera Chum et Lee*,又名山桐果)的研究主要集中在种植和生态学及果仁脂肪酸组成与应用[1~6]和其果皮果肉提取芳香精油和分离苯甲醛[7]。本文采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)定性定量分析了蒜头果的果实和枝叶提取挥发油的化学成分,为综合利用蒜头果资源提供基础数据。

蒜头果的果实和枝叶采自广西巴马县;乙醚(含量≥99.0%),苯甲醛(含量≥98.5%),苯甲醇(含量≥99.0%),苯甲酸(含量≥99.5%),以上试剂均为分析纯。GC-MS/QP5050A型气相色谱-质谱联用仪(日本岛津),色谱柱 DB-1(J&W Scientific, USA),30 m×0.25 mm,高纯 He气为载气,进样量 2 μL,初始温度 70 ℃,按升温速率 2 ℃/min升至 150 ℃,再以 3 ℃/min速率先由 150 ℃升至 180 ℃,然后以 5 ℃/min升至 270 ℃;进样口温度 250 ℃,柱前压为 50 kPa,分流比 1∶59,EI离子源,接口温度 230 ℃,电子能量 70 eV,电子倍增器电压 1.5 kV,质谱分辨率为(m/z)1,扫描范围 20~700。

采用计算机对各峰的质谱图进行 NIST标准谱库检索,根据质谱裂解规律进行核对,苯甲醛、苯甲醇和苯甲酸参考标准样品图谱和相关文献确定其化学结构。

取新鲜蒜头果的果皮果肉(果实去掉核)或新鲜枝叶 400 g置于挥发油提取器中,按常规水蒸气蒸馏法提取 6 h,静置分层后分离出挥发油称重。水蒸气蒸馏实验重复 3次,取平均值。

上述静置分层分离后剩余水溶液用乙醚萃取,萃取后所得醚液用无水硫酸钠干燥,再于 50 ℃水浴中回收乙醚,获得具有苯甲醛气味的浅黄色油状物,提取实验重复 3次,取平均值。

苯甲醛的分离:取果皮果肉挥发油 30 g,在通 N_2气保护下于真空度 1.3 kPa减压精馏(精馏柱的填料高度为 0.5 m),收集温度 60~65 ℃范围的馏分,得到产物 19.5 g,苯甲醛含量 98%,回收率 80.8%。

结果与讨论

蒜头果果皮果肉挥发油的主要成分:新鲜蒜头果的果实中约 60%的质量为果皮果肉,40%为核,采用水蒸汽蒸馏方法[7]从蒜头果果皮果肉提取精油和天然苯甲醛,精油提取率为 1.3%。挥发油进行 GC-MS分析,共检出 10个色谱组分,其总离子流色谱图见图 1。用苯甲醛、苯甲醇、苯甲酸标准品进行对照,分析结果如表 1所示。

分离后剩余水溶液的乙醚萃取物共检出除乙醚外 5个色谱组分,其总离子流色谱图见图 2。分析结果如表 2所示。

2006-08-14收稿,2007-02-10修回
广西自然科学基金项目资助(桂科回 0448002)
通讯联系人:刘雄民,男,博士,教授;E-mail:xmliu1@gxu.edu.cn;研究方向:香料化学,天然产物化学

表 1　蒜头果果皮果肉挥发油的化学成分

Table 1　Chemical constituents of essential oil from peel and flesh of Malania Oleifera Chum

No.	Time/min	Compound	Mr	Formula	Area/%	Similarty/%
1	4.775	benzaldehyde	106	C_7H_6O	78.79	98
2	6.425	Benzyl alcohol	108	C_7H_8O	14.69	95
3	9.775	no identification			0.08	
4	10.893	no identification			0.35	
5	12.517	mandelonitrile	133	C_8H_7NO	4.74	93
6	14.277	no identification			0.08	
7	15.758	benzoic acid	122	$C_7H_6O_2$	0.15	93
8	18.017	benzyl benzoate	212	$C_{14}H_{12}O_2$	0.12	95
9	19.778	α-cyanobenzyl benzoate	225	$C_{14}H_{11}NO_2$	0.88	88
10	20.162	no identification			0.12	

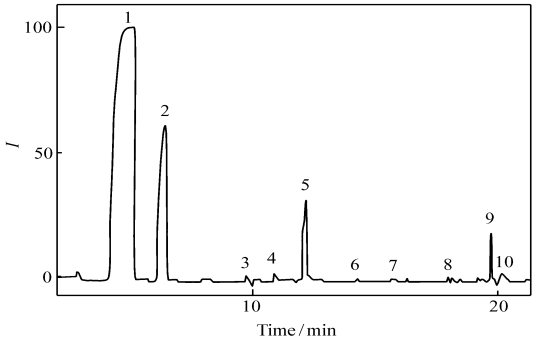

图 1　蒜头果果皮果肉挥发油的总离子流图

Fig. 1　Total ion chromatogram of essential oil from peel and flesh of Malania Oleifera Chum

1～10 see Table 1

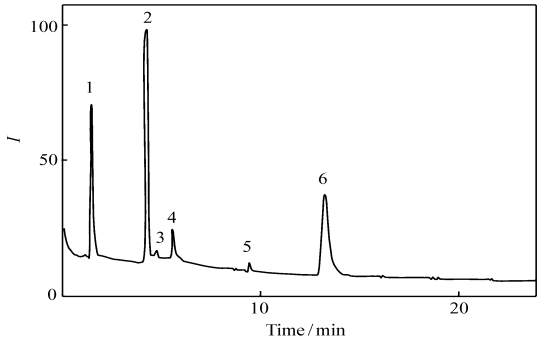

图 2　从水相中萃取挥发油的化学成分的总离子流图

Fig. 2　Total ion chromatogram of chemical constituents of oil extracted from water-soluble fraction

1～6 see Table 2

表 2　从水相中萃取挥发油的化学成分

Table 2　Chemical constituents of oil extracted from water-soluble fraction

No	Time/min	Compound	Mr	Formula	Area/%	Quality/%
1	1.521	Diethyl ether		C_4H_6O	25.23	98
2	4.673	benzaldehyde	106	C_7H_6O	48.35	98
3	5.102	no identification			0.32	
4	6.314	Benzyl alcohol	108	C_7H_8O	4.69	95
5	9.452	no identification			0.24	
6	12.517	mandelonitrile	133	C_8H_7NO	21.17	93

蒜头果枝叶挥发油的主要化学成分: 蒜头果枝叶亦有浓郁的苦杏仁气味, 采用水蒸汽蒸馏提取其精油, 精油提取率为 0.3%。挥发油进行 GC-MS分析, 共检出 6个色谱组分, 分析结果如表 3所示。

表 3　蒜头果枝叶挥发油的化学成分

Table 3　Chemical constituents of volatile compounds from branches and leaves of Malania Oleifera Chum

No	Time/min	Compound	Mr	Formula	Area/%	Quality/%
1	5.105	benzaldehyde	106	C_7H_6O	61.88	98
2	6.476	Benzyl alcohol	108	C_7H_8O	1.51	95
3	9.927	no identification			0.12	
4	10.954	no identification			0.28	
5	12.288	mandelonitrile	133	C_8H_7NO	24.80	93
6	14.305	benzoic acid	122	$C_7H_6O_2$	11.32	93

蒜头果果皮果肉挥发油的 10个色谱组分中, 确认了 6个化合物, 占总离子流出峰面积的 99.37%,

其中苯甲醛占 78.79%,苯甲醇 14.69%,扁桃腈 4.74%,苯甲酸 0.15%,苯甲酸苯甲酯 0.12%,苯甲酸扁桃酯 0.88%。从蒜头果枝叶挥发油中确定了 4种化合物,占总离子流出峰面积的 99.6%,其中苯甲醛占 61.88%,苯甲醇 1.51%,扁桃腈 24.80%,苯甲酸 11.32%。

天然苯甲醛在食品、饮料等领域得到广泛应用。现在商品化的天然苯甲醛主要来源是从苦杏仁提取,苦杏仁中苯甲醛含量低,原料有限,价格很高。因此,发展蒜头果种植、综合利用该植物生产天然苯甲醛具有潜在的经济价值。

参 考 文 献

1 Editorial Committee of the Oil Plants in China(中国油脂植物编写委员会编). The Oil Plants in China(中国油脂植物)[M]. Beijing(北京): Science Press(科学出版社出版), 1987: 88

2 NING De-Lu(宁德鲁). Chinese Wild Plant Resources(中国野生植物资源)[J], 2004, **23**(6): 24

3 ZHOU Yong-Hong(周永红), LI Wei-Guang(李伟光), YI Feng-Ping(易封萍). Chinese J Chromatography(色谱)[J], 2001, **19**(2): 147

4 ZHOU Yong-Hong(周永红), LIU Xiong-Min(刘雄民), WANG Li-Sheng(王立升). J Guangxi Univ(广西大学学报)[J], 2002, **27**(4): 298

5 PAN Xiang-Bo(潘湘波), LIANG Jing-Juan(梁静娟), LIU Xiong-Min(刘雄民), XIONG De-Yuan(熊德元), LI Piao-Ying(李飘英). Chinese J Appl Chem(应用化学)[J], 2004, **21**(8): 850

6 DU Kun(杜琨), LIU Xiong-Min(刘雄民), HUANG Hong-Miao(黄宏妙), LI Wei-Guang(李伟光), LI Piao-Ying(李飘英). Chinese J Appl Chem(应用化学)[J], 2004, **21**(10): 1063

7 LIU Xiong-Min(刘雄民), LI Wei-Guang(李伟光), LI Piao-Ying(李飘英). CN ZL02 139 271.4[P], 2004

Extraction and Chemical Components of Essential Oils of Malania Oleifera Chum

LIU Xiong-Min*, LI Wei-Guang, LI Piao-Ying, ZHOU Yong-Hong

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004)

Abstract The essential oil from Malania Oleifera Chum was extracted by steam distillation, and the chemical components were identified and determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method. The results show that the yield of essential oil was 1.3% from peel and flesh of Malania Oleifera Chum, and 6 compounds (99.37%) of 10 chromatographic components in the oil were identified. The major constituents include benzaldehyde (78.79%), benzyl alcohol (14.69%), mandelonitrile (4.74%), benzoic acid (0.15%), benzyl benzoate (0.12%), α-cyanobenzyl benzoate (0.88%). The yield of oil extracted from the branches and leaves was 0.3%, which contains 6 chromatographic components and 4 compounds (99.6%) in that were identified, the major components were benzaldehyde (61.88%), benzyl alcohol (1.51%), mandelonitrile (24.80%) and benzoic acid (11.32%). The yield of benzaldehyde was 80.8%, purity was 98% by vacuum rectification in N_2.

Keywords Malania Oleifera Chum, essential oil, benzaldehyde, chemical constituent, GC-MS