

# 同时蒸馏萃取-气质联用分析 艾草挥发性成分

刘永国<sup>1</sup>, 张晓梅<sup>1</sup>, 艾娜丝<sup>2</sup>, 孙宝国<sup>1</sup>, 任清<sup>1,\*</sup>

(1.北京工商大学食品学院, 食品风味化学北京市重点实验室,  
食品添加剂与配料北京高校工程研究中心, 北京 100048;  
2.天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300457)

**摘要:**采用同时蒸馏萃取法, 并结合气相色谱-质谱联用进行提取并分析艾草中的挥发性成分。实验结果表明, 以乙醚为萃取溶剂时, 使用DB-WAX型号毛细管色谱柱, 鉴定出62种物质, 而通过毛细管色谱柱HP-5鉴定出89种物质; 以二氯甲烷为萃取溶剂时, 在DB-WAX中经GC-MS鉴定出35种物质, 在HP-5中鉴定出106种物质。使用两种萃取剂及两种不同极性的色谱柱共鉴定出159种物质, 其中含量较大的有桉油精、石竹烯氧化物、石竹烯、3,3,6-三甲基-1,5-庚二烯-4-酮、3,3,6-三甲基-1,5-庚二烯-4-醇等。

**关键词:**艾草, 挥发性成分, 同时蒸馏萃取(SDE), 气相色谱-质谱(GC-MS)

## Analysis of volatile components of *Artemisia argyi* by simultaneous distillation extraction and gas chromatography-mass spectrometry

LIU Yong-guo<sup>1</sup>, ZHANG Xiao-mei<sup>1</sup>, AI Na-si<sup>2</sup>, SUN Bao-guo<sup>1</sup>, REN Qing<sup>1,\*</sup>

(1.School of Food and Chemical Engineering of Beijing Technology and Business University, Beijing Key Laboratory of Flavor Chemistry, Beijing Higher Institution Engineering Research Center of Food Additives and Ingredients, Beijing 100048, China;

2.College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** Volatile compounds of *Artemisia argyi* were extracted and analyzed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) with the method of simultaneous distillation extraction (SDE). When taken diethyl ether as extraction solvent, 62 compounds were identified by GC-MS in the DB-WAX column, and 89 compounds in the HP-5 column; when taken methylene chloride as extraction solvent, 35 compounds were identified by GC-MS in the DB-WAX column, and 106 compounds in the HP-5 column. Totally, 159 compounds were verified by SDE-GC-MS with the two extraction solvent in the two columns. The prominent compounds were Eucalyptol, Caryophyllene oxide, Caryophyllene, 3,3,6-trimethyl-1,5-heptadien-4-one, 3,3,6-trimethyl-1,5-heptadien-4-ol, etc.

**Key words:** *Artemisia argyi*; volatile compounds; simultaneous distillation extraction (SDE); Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2013)06-0170-08

艾草 (*Artemisia argyi*), 又名艾蒿、香艾, 为菊科蒿属多年生野生草本植物<sup>[1-2]</sup>。在菊科蒿属类植物中, 有许多种类具有重要的药用价值。比如, 茵陈 (*Artemisia capillaris herba*) 具有一定的抗炎、利尿作用, 墨西哥蒿 (*Artemisia mexicana*) 有利于刺激食欲、促进消化<sup>[3]</sup>。艾草, 作为其中的一员, 同样具有很多良好的药用和保健作用。它分布广泛、价格低廉、是我国一种常见的传统中草药的原料来源, 有散寒止痛、

温经止血的功效, 对疟疾、肝炎、癌症、过敏和炎症等症状都有良好的治疗效果, 并且能够抑制由真菌、细菌和病毒等引起的传染疾病的发生和传播<sup>[4-6]</sup>。目前已知艾草的挥发油含有广谱杀菌的有效成分, 比如桉油精、樟脑等, 是一种新型的空气杀菌的药剂<sup>[2-3]</sup>。有文献报道, 艾草还含有黄酮类、萜烯类成分<sup>[6-7]</sup>, 具有一定的抗氧化作用。另外, 艾草由于其特有的风味, 对于改善食品的感官品质具有独到的作用<sup>[8-10]</sup>。同时蒸馏萃取于1964年由Likens和Nickerson发明, 将水蒸气蒸馏和溶剂萃取合二为一, 使样品的挥发蒸汽与溶剂充分融合, 反复萃取, 浓缩后得到挥发性物质含量相对较高的混合液。与单纯溶剂萃取、固相微

收稿日期: 2012-08-31 \* 通讯联系人

作者简介: 刘永国 (1973-), 男, 在读博士, 实验师, 研究方向: 食品香精香料。

萃取、溶剂辅助蒸发相比,具有萃取完全、溶剂使用量少、操作简单易行的优点,是目前一种常用的挥发性成分提取方法<sup>[1]</sup>。本实验采用乙醚和二氯甲烷作为萃取溶剂,通过同时蒸馏萃取的方法提取艾草中的挥发性成分,并选择强极性的DB-WAX色谱柱和弱极性的HP-5色谱柱进行气相色谱-质谱分析,为较全面的获得艾草挥发性成分信息,同时鉴定和改善艾草及其加工产品的风味与香气提供一定的理论依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与设备

艾草干品 2011年采自安徽池州;重蒸乙醚和二氯甲烷、无水硫酸钠 均为分析纯,国药集团化学试剂北京有限公司;C7-C30正构烷烃标准品 色谱纯,北京百灵威化学技术有限公司。

气相色谱-质谱联用仪 Agilent 6890N-5973i (色谱柱:DB-WAX毛细管柱,30.0m×250μm×0.25μm), Agilent 7890N-5875i (色谱柱:HP-5毛细管柱,30.0m×250μm×0.25μm) 美国安捷伦科技有限公司;同时蒸馏萃取装置 北京肯堡博美实验器皿有限公司;DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器 河南省予华仪器有限公司;N-Evap系列氮吹仪 美国 Organomation公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 同时蒸馏萃取方法 取干品艾草20g,将其剪碎成1~2cm长的短段状,然后置于500mL圆底烧瓶中,加入250mL去离子水,待干品艾草完全被浸润后,将圆底烧瓶置于同时蒸馏萃取装置(见图1)的重

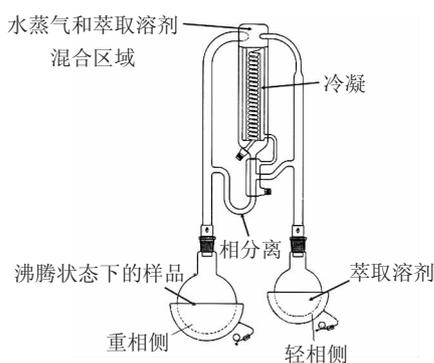


图1 同时蒸馏萃取装置

Fig.1 The apparatus of simultaneous distillation extraction

相侧,油浴加热,温度控制在(120±2)℃,磁力搅拌;取无水乙醚60mL置于100mL圆底烧瓶中,水浴加热,温度控制在(45±1)℃。连续蒸馏萃取3h。萃取结束,将萃取液用无水硫酸钠干燥过夜,过滤后,滤液在45℃水浴用Vigreux柱浓缩至约5mL,再用氮吹仪进一步浓缩至约1mL。

使用二氯甲烷作为萃取溶剂时,方法同上,但要将装有干品艾草的水相置于同时蒸馏萃取装置的轻相侧,二氯甲烷置于重相侧,并且二氯甲烷的水浴加热温度要控制在(52±1)℃。

将乙醚、二氯甲烷的萃取液分别装入小瓶,密封置于冰箱中冷藏保存,待进样分析。

1.2.2 GC-MS分析条件 色谱柱:DB-WAX毛细管柱、HP-5毛细管柱,均为30.0m×250μm×0.25μm。进样量1μL,分流进样,分流比20:1,进样口温度:250℃,初温35℃,保留1min,以3℃/min的速度升至240℃,保持3min。溶剂延迟:2.5min。载气:高纯He(99.999%),流速1.0mL/min。离子源温度230℃,四级杆温度150℃,MS电离方式EI,电子能量70eV,质量扫描范围30~350m/z。

1.2.3 定性定量分析 定性分析:采用Nist 08和Demo谱库检索,结合保留指数和手动解谱等方法共同确定。保留指数计算公式:

$$RI=100n+100\times\frac{t_r-t_n}{t_{n+1}-t_n}$$

式中:RI为保留指数;n和n+1分别为未知物流出前后正构烷烃碳原子数, $t_n$ 和 $t_{n+1}$ 分别为相应正构烷烃的保留时间; $t_r$ 为未知物在气相色谱中的保留时间 $t_n < t_r < t_{n+1}$ 。

定量分析:采用峰面积归一化法计算检测出组分的相对百分含量。

## 2 结果与分析

采用乙醚和二氯甲烷作为萃取溶剂,经过同时蒸馏萃取3h并干燥、浓缩后,分别取1μL艾草萃取物浓缩液,采用两种不同极性的色谱柱DB-WAX和HP-5,进行GC-MS分析,所得的质子总离子图如图1所示。通过MSDCHEM工作站检索Nist 08和Demo谱库检索结构及结合保留指数、手动解谱等方法进行分析,结果如表1、图2~图5所示。

由表1及图6可知,两种溶剂所萃取到的艾草提

表1 艾草挥发性成分的SDE-GC-MS分析结果

Table 1 The volatile compounds of *Artemisia argyi* by SDE-GC-MS

序号	化合物名称	CAS号	匹配度	保留指数		DB-WAX相对含量 (%)		HP-5相对含量 (%)	
				DB-WAX	HP-5	乙醚	二氯甲烷	乙醚	二氯甲烷
1	甲基环戊烷	000096-37-7	91	-	-	-	-	0.07	-
2	四氢呋喃	000109-99-9	86	-	-	-	-	-	0.01
3	2-丁烯醛	000123-73-9	91	-	-	-	-	-	0.01
4	3-甲基丁醛	000590-86-3	91	-	-	-	-	-	0.04
5	(Z)-1,3-联乙炔-1-醇	070415-58-6	86	-	-	0.01	-	-	-
6	异丁烯醛	000078-85-3	91	-	-	-	0.17	-	-
7	乙酸乙酯	000141-78-6	90	-	-	0.42	-	-	-
8	苯	000071-43-2	94	922	-	0.63	-	0.63	-

续表

序号	化合物名称	CAS号	匹配度	保留指数		DB-WAX相对含量 (%)		HP-5相对含量 (%)	
				DB-WAX	HP-5	乙醚	二氯甲烷	乙醚	二氯甲烷
9	庚烷	000142-82-5	87	-	-	-	-	0.02	-
10	戊醛	000110-62-3	78	-	-	-	-	-	0.02
11	2-乙基呋喃	003208-16-0	91	-	701	-	-	-	0.02
12	1,1-二乙氧基-乙烷	000105-57-7	83	-	726	-	-	0.04	-
13	甲苯	000108-88-3	91	-	759	-	-	0.02	-
14	2-乙基-反-2-丁烯醛	063883-69-2	78	-	766	-	-	-	0.01
15	3-甲基-2-丁烯-1-醇	000556-82-1	94	-	774	-	-	-	0.01
16	3-甲基-2-丁烯醛	000107-86-8	91	-	784	-	-	-	0.04
17	辛烷	000111-65-9	91	-	798	-	-	0.02	-
18	六甲基环状三硅氧烷	000541-05-9	83	-	821	-	-	-	0.01
19	2-己烯醛	000505-57-5	97	-	850	-	-	0.04	0.10
20	乙苯	000100-41-4	91	-	856	-	-	0.04	-
21	o-邻二甲苯	000095-47-6	90	-	864	-	-	-	0.01
22	2,3-二甲基-2,4-己二烯	005678-98-8	87	-	866	-	-	-	0.01
23	苯酚	000108-95-2	91	1384	878	0.06	-	0.02	0.06
24	苯乙烯	000100-42-5	91	-	887	-	-	-	0.02
25	壬烷	000111-84-2	91	-	898	-	-	0.04	-
26	庚醛	000111-71-7	83	-	901	-	-	-	0.01
27	神圣亚麻三烯	002153-66-4	97	1020	907	0.21	0.84	0.20	0.44
28	双环[3.1.0]2-甲基-2-己烯	002867-05-2	91	-	924	-	-	-	0.02
29	2,5,5-三甲基-1,3,6-庚三烯	029548-02-5	96	1054	925	0.09	0.34	0.09	0.11
30	1s- $\alpha$ -蒎烯	007785-26-4	97	1009	929	0.25	1.01	0.27	0.60
31	蒎烯	000079-92-5	91	1048	943	0.12	0.50	0.13	0.26
32	苯甲醛	000100-52-7	94	-	956	-	-	0.04	0.05
33	$\beta$ -水芹烯	003387-41-5	91	-	970	-	-	-	0.02
34	$\beta$ -蒎烯	000127-91-3	94	-	972	-	-	-	0.06
35	1-辛烯-3-醇	003391-86-4	72	-	978	-	-	-	0.06
36	1,6-二甲基-1,3,5-庚三烯	1000196-61-0	91	1207	990	0.10	0.17	0.18	0.18
37	八甲基环四聚二甲基硅氧烷	000556-67-2	78	983	1003	0.06	-	-	0.16
38	(E,E)-2,4-庚二烯醛	004313-03-5	76	-	1010	-	-	-	0.02
39	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,3,-环己二烯	000099-86-5	97	1161	1013	0.06	0.17	0.07	0.06
40	4-环己烯	000100-45-8	91	-	1016	-	-	-	0.01
41	1-乙基-4-甲基苯	000622-96-8	83	-	1018	-	-	-	0.01
42	1-甲基-2-(1-甲基乙基)-苯	000527-84-4	97	1252	1021	0.15	17.60	0.18	0.21
43	桉油精	000470-82-6	98	1193	1028	9.49	31.02	11.35	17.12
44	反-2,7-二甲基-4,6-辛二烯-2-醇	1000-281-69-5	87	-	1035	-	-	-	0.41
45	苯乙醛	000122-78-1	91	-	1041	-	-	0.13	0.11
46	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,4-环己二烯	000099-85-4	94	1229	1056	0.09	0.17	0.11	0.10
47	3,3,6-三甲基-1,5-庚二烯-4-酮	000546-49-6	90	1335	1061	18.83	-	-	24.56
48	顺- $\beta$ -松油醇	007299-41-4	97	1449	1065	0.46	1.34	0.52	0.69
49	(Z) 3-乙基-丁酸酯	016491-36-4	72	1538	1069	0.40	0.84	-	0.47
50	3,3,6-三甲基-1,5-庚二烯-4-醇	057590-19-9	83	1491	1084	19.06	-	-	24.61
51	N-乙基-p-对甲苯胺	000622-57-1	83	-	1089	-	-	-	0.01
52	十一烷	001120-21-4	74	-	1099	-	-	0.07	0.02
53	壬醛	000124-19-6	95	-	1103	-	-	0.20	0.12
54	3,3,6-三甲基-1,4-戊二烯-6-醇	030458-12-9	72	-	1390	7.04	-	-	-
55	1-甲基-2-环己烯-1-醇	029803-81-4	96	1543	1118	0.19	0.34	-	0.33
56	2,7,7-三甲基-双环[3.1.1]-2-庚烯-6-酮	000476-06-3	94	-	1122	-	-	0.63	0.96
57	顺-1-甲基-4-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-醇	029803-82-5	86	1607	1137	0.15	0.34	0.31	0.12

续表

序号	化合物名称	CAS号	匹配度	保留指数		DB-WAX相对含量 (%)		HP-5相对含量 (%)	
				DB-WAX	HP-5	乙醚	二氯甲烷	乙醚	二氯甲烷
58	$\alpha$ -石竹烯	006753-98-6	97	1642	1451	0.45	0.34	0.54	0.15
59	双环[2.2.1]-1,7,7-三甲基-2-庚酮	000464-49-3	98	1484	1140	2.28	5.20	3.65	3.47
60	双环[3.1.0]5-(1-甲基乙基)-2-己酮	000513-20-2	93	-	1156	-	-	-	0.01
61	冰片	010385-78-1	97	1675	1162	2.37	4.70	3.01	2.57
62	(R)-5-甲基-2-(1-甲基乙基)-4-己烯-1-醇	000498-16-8	87	-	1166	-	-	-	0.23
63	(R)-4-甲基-1-(1-甲基乙基)-3-环己烯-1-醇	020126-76-5	97	-	1174	-	-	0.99	0.82
64	古巴烯	003856-25-5	98	1473	-	0.21	-	-	-
65	5,5-二甲基-2-乙基-1,3-环戊二烯	1000162-25-6	87	1477	-	0.45	1.68	-	-
66	百里香酚	000089-83-8	80	-	1183	-	-	-	0.05
67	(S)- $\alpha$ , $\alpha$ ,4-三甲基-3-环己烯-1-醇	010482-56-1	87	-	1188	-	-	0.49	0.41
68	反-3-甲基-6-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-醇	016721-39-4	94	-	1192	-	-	0.07	0.05
69	双环[3.1.1]6,6-二甲基-2-庚烯-2-甲醇	000515-00-4	93	-	1194	-	-	-	0.05
70	异冰片	000124-76-5	72	-	1201	-	-	-	0.11
71	反-3-甲基-6-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-醇	016721-39-4	93	-	1205	-	-	0.13	0.09
72	(1S)-双环[3.1.1]4,6,6-三甲基-3-庚烯-2-酮	001196-01-6	95	1671	1207	0.10	0.17	0.18	0.10
73	顺-2-甲基-5-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-醇	001197-06-4	98	1807	1216	0.68	1.01	0.79	0.50
74	(S)-2-甲基-5-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-酮	002244-16-8	94	-	1242	-	-	0.11	0.06
75	5-甲基-2-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-酮	005113-66-6	86	-	1246	-	-	0.04	0.01
76	4-(2-丙烯基)-苯酚	000501-92-8	86	2289	1252	0.16	0.17	-	0.05
77	吡啶	000120-72-9	90	2338	-	0.06	-	-	-
78	1-甲基-4-亚甲基-2-(2-甲基-1-丙烯基)-1-乙基环庚烷	1000159-38-5	89	2460	-	0.42	-	-	-
79	4-(2-丙烯基)-苯酚	000501-92-8	94	-	1253	-	-	0.16	-
80	6-甲基-3-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-酮	000499-74-1	93	-	1255	-	-	0.04	0.01
81	乙酸冰片酯	000076-49-3	98	-	1284	-	-	0.07	0.04
82	1-甲基萘	000090-12-0	90	-	1287	-	-	0.04	0.01
83	十三烷	000629-50-5	93	-	1298	-	-	0.11	0.06
84	3-甲基-4-异丙基苯酚	003228-02-2	93	-	1300	-	-	0.18	-
85	5,5-二甲基-1-乙基-1,3-环戊二烯	1000162-25-7	87	-	1317	-	-	0.47	0.17
86	3-丙烯基-6-邻甲氧基酚	000501-19-9	98	-	1355	-	-	0.93	0.25
87	$\alpha$ -葎澄茄烯	017699-14-8	96	1473	1373	-	0.17	0.31	0.12
88	$\beta$ -波旁烯	005208-59-3	94	1498	1382	0.55	-	0.43	0.14
89	3,3-二甲基-6-亚甲基环己烯	020185-16-4	90	1508	-	0.10	-	-	-
90	[3aS-(3a. $\alpha$ , 3b. $\beta$ , 4.beta., 7. $\alpha$ , 7aS*)]-八氢-7-甲基-3-亚甲基-4-(1-异丙基)-1H-环丙并[1,2]环戊并[1,3]苯	013744-15-5	93	1681	1388	1.43	-	0.07	0.02
91	顺-1-甲基-4-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-醇	029803-82-5	83	1530	-	0.60	1.34	-	-
92	双环[2.2.1]-6,6-二甲基-2-亚甲基-3-庚酮	016812-40-1	95	1535	-	-	0.34	-	-
93	3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮	000078-59-1	87	1561	-	0.07	-	-	-
94	2-异丙基-5-甲基-9-亚甲基-双环[4.4.0]-1-癸烯	150320-85-2	93	1568	-	0.09	-	-	-
95	2,7,7-三甲基-双环[3.1.1]-2-庚烯-6-酮	000473-06-3	83	-	1394	-	-	0.18	0.18
96	十四烷	000629-59-4	76	-	1398	-	-	0.11	0.02
97	1,2-二甲氧基-4-(2-丙烯基)-苯	000093-15-2	89	-	1403	-	-	0.07	0.02
98	石竹烯	000087-44-5	99	1573	1416	4.60	3.52	5.51	1.96
99	3-甲基-2-环己烯-1-酮	000562-74-3	97	1579	-	0.77	1.51	-	-
100	二苯基甲烷	000101-81-5	96	1968	1427	0.52	-	0.43	0.02

续表

序号	化合物名称	CAS号	匹配度	保留指数		DB-WAX相对含量 (%)		HP-5相对含量 (%)	
				DB-WAX	HP-5	乙醚	二氯甲烷	乙醚	二氯甲烷
101	3,4-二甲基-3-环己烯-1-醛	1000131-99-4	83	2000	-	0.68	-	-	-
102	8,8-三甲基-9-亚甲基-1,5-环十二烯	062338-54-9	84	2041	-	0.15	-	-	-
103	匙叶桉油烯醇	006750-60-3	94	2089	-	1.12	1.17	-	-
104	1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢-7-甲基-4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)萘, (1.α,4a.β,8a.α)	039029-41-9	90	-	1442	-	-	0.07	0.01
105	(E)-7,11-二甲基-3-次甲基-1,6,10-十二碳三烯	018794-84-8	80	-	1455	-	-	-	0.12
106	(E)-2-十四烯	035953-53-8	92	-	1473	-	-	0.13	-
107	[s-(E,E)]1-甲基-5-亚甲基-8-(1-甲基乙基)-1,6-环癸二烯	023986-74-5	97	1681	1478	-	1.01	1.62	0.42
108	十氢-4a-甲基-1-亚甲基-7-(1-甲基乙基)-萘,[4aR-(4a.α,7.α,8a.β)]	017066-67-0	99	1690	1483	2.62	2.85	3.17	1.54
109	1-十五烯	013360-61-7	90	-	1490	-	-	-	0.01
110	1-甲基-1-乙烯基-2-(1-甲基乙基)-4-(1-甲基亚甲基)-环己烷	003242-08-8	86	1705	1493	0.10	-	0.20	0.06
111	(1S-反-1,2,3,5,6,8a)-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-萘	000483-76-1	95	1731	-	0.12	-	-	-
112	1-甲基-3-亚乙基环戊烯	062338-00-5	81	1749	-	0.30	-	-	-
113	十五烷	000629-62-9	91	-	1497	-	-	0.09	0.02
114	1,2,4a,5,8,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-萘,[1S-(1.α,4a,β,8a,α)]	000523-47-7	93	-	1521	-	-	0.07	0.02
115	5,6,7,7a-四氢-4,4,7a-三甲基-2(4H)-苯并呋喃酮	015356-74-8	95	-	1527	-	-	0.04	-
116	(-)-斯巴醇	0077171-55-2	94	-	1577	-	-	1.48	0.64
117	石竹烯氧化物	001139-30-6	91	1948	1581	8.86	9.56	11.95	5.56
118	双环[10.1.0]-1-十三烯	054766-91-5	86	1963	-	0.09	-	-	-
119	十六烷	000544-76-3	93	-	1597	-	-	0.22	0.15
120	葎草烯环氧化物II	019888-34-7	87	-	1606	-	-	1.37	0.48
121	苯甲酮	000119-61-9	94	-	1623	-	-	0.25	-
122	双环[7.2.0]10,10-二甲基-2,6-二亚甲基-5.β-十一醇	019431-80-2	99	2249	1633	0.36	0.84	1.22	0.34
123	2,4a,8,8-四甲基十氢环丙烯并[d]萘	074022-04-1	90	-	1651	-	-	-	0.12
124	1R,3Z,9S-2,6,10,10-四甲基双环[7.2.0]-2,6-乙烯	1000140-07-4	90	-	1681	-	-	0.36	-
125	十七烷	000629-78-7	86	-	1697	-	-	0.16	0.04
126	十三烷基环氧乙烷	018633-25-5	80	-	1712	-	-	0.18	-
127	二乙氧基乙苯基硅烷	002553-19-7	99	2194	1724	4.38	8.56	5.85	5.10
128	2-苯亚乙基辛醛	000101-86-0	92	-	1745	-	-	0.04	-
129	二苯基-硅烷双醇	000974-42-2	83	-	1793	-	-	-	0.02
130	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	000502-69-2	91	2105	1842	0.60	-	0.40	0.06
131	丁香酚	000097-53-0	95	2121	-	0.74	0.67	-	-
132	2-甲基-5-(1-甲基乙基)-苯酚	000499-75-2	81	2173	-	0.13	0.17	-	-
133	1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-1,4-二甲基-7-(1-甲基乙基)-甘菊蓝,[1S-(1.α,4.α,7.α)]	003691-12-1	91	2177	-	0.25	0.17	-	-
134	异丁基辛基邻苯二甲酸,酯	1000309-04-5	83	-	1865	-	-	0.13	0.05
135	O-三联苯	000084-15-1	90	-	1883	-	-	0.02	-
136	十九烷	000629-92-5	97	-	1896	-	-	0.11	-
137	异植醇	000505-32-8	94	-	1944	-	-	0.02	-
138	棕榈酸	000057-10-3	93	2870	1956	0.74	-	-	0.04
139	环十六烷	000295-65-8	95	-	2078	-	-	0.04	-
140	叶绿醇	000150-86-7	83	2588	2107	0.79	-	1.23	0.04
141	柏木烯醇	018319-35-2	89	2531	-	0.09	-	-	-

续表

序号	化合物名称	CAS号	匹配度	保留指数		DB-WAX相对含量 (%)		HP-5相对含量 (%)	
				DB-WAX	HP-5	乙醚	二氯甲烷	乙醚	二氯甲烷
142	二苯乙炔	000501-65-5	89	2640	-	0.03	-	-	-
143	1-(5-三氟甲基-2-吡啶基)4-(1-H-1-吡咯基)-哌啶	1000268-74-7	95	-	-	1.28	-	-	-
144	(Z)-9-十八碳稀酰胺	000301-02-0	91	-	-	1.91	-	-	-
145	2-甲硒基-3-苯并[b]噻吩	039857-07-3	93	-	-	0.88	-	-	-
146	二十烷	000112-95-8	91	-	2122	-	-	2.87	-
147	二十四烷	000646-31-1	97	-	2130	-	-	2.83	-
148	2,6,10,14-四甲基-十八烷	054964-82-8	91	-	2132	-	-	0.70	-
149	十八烷	000593-45-3	97	-	2151	-	-	9.55	-
150	二十一烷	000629-94-7	98	-	2158	-	-	5.68	-
151	棕榈酰胺	000629-54-9	87	-	2171	-	-	0.13	0.05
152	二十七烷	000593-49-7	93	-	2293	-	-	0.16	0.01
153	9-十八碳稀酰胺	000301-02-0	90	-	2352	-	-	0.43	0.41
154	2-(3,7-二甲基-2,6-二氧-2,3,6,7-四氢嘌呤-1-甲基)-氟苯	1000300-28-4	91	-	2368	-	-	-	0.06
155	硬脂酸酰胺	000124-26-5	93	-	2377	-	-	-	0.04
156	己二酸,二(2-乙基己基)酯	000103-23-1	93	-	2392	-	-	-	0.09
157	1-二十三烯	018835-32-0	86	-	2483	-	-	-	0.04
158	二十八烷	000630-02-4	96	-	2517	-	-	12.45	0.39
159	1,2-苯甲二酸,单(2-乙基己基)酯	004376-20-9	86	-	2540	-	-	0.25	0.04

注：“-”表示未检出。

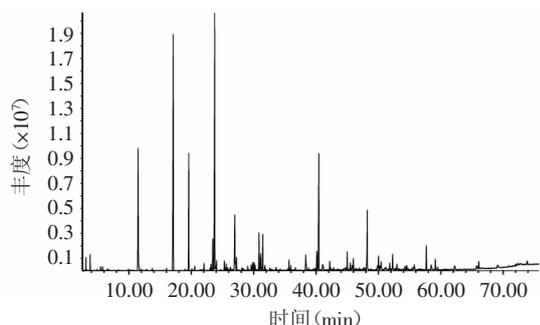


图2 艾草挥发性成分的乙醚萃取物在DB-WAX色谱柱上的总离子流图

Fig.2 The total ion chromatography of the extracts of the volatile compounds of *Artemisia argyi* by diethyl ether in DB-WAX column

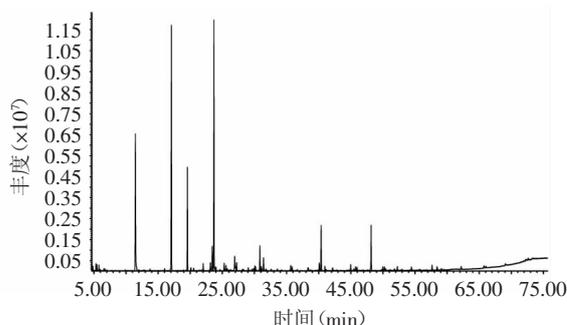


图4 艾草挥发性成分的二氯甲烷萃取物在DB-WAX色谱柱上的总离子流图

Fig.4 The total ion chromatography of the extracts of the volatile compounds of *Artemisia argyi* by methylene chloride in DB-WAX column

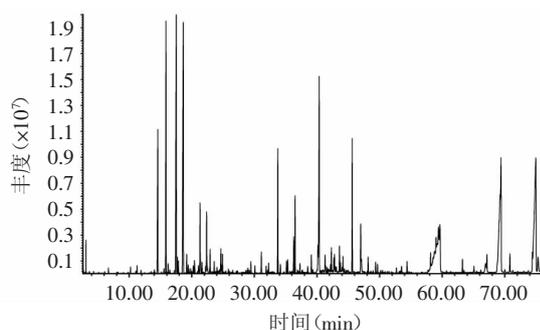


图3 艾草挥发性成分的乙醚萃取物在HP-5色谱柱上的总离子流图

Fig.3 The total ion chromatography of the extracts of the volatile compounds of *Artemisia argyi* by diethyl ether in HP-5 column

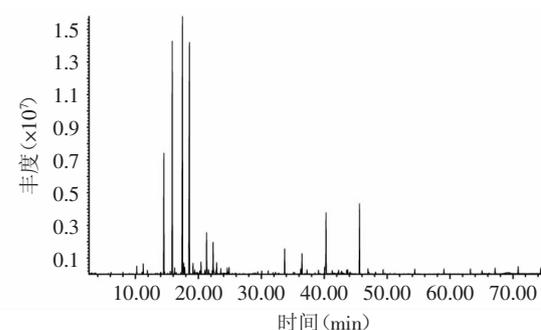


图5 艾草挥发性成分的乙醚萃取物在HP-5色谱柱上的总离子流图

Fig.5 The total ion chromatography of the extracts of the volatile compounds of *Artemisia argyi* by diethyl ether in HP-5 column

取物在两种不同极性的色谱柱中经GC-MS分析共计鉴定出159种挥发性成分,其中,醇类24种,酮类15种,醛类13种,酯类6种,烯炔类37种,烷烃类28种,芳香族类24种,其他12种,其中含量较大的有3,3,6-三甲基-1,5-庚二烯、3,3,6-三甲基-1,5-庚二烯-4-醇、桉油精、石竹烯氧化物、石竹烯、二十八烷、十八烷等。

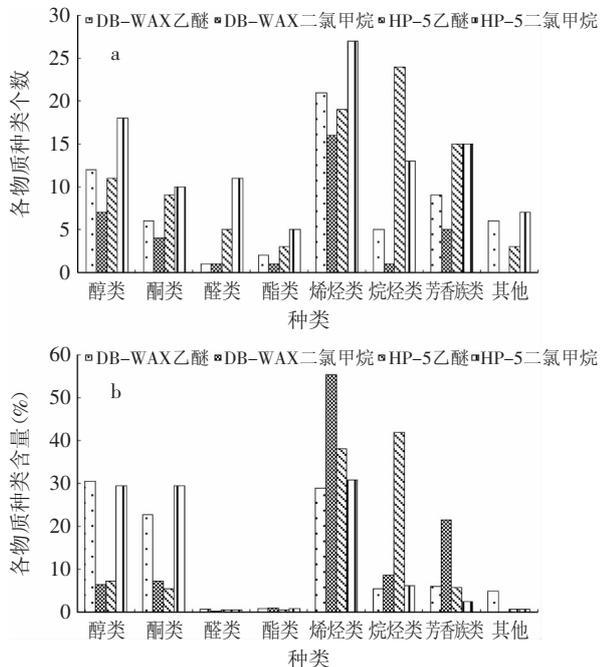


图6 艾草挥发性成分中各物质种类的种类个数与种类含量对比  
Fig.6 The comparison of kinds and contents of the volatile compounds in *Artemisia argyi*

从种类上来说,乙醚萃取物经GC-MS分析,在DB-WAX色谱柱中鉴定出62种物质,烯炔类和醇类物质较多,分别为21种和12种;乙醚在HP-5色谱柱中鉴定出89种物质,烷烃类、烯炔类和芳香族类物质较多,分别为24种、19种和15种;二氯甲烷萃取物经GC-MS分析,在DB-WAX色谱柱中鉴定出35种物质,烯炔类和醇类物质较多,分别为16种和7种;而二氯甲烷在HP-5色谱柱中鉴定出106种物质,烯炔类、醇类和芳香族类物质较多,分别为27种、18种和15种。

从含量上来说,乙醚萃取物在DB-WAX色谱柱经GC-MS分析,醇类、酮类和烯炔类物质含量较大,分别为30.55%、22.66%和28.87%;而乙醚萃取物在HP-5色谱柱中,烯炔类和烷烃类相对较多,分别为38.10%和42.00%;二氯甲烷萃取物在DB-WAX色谱柱经GC-MS分析,烯炔类和芳香族类含量较大,分别为55.37%和21.48%;而二氯甲烷萃取物在HP-5色谱柱中,醇类、酮类、烯炔类含量相对较大,分别为29.42%、29.42%和30.86%。

综合来看,在艾草的SDE提取物中,烯炔类所占的比例最大,其次为醇类、烷烃类、芳香族类、烷烃类和酮类,这些物质构成了艾草挥发性成分的主要部分。其中,桉油精、石竹烯及其氧化物、冰片、蒎烯、蒎

烯、松油醇等萜烯类物质成分在总成分中占有一定的比重,这些成分不仅具有良好的生理生化作用,同时也是一些香精制品重要的组成成分<sup>[12-13]</sup>。比如,桉油精不仅具有抗菌消炎、平喘、镇咳祛痰等药理作用,也可用作香料和防腐剂<sup>[14]</sup>。

### 3 结论

本实验采用乙醚、二氯甲烷作为萃取溶剂,对艾草进行同时蒸馏萃取,将得到的萃取浓缩液分别在强极性的DB-WAX色谱柱和弱极性的HP-5色谱柱中进行GC-MS分析,比较全面和客观地实现了对艾草挥发性成分的分离和鉴定。首先,乙醚和二氯甲烷作为萃取溶剂,其分离所得物质成分的种类并不相同,但种类数目相差并不多,这说明这两种溶剂对艾草挥发性成分的萃取各有侧重,都在一定程度上萃取了其一部分物质成分。其次,乙醚萃取液和二氯甲烷萃取液在HP-5色谱柱的GC-MS鉴定所得的物质成分均比在DB-WAX色谱中鉴定所得的多,这说明HP-5色谱柱比DB-WAX色谱柱对于艾草的挥发性成分具有更好的鉴定效果。

从艾草中共鉴定出159种物质成分,其中含量较多的萜烯类物质在赋予艾草独特风味的同时,也使其具有了一定的保健、抗氧化和抑菌等作用。但对于这些物质成分及其风味的具体形成机制和原理还有待于进一步研究。

### 参考文献

- [1] 孙峰,张宽朝. 野生艾草黄酮的含量及抗氧化性研究[J]. 中国野生植物资源, 2009, 28(3): 58-61.
- [2] Xiaohua Zheng, Chunhui Deng, Yaoming Hu, et al. Comparison of essential oil composition of *Artemisia argyi* leaves at different collection times by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chromatographia, 2004, 59: 729-732.
- [3] Guan Wenqiang, Li shufen, Yan ruixiang, et al. Comparison of composition and antifungal activity of *Artemisia argyi* Lévl. et Vant inflorescence essential oil extracted by hydrodistillation and supercritical carbon dioxide[J]. Natural Product Research, 2006, 20: 992-998.
- [4] 刘美凤,周惠. 艾草挥发油与燃烧烟雾的化学成分比较[J]. 华南理工大学学报:自然科学版, 2012, 40(1): 30-34.
- [5] 姚勇芳,石琳,谭才邓. 艾草中抑菌物质的提取研究[J]. 食品科技, 2011, 36(11): 212-214.
- [6] Ning Li, Yu Mao, Chunhui Deng, et al. Separation and identification of volatiles constituents in *Artemisia argyi* flowers by GC-MS with SPME and steam distillation[J]. Journal of Chromatographic Science, 2008, 46: 401-405.
- [7] 赵旭,常桂英,王培培,等. 艾草中黄酮类化合物的提取及活性研究[J]. 吉林农业, 2012(3): 69-70.
- [8] 张振环,卢琳,陈从贵,等. 黄原胶对艾草猪肉香肠凝胶品质的影响[J]. 肉类研究, 2012, 26(4): 12-15.
- [9] 夏晨,邹彩霞,赵国琦. TMR中添加艾叶对乳风味的影响[J]. 中国奶牛, 2011(24): 18-24.
- [10] 潘显辉,杨永利,郭守军. 丁香、艾叶提取物与长角豆胶复

# 酶解条件对花生粕水解液的 抗氧化活性影响研究

陈盛楠<sup>1</sup>, 江连洲<sup>1,2,\*</sup>, 李 扬<sup>1,2,\*</sup>, 乔国华<sup>3</sup>, 刘 珊<sup>1</sup>

(1.东北农业大学食品学院, 黑龙江哈尔滨 150030;

2.国家大豆工程技术研究中心, 黑龙江哈尔滨 150030;

3.中国农业科学院兰州畜牧与兽药研究所, 草业饲料研究室, 甘肃兰州 730050)

**摘要:**以花生粕为原料,经Alcalase碱性蛋白酶水解,研究不同加酶量、底物浓度、酶解温度、酶解时间和酶解pH对花生粕水解液抗氧化性的影响。在单因素分析的基础上采用响应面分析方法对花生粕的酶解条件进行优化,以羟基自由基清除能力为考察指标,确定最佳的酶解条件为:加酶量11820U/g,底物浓度为7.52%,酶解温度为43.1℃,酶解时间为3.9h,酶解pH为8.47,羟基自由基清除能力为60.54%,在上述优化后的工艺条件下的验证实验测得羟基自由基清除能力为60.21%。  
**关键词:**花生粕,酶水解,羟基自由基清除能力

## Study on effect of enzymatic conditions on the oxidation resistance of peanut meal hydrolyzate

CHEN Sheng-nan<sup>1</sup>, JIANG Lian-zhou<sup>1,2,\*</sup>, LI Yang<sup>1,2,\*</sup>, QIAO Guo-hua<sup>3</sup>, LIU Shan<sup>1</sup>

(1.Northeast Agricultural University, College of Food Science, Harbin 150030, China;

2.The National Research Center of Soybean Engineering and Technology, Harbin 150030, China;

3.Lanzhou Institute of Animal & Veterinarian Pharmaceutics Science, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** With the peanut meal as material, Alcalase enzyme was used to hydrolyze peanut meal to prepare antioxidative hydrolyzate. The effect of enzyme dosage, substrate concentration, temperature, time and pH on oxidation resistance of peanut meal hydrolyzate was investigated. Single factor experiments and response surface test were applied to analyze the factors. The contribution rate of factors was as follow: enzyme dosage 11820U/g, substrate concentration 7.52%, temperature 43.1℃, time 3.9h and pH8.47, hydroxyl radical scavenging capacity could reach 60.54%, at this optimization condition validation experiment measured hydroxyl radical scavenging capacity was 60.21%.

**Key words:** peanut meal; enzymatic hydrolysis; hydroxyl radical scavenging capacity

中图分类号: TS214.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2013)06-0177-05

花生蛋白是一种营养价值较高的植物蛋白资源,其营养价值与动物蛋白相近。花生经脱脂后,其蛋白质含量(浸出法)达55%,采用水溶法脱脂的蛋白质含量可达70%以上,且不含胆固醇,花生中含有的优质蛋白质,可消化性高,其有效利用率可达98%,并且几乎包括人体必需的8种氨基酸<sup>[1]</sup>。花生粕作为

压榨花生油的一种副产物,产量大,来源广,价格低,且其中含有30%~50%的花生蛋白质,花生抗氧化活性水解物中含有人体所必需的8种氨基酸,尤其是硫氨酸的含量相当高,总氮量高达14.8%,水解液中的抗氧化物使体内的过氧化氢和过氧化脂质还原,防止体内生成过氧化脂质,具有保护生物膜、守卫生物体的作用;可清除自由基,延缓衰老,具有良好的抗氧化性<sup>[2]</sup>。碱性蛋白酶(内肽酶)酶解花生粕主要产生低分子量蛋白和肽,可以提高蛋白质的功能特性,产生的肽具有易消化吸收和一些蛋白质无法比拟的物理化

收稿日期:2012-09-21 \* 通讯联系人

作者简介:陈盛楠(1987-),女,硕士,研究生,主要从事粮食油脂及植物蛋白加工。

合涂膜保鲜剂对番荔枝的耐藏性影响[J]. 食品与发酵工业, 2010, 36(3): 207-212.

[11] 谢建春. 现代香味分析技术及应用[M]. 北京: 中国标准出版社, 2008: 70-72.

[12] 文福姬, 俞庆善, 阎民燮. 艾叶精油化学成分研究[J]. 香精

香料化妆品, 2007(3): 21-23.

[13] 黄致喜, 王慧辰. 萜类香料化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999: 71-116, 144-174, 252-284, 338-350.

[14] 何冰, 田吉, 刘艳, 等. HPLC测定11种中药挥发油中桉油精的含量[J]. 药物分析杂志, 2012, 32(5): 769-771.