

香薷中挥发性成分的酶提取及 GC/MS 分析

汤洪波¹, 周健²

(1 江西省天然药物活性成分研究重点实验室, 江西 宜春 336000; 2 宜春学院 化学与工程学院, 江西 宜春 336000)

摘 要: 采用纤维素酶提取法 (CE) 和水蒸气蒸馏提取法 (DSE) 对香薷草挥发油成分进行比较研究。利用气相色谱-质谱联用技术对其化学成分进行分析, 从中分别鉴定出 23 种和 13 种化学成分, 用峰面积归一法通过数据处理系统得出各化学成分在挥发油中的百分含量, 分别占挥发油总成分的 97.17% 和 97.72%, 共同组分中含量最多的是百里香酚和香荆芥酚。

关键词: GC/MS 酶提取法; 香薷草; 挥发油

中图分类号: O 657 文献标识码: A 文章编号: 1671-3206(2010)10-1594-03

Analysis of cellulase extraction from the volatile components of *Mosla chinensis* by GC-MS

TANG Hong-bo¹, ZHOU Jian²

(1 The Key Laboratory of Research on Active Ingredients in Natural Medicine of Jiangxi Province, Yichun 336000 China

2 College of Chemistry and Bioengineering Yichun University, Yichun 336000 China)

Abstract The cellulase was used for extracting the volatile components of *Mosla chinensis*. The cellulase extraction (CE) method was made a comparison with distillation extraction (DSE) method. The chemical components were separated and identified by GC/MS. The experimental results confirmed 23 and 13 chemical components from *Mosla chinensis* respectively. The components were analyzed by normalization method. The amount of the identified components are account for more than 97.17% and 97.72% of all the volatile oils respectively. The main compounds of them are thymol and carvacrol.

Key words gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS); cellulase extraction method; *Mosla chinensis*; volatile oil

香薷为唇形科植物石香薷或江香薷的干燥地上部分。前者习称“青香薷”, 后者习称“江香薷”^[1]。香薷为常用中药, 其药材来源呈多元性, 具有发汗解表、和中化湿、利水消肿的功效^[1]。其有效成分之一是挥发油, 为更充分、完全地提取挥发油, 本实验采用纤维素酶处理香薷对其挥发性成分进行研究, 对于提高香薷整体价值具有一定意义, 为进一步开发香薷提供部分科学依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水硫酸钠、乙醚等均为分析纯; 香薷草 (干品), 购于樟树药材市场, 粉碎, 备用; 纤维素酶, 武汉弛飞化工有限公司提供, 纤维素酶活力测定采用文献 [2] 方法测定。

Agilent 7890A/5975C 型气相色谱-质谱联用仪。

1.2 酶提取法

取 40 g 干燥的香薷草粉末置于 1 000 mL 圆底

烧瓶中, 加入 200 mL 去离子水浸泡, 调节 pH 值为 5.5, 加入 1.0 g 纤维素酶, 20 ℃ 保持 30 min 后, 用水蒸气蒸馏 4 h, 馏出液用乙醚连续萃取 3 次, 香薷草乙醚萃取液用旋转蒸发器除去乙醚, 得到黄色透明液体, 用活化过的无水硫酸钠脱水, 收率为 4.05%。密封保存于冰箱中备用。

1.3 水蒸气蒸馏萃取法

取 40 g 干燥的香薷草粉末置于 1 000 mL 圆底烧瓶中, 加入 200 mL 去离子水浸泡, 用水蒸气蒸馏 4 h, 馏出液用乙醚连续萃取 3 次, 香薷草的乙醚萃取液用旋转蒸发器除去乙醚, 得到黄色透明液体, 用活化过的无水硫酸钠脱水, 收率为 2.12%。密封保存于冰箱中备用。

1.4 GC/MS 实验条件

色谱柱为 Agilent 5MS 5% Phenylmethyl Siloxane (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 弹性石英毛细管柱, 柱温 70 ℃, 以 5 ℃/min 升温至 230 ℃, 升温至 230 ℃ 后保持 5 min, 气化室温度 250 ℃; 载气为高

收稿日期: 2010-07-20 修改稿日期: 2010-07-29

基金项目: 江西省高校重点实验室科技计划项目资助 (赣教技字 09640 号)

作者简介: 汤洪波 (1980-), 男, 湖南益阳人, 宜春学院讲师, 硕士, 从事药物分析教学与研究。电话: 0795-3201098

E-mail: thbz@126.com

纯 He(99. 999%); 柱前压 52. 54 kPa, 载气流量 1. 0 mL/min, 进样量 2 μL (用乙醚将挥发油稀释 10 倍的溶液); 分流比为 30: 1。离子源为 EI 源; 电子能量 70 eV; 离子源温度 230 ℃; 四极杆温度 150 ℃; 发射电流 34. 6 μA; 倍增器电压 1 388 V; 接口温度 280 ℃; 溶剂延迟 3 min, 质量范围 10 ~ 550 amu。

1. 5 测定方法

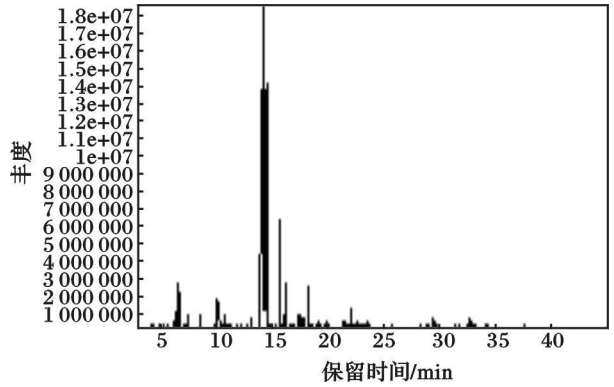


图 1 酶处理香薷挥发性物质 GC-MS 图
Fig. 1 GC-MS spectrum of cellulase extraction from the volatile components of *Mosla chinensis*

薷草挥发油样品用 GC-MS 进行分析鉴定。通过检索 Nist05 标准质谱图库, 并结合有关文献^[3-4] 谱图解析, 通过化学工作站数据处理系统, 按峰面积归一化法进行计算求得各化学成分在挥发油中的相对含量, 结果见表 1。总离子流图见图 1 和图 2。

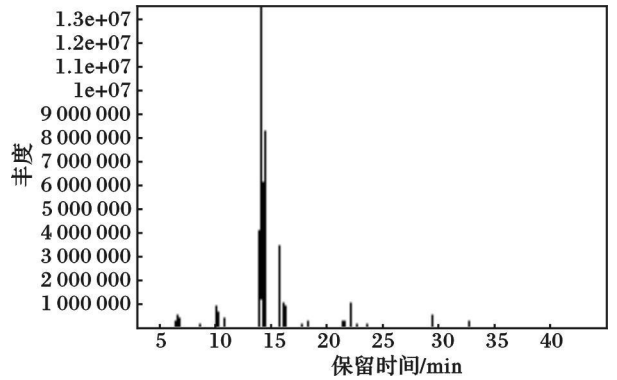


图 2 未经酶处理香薷挥发性物质 GC-MS
Fig. 2 GC-MS spectrum of volatile components from *Mosla chinensis*

2 结果与讨论

2. 1 结果

经纤维素酶处理香薷草挥发油所得的质谱图与

分别取酶提取法和水蒸气蒸馏萃取法提取的香
表 1 不同处理的香薷草挥发油的化学成分及相对含量

Table 1 Chemical composition and content of volatile oils from *Mosla chinensis*

序号	保留时间 /min	化合物名称	分子式	相对分子质量	相对含量 /%	
					酶处理	未处理
1	4. 762	α-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0. 205	—
2	6. 691	1-甲基-4-(1-甲基亚乙基)-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0. 154	—
3	6. 900	1-甲基-4-(1-甲基亚乙基)-苯	C ₁₀ H ₁₄	134	1. 377	0. 771
4	7. 091	桉树脑	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1. 047	0. 635
5	7. 804	1-甲基-4-(1-甲基亚乙基)-1, 4-二氢苯	C ₁₀ H ₁₆	136	0. 336	—
6	8. 913	3, 7-二甲基-芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0. 387	—
7	10. 479	5-甲基-2-(1-甲基亚乙基)-1, 4-二氢苯	C ₁₀ H ₁₈ O	154	2. 418	2. 073
8	11. 140	4-甲基-1-(1-甲基亚乙基)-松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1. 051	0. 737
9	13. 441	4-甲基-1-(1-甲基亚乙基)-2, 5-环己二烯-1, 4-苯醌	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	0. 577	—
10	14. 572	百里香酚	C ₁₀ H ₁₄ O	150	58. 227	62. 027
11	14. 803	香荆芥酚	C ₁₀ H ₁₄ O	150	20. 772	21. 314
12	16. 032	麝香草酚	C ₁₀ H ₁₄ O	150	4. 815	5. 384
13	16. 634	2-甲基-5-(1-甲基亚乙基)-苯酚	C ₁₀ H ₁₄ O	150	—	1. 568
14	17. 709	石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0. 440	—
15	18. 052	2, 6-二甲基-桃金娘烯	C ₁₅ H ₂₄	204	—	0. 343
16	18. 570	α-石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	204	1. 525	0. 487
17	19. 485	红没药醇	C ₁₅ H ₂₄	204	0. 263	0. 386
18	20. 169	肉豆蔻醚	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	192	0. 453	—
19	22. 290	表-双环倍半萜烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0. 637	—
20	22. 787	Z-没药烯	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0. 289	0. 487
21	22. 959	表-双环倍半萜烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0. 143	—
22	23. 781	细辛脑	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	208	0. 234	—
23	29. 596	棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	0. 891	1. 512
24	32. 845	(Z, Z, Z)-9, 12, 15-十八碳三烯酸	C ₁₈ H ₃₂ O	264	0. 927	—
合计					97. 17	97. 72

标准图谱^[3-4]对照,共鉴定了 23个化合物;未经处理香薷草挥发油所得的质谱图与标准图谱对照,共鉴定了 13个化合物。以色谱峰面积归一化法测得挥发油各组分的相对含量,各化合物的名称,相对分子量和相对含量见表 1。

2 2 讨论

加纤维素酶处理提取挥发油的得率达到 4 05%,而不经处理的得率只有 2 12%,从提取率来看,加酶处理的提取效率要高得多。而且加纤维素酶处理香薷草挥发油的组分增多,组分相对含量发生变化,有些组分相对百分含量显著增加;有些组分相对含量变低,可能是酶解过程随细胞壁破坏,一些组分挥发掉,但共同组分中含量最多的是百里香酚和香荆芥酚,经酶处理这两种主要成分含量较不经处理要高 10%左右。

香薷草是一种重要的香料作物,有很高的经济价值。采用加酶处理提取其挥发油,产率高,其主要成分相似,这为我们提取香薷精油提供了一种新的方法。实验结果对于提高香薷整体价值具有一定意义,能为进一步开发香薷提供部分科学依据。

参考文献:

[1] 药典委员会. 中华人民共和国药典 [M]. 2005 版. 北京: 化学工业出版社, 2005: 182
[2] 刘妙莲, 王洁. 影响纤维素酶活力测定的几个因素 [J]. 食品与发酵工业, 2000, 26(6): 37-39.
[3] 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1987: 123-125.
[4] 汤洪波, 雷培海, 李章万, 等. 迎春花叶挥发油化学成分的研究 [J]. 华西药杂志, 2005(4): 308-309

(上接第 1589页)

[14] 霍清. 葛根素双水相体系中的分配特性及分配系数的关联 [J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(3): 139-144
[15] 王志辉, 朱建航, 郑楠, 等. 葛根素在乙醇 /硫酸铵两水相体系中的分配特性 [J]. 时珍国医国药, 2008, 19(1): 13-15.
[16] Xu Huaneng He Chaohong Extraction of isoflavones from stem of Pueraria lobata (Willd.) Ohwi using *n*-butanol/water two-phase solvent system and separation of daidzein [J]. Separation and Purification Technology, 2007, 56(1): 85-89.
[17] Xu Huaneng He Chaohong Separation and purification of puerarin with solvent extraction [J]. Separation and Purification Technology, 2007, 56(3): 397-400
[18] Xu Huaneng Huang Weining He Chaohong Modeling for extraction of isoflavones from stem of Pueraria lobata (Willd.) Ohwi using *n*-butanol/water two-phase solvent system [J]. Separation and Purification Technology, 2008, 62(3): 590-595.
[19] 张春秀, 胡小玲, 卢锦花, 等. 双水相萃取法富集分离银杏叶浸取液的探讨 [J]. 化学研究与应用, 2001, 13(6): 686-688.
[20] 李蕾, 范小娜, 戚琦, 等. 聚乙二醇-硫酸铵-水双水相体系萃取测定银杏叶中芦丁的含量 [J]. 南昌大学学报: 理科版, 2004, 28(3): 243-245.
[21] 邓凡政, 郭东方. 芦丁在离子液体双水相中分配性能

[J]. 应用化学, 2007, 24(7): 838-840.
[22] 练萍, 李蕾, 赖闻玲, 等. 双水相体系萃取分离-紫外分光光度法测定桑叶中芦丁 [J]. 理化检验——化学分册, 2006, 42(10): 821-823
[23] 练萍, 李蕾, 戚琦, 等. PEG600-Trion X-100组合表面活性剂双水相体系萃取测定类黄酮 [J]. 分析试验室, 2005, 24(5): 55-58
[24] 赵晓莉, 岳红, 张颖, 等. 柿叶黄酮在双水相体系中的分配行为 [J]. 林产化学与工业, 2006, 26(1): 83-86
[25] 文亦夫, 赵凯, 康练常, 等. 双水相技术在萃取橙皮苷中的应用 [J]. 食品科学, 2009, 30(22): 71-73
[26] 彭胜, 彭密军, 黄美娥, 等. 双水相体系萃取分离杜仲黄酮 [J]. 中药材, 2009, 32(11): 1754-1757.
[27] 赵立辉, 武文洁, 杨昱涵. 双水相系统纯化山楂叶中黄酮类物质的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(5): 849-853
[28] Chen Congjin, Yang Guoen, Wang Guiwu et al Enrichment and separation of total flavonoids from *Paeonia sinensis* (A. Juss.) Rom. leaves by polyethylene glycol ammonium sulfate aqueous two-phase extraction [C]. Xi'an Proceedings of 2009 International Conference of Natural Products and Traditional Medicine, 2009: 359-362
[29] 高云涛, 李干鹏, 李正全, 等. 超声集成丙醇-硫酸铵双水相体系从苦荞麦苗中提取总黄酮及其抗氧化活性研究 [J]. 食品科学, 2009, 30(2): 110-113