

金丝小枣与山西大枣中芳香性成分的研究

朱凤妹, 李军, 高海生, 张建材, 颜亮

(河北科技师范学院食品工程系, 昌黎 066600)

摘要: 采用同时蒸馏浸提法提取了金丝小枣和山西大枣中挥发油, 测得其挥发油的含量分别为 0.37% 和 0.51%, 利用 GC/MS 方法测定了两种枣中挥发油的化学成分, 在金丝小枣中共鉴定了其中 19 种化学成分, 在山西大枣中共鉴定了其中 21 种化学成分, 并采用峰面积归一化法计算得出各化学成分在挥发油中的相对百分含量。结果表明: 从总离子流图以及鉴定出的化学成分可以看出, 同时蒸馏萃取法制得的挥发性成分中, 主要为酸性物质, 为更有效的提取枣中挥发油的成分提供了一定依据。

关键词: 金丝小枣; 山西大枣; 挥发油; 气相色谱/质谱; 同时蒸馏浸提

中图分类号: **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-2513(2010)03-0119-06

Study on aromatic ingredients of the golden silk jujube and the shanxi zizyphus jujube

ZHU Feng-mei, LI Jun, GAO Hai-sheng, ZHANG Jian-cai, YAN Liang

(Dept. of Food Engineering, Hebei Normal University of Science & Technology, Changli 066600)

Abstract: In this paper, the essential oil from golden silk jujubes and Shanxi zizyphus jujubes were extracted by simultaneous distillation extraction. The content of essential oil from these two kinds of jujubes were 0.37% and 0.51%, respectively. The chemical components were separated and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry, with 19 volatile compounds identified in the golden silk jujube and 21 volatile compounds in the Shanxi zizyphus jujube. The relative content was calculated by the area normalization. The results from total ionic chromatography indicated that the main chemical component were acids.

Key words: golden silk jujube; shanxi zizyphus jujube; volatile oil; gas chromatography/mass spectrometry; simultaneous distillation extraction

枣 (*Zizyphus Jujuba* cv1) 是鼠李科 (Rhamnaceae) 枣属植物, 在我国有悠久的食用和药用历史, 其资源十分丰富, 总量占世界资源的 90% 以上^[1]。枣是一种常见的水果, 性微温味甘, 含有丰富的营养物质和多种微量元素, 具有益心润肺, 合脾健胃, 益气生津, 养血安神等功效^[2], 还含有钾、钠、铁、铜等多种微量元素及抗癌物

质环磷酸腺苷、环磷酸鸟苷等, 有很高的食疗价值和多种保健功效^[3], 是公认的营养滋补剂。金丝小枣性温、味甘, 补脾益气, 生津养血。具有独特的香气。金丝小枣风味甘美, 鲜食肉质细脆、甘甜, 极为可口。本品甘温质润, 性缓, 即补脾气, 又滋阴, 为补脾健胃的常用中药材。其甘缓不峻, 常作为佐使药用, 入补益剂以益气养

收稿日期: 2009-08-11

基金项目: 河北科技师范学院青年基金项目 (2006NY018)。

作者简介: 朱凤妹 (1978年-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为食品分析检测。

血;常吃枣补益,对治疗肝炎、营养不良性水肿及高血压等慢性疾患大有益处。山西大枣享誉神州,名扬世界。所产枣果大、肉厚、味美、质优、营养丰富、药食兼备,被誉为人体发育的“营养源”,防病抗老的“保健品”。枣果中除含有人体所必须的蛋白质、脂肪、维生素、氨基酸以及铁、钙、硒等多种物质外,本身还具有枣特有的香气,本研究采用同时蒸馏浸提装置,分别提取金丝小枣和山西大枣中的芳香物质。并利用气相色谱—质谱联用技术对其挥发油的化学成分进行了分析,为两种枣芳香性成分的进一步研究利用提供了重要理论根据。枣精油的提取就是枣深加工过程中综合利用的一个方面,它的成分已有人做过分析^[4]。枣精油主要是枣汁提取过程中的一种副产品,因具有独特的枣香味且在食品、化妆品等方面的应用^[5],所以对枣精油提取工艺的研究具有一定的意义。

1 材料和方法

1.1 材料

金丝小枣和山西大枣:均为市售。

1.2 仪器及试剂

1.2.1 仪器

HP6890/5973型气相色谱/质谱联用仪(美国惠普公司);AS-5150超声振荡器(日本岛津仪器公司);同时蒸馏浸提装置(自制);RE52CS旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂);FA2004电子天平(上海天平仪器厂);HH-2数显恒温水浴锅(常州国华电器有限公司);调温电热套(北京市永光明医疗仪器厂)。

1.2.2 试剂

无水乙醚、无水硫酸钠为国产分析纯试剂。

1.3 枣中挥发性成分的分析

1.3.1 挥发性成分的提取

取已去核金丝小枣 136.9g,取已去核山西大枣 157.8g,分别浸泡于蒸馏水中 24h后置于两个 2000mL单颈试样烧瓶中,并分别加入 1000mL去离子水,分别连接在两个同时蒸馏浸提装置(SDE)的右端,分别加热两个大烧瓶,先用高温(220V)煮沸,再调节温度在 100~150V之间保持沸腾,另各取 50mL无水乙醚置于两个 250mL

单颈萃取烧瓶中连接在两个 SDE的左端,加入沸石,等液面上升至快到支管口时,以恒温电热套加热萃取烧瓶至沸腾,并保持其在 30~50V之间沸腾状态下连续蒸馏萃取 5h,用 10g无水硫酸钠干燥所得的两种乙醚与挥发油的混合物静置 24h后用旋转蒸发器除去乙醚,当不再有乙醚蒸出时,得到两种具有特殊香味的淡黄色透明液体,将两种挥发油迅速封入玻璃管内并称重,待下一步分析。

1.3.2 气相色谱条件

色谱柱:HP-525m ×0.25mm ×0.25μm弹性石英毛细管柱;进样口温度:230;进样量:河北金丝小枣 0.2μL;山西大枣 0.4μL;分流比:20:1;柱温:60~200(5/min,河北金丝小枣保持时间 15min;山西大枣保持时间 10min)。

1.3.3 质谱条件

离子源为 EI源;离子源温度:230;电离电压 70V;倍增器电压 1482V;四极杆温度 150;发射电流 34.6μA;接口温度 230;质量范围 20~500amu。

1.3.4 定性分析

分别各取 0.2μL挥发油样品进样,用气相色谱—质谱联用仪分析鉴定,通过 G1701BA化学工作站数据处理系统检索 NIST98谱库图,并且与美国《EPA/NH》质谱的标准谱图进行对照。再结合有关文献进行定性分析确定两种枣中挥发油各化学成分。

2 结果与分析

2.1 两种枣挥发油化学成分的定性分析

表 1 金丝小枣和山西大枣中挥发油的含量

Table 1 The content of essential oil from golden silk jujube and Shanxi zizyphus jujube

样品	枣质量 (g)	挥发油质量 (g)	颜色	产率 (%)
金丝小枣	136.9	0.5	略呈黄色透明油状液体	0.37
山西大枣	157.8	0.8	呈黄色浑浊油状液体	0.51

从实验中看出:两种枣中提取得到的挥发油都是黄色油状液体,且都具有特殊的香味。同时据表可以比较得出山西大枣的产率要比河北金丝

小枣多出 0.14%。

采用毛细管气相色谱法从金丝小枣和山西大枣挥发油中分别分离出 19 和 21 个峰。按上述

GC/MS 条件对挥发油进行分析, 得出金丝小枣挥发油的总离子流图 (见图 1) 和山西大枣挥发油的总离子流图 (见图 2)。

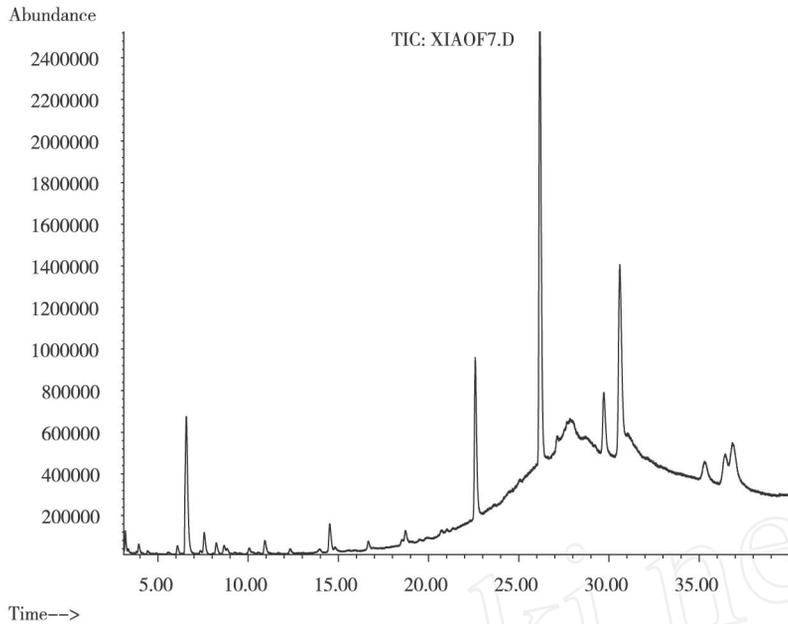


图 1 金丝小枣挥发油总离子流图

Fig. 1 Total ionic chromatography of the essential oil from golden silk jujube

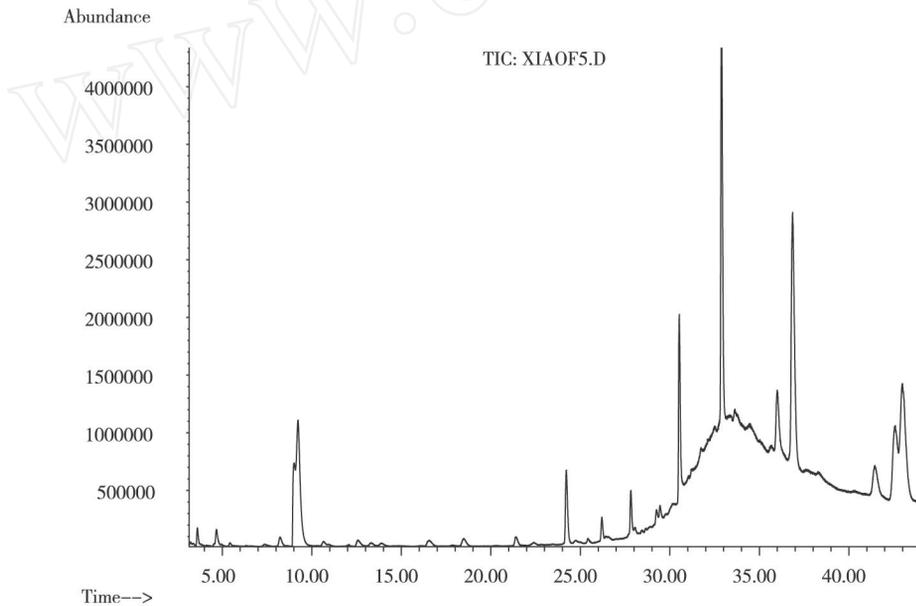


图 2 山西大枣挥发油总离子流图

Fig. 2 Total ionic chromatography of the essential oil from Shanxi zizyphus jujube

2.2 香附挥发油化学成分的定量分析

对总离子流图中的各峰经质谱扫描后得出质谱图, 经过质谱数据系统 NIST98 检索, 并查阅

相关质谱资料^[6-7], 经过人工谱图分析, 从基峰相对丰度等方面进行直观分析, 确定出金丝小枣挥发油中化学成分 (见表 1) 和山西大枣挥发油

中化学成分 (见表 2)。

表 2 河北金丝小枣挥发油成分及相对含量

Table 2 Chemical compositions of essential oil from golden silk jujube and its relative content

序号	保留时间 (min)	化合物名称	分子式	分子量	相对含量 (%)	相似度
1	3.20	2 - Hexenal 2 - 己烯醛	C ₆ H ₁₀ O	98.07	0.61	95
2	3.94	3 - hydroxy - 2 - Butanone 3 - 羟基 - 2 丁酮	C ₄ H ₈ O ₂	88.05	0.37	72
3	6.08	(E) - 2 - Octenal E - 2 - 辛烯醛	C ₈ H ₁₄ O	126.10	0.46	72
4	6.58	Furfural 糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	96.02	9.83	86
5	7.56	Benzaldehyde 苯甲醛	C ₇ H ₆ O	106.04	1.16	97
6	8.24	Propanoic acid 丙酸	C ₃ H ₆ O ₂	74.04	0.72	95
7	8.67	5 - methyl - 2 - Furancarboxaldehyde 5 - 甲基 - 2 - 糠基呋喃	C ₆ H ₆ O ₂	110.04	0.25	94
8	10.94	3 - methyl - Pentanoic acid 3 - 甲基 - 戊酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.08	0.77	64
9	14.53	Hexanoic acid 己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.08	1.61	83
10	16.66	Heptanoic acid 庚酸	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.10	0.48	64
11	18.71	Octanoic Acid 辛酸	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.12	0.88	87
12	21.03	Hexacosane 二十六烷	C ₂₆ H ₅₄	366.42	0.25	62
13	22.59	n - Decanoic acid n - 癸酸	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.15	10.25	93
14	23.28	1 - Hexacosene 1 - 二十六烯	C ₂₆ H ₅₂	364.41	0.14	90
15	26.17	Dodecanoic acid 十二酸	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200.18	30.61	96
16	29.73	Tetradecanoic acid 十四酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228.2	14.78	90
17	30.61	Z - 11 - Tetradecenoic acid Z - 11 - 十四烯酸	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	226.19	17.09	98
18	36.46	9 - Hexacosene 9 - 二十六碳烯	C ₂₆ H ₅₂	364.41	3.98	91
19	36.84	9 - Hexadecenoic acid 9 - 十六碳烯酸	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254.2	26.24	90

表 3 山西大枣挥发油成分及相对含量

Table 3 Chemical compositions of essential oil from Shanxi zizyphus jujube and its relative content

序号	保留时间 (min)	化合物名称	分子式	分子量	相对含量 (%)	相似度
1	3.61	2 - Hexenal 2 - 己烯醛	C ₆ H ₁₀ O	98.07	0.45	97
2	4.67	3 - hydroxy - 2 - Butanone 3 - 羟基 - 2 丁酮	C ₄ H ₈ O ₂	88.05	0.61	24
3	8.23	(E) - 2 - Octenal E - 2 - 辛烯醛	C ₈ H ₁₄ O	126.10	0.46	90
4	9.01	Acetic acid 己酸	C ₂ H ₄ O ₂	60.02	3.40	86
5	9.23	Furfural 糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	96.02	8.84	86
6	12.57	Propanoic acid 丙酸	C ₃ H ₆ O ₂	74.04	0.38	93
7	21.41	Pentanoic acid 戊酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.07	0.46	86
8	24.22	Hexanoic acid 己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.08	2.73	90
9	26.20	Heptanoic acid 庚酸	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.10	0.53	93
10	27.83	Octanoic Acid 辛酸	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.12	1.31	90
11	29.26	1 - Docosene 1 - 二十二烯	C ₂₂ H ₄₄	308.34	0.48	83
12	30.53	n - Decanoic acid n - 癸酸	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.15	6.23	70
13	31.75	Tricosane 二十三烷	C ₂₃ H ₄₈	324.38	4.99	92
14	32.50	1 - Hexacosene 1 - 二十六烯	C ₂₆ H ₅₂	364.41	5.82	91
15	32.88	Dodecanoic acid 十二碳酸	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200.18	17.44	95
16	33.98	1 - Hexacosene 1 - 二十六烯	C ₂₆ H ₅₂	364.41	0.21	86

序号	保留时间 (min)	化合物名称	分子式	分子量	相对含量 (%)	相似度
17	36.00	Hexacosane 二十六烷	C ₂₆ H ₅₄	366.42	4.31	91
18	36.86	Z - 11 - Tetradecenoic acid Z - 11 - 十四烯酸	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	226.19	14.41	98
19	41.44	n - Hexadecanoic acid n - 十六酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.24	2.77	89
20	42.58	Z - 7 - Hexadecenoic acid Z - 7 - 十六碳烯酸	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254.22	6.19	97
21	42.99	Z - 11 - Hexadecenoic acid Z - 11 - 十六碳烯酸	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254.22	11.97	99

通过两个表计算得到：河北金丝小枣分离出的挥发油百分含量为 90.48%，山西大枣分离出的挥发油百分含量为 93.99%，由此可知两种枣的分离效果都很好。从两表中可以看出：河北金丝小枣的主要挥发性成分有 n - 癸酸 (10.25%)、十二酸 (30.61%)、Z - 11 - 十四烯酸 (17.09%)；山西大枣的主要挥发性成分有十二碳酸 (17.44%)、Z - 11 - 十四烯酸 (14.41%)、Z - 11 - 十六碳烯酸 (11.97%)。通过比较可知：两种枣的主要挥发性成分中都含有 Z - 十四烯酸，且百分含量相差 2.68%。

3 小结

采用同时蒸馏萃取方法从河北金丝小枣和山西大枣中提取挥发油，获得具有特殊气味的淡黄色油状液体，并从金丝小枣中得到 19 种化学成分，从山西大枣中得到 21 种化学成分。蒸馏提取河北金丝小枣和山西大枣的产率分别为 0.37% 和 0.51%。从总离子流图以及鉴定出的化学成分可以看出，同时蒸馏萃取法制得的挥发性成分中，主要为酸性物质，如在提取河北金丝小枣挥发油时得到 10 种酸类物质；在提取山西大枣挥发油时得到 12 种酸类化合物。通过比较河北金丝小枣和

山西大枣所含的挥发性成分可知，其中含有 10 种相同的化学成分：2 - 己烯醛、3 - 羟基 - 2 - 丁酮、E - 2 - 辛烯醛、糠醛、丙酸、己酸、庚酸、辛酸、n - 癸酸、1 - 二十六烯。实验结果表明：同时蒸馏萃取提取两种不同品种枣时，各种枣所含挥发油的量及鉴定出在挥发油中化合物成分量有较明显的差别，这对有效、更多的提取枣中挥发油的成分提供了一定的依据。

参考文献：

- [1] 李进伟, 范柳萍, 丁霄霖. 五种枣提取物抗氧化活性的比较 [J]. 食品工业科技, 2009, (2): 142 - 148.
- [2] 刘孟军. 枣属植物分类学研究进展 [J]. 园艺学报, 1999, 26 (5): 302 - 308.
- [3] 孟良玉, 邱松山, 兰桃芳, 等. 低分子量壳聚糖涂膜对冬枣采后生理和品质的影响 [J]. 食品研究与开发, 2008, 29 (11): 142 - 145.
- [4] 李文絮, 刘会峦. 乐陵枣挥发油化学成分的气相—质谱分析 [J]. 青岛大学学报, 2005, (3): 67 - 69.
- [5] 刘新华. 枣精油提取研究 [J]. 食品科技, 2008, (1): 129 - 131.
- [6] 丛浦珠. 质谱在天然有机化学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1987: 43.
- [7] Massada Y. Analysis of Essential Oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry [M]. New York: John Wiley and Sons Inc., 1976: 37.

《中国食品添加剂》杂志—双核心期刊，欢迎投稿！