

超临界流体萃取沙棘籽化学成分的气相色谱-质谱分析

司宝莉¹, 王青宁¹, 王永莉², 俞树荣¹, 王有孝²

(1. 兰州理工大学石油化工学院, 兰州 730050; 2. 中国科学院地质与地球物理研究所 气体地球化学重点实验室, 兰州 730000)

摘要 目的: 鉴定由超临界 CO₂ 流体萃取的沙棘籽的化学成分。方法: 利用超临界 CO₂ 萃取和气-质联用技术对沙棘籽的化学成分进行分析。结果: 沙棘籽的超临界 CO₂ 萃取物, 气相色谱-质谱联用可分离并鉴定出 61 种化合物, 主要成分为烷烃类、烯烃类、氯代烃、脂肪酸、烯酸、酯类等。结论: 沙棘籽中含有较多酯类化合物, 但有营养价值的有机酸类化合物种类、含量较少。

关键词: 沙棘籽, 超临界流体萃取, 气相色谱-质谱

中图分类号: R917 文献标识码: A 文章编号: 0254-1793(2009)02-0261-04

GC-MS analysis of the chemical constituents of seeds of *Hippophae rhamnoides* L. extracted by supercritical fluids

SIBao-li¹, WANG Qing-ning¹, WANG Yong-li², YU Shu-rong¹, WANG You-xiao²

(1. School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

2. Key Laboratory of Gas Geochemistry, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract **Objective** Identify compounds of seeds of *Hippophae rhamnoides* L. extracted by supercritical CO₂. **Methods** GC-MS was used to analyse seeds of *Hippophae rhamnoides* L. extracted by supercritical CO₂. **Results** 61 compounds were separated and identified. The seeds of *Hippophae rhamnoides* L. contain alkanes, olefins, chlorinated paraffin, fatty acid, olefine acid and esters. **Conclusion** There are many esters in seeds of *Hippophae rhamnoides* L., but organic acid of nutritional value is rare. **Key words** seeds of *Hippophae rhamnoides* L.; supercritical fluids extraction; GC-MS

沙棘是胡颓子科沙棘属植物, 俗称黑刺、醋柳^[1-2], 富含多种维生素、有机酸、黄酮及微量元素, 具有很高的营养及药用价值。沙棘的籽和果皮中所含的沙棘油营养成分丰富, 含有人体必需的的生物活性物质, 目前生产有各类沙棘保健品、药品、化妆品等产品^[1-4]。

超临界流体萃取是近几年应用较多的一种颇具特色的样品有机物萃取技术, 具有萃取温度低、萃取效率高、速度快、选择性好、无污染、萃取分析物易与样品分离、自动化程度高、流程简单等特点^[3-10]。沙棘油是沙棘的精华, 而利用超临界 CO₂ 流体从沙棘籽、沙棘果中萃取沙棘油保证了产品的无污染、无毒害, 并且兼备了蒸馏和萃取的优点, 特别适用于食品工业分离具有热敏性物质、生物活性物质^[3-4], 因此许多文献用此方法对萃取沙棘油的最佳工艺进行了研究^[11-14]。虽然沙棘属植物的化学成分^[1,2]已

被人们认识, 但是关于沙棘籽挥发性成分的研究至今未见报道。本文利用超临界 CO₂ 流体对沙棘籽进行萃取, 并采用气相色谱-质谱联用仪对提取物进行了化学成分的鉴定。

1 材料与仪器

沙棘籽, 产自甘肃漳县; 三氯甲烷为分析纯, 重新蒸馏后使用。

HP 7680T 型超临界流体萃取仪, HP 5890II GC-HP 5989A MS 型气相色谱-质谱联用仪。

2 实验方法

2.1 超临界 CO₂ 萃取条件 萃取流体为 CO₂-MeOH, CO₂ 密度为 0.79 g·mL⁻¹, CO₂ 压力: 15.7 MPa 萃取室温度为 50℃, 洗涤溶剂为氯仿。

2.2 GC-MS 测定

GC 条件: 选用 HP-5 毛细管柱 (50 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 初始柱温 80℃, 以 8℃·min⁻¹ 程

序升温至 300 ℃ (20 m in), 进样口温度 300 ℃, 载气 He, 柱前压 20 kPa

MS条件: EI离子源, 电子能量为 70 eV, 倍增器电压为 1.97 kV, 扫描范围为 20~ 500 amu, 离子源温度为 50 ℃。

GC-MS接口温度为 300 ℃。

2.3 样品处理 将沙棘籽粉碎, 过 80 目标准筛后, 取一定量进行超临界 CO₂ 萃取, 将萃取物用三氯甲烷洗涤收集, 溶液浓缩至 100 μL, 取 2 μL 进行 GC-MS分析。

3 结果与讨论

沙棘籽超临界 CO₂ 萃取的提取物用 GC-MS 进行分析测定, 其化学成分经质谱计算机数据系统检索、谱图解析综合分析, 共鉴定出 61 种化合物, 现分述如下:

第一类化合物为植物中均常见的正构烷烃类及烯烃类化合物。共检测出 C₁₅~ C₂₅的正构烷烃及烯烃 22 种。见表 1 及图 1。

表 1 烷烃与烯烃类化合物

Tab 1 Compounds of alkane and olefins

编号 (No.)	<i>t</i> _R /min	化合物 (compounds)	分子式 (molecular formula)	匹配度 (match degree) %
1	19.634	1-十五烯 (1-pentadecene)	C ₁₅ H ₃₀	97
2	19.917	十五烷 (pentadecane)	C ₁₅ H ₃₂	97
3	23.332	1-十六烯 (1-hexadecene)	C ₁₆ H ₃₂	95
4	23.602	十六烷 (hexadecane)	C ₁₆ H ₃₄	93
5	26.943	1-十七烯 (1-heptadecene)	C ₁₇ H ₃₄	99
6	27.201	十七烷 (heptadecane)	C ₁₇ H ₃₆	98
7	30.407	1-十八烯 (1-octadecene)	C ₁₈ H ₃₆	96
8	30.641	十八烷 (octadecane)	C ₁₈ H ₃₈	97
9	33.313	1-十九烯 (1-nonadecene)	C ₁₉ H ₃₈	99
10	33.945	十九烷 (nonadecane)	C ₁₉ H ₄₀	98
11	36.918	1-二十烯 (1-eicosene)	C ₂₀ H ₄₀	92
12	37.127	二十烷 (eicosane)	C ₂₀ H ₄₂	95
13	39.970	1-二十一烯 (1-heneicosene)	C ₂₁ H ₄₂	90
14	40.155	二十一烷 (heneicosane)	C ₂₁ H ₄₄	94
15	42.912	1-二十二烯 (1-docosene)	C ₂₂ H ₄₄	94
16	43.091	二十二烷 (docosane)	C ₂₂ H ₄₆	95
17	45.725	1-二十三烯 (1-tricosene)	C ₂₃ H ₄₆	95
18	45.885	二十三烷 (tricosane)	C ₂₃ H ₄₈	94
19	48.434	1-二十四烯 (1-tetracosene)	C ₂₄ H ₄₈	95
20	48.557	二十四烷 (tetracosane)	C ₂₄ H ₅₀	98
21	53.550	1-二十五烯 (1-pentacosene)	C ₂₅ H ₅₀	87
22	53.673	二十五烷 (pentacosane)	C ₂₅ H ₅₂	96

第二类化合物为脂肪酸类化合物。其中确定了 8 种饱和脂肪酸和 4 种不饱和脂肪酸。见表 2 及图 2。

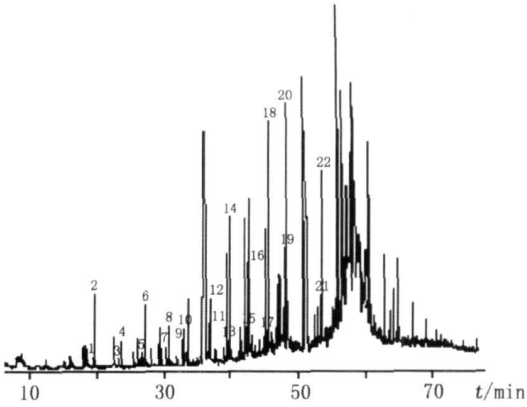


图 1 质量色谱图 (*m/z* 85)
Fig 1 Mass chromatogram of *m/z* 85
1~ 22 同表 1 (same as Tab 1)

表 2 有机酸类化合物
Tab 2 Compounds of organic acid

编号 (No.)	<i>t</i> _R /min	化合物名称 (compounds)	分子式 (molecular formula)	匹配度 (match degree) %
1	22.589	十二烷酸 (dodecanoic acid)	C ₁₁ H ₂₃ COOH	98
2	29.633	十四烷酸 (tetradecanoic acid)	C ₁₃ H ₂₇ COOH	99
3	32.932	十五烷酸 (pentadecanoic acid)	C ₁₄ H ₂₉ COOH	99
4	36.304	十六烷酸 (hexadecanoic acid)	C ₁₅ H ₃₁ COOH	98
5	39.178	十七烷酸 (heptadecanoic acid)	C ₁₆ H ₃₃ COOH	96
6	42.243	十八烷酸 (octadecanoic acid)	C ₁₇ H ₃₅ COOH	95
7	47.783	二十烷酸 (eicosanoic acid)	C ₁₉ H ₃₉ COOH	94
8	52.967	二十二烷酸 (docosanoic acid)	C ₂₁ H ₄₃ COOH	99
9	35.474	11- (Z) - 十六烯酸 (hexadecenoic acid Z-11-)	C ₁₅ H ₂₉ COOH	70
10	41.260	9, 12- (Z, Z) - 十八碳二烯酸 [9, 12-octadecadienoic acid (Z, Z)-]	C ₁₇ H ₃₁ COOH	95
11	41.469	6- (Z) - 十八碳烯酸 [6-octadecenoic acid (Z)-]	C ₁₇ H ₃₃ COOH	99
12	41.641	9- (E) - 十八碳烯酸 [9-octadecenoic acid (E)-]	C ₁₇ H ₃₃ COOH	91

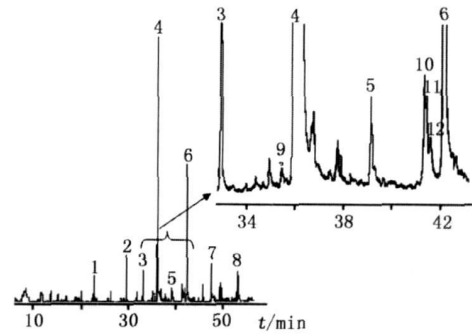


图 2 质量色谱图 (*m/z* 73)
Fig 2 Mass chromatogram of *m/z* 73
1~ 12 同表 2 (same as Tab 2)

第三类化合物为氯代烷烃,共确定出 3 种,见表 3 及图 3 中的 L 峰。第四类化合物是相对分子质量为 290 基峰为 m/z 178 的 2 种空间构象不同的化合物,见表 3 及图 3 中的 Z 峰。

表 3 氯代烃和酯类化合物

Tab 3 Compounds of chlorinated paraffin and esters

编号 (No.)	t_R (min)	化合物名称 (compounds)	分子式 (molecular formula)	匹配度 (match degree) %
L1	18.74	1-氯十二烷 (dodecane 1-chloro-)	$C_{12}H_{23}Cl$	93
L2	26.28	1-氯十四烷 (tetradecane 1-chloro-)	$C_{14}H_{29}Cl$	91
L3	33.28	1-氯十六烷 (hexadecane 1-chloro-)	$C_{16}H_{33}Cl$	78
Z1	42.00	2-乙基己基对甲氧基肉桂酸酯 (2-ethylhexyl 4-methoxycinnamate)	$C_{18}H_{26}O_3$	98
Z2	46.33	反式 2-乙基己基对甲氧基肉桂酸酯 (2-ethylhexyl trans-4-methoxycinnamate)	$C_{18}H_{26}O_3$	94

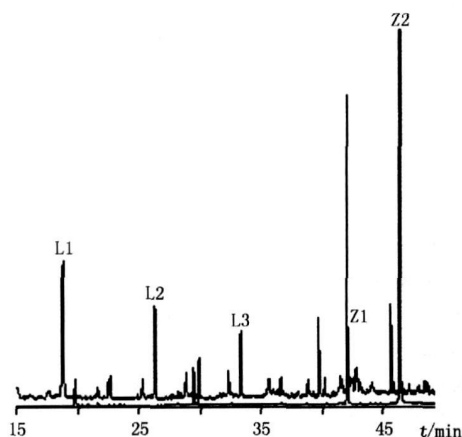


图 3 质量色谱图 (m/z 91+178)

Fig 3 Mass chromatogram of m/z 91+178

L1 ~ L3 Z1 Z2 同表 3 (same as Tab 3)

第五类化合物是基峰为 m/z 149 相对分子质量分别为 362 ($C_{22}H_{34}O_4$) 和 418 ($C_{26}H_{42}O_4$) 的两组邻苯二甲酸的酯类化合物。前者有 17 个同分异构体,后者有 5 个同分异构体 (分别见图 4 中的 1~17 峰和 18~22 峰)。其中 17 和 20 谱峰的质谱图和谱库中的标准图谱见图 5 图 6。

4 结论

沙棘籽的超临界 CO_2 萃取物,经气相色谱-质谱分析共鉴定出了 61 种化合物。烷烃类和烯烃类化合物共计 22 种,氯代烃 3 种,脂肪酸 12 种,苯的衍生物 (酯类化合物) 24 种,其中有机酸具有一定的营养与药用价值。沙棘籽中含有较多的酯类化合物,而具有营养价值的有机酸类化合物含量较少。据报道^[1],产地、采收期、生长环境的不同会导致沙

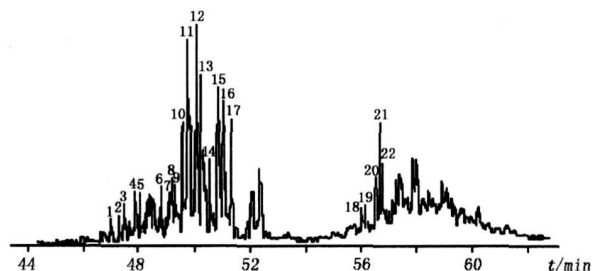


图 4 质量色谱图 (m/z 149)

Fig 4 Mass chromatogram of m/z 149

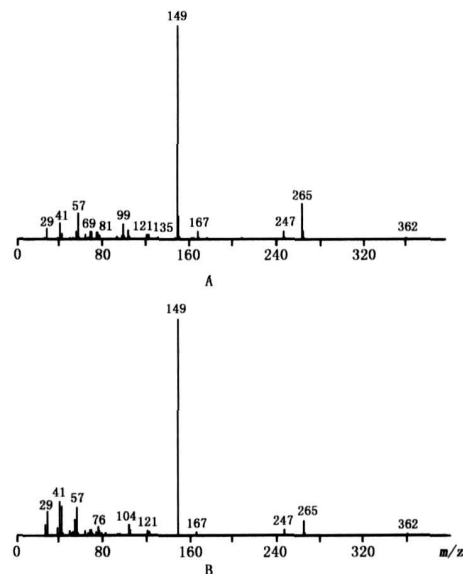


图 5 邻苯二甲酸二庚酯质谱图

Fig 5 Mass spectrograms of 1,2-benzenedicarboxylic acid, diheptyl ester

A. 样品 (samples) B. 标准品 (standard)

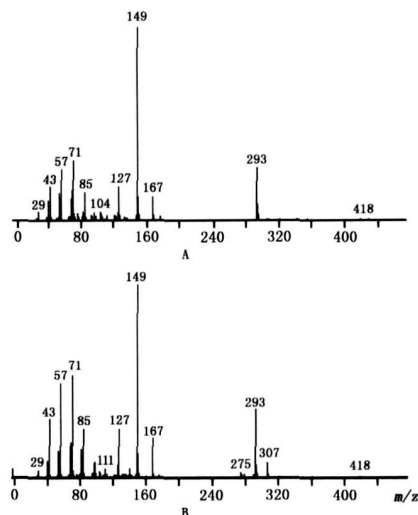


图 6 邻苯二甲酸二异壬酯质谱图

Fig 6 Mass spectrograms of phthalic acid, bis(7-methyloctyl) ester

A. 样品 (samples) B. 标准品 (standard)

棘属植物中某种化合物含量的不同, 但是否其化学成分也会有所不同还有待研究。

参考文献

- 1 LIAN Yong-shan(廉永善), CHEN Xue-lin(陈学林). The regular patterns of distribution on the natural components in plants of the genus *Hippophae* L. (沙棘属植物天然产物化学组分的时空分布). *J Northwest Norm Univ (Nat Sci)* (西北师范大学学报 自然科学版), 2000, 36(1): 113
- 2 BAO Wen-fang(包文芳), SUN Yi-nan(孙一南). Research progress of plants of the genus *Hippophae* L. (沙棘属植物化学成分研究进展). *Hippophae*(沙棘), 1999, 12(2): 39
- 3 ZHANG Jing-cheng(张镜澄). Supercritical Fluid Extraction(超临界流体萃取). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2000. 4, 80, 93
- 4 LIAO Chuan-hua(廖传华), HUANG Zhen-ren(黄振仁). Supercritical CO₂ fluid extraction technology—development and application of technology(超临界 CO₂ 流体萃取技术—工艺开发及其应用). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2004. 7, 136, 157
- 5 CHEN Qing(陈青), LIU Zhi-min(刘志敏). Recent development of supercritical fluid chromatography(超临界流体色谱的研究进展). *Anal Chem* (分析化学), 2004, 32(8): 1104
- 6 CUI Zhao-jie(崔兆杰), GAO Lian-cun(高连存), LI Ling(李玲), *et al* Supercritical fluid extraction coupled with other analytical techniques(超临界流体萃取与其他分析技术的联用). *Anal Chem* (分析化学), 1997, 25(12): 1454
- 7 WANG Yong-li(王永莉), WANG Xian-bin(王先彬), YE Xian-ren(叶先仁). GC-MS analysis of modern sediments of antarctic lake extracted by supercritical fluid(南极湖泊现代沉积物超临界流体萃取的 GC-MS 分析). *Anal Chem* (分析化学), 2005, 33(2): 289
- 8 WANG Yong-li(王永莉), WANG Xian-bin(王先彬), LI Li-wu(李立武). Application of supercritical fluid extraction and GC-MS in analysis of rock samples biomarker(超临界流体萃取与气相色谱—质谱联用技术在岩石样品生物标志物分析中的应用). *Instrum Anal*(分析测试学报), 2001, 2, 196
- 9 WANG Yong-li(王永莉), WANG Xian-bin(王先彬), CHEN Xiao-bo(陈肖伯). Supercritical fluid extraction and GC-MS in analysis of polar modern sediments(超临界流体萃取及 GC-MS 对极地现代沉积物的分析). *Anal Lab*(分析实验室), 2003, 22, 21
- 10 LIU Wang(刘旺), WANG Yong-li(王永莉), LI Li-wu(李立武), *et al* Application of supercritical CO₂ extraction in analysis of mudstone biomarker and contrast with soxhlet extraction technology(超临界 CO₂ 在泥岩生物标志物分析中的应用与索氏抽提技术的实验对比). *Anal Lab*(分析实验室), 2003, 22, 12
- 11 YAN Ying(颜英). Study on buckthorn oil extraction with supercritical CO₂(超临界 CO₂ 萃取沙棘油的研究). *Special Petrochem*(精细石油化工), 2003, 3, 39
- 12 YIN Jian-zhong(银建中), BING-shu(毕明树), SUN Xian-wen(孙献文), *et al* Experimental research and simulation of supercritical CO₂ extraction of seed oils from *Hippophae rhamnoides* L. (超临界 CO₂ 萃取沙棘油的实验研究及数值模拟). *Chem Eng Chin Univ*(高校化学工程学报), 2001, 15(5): 481
- 13 LIANG Ai-jun(梁爱军), ZHANG Su-hua(张素华), WANG Ju-cheng(王巨成). Technology of supercritical CO₂ extraction of safflower oil(超临界 CO₂ 萃取沙棘油工艺研究). *Shanxi Forest Sci Technol*(山西林业科技), 2000, 3, 22
- 14 WANG Zhen-yu(王振宇), ZHOU Fang(周芳). Study on extraction of *Hippophae rhamnoides* oil by supercritical CO₂(超临界 CO₂ 提取大果沙棘油的工艺研究). *Food Res Dev*(食品研究与开发), 2006, 27(11): 90

(本文于 2007 年 12 月 27 日收到)