

GC/MS法测定五加皮保健酒的挥发性特征成分

许荣年, 鲍忠定, 秦志荣, 陈青俊

(浙江省轻工业研究所质量检验中心, 浙江 杭州 310009)

摘要: 建立了用气相色谱-质谱联用法测定五加皮保健酒中桂皮醛、4-甲氧基水杨醛、丁香酚、藜本内酯、对甲氧基桂皮酸乙酯含量的方法, 并对10个样品酒进行了检测。采用石油醚-乙醚提取法进行样品前处理, HP INNOWAX毛细管柱分离, 离子法(SIM)定量。加标回收率均在91.6%以上。检测结果表明, 五加皮保健酒中的挥发性特征成分含量在不同产品之间有较大差异。

关键词: 分析检测; 气相色谱; 质谱; 五加皮保健酒; 挥发性特征成分

中图分类号: O657.63; TS261.7; O657.71 文献标识码: B 文章编号: 1001-9286(2004)02-0095-02

Determination of Volatile Feature Components in Wujiapi Healthcare Wine by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

XU Rong-nian, BAO Zhong-ding, QIN Zhi-rong and CHEN Qin-jun

(Quality Inspection Center of Zhejiang Light Industry Institute, Hangzhou, Zhejiang 310009, China)

Abstract: A gas chromatography-mass spectrometric method for determination of cinnamaldehyde, 4-methoxysalicylaldehyde, eugenol, ligustilide and ethyl p-methoxycinnamate in Wujiapi healthcare wine was reported. 10 Wine samples were pretreated with petroleum ether-ether extraction, then analyzed through HP INNOWAX column, and determined by selected ion method of mass spectrometry detector. The standard-added recovery rates were no less than 91.6%. The determination result indicated that there was great difference of the volatile feature components among those wine samples. (Tran. by YUE Yang)

Key words: analysis and determinaton; gas chromatography; mass spectrometry; wujiapi healthcare wine; volatile feature components

五加皮保健酒以五加皮、丁香等20多种中草药为原料, 以蒸馏酒为酒基浸泡, 经勾兑调味而成, 具有独特的色、香、味。五加皮保健酒特征成分的检出为五加皮保健酒的生理功效提供了科学依据。如4-甲氧基水杨醛具有增强心肌作用和增加肺循环的作用; 桂皮醛具有广谱抗菌以及镇痛抗肿瘤等生理作用; 丁香酚具有消除自由基、解热抗炎等作用; 藜本内酯能松弛气管平滑肌, 对血管平滑具有解痉作用; 对甲氧基桂皮酸乙酯具有增强巨噬细胞活性和激活细胞免疫作用^[1-5]。

应用气相色谱-质谱联用法对浙江省若干厂家生产的五加皮保健酒产品样品中桂皮醛、4-甲氧基水杨醛、丁香酚、藜本内酯和对甲氧基桂皮酸乙酯等挥发性特征成分的含量进行了测定。

1 材料与方

1.1 仪器与试剂

美国Agilent 6890 plus GC/5973N MS 气相色谱-质谱联用仪。BüCHI Rotavapor R-200 旋转真空蒸发仪。SHIMADZU AX200 电子分析天平。

桂皮醛、丁香酚、对甲氧基桂皮酸乙酯标准品由中国药品生物制品检定所提供, 4-甲氧基水杨醛(98%)由ALDRICH® 提供。藜本内酯对照品由本所自制, 经气相色谱面积归一法测定含量为98.6%。其他试剂均为分析纯。

1.2 气质联用分析条件

色谱柱: HP-INNOWAX毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);

载气为高纯氦气; 柱流速为1.0 ml/min, 恒流; 柱温: 起始温度100℃, 保持2 min后, 以10℃/min程序升温至240℃, 保持4 min; 进样口温度250℃; 接口温度280℃; 分流比25:1; 进样量1.0 μl; 溶剂延迟10 min; 离子源温度230℃; 四极杆温度150℃; EI源; 电子能量70 eV; 电子倍增器电压1400 V; 选择离子采集(SIM), 选取监测离子为桂皮醛131, 4-甲氧基水杨醛151, 丁香酚164, 藜本内酯190, 对甲氧基桂皮酸乙酯206。

1.3 标准贮备溶液的配制

分别精确称取桂皮醛标准品1.5 mg, 丁香酚标准品25.0 mg, 对甲氧基桂皮酸乙酯标准品8.0 mg, 4-甲氧基水杨醛标准品25.5 mg, 藜本内酯对照品25.4 mg于100 ml容量瓶中, 用甲醇稀释至刻度, 配制成混合标准溶液。内含桂皮醛15.0 mg/L, 丁香酚250.0 mg/L, 对甲氧基桂皮酸乙酯250.0 mg/L, 4-甲氧基水杨醛80.0 mg/L, 藜本内酯250.0 mg/L。

1.4 样品前处理

精确吸取五加皮酒样50.0 ml于500 ml分液漏斗中, 先用150 ml石油醚分两次萃取, 然后用150 ml乙醚分两次萃取, 合并萃取液。过无水硫酸钠柱, 于45℃水浴旋转蒸干溶剂。用甲醇定容至10.0 ml, 经0.45 μm膜滤后供分析用。

2 结果与讨论

2.1 质谱分离

在本文建立的分析条件下, 待测样品中桂皮醛、4-甲氧基水

收稿日期: 2003-09-27

作者简介: 许荣年(1963-), 男, 浙江杭州人, 大学本科, 高级工程师, 发表论文20余篇。

杨醛、丁香酚、藁本内酯和对甲氧基桂皮酸乙酯与其他组分分离良好。其保留时间分别为11.73 min, 12.79 min, 12.91 min, 16.59 min, 16.95 min。

2.2 标准曲线的制备

分别准确吸取1.3制备的标准贮备液0, 1.0 ml, 2.0 ml, 4.0 ml, 6.0 ml, 10.0 ml于6个10 ml容量瓶, 用甲醇定容, 制成标准系列进样测定; 然后以标准物浓度(X)为横坐标, 对应峰面积(Y)为纵坐标进行线性回归分析, 得线性回归方程、相关系数r、线性范围, 分别为:

- 桂皮醛: $Y=1520X + 2140, r=0.9992, 0\sim 15.0 \text{ mg/L}$
- 4-甲氧基水杨醛: $Y=2300X - 2920, r=0.9993, 0\sim 80.0 \text{ mg/L}$
- 丁香酚: $Y=1410X + 965, r=0.9990, 0\sim 250.0 \text{ mg/L}$
- 藁本内酯: $Y=276X - 2760, r=0.9996, 0\sim 250.0 \text{ mg/L}$
- 对甲氧基桂皮酸乙酯: $Y=2750X - 9440, r=0.9999, 0\sim 250.0 \text{ mg/L}$

L

2.3 精确度和回收率实验

精确吸取五加皮酒样12份(6份×2), 其中的6份每份分别加标准贮备液3.0 ml, 然后按样品处理方法进行测定, 计算各组分的相对标准偏差和加标回收率, 结果见表1。

2.4 样品测定

表2比较了10个不同的五加皮保健酒样品中桂皮醛、4-甲氧基水杨醛、丁香酚、藁本内酯和对甲氧基桂皮酸乙酯的含量检测结果。

3 结论

表1 4种组分的相对标准偏差和回收率(n=6)

组分	本底值(μg)	标准偏差(SD μg)	RSD (%)	加标量(μg)	加标后平均测出量(μg)	平均回收率(%)
桂皮醛	24.5	0.85	3.47	45.0	65.7	91.56
4-甲氧基水杨醛	150.2	1.62	1.08	240.0	384.3	97.54
丁香酚	590.5	9.56	1.62	750.0	1306.8	95.51
藁本内酯	940.3	17.58	1.87	750.0	1659.0	95.83
对甲氧基桂皮酸乙酯	660.1	16.90	2.56	750.0	1371.0	94.79

(上接第94页)

标量, 计算出己酸乙酯校正因子f值。

2.4.2.2 测定

取少量制备好的酯化液于10 ml容量瓶中, 准确加入1 g/L乙酸正戊酯内标溶液0.2 ml, 然后用酯化液定容至10 ml, 摇匀, 进样1 μl。

2.4.2.3 计算

$$\text{酯化力}(\text{mg/g} \cdot 100 \text{ h}) = f \times \frac{A_1}{A_2 \times m} \times \frac{100}{10} \times 0.020 \times 1000 - K$$

式中: f——己酸乙酯校正因子;

A₁——己酸乙酯峰面积;

A₂——乙酸正戊酯内标峰面积;

m——相当于5 g干曲的曲粉量, g;

0.020——样品中添加乙酸正戊酯内标质量, g/L;

100/10——换算为100 ml馏出液酯化力;

K——空白试验的酯化力(mg/g·100 h)。

2.5 讨论

2.5.1 混和酸(如乙酸、丁酸、己酸等)的20%(v/v)乙醇溶液酯化法同上。

2.5.2 酯是浓香型曲酒中最重要的成分, 是微量成分中含量最高、

表2 五加皮保健酒样品检测结果 (mg/L)

样品编号	桂皮醛	4-甲氧基水杨醛	丁香酚	藁本内酯	对甲氧基桂皮酸乙酯
1	0.49	2.4	5.6	21.8	6.1
2	1.17	3.2	5.4	19.4	6.2
3	0.50	2.7	6.0	14.5	9.7
4	0.49	3.0	11.8	18.8	13.2
5	0.86	3.8	7.9	16.0	9.4
6	0.43	3.4	7.2	13.2	8.5
7	1.21	5.4	8.5	18.2	16.0
8	0.75	4.0	9.6	14.7	14.7
9	0.32	3.1	6.9	14.6	8.8
10	0.82	2.7	4.6	8.9	10.1

3.1 本文建立的方法同时测定五加皮保健酒中的桂皮醛、4-甲氧基水杨醛、丁香酚、藁本内酯、对甲氧基桂皮酸乙酯的含量, 有较好的精确度和回收率。

3.2 五加皮保健酒中挥发性特征成分的含量在不同产品之间存在较大差距。而4-甲氧基水杨醛是五加皮的特征成分, 含量的高低很能说明问题。

3.3 五加皮保健酒特征成分的检测能促进这一传统中药药酒的质量标准的制订以及质量控制现代化。

参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典2000年(一部)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [2] 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物药有效成分手册[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1986.
- [3] 刘媛. 气相色谱定量分析中药有效成分[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 2001, 37(2): 217-220.
- [4] 周长新, 等. 气相色谱质谱法测定当归挥发油中藁本内酯的含量[J]. 药物分析杂志, 2002, 22(4): 290-292.
- [5] 郑云燕, 等. 五加皮保健酒的急性毒性和致突试验[J]. 卫生毒理学杂志, 2001, 15(1): 13.

数量较多、影响最大的成分, 也是形成酒体香味浓郁的主要物质, 因此酯化力的强弱将直接影响浓香型曲酒总酯含量的高低。但是所形成的各种酯之间及与其他微量成分之间的量比关系对酒质的影响是一项重要的研究课题, 有待于和同行进一步探讨。

2.5.3 酯化酶对醇、酸酯化作用必须在适宜的温度下进行。一般在25~30℃温度下酯化能力较高, 温度升至34℃以上时, 酯化力急剧下降, 甚至失去酯化能力。

2.5.4 酯化酶的酯化作用是一个可逆过程, 既可作用于酸、醇生成酯, 也可将生成的酯分解。因此测定大曲酯化力同时, 还要测定其酯分解力。

2.5.5 大曲酯化力测定, 对生产具有科学指导意义。鉴于酯化酶双重特性, 对所产酯化酶的菌种进行分离选育, 优选出所产酯分解力较弱而酯化力较强的功能菌, 在大曲生产中强制接种。这样才能达到增产降耗, 提质增效的目的。

参考文献:

- [1] 姚万春, 等. 曲药酯化酶活力测定方法的初步研究[J]. 酿酒科技, 1996, (5): 61.
- [2] 郭显章. 酶的工业生产技术[M]. 吉林: 吉林科学技术出版社, 1998.
- [3] 沈怡方. 白酒生产技术全书[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.