

## 吹扫捕集-气相色谱-质谱法测定薰衣草香气成分

陈国通<sup>1</sup>, 左书瑞<sup>2</sup>, 曹雪琴<sup>1</sup>, 卢彬<sup>1</sup>, 姜林慧<sup>1</sup>, 李芳<sup>1\*</sup>

(1. 新疆维吾尔自治区分析测试研究院, 新疆乌鲁木齐 830011; 2. 新疆维吾尔自治区职业病防治院, 新疆乌鲁木齐 830011)

**摘要** [目的] 建立一种吹扫捕集-气相色谱-质谱联用快速测定薰衣草香气成分的方法。[方法] 采用吹扫捕集-气相色谱-质谱联用技术, 对新疆代表性薰衣草品种太空蓝的常温下挥发性成分进行分析, 并与采用挥发油提取装置提取的薰衣草精油成分进行对比。[结果] 2种方法共鉴定出43种化学成分, 其中, 吹扫捕集法鉴定出41种化学成分, 挥发油提取后直接进样法鉴定出26种化学成分, 2种方法的共有成分为24种。主要化合物类型以乙酸酯、醇、烯烃化合物为主。[结论] 2种方法得出的薰衣草香气成分无论在化学组成还是在组分的相对含量上都存在较大的差异。吹扫捕集-气相色谱-质谱联用技术的突出优点在于前处理过程相对比较简单, 且分析过程中不会造成强挥发性组分的损失, 能较真实地反映样品挥发性香气的原始组成。

**关键词** 吹扫捕集-气相色谱-质谱联用; 薰衣草; 香气成分; 精油

**中图分类号** TQ 654<sup>+</sup>.2 **文献标识码** A

**文章编号** 0517-6611(2019)02-0191-03

**doi**: 10.3969/j.issn.0517-6611.2019.02.059

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



### Determination of Aroma Components of Lavender by Purge and Trap-Gas Chromatography-Mass Spectrometry

CHEN Guo-tong<sup>1</sup>, ZUO Shu-rui<sup>2</sup>, CAO Xue-qin<sup>1</sup> et al (1. Xinjiang Academy of Analysis and Testing, Urumqi, Xinjiang 830011; 2. Xinjiang Uygur Autonomous Region Occupation Disease Prevention and Control Center, Urumqi, Xinjiang 830011)

**Abstract** [Objective] The research aimed to establish a method for rapid determination of lavender aroma components by purge and trap-gas chromatography-mass spectrometry. [Method] The volatile components of the representative lavender space blue in Xinjiang were analyzed by purge and trap-gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), compared with the composition of lavender essential oil extracted by the volatile oil extraction device. [Result] 43 chemical constituents were identified totally by the two methods. Among them, 41 chemical constituents were identified by purge and trap. 26 chemical constituents were identified by direct injection of volatile oil. The same components of the two methods were 24. The main compounds were esters, alcohols and olefin compounds. [Conclusion] Two methods have great differences in the aroma components of lavender, both in chemical composition and in the relative content of the components. Through comparison, the protruding advantage of purge and trap-GC-MS technology is that the pretreatment process is relatively simple and does not cause the loss of strong volatile components in the analysis process. It can reflect the original composition of the volatile aroma of the sample more truly.

**Key words** Purge and trap-gas chromatography-mass spectrometry; Lavender; Aroma component; Essential oils

薰衣草(Lavender)是唇型科薰衣草属植物, 为多年生亚灌木, 有着悠久的种植和应用历史<sup>[1-2]</sup>。我国新疆伊犁是世界三大薰衣草基地之一, 其种植面积约占全国薰衣草种植面积的95%。薰衣草香味浓郁而柔和, 无毒副作用, 被广泛用于香水、护肤品、洗发液等多种日用品中<sup>[3]</sup>。近年来, 随着薰衣草应用范围的扩大, 在薰衣草的栽培技术、精油的提取、化学成分分析及应用等方面已开展了广泛的研究<sup>[4-5]</sup>。

薰衣草花中挥发性成分的不同造成薰衣草不同的用途<sup>[6-7]</sup>。初期对薰衣草挥发性成分的研究主要集中在薰衣草精油的研究, 薰衣草精油提取方法主要有水蒸气蒸馏提取法<sup>[8]</sup>和超临界CO<sub>2</sub>提取法<sup>[9-10]</sup>, 二者都存在样品用量大、费时及提取成本高等缺点。随着分析手段的进步, 目前越来越侧重于对薰衣草挥发性气体成分(植物的器官和组织在自然状态下释放出的气态有机物)直接测定<sup>[11]</sup>, 例如顶空进样<sup>[12]</sup>、顶空固相微萃取(HS-SPME)<sup>[13-14]</sup>、吹扫捕集(P&T)<sup>[15]</sup>等分析手段, 这些手段具有灵敏度高、操作简便、无溶剂污染等优势, 并且可实现在线测定<sup>[16]</sup>。笔者采用吹扫捕集-气相色谱-质谱联用技术(P&T-GC-MS), 对在新疆

广泛种植并具有代表性的薰衣草品种太空蓝常温下挥发性成分进行了分析, 并与采用挥发油提取装置提取的薰衣草精油成分进行了对比。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

**1.1.1 原材料。**试验所用薰衣草样品为新疆伊犁盛花期薰衣草, 品种为太空蓝。

**1.1.2 主要仪器。**GC-MS-QP2010Plus型气相色谱质谱仪, 配有电子轰击(EI)离子源与AOC-20i+s自动进样器(日本岛津公司); 吹扫捕集样品浓缩仪Eclipse4660, 配有10#捕集阱(美国OI Analytical); 挥发油提取装置(实验室组装); FW80型粉碎机(北京市永光明仪器厂); Milli-Q Integral 3纯水机[默克密理博(上海)有限公司]。

### 1.2 方法

**1.2.1 试验条件。**

**1.2.1.1 吹扫捕集条件。**吹脱气(高纯氮气)流速40 mL/min; 吹扫温度25℃; 吹扫样品时间10 min; 脱附温度190℃; 脱附时间2 min; 烘焙温度210℃; 烘焙时间20 min; 阀温120℃; 传输线温度120℃。

**1.2.1.2 气相色谱条件。**DB-5MS毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm), 程序升温: 起始温度40℃, 保留3 min后以3℃/min升至100℃, 保留1 min后以15℃/min升至260℃, 保留5 min; 进样口温度220℃; 分流比: 吹扫捕集进

**基金项目** 新疆维吾尔自治区公益性科研院所基本科研业务经费资助项目(KYGY2016200)。

**作者简介** 陈国通(1984—), 男, 河北邢台人, 助理研究员, 硕士, 从事天然产物分析化学研究。\*通信作者, 高级实验师, 硕士, 从事天然产物分析化学研究。

**收稿日期** 2018-08-25

样时为 50:1,液体精油进样时为 100:1;进样量:液体精油进样时为 0.2  $\mu\text{L}$ ;载气:99.99%氦气;载气流速 1.0 mL/min。

**1.2.1.3 质谱条件。**离子源:EI 源;离子源温度:230  $^{\circ}\text{C}$ ;离子化能量:70 eV;接口温度:260  $^{\circ}\text{C}$ ;全扫描方式;扫描范围 ( $m/z$ ) 50~450;溶剂延迟:吹扫捕集进样时无溶剂延迟,液体精油进样时溶剂延迟为 2.5 min。

**1.2.2 样品前处理。**挥发油提取<sup>[17]</sup>:精确称取 20.0 g 干燥的薰衣草花粉末样品,置于 500 mL 圆底烧瓶中,加入 240 mL 蒸馏水,浸泡一定时间后用挥发油提取器提取 4 h,得到黄色透明、具有特殊浓郁气味的挥发油,用无水硫酸钠干燥后待测。吹扫捕集:称取 1 g 干燥的薰衣草花粉末样品置于吹扫管中。

## 2 结果与分析

按照“1.2.1”吹扫捕集-气相色谱-质谱条件对薰衣草样品进行分析得出的总离子流图见图 1。另外采用挥发油提取装置,按照“1.2.2”挥发油提取条件对同一样品进行提取,对提取后的薰衣草精油采用同样的气相色谱-质谱条件进行分析,所得的总离子流图见图 2。采集的数据通过 GCMSolution 2.7.1 化学工作站进行数据处理,并通过 NIST14 检索谱图库,匹配度大于 90%以上的予以保留,再结合相关文献进行人工谱图解析,确认其化学成分,通过化学工作站数据处理系统,按面积归一化法进行定量分析,计算出各成分的相对百分含量。计算结果见表 1。

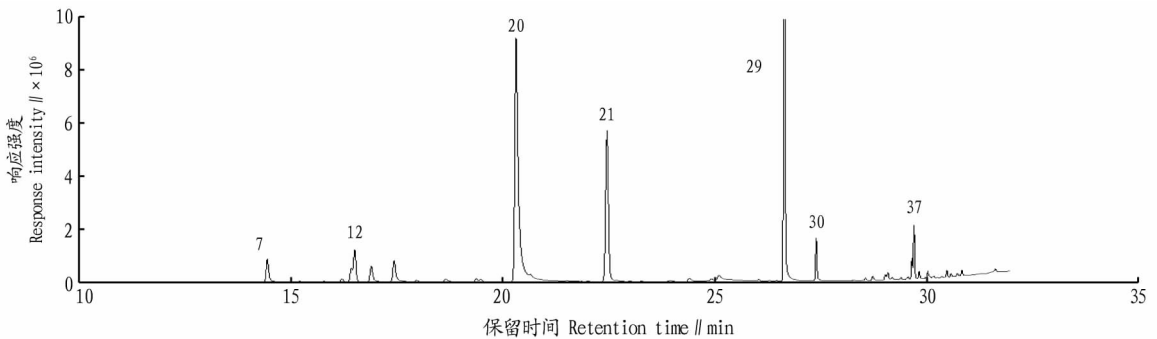


图 1 薰衣草样品吹扫捕集-气相色谱-质谱法所得总离子流图

Fig.1 Total ion current (TIC) chromatogram of volatile components from lavender by purge and trap-GC-MS

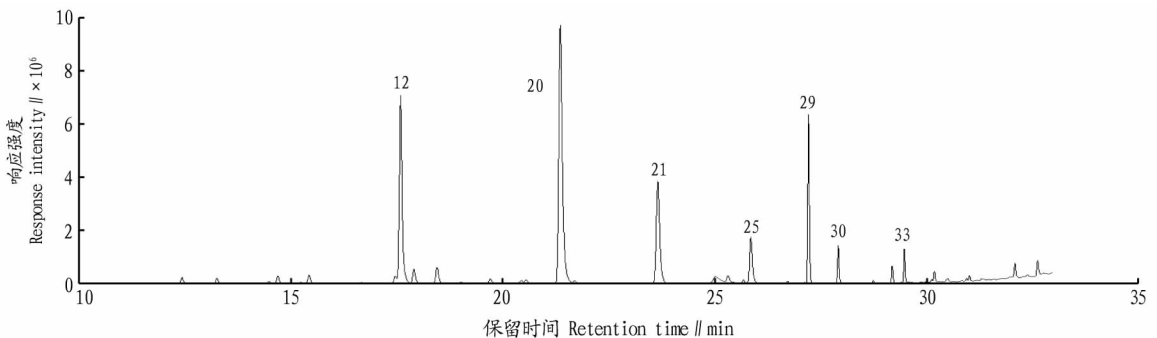


图 2 薰衣草精油气相色谱-质谱法进样所得的总离子流色谱图

Fig.2 Total ion current (TIC) chromatogram of lavender essential oil by GC-MS

由表 1 可知,通过吹扫捕集与挥发油提取 2 种方法对薰衣草香气成分进行分析,2 种方法共鉴定出 43 种化学成分,其中,吹扫捕集法鉴定出 41 种化学成分,挥发油提取后直接进样法鉴定出 26 种化学成分,2 种方法的共有成分为 24 种。

主要化合物类型以乙酸酯、醇、烯烃化合物为主类,其中芳樟醇、乙酸芳樟酯为主要化合物。2 种方法得出的薰衣草香气成分无论在化学组成还是在组分的相对含量上都存在较大的差异。

表 1 2 种方法测得的薰衣草香气成分及相对含量

Table 1 Aroma components and relative content of lavender measured by two methods

序号 No.	化合物 Compounds	英文名称 English name	保留时间 Retention time//min	分子式 Structural formula	相对百分含量 Relative content//%	
					吹扫捕集 Purge and trap	挥发油 Volatile oil
1	甲酸己酯	Formic acid,hexyl ester	6.778	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	0.02	—
2	环烯	Cyclene	10.817	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.02	—
3	$\alpha$ -侧柏烯	alpha.-Thujene	11.142	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.02	—
4	$\alpha$ -蒎烯	alpha.-Pinene	11.448	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.01	0.53
5	茨烯	camphene	12.460	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.02	0.47
6	$\beta$ -蒎烯	beta.-Pinene	13.654	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.02	0.73
7	$\beta$ -月桂烯	beta.-Myrcene	14.441	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	2.15	0.83

接下表

续表 1

序号 No.	化合物 Compounds	英文名称 English name	保留时间 Retention time//min	分子式 Structural formula	相对百分含量 Relative content//%	
					吹扫捕集 Purge and trap	挥发油 Volatile oil
8	$\alpha$ -水芹烯	alpha.-Phellandrene	15.205	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.05	—
9	2-萜烯	2-Carene	15.772	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.08	0.09
10	$\beta$ -伞花烃	beta.-Cymene	16.198	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	0.32	—
11	柠檬烯	D-Limonene	16.424	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1.17	0.72
12	桉树脑	Cucalyptol	16.502	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	2.88	19.48
13	反- $\beta$ -罗勒烯	trans-.beta.-Ocimene	16.892	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1.62	1.51
14	顺- $\beta$ -罗勒烯	cis-.beta.-Ocimene	17.431	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	2.30	1.73
15	萜品烯	gamma.-Terpinene	17.964	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.16	0.18
16	氧化芳樟醇	Linalool oxide	18.649	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	0.36	0.56
17	4-萜烯	4-Carene	19.370	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.30	—
18	异萜品油烯	Isoterpinolene	19.421	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	—	0.34
19	反-氧化芳樟醇	trans-Linalool oxide	19.477	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	0.25	0.40
20	芳樟醇	Linalool	20.310	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	33.28	34.36
21	樟脑	2-Bornanone	22.454	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	15.41	13.00
22	松香芹酮	Pinocarvone	23.270	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	0.05	—
23	$\delta$ -松油醇	delta.-Terpineol	23.943	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.17	—
24	4-松油醇	4-Terpineol	24.398	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.45	1.04
25	$\alpha$ -松油醇	alpha.-Terpineol	25.098	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.89	4.80
26	乙酸龙脑酯	Bornyl acetate	26.036	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	0.11	—
27	甲基丁酸己酯	Hexyl 2-methylbutanoate	26.288	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	0.06	—
28	异戊酸己酯	Hexyl isopentanoate	26.451	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	0.06	—
29	乙酸芳樟酯	linalyl acetate	26.637	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	28.86	9.48
30	乙酸薰衣草酯	lavandulyl acetate	27.389	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	2.34	2.06
31	$\alpha$ -乙酸松油酯	alpha.-Terpinyl acetate	28.551	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	0.13	—
32	橙花醇乙酸酯	neryl acetate	28.720	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	0.26	0.91
33	乙酸香叶酯	geranyl acetate	29.019	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	0.34	1.72
34	$\gamma$ -衣兰油烯	gamma.-Muurolene	29.082	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.43	—
35	反- $\alpha$ -柑油烯	trans-.alpha.-Bergamotene	29.392	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.12	—
36	$\alpha$ -檀香烯	alpha.-Santalene	29.647	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.96	0.17
37	石竹烯	Caryophyllene	29.698	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	2.50	0.62
38	$\alpha$ -柑油烯	alpha.-Bergamotene	29.823	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.37	—
39	$\beta$ -金合欢烯	beta.-Farnesene	30.023	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.47	—
40	$\beta$ -衣兰烯	beta.-ylangene	30.473	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.35	0.19
41	$\gamma$ -杜松烯	gamma.-Cadinene	30.829	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.29	—
42	氧化石竹烯	Caryophyllene oxide	31.616	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	0.16	1.01
43	T-杜松醇	T-Cadinol	32.528	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	—	1.14

### 3 结论与讨论

该研究利用吹扫捕集-气相色谱-质谱联用技术对薰衣草香气成分进行分析,并与水蒸气蒸馏法提取挥发油后直接进样进行对比,2种方法共鉴定出43种化学成分,其中,吹扫捕集法鉴定出41种化学成分,挥发油提取后直接进样法鉴定出26种化学成分,2种方法共有成分为24种。吹扫捕集-气相色谱-质谱联用技术的突出优点在于前处理过程相对比较简单且分析过程中不会造成强挥发性组分的损失,能较真实地反映样品挥发性香气的原始组成。

利用吹扫捕集-气相色谱-质谱联用技术对不同品种薰衣草进行香气成分分析,有利于对薰衣草品种品质快速鉴定和筛选,对探索合理的利用方式具有参考意义。

### 参考文献

[1] TEUSCHER E,BAUERMANN U,WERNER M,et al.Medicinal spices: A handbook of culinary herbs,spices,spice mixtures and their essential oils, Medpharm[M].Boca Raton: CRC Press,2005:309-310.  
 [2] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会.中国植物志:第65卷第2分册[M].北京:科学出版社,1997:36.  
 [3] BRADLEY B F,STARKEY N J,BROWN S L,et al.Anxiolytic effects of *Lavandula angustifolia* odour on the Mongolian gerbil elevated plus maze [J].J Ethnopharmacol,2007,111(3):517-525.  
 [4] KASPER S,GASTPAR M,MÜLLER W E,et al.Lavender oil preparation Silexan is effective in generalized anxiety disorder- a randomized, double-blind comparison to placebo and paroxetine[J].Int J Neuropsychopharmacol,2014,17(6):1-11.  
 [5] SHAW D,NORWOOD K,LESLIE J C.Chlordiazepoxide and lavender oil

alter unconditioned anxiety-induced c-fos expression in the rat brain[J]. Behav Brain Res,2011,224(1):1-7.  
 [6] 徐洁华,文首文.薰衣草挥发性有机物及其药理功效研究进展[J].时珍国医国药,2010,21(4):979-980,983.  
 [7] AN M,HAIG T,HATFIELD P.On-site field sampling and analysis of fragrance from living lavender (*Lavandula angustifolia* L.) flowers by solid-phase microextraction coupled to gas chromatography and ion-trap mass spectrometry[J].J Chromatogr A,2001,917(1/2):245-250.  
 [8] ZHANG Q X,JIANG Y,ZHANG Z Q.The study on development of essential oil from Lavende[J].Flavour fragrance cosmetic,2006(6):21-23.  
 [9] 车国勇,庞浩,廖兵,等.超临界 CO<sub>2</sub> 萃取薰衣草的挥发性组分[J].色谱,2005,23(3):322.  
 [10] JERKOVIC C I,MOLNAR M,VIDOVI C S,et al.Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of *Lavandula angustifolia* Mill. flowers: Optimisation of oxygenated monoterpenes, coumarin and hemiarin content[J].Phytochem Anal,2017,28(6):558-566.  
 [11] 徐洁华,孔辉,文首文,等.常温条件下薰衣草精油成分研究[J].林产化学与工业,2010,30(1):81-84.  
 [12] BOSSE N D R,WIRTH M,KONSTANZ A,et al.Determination of volatile marker compounds in raw ham using headspace-trap gas chromatography [J].Food Chem,2017,219:249-259.  
 [13] XU Y Q,WANG C,LI C W,et al.Characterization of aroma-active compounds of Pu-erh tea by headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) and simultaneous distillation-extraction (SDE) coupled with GC-olfactometry and GC-MS[J].Food Anal Methods,2016,9(5):1188-1198.  
 [14] 张军,刘建福,范勇,等.顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用分析库尔勒香梨花序香气成分[J].食品科学,2016,37(2):115-120.  
 [15] 汪雨,刘学锋,刘聪,等.吹扫捕集-气相色谱/质谱法测定巴山箬竹叶中挥发性成分[J].质谱学报,2012,33(2):104-108.  
 [16] 巢猛,李慧,许欢.吹扫捕集-GC/MS 联用法测定水中挥发性卤代烃[J].分析实验室,2008,27(S1):124-126.  
 [17] 国家药典委员会.中华人民共和国药典(2015年版四部)[S].北京:中国医药科技出版社,2015:203-204.