

## 肋果沙棘贮存过程中精油的变化\*

孙丽艳 王守宗 杨炳才

(中国林业科学研究院林业研究所)

**摘要** 本文用 GC/MS/DS 和 GC/IR/DS 联用的方法, 分析了肋果沙棘鲜果和放置一年后果实精油的成分, 并利用气相色谱测定了鲜果精油中各组分的含量。结果表明, 鲜果和放置一年后果实精油成分差别较大, 贮存果中出现了鲜果中没有的组分, 而鲜果中原有的一些组分却消失了, 如辛醛、庚酮-2 等; 试验发现了多种至今在有关沙棘精油文献中未见报道过的萜烯类和含硫化合物, 如二硫甲醚、三硫甲醚、2, 4-二甲基-1, 3-二噁烷、柠檬烯、罗勒烯、松油烯、松油醇、里哪醇、榄香烯等 20 余种。这些成分有利于精油在香料和医药等方面的应用。

**关键词** 肋果沙棘; 贮藏果; 精油

肋果沙棘 (*Hippophae neurocarpa* S. W. Liu) 是胡颓子科沙棘属植物。树高为 0.6~5 m 的灌木或小乔木, 为我国特有植物。主要分布在西藏、四川、青海和甘肃, 海拔 2 800~4 300 m 的河谷、阶地、河漫滩地带。国内外有关沙棘化学成分的研究很多<sup>[1, 2]</sup>, 但关于沙棘挥发性成分的研究不多<sup>[3, 4]</sup>, 肋果沙棘中所含精油的化学成分报道更少<sup>[6, 6]</sup>。肋果沙棘果实精油含量较中国沙棘果高, 有一股特殊气味, 油为淡黄色, 出油率为 0.1%~0.14%。为了便于了解这种精油的性质及其贮存过程中果实品质的变化, 本文进行了精油的分离鉴定。同时, 利用 GC 进行各种成分含量测定。

### 1 材料及方法

#### 1.1 油样

本实验的样品采自青海省祁连县, 用“同时蒸馏—萃取”的方法制得精油的醚液, 蒸去大部分醚, 待用。

#### 1.2 GC/MS/DS 联用测定

在 HP-5759 (美国) 色谱仪和 VG7070E-HF 质谱仪上进行 GC/MS/DS 联用测定精油组分, 工作条件见图 1。

#### 1.3 GC/IR/DS 联用测定

在 HP-5880 (美国) 色谱仪和 DHLAD2090 (美国) 红外测试仪上进行 GC/IR/DS 联用分析精油组分。色谱仪载气  $H_2$  17PSi, 毛细管柱 BP-5 (0.33mm×50m), 程序升温

$60^{\circ}C \xrightarrow[4^{\circ}C]{min} 290^{\circ}C$ 。

本文于 1990 年 8 月 22 日收到。

\*本试验为“七五”攻关课题“沙棘资源的综合利用、加工系列产品的研究”中的香料研究部分内容。

化合物用电子计算机自动检索,采用标准红外谱图(2 000多张)系统,再以气相红外谱图进行核对。

#### 1.4 鲜果精油成分的定量分析

色谱仪GC-9A,配以C-R4A处理机。毛细管柱BP-5(0.22 mm×50 m),程序升温 $80^{\circ}\text{C} \xrightarrow[2^{\circ}\text{C}/\text{min}]{265^{\circ}\text{C}}$ ,载气流量1 ml/min,汽化室温度290 $^{\circ}\text{C}$ ,分流比20:1,  $\text{N}_2$  1.5 kg/cm<sup>2</sup>(载气),所得谱图用归一化法计算精油成分含量。

## 2 结果与讨论

**2.1** 肋果沙棘果实所含精油组分较多,以现有的色谱数据处理器统计,鲜果精油大于或等于0.1%的组分有160余种,初步鉴定出52种,含量占精油总组成80%以上成分(图1,表1)。

**2.2** 与中国沙棘所含挥发性成分不同的是,鲜果精油中有机酯类较多,酸少,醛酮类占相当比例,同时也发现了从未报道过的多种萜烯类化合物(表1)。

**2.3** 无论鲜果还是贮存果精油中都含有二硫醚、三硫醚和硫杂环化合物,可能与精油特殊气味有关。据文献记载,一些含二硫、三硫和硫杂环化合物,有杀菌、镇静及预防动脉硬化等作用<sup>[6,6]</sup>。因而,肋果沙棘果实精油或果实的药用价值要高于同类。

**2.4** 图1、2,表1、2表明,肋果沙棘果在贮存过程中精油成分变化很大,甚至在主要成分上也存在差异。引起成分变化的原因,可能是室温下曝光,氧化变质所致。因此,在贮存肋果沙棘时,应冷藏避光。

**2.5** 利用MS和IR联合测定的方法,克服了MS谱图上有些同分异构体难以辨别的不足,使鉴定结果更趋于合理。

表1 肋果沙棘鲜果精油的化学成分

峰号	化合物	含量 (%)	鉴定方法	峰号	化合物	含量 (%)	鉴定方法
9	异戊醛 isopentylaldehyde	t <sup>(1)</sup>	MS <sup>(2)</sup>	267	己醇-1 hexanol	t	IR
68	2,4-二甲基-1,3-二噁烷 1,3-dioxane, 2,4-dimethyl	0.90	MS	332	庚醛 heptanal	0.41	MS
90	二硫甲醚 dimethyldisulfide	0.23	MS	448	2-庚烯醛 hepten-2-al	1.48	MS
162	己醇 hexanol	t	MS <sup>(3)</sup> IR	490	己烯-1-醇-3 hexen-1-ol-3	0.15	MS IR
164	E-辛烯-4 E,4-octene	3.46	MS	504	三硫二甲醚 dimethyltrisulfide	0.15	MS
182	糠醛 2-furaldehyde	t	IR	511	6-甲基-庚烯-5-酮-2 6-methylhepten-5-one-2	2.83	MS IR
218	吡啶酚-3 pyridinol-3	t	MS	522	6-甲基-庚烯-5-醇-2 6-methylhepten-5-ol-2	2.44	MS IR
251	己烯-3-醇-1 hexen-3-ol-1	0.12	MS IR	530	2-戊基呋喃 furan, 2-pentyl	t	IR

续表

峰号	化 合 物	含 量 (%)	鉴 定 方 法	峰号	化 合 物	含 量 (%)	鉴 定 方 法
571	庚二烯-2,4-醛	0.80	MS IR	1188	癸醇-1 decanol-1	3.39	MS
623	柠檬烯 limonene	0.19	MS	1241	环己酸-Z-戊烯-2-酯 cyclohexanoic acid, Z, penen-2-yl ester	0.62	MS
630	$\alpha$ -松油烯 $\alpha$ -terpinene	0.43	MS	1270	癸二烯-2,4-醛 2,4-decadienal	2.92	MS IR
651	罗勒烯 ocimene	1.01	MS	1334	十二二烯-2,4-醛 2,4-dodecadienal	5.69	MS IR
679	E-辛烯-2-醛 E-octen-2-al	0.90	MS	1471	己酸-Z-己烯-3-酯 hexanoic acid, Z-hexen-3 ester	0.46	MS IR
726	化合物A <sup>④</sup>	0.50	MS	1532	$\beta$ -榄香烯 $\beta$ -elemene	0.51	MS IR
765	$\alpha$ -松油醇 $\alpha$ -Terpinenol	0.26	MS IR	1633	$\gamma$ -榄香烯 $\gamma$ -elemene	9.32	MS IR
785	里哪醇 linalool	10.11	MS IR	1759	$\alpha$ -榄香烯 $\alpha$ -elemene	2.92	MS
790	壬 醛 nonanal	2.23	MS	1882	白菖油烯 calarene	1.25	MS
847	己酸异丁酯 hexanoic acid isobuthyl ester	0.60	MS IR	1887	异古芸烯 isocurjunene	0.31	MS
930	异茨烷酮-5 isocamphanone-5	1.41	MS	1901	$\gamma$ -芹子烯 r-selinene	0.16	MS
978	茨醇-2 camphenol-2	0.64	MS	1963	$\beta$ -橄欖烯 $\beta$ -maaliene	1.04	MS
1030	$\alpha$ -松油醇(异构) $\alpha$ -terpinol	0.75	MS	2241	芹子醇 selinenol	0.67	MS
1071	壬二烯-2,4-醛 nondien-2,4-al	0.31	MS	2266	胡椒烯醇 copaenol	0.29	MS
1091	薄荷醛 menthal	0.60	MS	2290	间三异丙苯 m-triisopropylbene		MS
1145	辛酸-3-甲基正丁酯 octanoic acid, 3-methyl butyl ester	1.50	MS IR	2484	9-十六烯酸 9-hexadecenoic acid	t	MS
1152	己酸戊酯 hexanoic acid, pentyl ester	0.84	MS IR	2509	十七醇-1 1-heptadecanol	0.57	MS
1165	香叶醇 geraniol	0.64	MS	2607	十六酸 hexadecanoic acid	t	MS IR

① t 为 trace 缩写; ② MS 质谱鉴定; ③ IR 红外谱定; ④  $\alpha$ -乙炔基- $\alpha'$ -异丙醇四氢木焦油呋喃  $\alpha$ -ethenyl- $\alpha'$ -isopropylolotetrahydroisylun.

表 2 鲜果和贮存果精油鉴定结果比较

组 分	鲜 果	贮 存 果	组 分	鲜 果	贮 存 果
2-甲基丁醛	-	+	三硫二甲醚	+	+
2,4-二甲基-1,3-二噁烷	+	-	6-甲基-庚烯-5-酮-2	+	-
戊 醛	-	+	6-甲基-庚烯-5-醇-2	+	-
二硫甲醚	+	+	戊基咪喃	+	+
1-氯-3-甲基丁烷	-	+	辛 醛	-	+
己 醛	+	+	庚二烯-2,4-醛	+	+
3-庚烯-1-酮	-	+	柠 檬 烯	+	+
E-辛烯-4	+	-	庚烯-3-酮-2	-	+
吡啶酚-3	+	-	辛烯-2-醛	+	+
己烯-2-醛	-	+	1-庚烯-2-甲基环丙烷	-	+
异戊酸乙酯	+	-	$\alpha$ -松油烯	+	-
己醇-1	+	-	罗 勒 烯	+	-
庚醇-2	-	+	苯 乙 酮	+	-
庚 醛	+	+	$\alpha$ -乙烯基- $\alpha'$ -异丙醇	+	-
己烯-3-醇-1	+	-	四氢木焦油咪喃		
$\alpha$ -蒎烯	-	+	$\alpha$ -蒎品烯醇	+	+
Z-庚烯-2-醛	.	+	壬 醛	+	+
己烯-1-醇-3	+	-	壬烯-2-醛	-	+
辛烯-7-醇-4	-	+	里 哪 醇	+	-
辛二酮-2,3	-	+	癸 醛	-	+
茨醇-2	+	-	萹 蒯 酮	-	+
壬二烯-2,4-醛	+	+	薄 荷 醛	+	-
己酸戊酯	+	-	香 叶 醇	+	..
癸醇-1	+	+	龙脑乙酯	+	+
2,4-十二二烯醛	+	+	己酸-Z-己烯-3-酯	+	-
十一烷烯-2-醛	-	+	2-丁基辛烯-2-醛	-	+
$\beta$ -榄香烯	+	+	$\alpha$ -榄香烯	+	+
$\gamma$ -榄香烯	+	+	异丁香烯	-	+
杜松油烯	+	-	异古芸烯	+	+
$\gamma$ -芹子烯	+	+	芹 子 醇	+	-
胡椒烯醇	.	-	9-十六烯酸	+	+
十 六 酸	+	+	十七醇-1	+	-

注：“+”表示存在，“-”表示不存在。

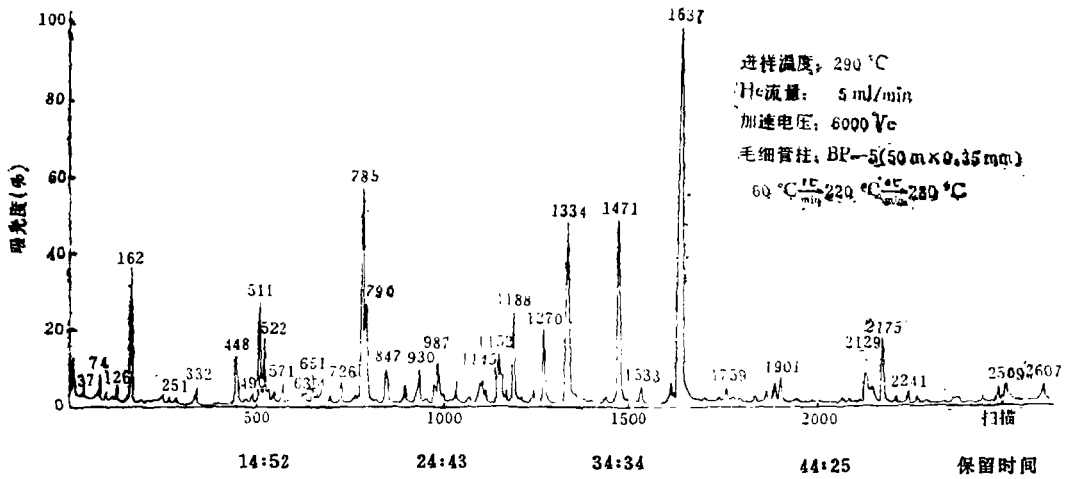


图1 示助果沙棘鲜果精油总离子流

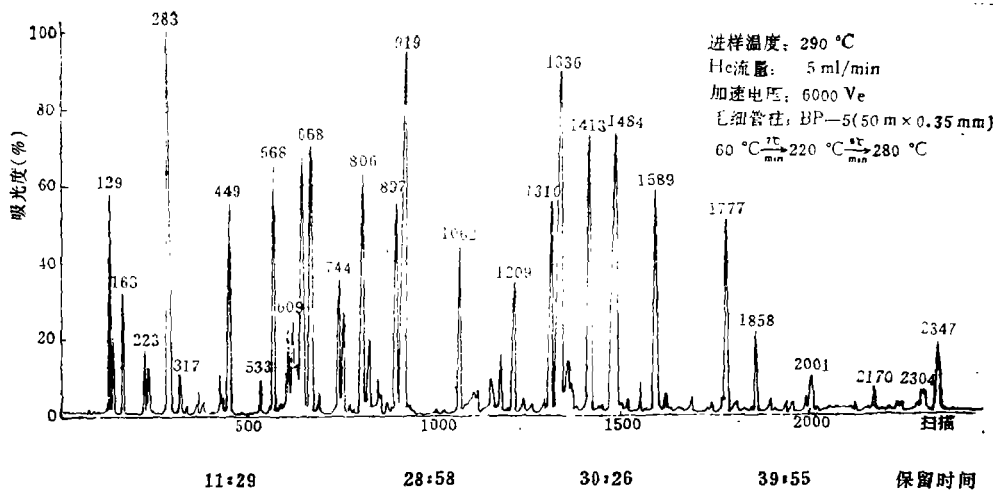


图2 示助果沙棘贮存果精油总离子流

### 参 考 文 献

- [1] Ikramova, M. M. et al, 1984, *Deposited Doc.*, VINITI, 128~184.
- [2] Zhmyko, T. G. et al., 1984, *Khim Prir Soedin*, (3): 300~500.
- [3] 王建琪等, 1988, 中国沙棘原果汁挥发性化学成分研究初报, *沙棘*, (2): 30~34.
- [4] 王清莲等, 1987, 黄龙沙棘挥发油化学成分的研究, *西北农业大学学报*, 1(2): 34~39.
- [5] 丁智慧等, 1988, 云南蒜油化学成分的研究, *云南植物研究*, 10(2): 223~226.
- [6] 韩金祥等, 1989, 大蒜抗动脉粥样硬化, *生命的化学*, 9(3): 19~20.

## *Changes in the Essential Oil Constituents of Hippophae neurocarpa during Storage*

Sun Liyan Wang Souzhong Yang Bingchai

(The Research Institute of Forestry CAF)

**Abstract** This paper reports the chemical constituents of essential oil from the fresh and stored fruits of *Hippophae neurocarpa* S. W. Liu by applying GC/MS/DS, GC/IR/DS. The contents in the essential oil from the fresh fruits have been determined too. A lot of constituents of essential oil in the fresh and stored fruits are different. Many terpenoids and compounds containing sulfide are discovered. They are dimethylsulfide, dimethyltrisulfide, 2,4-dimethyl-1,3-dioxane, limonene, terpine, ocimene, terpinenol, linalool, elemene, more than twenty compounds.

**Key words** *Hippophae neurocarpa*; stored fruit; essential oil

### “2~3代类型区马尾松毛虫综合管理研究”

#### 通过成果鉴定

1990年12月27~29日,林业部科技司主持了“松毛虫综合管理及赤眼蜂应用技术鉴定会”,鉴定项目有“2~3代类型区马尾松毛虫综合管理研究”、“3~4代类型区马尾松毛虫综合管理技术的研究”、“赤眼蜂防治马尾松毛虫的利用研究”。

“2~3代类型区马尾松毛虫综合管理研究”是由中国林科院林研所、安徽省森林病虫害防治总站共同主持的,共包括14个子专题。是以生态学为基础,用系统分析的方法,实施了松毛虫的综合管理。在历年松毛虫发生资料的基础上,将安徽省安庆地区567万亩试验林进行了不同类型区划分。在此基础上,根据松毛虫发生与环境关系,建立了松毛虫种群动态系统模型及计算机软件,在输入初始信息后,可模拟出松毛虫的发生期、发生量以及分布扩散范围。模拟结果与试验地所取得的各代虫情信息和发生期基本相符。其敏感阈限为5条/株,在此阈限内的持续控制能力约7个世代,一旦突破,通常只需2个世代左右即可爆发成灾,这一结果为大面积实施松毛虫综合管理提供了科学依据。所建优化决策模型及软件,可对各类防治策略进行优化选择,模型具有通用性,操作简便,易推广使用。

在各类防治手段研究方面通过对高毒力菌株筛选、培养基选择、发酵条件的优化和最佳生产工艺等研究,保证了苏云金杆菌、白僵菌和质型多角体病毒杀虫剂在综合管理中的有效利用。研究提出了高效菊酯类杀虫剂的有效使用剂量及方法,研制成功了后备农药及使用技术。

鉴定委员会认为:本项研究从总体上达到同类研究的国际水平,在松毛虫管理模型方面达到了国际先进水平。

(中国林业科学研究院林业研究所 徐梅卿)