

微波辅助固相微萃取法分析光皮桦叶片和果实中挥发性成分

杨再波^{1*}, 龙成梅¹, 郭治友², 毛海立¹, 孙成斌¹

(1. 黔南民族师范学院化学与化工系, 贵州 都匀 558000;
2. 黔南民族师范学院生命科学系, 贵州 都匀 558000)

[摘要] **目的:**应用气相色谱-质谱法(GC-MS)分析光皮桦叶片和果实中的挥发性成分。**方法:**采用微波辅助顶空固相微萃取技术分别提取光皮桦叶片和果实中的主要挥发性成分,用气相色谱-质谱法与色谱保留指数相结合进行定性定量分析。**结果:**从光皮桦叶片和果实中分别鉴定出 58, 25 个化合物,分别占挥发性组分总峰面积的 95.78%, 95.72%,在叶片中主要成分是十五烷(5.50%),十六烷(6.54%)和(*E*)-1,2,3-三甲基-4-丙烯基-萘(5.13%);而果实中主要成分是顺式- β -金合欢烯(10.04%), β -甜没药烯(24.81%), α -石竹烯(25.61%)和 α -甜没药醇(16.42%)。**结论:**两个部位的挥发性成分存在较大差异。

[关键词] 光皮桦;叶片和果实;挥发性成分;微波辅助顶空固相微萃取;气相色谱-质谱

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)01-0056-04

Analysis of Volatile Composition of Leaf and Fruit in *Betula luminifera* by MAE-HS-SPME

YANG Zai-bo^{1*}, LONG Cheng-mei¹, GUO Zhi-you², MAO Hai-li¹, SUN Cheng-bin¹

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Qiannan Normal College for Nationalities, Duyun 558000, China; 2. Department of Life Sciences, Qiannan Normal University for Nationalities, Duyun 558000, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze and compare the volatile constituents which were extracted from the different parts of *Betula luminifera* by GC-MS. **Method:** The volatile components were extracted from the different parts of *B. luminifera* by t MAE-HS-SPME and the chemical components of them were identified by GC-MS and retention index. **Result:** 58 and 25 volatile constituents in the leaf and fruits of *Betula luminifera* were separated and identified. Accounting for 95.78% and 95.72% of the total peak areas, respectively. The major components in the leaf oil were pentadecane (5.50%), hexadecane (6.54%), (*E*)-1,2,3-trimethyl-4-propenyl-naphthalene(5.13%), whereas the major constituents in the fruit oil were cis- β -farnesene (10.04%), β -bisabolene(24.81%), α -caryophyllene (25.61%) and α -bisabolol(16.42%). **Conclusion:** The results show that the two parts of the volatile components are quite different.

[Key words] *Betula luminifera*; leaf and fruits; volatile composition; MAE-HS-SPME; GC-MS

光皮桦为桦木科桦木属植物^[1-2],主要分布于广东、广西、湖北、四川、贵州和云南,生于阳坡和杂木林内。树皮、木材、叶、芽均含芳香油,是提炼香桦油、桦焦油和桦芽油的原料;此外,树皮还含鞣质,可提栲胶。近年来,关于光皮桦的研究主要集中在分子生物学方面、造林和保持水土等生态环境保护方面^[3-5],而关于叶片和果实中挥发性化学成分的研究还未见相关报道。为了了解其挥发性化学成分,

[收稿日期] 20110327(003)

[基金项目] 贵州省教育厅 2010 年度自然科学基金项目(黔教科 2010094);贵州省黔南民族师范学院 2009 年度重点资助科研项目(QNSY0915)

[通讯作者] * 杨再波,副教授、在读博士,从事天然产物化学及有机化学的教学研究工作,E-mail: yzb1976110@sohu.com

我们采用微波辅助顶空固相微萃取技术与气相色谱-质谱联用技术相结合对光皮桦叶片和果实中挥发性化学成分进行分析。

1 材料

1.1 仪器 电子天平(梅特勒-托利多公司); HP6890N GC/5973 MS 气相色谱-质谱联用仪(美国惠普公司)。手动固相微萃取(SPME)装置(美国 Supelco 公司),萃取纤维头为 65 μm PDMS/DVB,微波炉(青岛海尔公司)。

1.2 药材 正构烷烃 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{24}$ (2010 年 9 月购于 alpha 公司)。光皮桦叶片和果实于 2010 年 6 月采于贵州省黔南民族师范学院校园内,经黔南民族师范学院生命科学系郭治友教授鉴定为桦木科桦木属植物光皮桦 *Betula luminifera* H. Winkl 的叶片和果实。

1.3 挥发油的提取 分别精密称取经粉碎的叶片和果实部位各 2.0 g,加入 50 mL 的圆底烧瓶中,将圆底烧瓶放入改装过微波炉中,在圆底烧瓶口连接上 Y 形管,其一端插入回流冷凝管,另一端插入装有 65 μm PDMS/DVB 纤维头的手动采样器,选择微波温度 80 $^{\circ}\text{C}$,进行微波辅助提取 4 min 后,然后取出直接插入气相色谱进样口进行脱附解析(进样口

温度 250 $^{\circ}\text{C}$,脱附时间 2 min)。

1.4 GC-MS 分析条件 色谱条件:HP5-MS 石英弹性毛细管柱(0.25 μm \times 0.25 mm \times 60 m),载气 He,流量 1.0 mL \cdot min $^{-1}$,进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$,色谱柱初始温度 60 $^{\circ}\text{C}$ (保持 1 min),以 5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率升至 210 $^{\circ}\text{C}$,最后保持 15.0 min,分流进样,分流比 20:1。

质谱条件:电离方式 EI 源,能量 70 eV;离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$,四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$,传输线温度 280 $^{\circ}\text{C}$,质量范围 m/z 40 ~ 550,电子倍增器电压 1 984 V。采用 NIST 谱库进行检索。

2 结果与讨论

2.1 光皮桦叶片和果实挥发性成分分析 在上述的条件进行分析,对实验所得数据通过质谱数据系统进行检索,各色谱峰的质谱裂片图与质谱文献核对^[6]及色谱保留指数法^[7]结合,通过人工解析,并对基峰、质荷比和相对丰度等进行系统比较,我们对分离出的化合物进行定分析,在光皮桦叶和果实部位的挥发性成分中分别鉴定出 58 和 25 个成分,按峰面积归一化法确定了各组分的相对含量,叶片和果实 2 个部位挥发油分别占总量的 95.78%, 95.72%,结果见表 1。

表 1 光皮桦叶片和果实中挥发性成分

t_{R}/min	化合物	保留指数	叶片/%	果/%
2.75	hexanal 己醛	681	0.14	-
6.48	6-methyl-5-hepten-2-one 6-甲基-5-庚烯-2-酮	984	0.10	-
7.02	octanal 辛醛	1 003	0.15	-
7.89	2-ethyl-1-hexanol 异辛醇	1 026	2.94	-
10.55	linalool 芳樟醇	1 096	0.21	0.23
10.75	nonanal 壬醛	1 102	2.10	0.19
13.56	naphthalene 萘	1 168	0.11	-
14.10	methyl salicylate 水杨酸甲酯	1 181	-	0.40
14.47	estragole 草蒿脑	1 190	0.22	-
14.99	decanal 癸醛	1 202	0.64	-
15.24	beta-cyclocitral β -环柠檬醛	1 208	0.53	-
15.93	(+)-beta-citronellol (+)- β -香茅醇	1 224	-	0.47
16.91	geraniol 香叶醇	1 247	-	2.29
20.65	alpha-guaiene α -愈创烯	1 335	0.64	-
20.96	eugenol 丁香酚	1 343	-	2.57
22.44	alpha-zingiberene α 姜烯	1 378	-	0.27
23.06	trans-1,10-Dimethyl-trans-9-decalol 反-1,10-二甲基-反-癸烷醇	1 393	0.46	-
23.25	tetradecane 十四烷	1 400	2.68	-
23.81	alpha-bergamotene α -佛手柑油烯	1 414	-	5.79

续表 1

t_R /min	化合物名称	保留指数	叶片/%	果/%
24.56	(+)-sativene (+)-苜蓿烯	1 428	0.52	-
25.06	geranyl acetone 香叶基丙酮	1 440	3.72	-
25.28	cis- β -farnesene 顺式- β -金合欢烯	1 445	-	10.04
25.34	Di-epi- α -cedrene 双表- α -柏木烯	1 446	1.36	-
25.69	2,6,10,14-tetramethyl-heptadecane 2,6,10,14-四甲基庚烷	1 454	1.43	-
26.09	beta-ionone β -紫罗兰酮	1 464	2.51	0.28
26.22	3-(p-mercaptophenyl) propionic acid 3-(对-巯基苯基)丙酸	1 467	1.06	-
26.26	ar-curcumene 芳-姜黄烯	1 469	-	0.90
26.78	(+)-gamma-gurjunene (+)- γ -古芸烯	1 480	1.41	-
26.86	gamma-himachalene γ -雪松烯	1 482	2.63	-
27.15	(+)-cuparene 花侧柏烯	1 489	2.40	-
27.24	Cis- α -bisabolene 顺式- α -甜没药烯	1 491	-	0.30
27.54	pentadecane 十五烷	1 500	5.50	-
27.62	beta-bisabolene β -甜没药烯	1 502	-	24.81
27.76	2-(1-cyclopent-1-enyl-1-methylethyl) cyclopentanone 2-(1-环戊烯基-1-异丙基)环戊烯酮	1 504	1.38	-
27.93	dihydroactinidiolide 氢猕猴桃内酯	1 506	1.67	-
28.27	. beta.-sesquiphellandrene β -倍半水芹烯	1 512	-	1.19
28.46	beta-himachalene β -雪松烯	1 516	2.21	-
28.91	(1. α ., 2. β ., 5. α .)-1, 4-dimethyl-2-(2-methylpropyl)-cyclohexane (1. α ., 2. β ., 5. α .)-1,4-二氢-2-(2-甲基丙基)环己烷	1 525	0.87	-
29.40	alpha-caryophyllene α 石竹烯	1 542	-	25.61
30.96	2-methyl-pentadecane 2-甲基-十五烷	1 564	1.08	-
31.07	alpha-himachalene α 雪松烯	1 567	4.94	-
31.77	diethyl phthalate 邻苯二甲酸二乙酯	1 580	1.23	-
32.72	hexadecane 十六烷	1 600	6.54	0.68
33.18	tetradecanal 十四醛	1 610	0.86	-
33.39	2,4-dimethyl-6-(2-furyl) pyridine 2,4-二甲基-6-(2-呋喃基)吡啶	1 615	0.46	-
33.69	1-(o-ethylphenyl)-1-phenyl-ethane 1-(邻-乙基苯基)-1-苯基乙烷	1 623	0.65	-
34.29	2,2',5,5'-tetramethyl-1,1'-biphenyl 2,2',5,5'-四甲基-1,1'-联苯	1 638	1.91	-
34.33	alpha-bisabolol oxide B α -甜没药醇氧化物 B	1 639	-	0.82
34.64	8-methyl-heptadecane 8-甲基庚烷	1 647	1.69	-
34.69	2,6,10-trimethyl-pentadecane 2,6,10-三甲基十五烷	1 648	1.78	-
35.03	(E)-1,2,3-trimethyl-4-propenyl-naphthalene (E)-1,2,3-三甲基-4-丙烯基-萘	1 657	5.13	-
35.11	1,1'-(2-methyl-1-propenylidene)bis-benzene 1,1'-(2-甲基-1-亚丙烯基)联苯	1 659	1.24	-
35.32	2-methyl-hexadecane 2-甲基十六烷	1 664	0.49	-
35.49	(4-Acetylphenyl) phenylmethane 4-(乙酰苯基)苯甲烷	1 669	4.71	-
35.68	1,1'-(1-butenylidene)bis-benzene 1,1'-(1-亚丁烯基)联苯	1 674	0.88	-
35.78	alpha-bisabolol α -甜没药醇	1 676	-	16.42
36.26	(Z)-1,2,3-trimethyl-4-propenyl-naphthalene (Z)-1,2,3-三甲基-4-丙烯基-萘	1 688	1.34	-

续表 1

t_R /min	化合物名称	保留指数	叶片/%	果/%
36.68	heptadecane 十七烷	1 700	4.63	0.49
36.78	2,6,10,14-tetramethyl-pentadecane 2,6,10,14-四甲基十五烷	1 705	3.93	-
37.09	hexadecyl-oxirane 十六基环氧乙烷	1 712	-	0.38
38.08	1,5,6,7-tetramethyl-3-phenylbicyclo[3.2.0]hepta-2,6-diene 1,5,6,7-四甲基-3-苯基双环[3.2.0]庚-2,6-二烯	1 742	0.63	-
38.16	phenanthrene 菲	1 744	0.98	-
39.92	octadecane 十八烷	1 800	1.43	-
40.05	2,6,10,14-tetramethyl-hexadecane 2,6,10,14-四甲基十六烷	1 805	1.29	-
41.05	phytone 植酮	1 838	1.33	-
41.37	diisobutyl phthalate 邻苯二甲酸二异丁酯	1 849	1.33	-
42.17	cyclotetradecane 环十四烷	1 877	-	0.33
42.76	nonadecane 十九烷	1 900	0.90	-
42.82	farnesyl acetone 法尼基丙酮	1 905	1.22	-
43.26	kaur-16-ene 贝壳杉-16-烯	1 916	0.40	-
43.92	di-n-butylphthalate 邻苯二甲酸二丁酯	1 942	0.64	-
45.34	eicosane 二十碳烷	2 000	1.21	0.15
45.93	isopropyl palmitate 十六酸异丙酯	2 021	-	0.54
47.75	heneicosane 二十一烷	2 100	0.89	0.30
50.01	docosane 二十二烷	2 200	0.53	0.29

2.2 分析与讨论 从表 1 可知,在叶片中主要成分是 2-乙基-1-己醇(2.94%),十四烷(2.68%),香叶基丙酮(3.72%), β -紫罗兰酮(2.51%), γ -雪松烯(2.63%),花侧柏烯(2.40%), α -雪松烯(4.94%),十五烷(5.50%),十六烷(6.54%),(*E*)-1,2,3-三甲基-4-丙烯基-萘(5.13%),4-(乙酰苯基)苯甲烷(4.71%),十七烷(4.63%),2,6,10,14-四甲基十五烷(3.93%)。而果实中主要成分是香叶醇(2.29%),丁香酚(2.57%), α -佛手柑油烯(5.79%),顺式- β -金合欢烯(10.04%), β -甜没药烯(24.81%), α -石竹烯(25.61%)和 α -甜没药醇(16.42%)。分析结果表明 2 个部位的挥发性成分存在较大差异。

3 结论

通过采用微波辅助顶空固相萃取法提取光皮桦叶片和果实的挥发性成分,在光皮桦叶片和果实中分别鉴定出 58,25 个组分,分别占挥发性物质总峰面积的 95.78%,95.72%。由分析数据可知,在叶片中主要成分是十五烷(5.50%),十六烷(6.54%)和(*E*)-1,2,3-三甲基-4-丙烯基-萘(5.13%)。而果实中主要成分是顺式- β -金合欢烯

(10.04%), β -甜没药烯(24.81%), α -石竹烯(25.61%)和 α -甜没药醇(16.42%)。分析结果表明两个部位的挥发性成分存在较大差异。

[参考文献]

- [1] 李永康. 贵州树木手册[M]. 北京:中国林业出版社, 1995:388.
- [2] 杨安敏,种亚军,邓伯龙,等. 贵州桦木资源现状与开发利用策略[J]. 资源开发与市场, 2010,26(5):438.
- [3] 陈伟,施季森,刘希华. 光皮桦研究现状及遗传改良策略[J]. 南京林业大学学报:自然科学版, 2006, 30(1): 119.
- [4] 柏林. 光皮桦无性繁殖技术研究[J]. 林业科技开发, 2006, 20(3):60.
- [5] 罗王印. 光皮桦造林技术初探[J]. 四川林勘设计, 1995, (3): 34.
- [6] 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用[M]. 北京:科学出版社,1987.
- [7] Gonzalez F R, Nardillo A M. Retention Index temperature-programmed gas chromatography [J]. J Chromatogr A, 1999,842:29.

[责任编辑 蔡仲德]