同时蒸馏萃取法与GC-MS法对板栗叶挥发油化学成分分析

马惠芬[1,2],闫争亮[1,2],泽桑梓[1],李勇杰[1],宁德鲁[1],余 珍[3]

(1. 云南省林业科学院,云南 昆明 650204; 2. 国家林业局云南珍稀濒特森林植物保护和繁育重点实验室,云南省森林植物培育与开发利用重点实验室,云南 昆明 650204; 3. 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室,云南 昆明 650204)

摘 要:采用同时蒸馏萃取法(SDE)提取板栗叶挥发油化学成分,利用气相色谱-质谱(GC-MS)联用方法分析并用峰面积归一化法得出各化学成分在挥发油中的百分含量。结果表明:共从板栗叶中分离出47个色谱峰,鉴定出38个化合物,占挥发物组成的92.92%。中药板栗叶挥发油化学成分主要由醇、烯、酯和醛酮类化合物组成,主要成分为3-己烯-1-醇(33.98%),3-己烯乙酸酯(14.66%),壬醛(5.63%),香叶醇(4.80%),橙花叔醇(5.08%)。

关键词:板栗叶;挥发油化学成分;气相色谱-质谱技术;同时蒸馏萃取

中图分类号:R284.1 **文献标识码**:A **文章编号**:1006-060X(2011)21-0082-02

板栗(*Castanea mollissima Blume*)又名栗、中国板栗,是壳斗科栗属的植物[1],原产于中国,分布于越南、台湾以及中国大陆地区,生长于海拔370~2 800 m的地区,多见于山地,已由人工广泛栽培。《滇南本草》记载板栗叶可"治喉疗火毒",《现代实用中药》中记载板栗叶"为收敛剂,外用涂漆疮",是民间常用中草药[2]。目前,对板栗叶的挥发性化学成分的研究还很少,2008年何玲玲等[3]采用顶空-固相微萃取技术提取、气相色谱-质谱分析,从板栗叶中分离鉴定了22各挥发性成分。本实验采用同时蒸馏萃取法(SDE)提取板栗叶挥发油化学成分,利用气相色谱-质谱(GC-MS)联用方法分析板栗叶的挥发油化学成分,以期为进一步综合开发板栗资源提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材 料

1.1.1 *供试材料* 本次分析测定的板栗树叶样本采自永仁县油橄榄良种繁育基地。

1.1.2 *仪器和试剂* 所用溶剂为分析纯正己烷;挥发性化学成分的分析仪器为Agilent Technologies公司的HP6890GC/5973MS气相色谱-质谱联用仪。

1.2 方 法

1.2.1 *挥发性化学成分的提取* 采用同时蒸馏法(SDE)提取板栗叶片挥发油[4-5]。将新鲜树叶剪下后,迅速放入磨口玻璃瓶中密封,将玻璃瓶放入加有医用冰袋的保温瓶中。带回实验室后,用医用小刀将韧皮部剪碎为2 mm×2 mm的碎屑,各称取350 g放入同时蒸馏萃取装置,正己烷萃取。同时蒸馏萃取5 h后,旋转蒸发仪除去正己烷,用无水硫酸钠干燥。将所得提取液放入冰箱中保存,保存温度为-10℃,备用。

1.2.2 *气相色谱-质谱测定条件* GC条件:HP-SMS石英毛细管柱(30 mm×0.25 mm×0.25 μm);柱温120~260℃,程序升温5℃/min,进样口温度250℃;柱流量为1.0 mL/min,柱前压100 kPa,分流比为10:1。载气为氦气。

MS条件:电离方式EI,电子能量70 Ev,传输线温度250℃,离子源温度230℃,四极杆温度150℃;质量范围35~450 M/Z。采用wiley7n.1标准谱图,计算机检索定性。

2 结果与分析

板栗叶的挥发油化学成分经同时蒸馏萃取法(SDE)及气相色谱-质谱分析,得到总离子流色谱图如图1所示。采用计算机对各峰质谱图进行

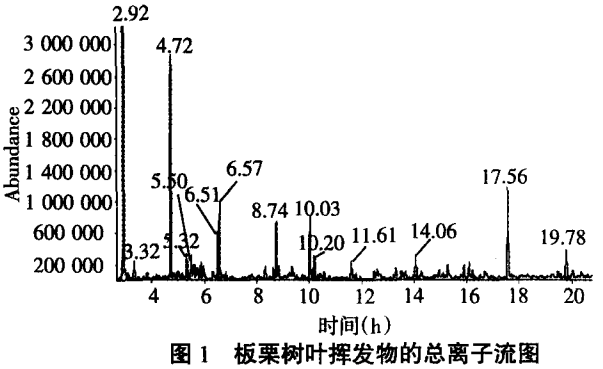

图1 板栗树叶挥发物的总离子流图

收稿日期:2011-07-18

基金项目:云南省重点新产品开发计划资助(2009BB006);林业公益性行业科研专项资助(200704002)

作者简介:马惠芬(1978-),女,云南永平县人,助理研究员,主要从事植物开发利用研究。

通讯作者:闫争亮

wiley7n.1 标准谱图库的检索,根据质谱裂解规律进行核对，利用峰面积归一化法计算各组分的相对含量。共分离出 47 个色谱峰，鉴定出 38 个化合物,占挥发物组成的 92.92%,结果见表 1。

表 1　板栗树叶挥发性物质的 GC-MS 分析结果

序号	保留时间 (min)	挥发性成分	相似度 (%)	峰面积百分比 (%)	序号	保留时间 (min)	挥发性成分	相似度 (%)	峰面积百分比 (%)
1	2.913	3-己烯-1-醇	96	33.98	21	10.024	香叶醇	94	4.80
2	3.822	α-蒎烯	95	0.40	22	10.203	2-癸烯醛	81	1.82
3	4.716	3-己烯乙酸酯	83	14.66	23	10.430	香叶醛	78	0.44
4	4.804	乙酸己酯	89	0.40	24	10.608	4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	95	0.83
5	4.850	2-己烯乙酸酯	83	0.46	25	12.476	1,2,3,4-四氢—1,5,7-三甲基萘 1,2,3,4-四氢-1,5,7-三甲基萘	91	0.20
6	5.000	α-松油烯	95	0.70					
7	5.334	苯甲醇	97	1.61	26	12.596	香叶酸甲酯	94	0.42
8	5.507	苯乙醛	91	1.41	27	13.309	β-突厥烯酮	91	0.83
9	5.630	3,6-二甲基癸烷	83	0.91	28	14.271	β-石竹烯	99	0.46
10	5.716	γ-松油烯	97	1.11	29	14.939	丁香酚	95	0.67
11	5.857	1-辛醇	90	1.02	30	15.887	β-芹子烯	99	0.91
12	5.958	苯乙酮	93	1.00	31	16.085	α-芹子烯	99	1.11
13	6.336	异松油烯	95	0.47	32	16.213	α-金合欢烯	86	0.41
14	6.512	芳樟醇	97	2.70	33	16.683	δ-杜松烯	98	0.20
15	6.576	壬醛	93	5.63	34	17.556	橙花叔醇	95	5.08
16	6.827	4,8-二甲基-1,3,7-壬三烯	80	0.20	35	19.766	α-桉叶油醇	94	1.95
17	8.328	松油烯-4-醇	95	0.77	36	20.343	α-红没药醇	83	0.51
18	8.635	α-松油醇	91	0.55	37	20.604	金合欢醇	91	0.36
19	8.739	水杨酸甲酯	95	2.33	38	21.099	金合欢醇异构体	93	0.57
20	8.846	2,6,6-三甲基-1,3-环己烯-1-甲醛 2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-甲醛	98	1.04					

从表 1 可看出，板栗叶挥发性化学成主要由醇、烯、酯和醛酮类化合物组成,其中醇类物质占的比重最大,达到53.9%,其次是酯,占 15.94%。板栗叶的挥发油化学成分中含量相对较高的化合物为 3-己烯-1-醇(33.98%),3-己烯乙酸酯(14.66%),壬醛(5.63%),香叶醇(4.80%),橙花叔醇(5.08%)。

3 讨　论

与何玲玲等[3]的结果相比较,试验所得到的化合物数量更多,而且酯类、烯、醛酮类化合物更多,烷烃类化合物较少，得到的共同化合物共 4 个,分别是 3-己烯-1-醇,乙酸己酯,1-辛醇,金合欢烯。虽然醇类化合物所占比例都是最大,但具体化合物的组成和相对含量的差别很大,这与提取方法有很大关系。同时蒸馏萃取法(SDE)对高沸点、低挥发性成分的分离比较有利,如对长链羧酸、醛、酯类物质有较好的检出。固相微萃取法(SPME)是对样品进行直接吸附,样品处理时间短、步骤少,检出香气组分中的易挥发性化合物没有发生变化[6-8]。两种方法对样品的分析效果各有优缺点,两种方法结合起来,得到的结果更为全面、可靠。

参考文献:

[1] 中国树木志编辑委员会. 中国树木志[M]. 北京：中国林业出版社,1985.

[2] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海:上海人民出版社,1977.

[3] 何玲玲,王　新,陆慧宁. 板栗叶挥发性成分研究[J]. 时珍国医国药,2008,19(1):85-86.

[4] 朱凤妹,杜　彬,李　军, 等. 利用 GC-MS 技术分析三棱挥发油化学成分[J]. 天然产物研究与开发,2010,(22): 253-256.

[5] 武子敬. 甘松挥发油化学成分 GC-MS 分析[J]. 安徽农业科学,2010,(31):17465-17466.

[6] 陈清婵,徐永霞,吴　鹏,等. 同时蒸馏萃取与顶空固相微萃取法分析豆豉挥发性成分[J]. 食品科学,2009,30(20):327-330.

[7] 袁华根,贺生中,臧大存,等. 同时蒸馏萃取和固相微萃取对鸡肉汤挥发性风味物质萃取效果的比较 [J]. 江西农业学报,2009,21(12):140-142,145.

[8] 胡丽花,苏东海,苏东民,等. 同时蒸馏萃取-气质联用分析馒头挥发性物质[J]. 安徽农业科学,2010,(13):6964-6966.

(责任编辑:石　君)