

同时蒸馏萃取-气相色谱/质谱法测定矢竹叶中的挥发性组分

刘聪¹ 汪雨¹ 刘学锋²

(¹北京市理化分析测试中心/国产科学仪器应用示范中心 北京 100089; ²北京动物园 北京 100044)

摘要 采用同时蒸馏萃取法(Simultaneous Distillation and Extraction, SDE)提取人工圈养大熊猫取食矢竹叶中的挥发性组分,然后经气相色谱/质谱联用技术(Gas Chromatography/Mass Spectrometry, GC/MS)对其进行分离、鉴定。实验共分离出了42种组分,利用Nist数据库鉴定了其中31种,占矢竹叶挥发性组分总峰面积(总离子流图)的93.69%。其中主要成分为棕榈酸(44.00%)、亚油酸(24.40%)、(E)-2-己烯醛(4.10%)、苯并呋喃(2.48%)、十一烷酸(1.65%)、十三烷酸(1.27%)、叶绿醇(0.97%)、异植醇(0.96%)、(E)-2-己烯醇(0.85%)、 α -紫罗兰酮(0.70%)、苯甲醇(0.60%)、苯乙醛(0.50%)。

关键词 矢竹叶;挥发性组分;同时蒸馏萃取;气相色谱-质谱法

中图分类号 O657.7

Determination of Volatile Compounds Extracted from *Pseudosasa Japonica* Leaves Using Simultaneous Distillation and Extraction by GC/MS

Liu Cong¹, Wang Yu¹, Liu Xuefeng²

(¹Beijing Center for Physical & Chemical Analysis, Application & Demonstration Center for Homegrown Scientific Instruments, Beijing 100089, China; ²Beijing Zoo, Beijing 100044, China)

Abstract The volatile components were extracted from leaves of *Pseudosasa japonica* by simultaneous distillation and extraction, and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). From total 42 components, 31 components were identified, which accounted for 93.69% of the total peak area of the volatile components. Among them, the major components were palmitic acid (44.00%), linoleic acid (24.40%), (E)-2- Hexenal (4.10%), benzofuran (2.48%), undecanoic acid (1.65%), tridecanoic acid (1.27%), phytol (0.97%), isophytol (0.96%), (E)-2- Hexenol (0.85%), α - ionone (0.70%), Benzyl alcohol (0.60%), phenylacetaldehyde (0.50%).

Key words Leaves of *Pseudosasa japonica*; Volatile components; Simultaneous distillation and extraction (SDE); Gas chromatography mass spectrometry (GC-MS)

大熊猫(*Ailuropodam elanoleuca*)是我国国宝,以竹类植物为主要食物。大熊猫对觅食的竹种具有选择性,对某些竹属的竹叶表现出特别的偏好^[1-3]。长期圈养观察发现,大熊猫在选择食物时,竹子气味是其觅食的原因之一。目前对大熊猫可食、喜食竹种的研究,主要集中在大熊猫对不同竹种的分类、分布及生态学特征方面;对通过测定竹叶挥发性组分,即通过化学方法测定来研究大熊猫对竹叶的选择标准,则尚未见研究报道。

矢竹(*Pseudosasa japonica*)为禾本科(*Graminales*)竹亚科(*Bambusoideae* nees)植物,是圈养大熊猫喜食的竹叶种类之一。通过对矢竹叶挥发性组分的定性分析,可从竹叶挥发性化学成分方面研究大熊猫在取食不同竹种竹叶时的取食标准,为研究大熊猫的觅食行为提供科学的依据。目前,竹叶挥发性成分的提取及分析主要集中在箬竹^[5,7-10,12-13]等种类,

对矢竹挥发性成分的研究较少,且与大熊猫觅食行为相关的研究未见报道。本文利用同时蒸馏萃取-气质联用测定矢竹挥发性组分,并与淡竹、箬竹叶挥发性成分进行分析,以期区别不用竹种的挥发性成分差异,为研究其对大熊猫取食时的影响提供数据基础。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

同时蒸馏萃取装置(安徽天长优信电器设备有限公司,其示意图见图1);HH-4型数显恒温水浴锅(江苏金坛市荣华仪器制造有限公司);DZTW型调温电热套(北京市永光明医疗仪器厂);EV311型旋转蒸发浓缩仪(北京莱伯泰科仪器有限公司);GC/MS 3100型气相色谱/质谱仪(北京东西分析仪器有限公司)。

二氯甲烷(色谱纯);超纯水(电阻率 > 18.2 MΩ·cm);矢竹叶(由北京动物园大熊猫馆提供,2009 年采自四川)。

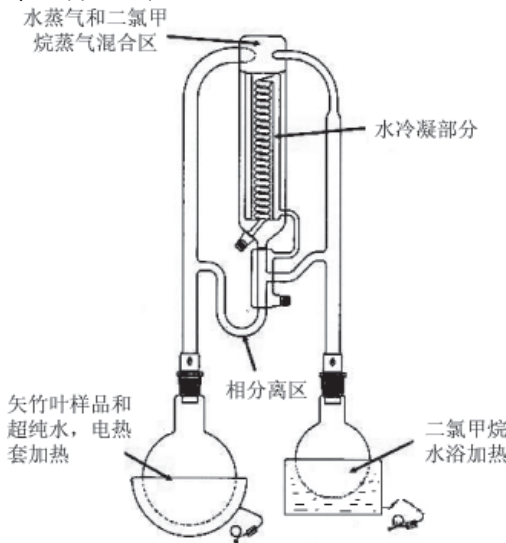


图1 同时蒸馏萃取装置示意图

Fig.1 The sketch map of simultaneous distillation extraction

1.2 实验方法

1.2.1 GC/MS 仪器条件

GC 部分 气化室温度 250 ℃;柱箱 初始温度 45 ℃,保持 10 min;以 5 ℃ /min 升温至 100 ℃,保持 8 min;以 5 ℃ /min 升温至 200 ℃,保持 5 min;以 10 ℃ /min 升温 260 ℃,保持 5 min;总采集时间

为 65 min;不分流进样(1 min 后开分流阀);进样量 1 μL。

载气为高纯氦气,载气流量 1 mL·min⁻¹;色谱柱:DB-5MS (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)

MS 部分 离子源:EI 源,温度 150 ℃;四极杆质量分析器;接口温度 250 ℃;溶剂延迟 2.0 min;开始采集时间 2.5 min。全扫描质量范围 33 ~ 550 amu。

1.2.2 样品提取

将矢竹叶样品洗净、风干后,用中药粉碎机将其粉碎。取 25 g 粉碎后的竹叶样品置于 1000 mL 圆底烧瓶中,加入 500 mL 超纯水(电热套加热)。在同时蒸馏萃取装置另一端 250 mL 圆底烧瓶中加入 75 mL 二氯甲烷(水浴加热),进行同时蒸馏萃取 4 小时(放置竹叶样品的始终烧瓶保持液体沸腾,有机溶剂烧瓶温度通过水浴温度结合冷凝的速率进行调整)。萃取结束后,将提取溶剂用旋转蒸发仪浓缩(水浴 35 ℃)至 25 mL 左右,然后用氮气吹扫浓缩至 2 mL,然后用气相色谱/质谱仪进行定性分析。

2 结果与讨论

2.1 矢竹叶挥发性成分的组分定性分析

用气相色谱/质谱仪对矢竹叶同时蒸馏萃取物进行了分析测定,其总离子流图(TIC 图)见图 2。

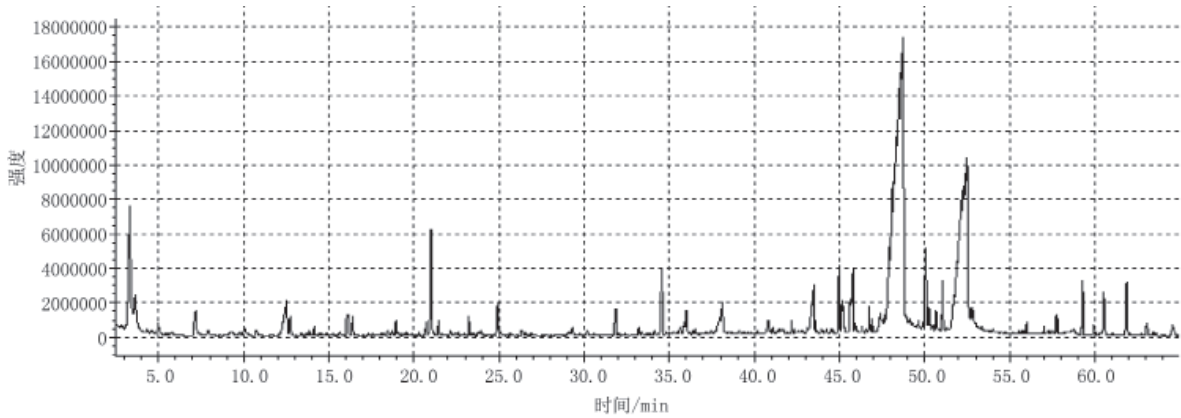


图2 矢竹叶样品的总离子流图(TIC 图)

Fig.2 Total ion current chromatogram of volatile components from leaves of Pseudosasa japonica by GC/MS

对各个色谱峰进行质谱扫描后得质谱图,经 Nist 标准谱库检索确定化学组成,采用峰面积归一

化法确定各组成在提取物中的相对含量,结果列于表 1。

表 1 矢竹叶挥发性组分的相对含量

Table 1 Analysis results of main components of volatile oil from leaves of *Pseudosasa japonica*

序号 No.	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	相对分子质量 Relative molecular mass	保留时间 t_R /min	相对含量 Relative content/%
1	(E)-2-己烯醛	$C_6H_{10}O$	98	3.34	4.1
2	(E)-2-己烯醇	$C_9H_{18}O$	142	3.64	0.85
3	(E,E)-2,4-己二烯醛	C_6H_8O	96	5.00	0.31
4	未知	—	—	7.18	0.94
5	苯甲醇	C_7H_8O	—	12.30	0.6
6	未知	—	—	12.54	1.29
7	苯乙醛	C_8H_8O	120	12.74	0.5
8	未知	—	—	15.65	0.38
9	壬醛	$C_9H_{18}O$	142	16.14	0.4
10	苯乙醇	$C_8H_{10}O$	122	16.40	0.32
11	未知	—	—	18.96	0.23
12	2,6,6-三甲基-1-环己烯基-甲醛	$C_{10}H_{16}O$	152	20.71	0.2
13	苯并呋喃	C_8H_8O	120	21.03	2.48
14	未知	—	—	21.50	0.32
15	未知	—	—	23.25	0.33
16	未知	—	—	24.93	0.73
17	(E)-1-(2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯基)-2-丁烯-1-酮	$C_{13}H_{18}O$	190	29.33	0.17
18	香子兰醛	$C_8H_8O_3$	152	30.18	0.1
19	α 紫罗兰酮	$C_{13}H_{20}O$	192	31.88	0.7
20	香叶基丙酮	$C_{13}H_{22}O$	194	33.22	0.13
21	未知	—	—	34.60	1.76
22	5,6,7,7a四氢化-4,4,7a三甲基-2(4H)-苯并呋喃酮	$C_{11}H_{16}O_2$	180	36.03	0.36
23	未知	—	—	38.14	1.61
24	月桂酸	$C_{12}H_{24}O_2$	200	40.82	0.44
25	未知	—	—	42.19	0.22
26	十一烷酸	$C_{11}H_{22}O_2$	186	43.50	1.65
27	叶绿醇	$C_{20}H_{40}O$	296	44.98	0.97
28	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	$C_{18}H_{36}O$	268	45.14	0.46
29	油酸	$C_{18}H_{34}O_2$	282	45.22	0.46
30	十三烷酸	$C_{13}H_{26}O_2$	214	45.80	1.27
31	棕榈酸	$C_{16}H_{32}O_2$	256	48.74	44
32	未知	—	—	50.08	2
33	植醇	$C_{20}H_{40}O$	296	51.06	0.96
34	亚油酸	$C_{18}H_{32}O_2$	280	52.51	24.4
35	饱和烷烃	—	—	56.01	0.18
36	4,8,12,16-四甲基-4-十七烷基内酯	$C_{21}H_{40}O_2$	324	57.01	0.11
37	正十九醇	$C_{19}H_{40}O$	284	57.74	0.22
38	饱和烷烃	—	—	57.82	0.15
39	饱和烷烃	—	—	59.3	0.78
40	饱和烷烃	—	—	60.53	0.93
41	饱和烷烃	—	—	61.89	1.27
42	饱和烷烃	—	—	64.59	0.39

2.2 不同竹叶挥发性组分的比较

结合相关的文献报道^[4,11-12],与箬竹、淡竹叶中的提取物组分相似,矢竹叶中含有较高的棕榈酸;而苦竹中的棕榈酸含量却较低。对于各竹叶中挥发性较强组分(醛、酮、醇)的比较可知,这些组分在箬竹、淡竹、苦竹及矢竹叶中的含量一般都比较低;而苦竹叶中含有较高的叶醇;矢竹、苦竹、淡竹叶中都存在

不同含量的2-己烯醛,而箬竹叶中未检出;相对于其他三种竹叶提取物,矢竹叶中检出了一定含量的苯并呋喃。

通过与不同竹叶中挥发性组分的比较可知,箬竹、淡竹、苦竹和矢竹叶中都含有相同种类的较易挥发的酮、醛及醇类等物质,只是含量高低各有差异。由于实验的仪器及条件等有所差异,结果并不能完全说明不同竹叶中挥发性组分的实际差异。因此,

有必要对不同的竹叶在相同的仪器及实验条件进行比较。

3 结论

本实验采用同时蒸馏萃取-气相色谱/质谱法进行测定,将粉碎的矢竹叶样品用二氯甲烷溶剂经同时蒸馏萃取、浓缩后,利用气相色谱/质谱法全扫描模式对其中的挥发性组分进行定性分析。

从矢竹叶挥发性组分中共鉴定出 31 种化合物,占峰面积的 93.69 %;其中烷烃类物质 6 种,占 3.70 %;醛、酮、醇类物质共 17 种,共占 11.35 %;呋喃类物质 1 种,占 2.48 %;有机酸类物质 6 种,占 72.22 %;内酯类物质 1 种,占 0.11 %。取得了比较满意的提取、分离和分析效果。

本实验采用的植物挥发性组分分析中常用的同时蒸馏萃取方法,实验发现,该方法也存在一定的不足,如在萃取结束的旋转蒸发浓缩过程中,易挥发的组分很容易损失;加之 GC/MS 的灵敏度等限制,对于一些低含量组分的定性存在一定的偏差。

参考文献

[1] 傅金和,刘颖颖,金学林等. 秦岭地区圈养大熊猫对投食竹种的选择研究[J]. 林业科学研究,2008,21(6):813-817
[2] 李云,任毅,贾辉. 秦岭大熊猫主食竹的分类学研究[J]. 西北植物学报,2003,23(1):127-129

[3] 冯永辉,冯鲁田,雍严格,等. 秦岭大熊猫主食竹的分类学研究[J]. 西北大学学报:自然科学版,2006,36(1):101-102
[4] 王学利,吕健全,章一德. 苦竹叶挥发油成分的分析[J]. 浙江林学院学报,2002,19(4):387-390
[5] 李水芳,文瑞芝,曾栋等. 阔叶箬竹叶和箬竹叶中挥发油的提取及成分分析[J]. 色谱,2007,25(1):53-57
[6] 毛燕. 毛竹叶挥发性成分的提取与 GC-MS 分析[J]. 福建林学院学报,2001,21(3):265-267
[7] 李水芳,文瑞芝,曾栋等. 气相色谱-质谱法分析湖南产阔叶箬竹叶挥发油的化学成分[J]. 质谱学报,2007,28(2):117-121
[8] 王学利. 箬竹叶挥发性成分的 GC-MS 分析[J]. 竹子研究汇刊,2001,20(2):36-38
[9] 金旭东,陈庆宏. 竹叶挥发油的提取及成分分析[J]. 天然产物研究与开发,1999,11(4):71-74
[10] 周熠,谭兴和,李清明. 超临界 CO₂ 萃取箬竹叶挥发油的气相色谱-质谱分析[J]. 农产品加工·学刊,2009,(4):79-82
[11] 林凯. 淡竹竹叶挥发油成分分析[J]. 江西农业学报,2009,21(2):92-93,97
[12] 周熠,谭兴和,李清明. 同时蒸馏萃取箬竹叶挥发油的气相色谱-质谱分析[J]. 食品科学,2009,30(10):199-202
[13] 张英,汤坚,袁身淑,刘扬岷,王林祥. 竹叶精油和头香的气相色谱-质谱-DS 研究[J]. 天然产物研究与开发,1998,10(4):38-44
[14] 沈杰. 云南山竹子枝条的化学成分研究[J]. 中草药,2007,38(7):993-994
[15] 岳永德,操海群,汤锋. 竹提取物的化学成分及其利用研究进展[J]. 安徽农业大学学报,2007,34(3):328-333
[16] 陆志科. 竹叶生物活性成分提取分离及其抗菌活性研究[D]. 2004
[17] 李飞跃,喻国光,陈金珠等. 竹叶主要化学成分分析及其生物活性研究现状[J]. 江西林业科技,2006,(4):34-36
[18] 杨嘉骞,刘建华. 慈竹叶精油化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发,2002,14(6):31-32,41

从原子水平检测硅材料的技术出炉

美北卡罗莱纳州立大学科学家们研究出一种先进的方法,能从原子尺度分析出硅材料里的组合成分。这种技术增进了人们对原子结合形式的理解和控制,有望改善硅材料的结构性能,开发高效微晶片和新型设备。

研究小组发明了一种先进的分析方法,能在特定方向实时探测化学键的形成,并做出反馈。结合光谱分析方法,研究人员能在原子水平对整个过程进行研究。他们演示了对氧化羟基硅(oxidation of H-terminated Si)的控制和测量。从外部施加一个单轴张力,利用二次谐波产生(second-harmonic generation, SHG)和非线性光学的各向异性对化学键模型进行了检测。在整个系统中,处于张力方向上的化学键氧化速度比垂直方向的更快,从而产生了各向异性,导致了瞬间的结构改变,这种改变能被 SHG 检测出来。