

树发挥发油成分和脂溶性成分的 GC-MS 分析

赵莹¹, 刘懿娴¹, 王卫东¹, 王喆之², 何伟^{1*}

(1. 郑州大学 医药科学研究所, 郑州 450052; 2. 陕西师范大学 药用资源与天然
药用化学教育部重点实验室, 西安 710062)

[摘要] 目的:研究树发的挥发油和脂溶性成分。方法:利用气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术对树发挥发油和脂溶性成分进行分析。结果:共鉴定出 34 个挥发油成分,占总量的 17.93%,其成分类型主要包括萜类(6.71%),酮类(4.19%)及醇类(3.27%),主要成分为 4-戊烯-2-酮(4.19%),*cis*-7-十四烯醇(3.03%),3,7-二甲基辛烯(1.30%),新己烷(1.28%)和大牻牛儿烯 D(1.01%);共鉴定出 33 个脂溶性成分,占总量的 89.63%,其成分类型主要包括脂肪酸类(81.65%),烷烃类(4.49%)和醇类(1.67%),主要成分为反亚油酸甲酯(34.98%),油酸甲酯(10.94%),14-甲基-十五烷酸甲酯(7.40%)和硬脂酸甲酯(4.13%)。结论:首次从树发中提取并鉴定了挥发油和脂溶性成分,为树发的开发利用提供了科学依据。

[关键词] 树发;挥发油;脂溶性成分;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(2017)05-0069-05

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2017050069

GC-MS Analysis of Volatile Oil and Fat-soluble Components of *Alectoria jubata*

ZHAO Ying¹, LIU Yi-xian¹, WANG Wei-dong¹, WANG Zhe-zhi², HE Wei^{1*}

(1. Laboratory of Nutrition and Food Research, Academy of Medical and Pharmacologic Sciences, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China; 2. Key Laboratory of Ministry of Education for Medicinal Plant Resource and Natural Pharmaceutical Chemistry, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

[Abstract] **Objective:** To study the volatile oil and fat-soluble components of *Alectoria jubata*. **Method:** The volatile oil and fat-soluble components were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Result:** The 34 volatile oil compounds were identified in the extracts of *A. jubata*, accounting for 17.93% of the total constituents. Terpenes (6.71%), ketones (4.19%), alcohols (3.27%) were the main compound types in the volatile oil. Its major components included 4-penten-2-one (4.19%), *cis*-7-tetradecen-1-ol (3.03%), 3,7-dimethyl-1-octene (1.30%), neohexane (1.28%) and germacrene D (1.01%). Meanwhile 33 fat-soluble components were identified in the extracts of *A. jubata*, accounting for 89.63% of the total constituents. Fatty acids (81.65%), alkanes (4.49%) and alcohols (1.67%) were the main compound types in the fat-soluble components. Its major components included linolelaidic acid methyl ester (34.98%), oleic acid methyl ester (10.94%), pentadecanoic acid 14-methyl-, methyl ester (7.40%) and octadecanoic acid methyl ester (4.13%). **Conclusion:** The volatile oil and fat-soluble components were extracted and the compounds were identified for the first time. This research could provide a scientific basis for further research and development of *A. jubata*.

[Key words] *Alectoria jubata*; volatile oil; fat-soluble components; GC-MS

树发属枝状地衣类,主要分布于陕西、甘肃等地,生于海拔 2 800 m 以上的针叶树的树干或树

[收稿日期] 20160330(002)

[第一作者] 赵莹,硕士,助理研究员,从事药用植物资源与代谢综合征研究,Tel:0371-66658221,E-mail:zyfx14@126.com

[通讯作者] *何伟,博士,研究员,从事营养与慢性疾病研究,Tel:0371-66658233,E-mail:weibho@163.com

枝上^[1]。又名头发七、人头七、黑丝草,为陕西名贵中草药,具有补阴、利水、消肿、明目的功能^[2]。目前国内外对于树发化学成分和生物活性的报道较少,仅见于靳菊情等^[3]对其多糖组分的研究,乔博灵等^[4]对其分歧衣酸的研究报道,对于其挥发油和脂溶性成分的研究至今尚未见报道。为了解树发挥发油和脂溶性成分的组成,寻找具有药用价值的生物活性成分,本次研究采用固相微萃取方法(SPME)提取树发挥发油,采用索氏提取器提取脂溶性成分,并利用 GC-MS 对成分及含量进行定性和定量分析,共鉴定出 34 个挥发油成分和 33 个脂溶性成分,从而为合理利用树发这一药用资源提供科学依据。

1 材料

QP-2010 型气相色谱-质谱联用仪(日本 Shimadzu 公司),固相微萃取设备(美国 Supelco 公司)和 Milli-Q 超纯水(德国 Merck 公司)。

树发于 2013 年 5 月—10 月采自陕西省宝鸡市太白县太白山(东经 107.42°,北纬 34.09°,海拔 3 200 m),经陕西师范大学生命科学学院肖亚萍教授鉴定为松萝科寄生地衣植物 *Alectoria jubata* 全株,标本(标本号 2013-05-03)存放于河南省医药科学研究所。

2 方法与结果

2.1 挥发油成分分析

2.1.1 挥发油的提取 称取阴干后粉碎的树发 0.40 g,置于 15 mL SPME 专用采样瓶中,加入超纯水 0.6 mL,插入 SPME 装置。设定磁力搅拌速率为 1 000 r·min⁻¹,30 °C 下顶空萃取 40 min,取出装置后立即插入气相色谱仪进样口,吸附 5 min 后,GC-MS 分析。

2.1.2 挥发油 GC-MS 分析条件 气相色谱条件: RTX-5MS 5% diphenyl-95% dimethyl polysiloxane 型石英毛细管色谱柱(0.25 mm × 30 m,0.25 μm),载气氦气(99.999%),载气流速 1.30 mL·min⁻¹,进样口温度 250 °C,分流比进样,分流比 5:1;柱升温程序为起始 50 °C,以 10 °C·min⁻¹升温至 140 °C,再以 3 °C·min⁻¹升温至 200 °C,最后以 10 °C·min⁻¹升温至 260 °C,保留 3 min。

质谱条件:EI 离子源,离子源温度 230 °C,电子能量 70 eV,接口温度 250 °C,溶剂延迟 4 min,扫描范围 m/z 400~600;电子倍增器电压 0.9 kV。

2.2 脂溶性成分分析

2.2.1 脂溶性成分的提取和甲酯化 取粉碎后的

干燥树发地衣体 10.00 g 置于索氏提取器中,参照李星等^[5]的文献方法提取树发脂溶性成分并进行甲酯化处理。

2.2.2 脂溶性成分 GC-MS 分析 气相色谱条件: RTX-5MS 5% diphenyl-95% dimethyl polysiloxane 型弹性石英毛细管色谱柱(0.25 mm × 30 m,0.25 μm),柱前压 99.8 kPa,载气高纯度氦气(99.999%),柱内载气流量 1.46 mL·min⁻¹,分流比 20:1;柱升温程序为从 50 °C 开始,以 8 °C·min⁻¹升至 260 °C,气化室温度 250 °C,进样量 1 μL。

质谱条件:EI 离子源,离子源温度 200 °C,接口温度 250 °C,电子能量 70 eV,电子倍增器电压 0.9 kV,溶剂延时 4 min,扫描范围 m/z 400~600。

2.3 样品测定 按上述试验方法和条件进行 GC-MS 分析,获得树发挥发油和脂溶性成分的总离子流图,见图 1,2。通过 NIST27 及 NIST147 谱库检索,结合面积归一化法计算含量,见表 1,2。

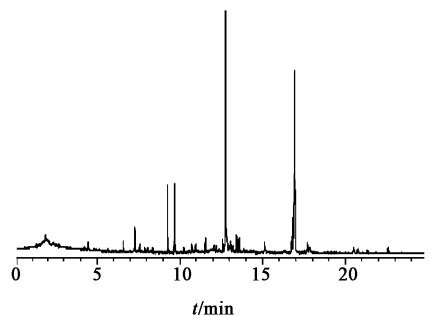


图 1 树发挥发油成分的总离子流色谱
Fig. 1 TIC of volatile oil in *Alectoria jubata*

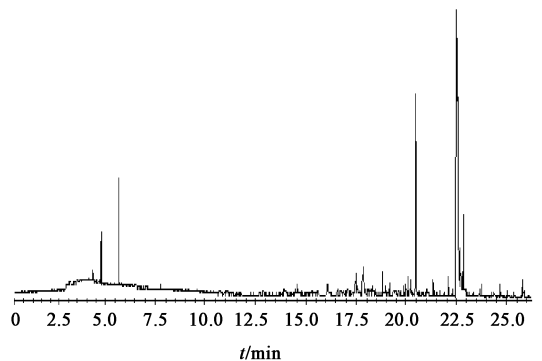


图 2 树发脂溶性成分的总离子流色谱
Fig. 2 TIC of fat-soluble components in *Alectoria jubata*

3 讨论

据报道,SPME 技术能有效减少底物及液态基质中干扰物质的影响,集采集、萃取、浓缩、进样、分析于一体,与 GC 联用特别适合于微量挥发性成分的检测^[6-7]。经文献检索,有关地衣类植物体内

表 1 树挥发油成分分析

Table 1 Compounds identified in volatile oil of *Alectoria jubata*

No.	t_R /min	化合物	分子式	质量分数/%
1	4.118	α -phellandrene α -水芹烯	$C_{10}H_{16}$	0.08
2	4.246	1,5-heptadiene 1,5-庚二烯	$C_{10}H_{16}$	0.13
3	6.074	allyl heptyl ester 烯丙基庚酯	$C_{12}H_{20}O_4$	0.09
4	7.229	camphor 樟脑	$C_{10}H_{16}O$	0.28
5	7.298	3,7-dimethyl-1-octene 3,7-二甲基辛烯	$C_{10}H_{20}$	1.30
6	7.555	2,3,3-trimethyl-1,4-pentadiene 2,3,3-三甲基-1,4-戊二烯	C_8H_{14}	0.28
7	7.732	azulene 甘菊环烃	$C_{10}H_8$	0.09
8	8.377	cyclobutyl ethyl ester 环丁基乙酯	$C_8H_{12}O_4$	0.20
9	9.090	1,7,7-trimethyl-bicyclohept-2-yl ester 1,7,7-三甲基双环庚酯	$C_{12}H_{20}O_2$	0.07
10	9.691	4-penten-2-one 4-戊烯-2-酮	C_5H_8O	4.19
11	10.168	α -cubebene α -葎澄茄烯	$C_{15}H_{24}$	0.08
12	10.261	di-tert-butyl peroxide 二叔丁基过氧化物	$C_8H_{18}O_2$	0.28
13	10.614	α -copaene α -可巴烯	$C_{15}H_{24}$	0.12
14	10.877	2,5,5-trimethyl-heptane 2,5,5-三甲基庚烷	$C_{10}H_{22}$	0.20
15	10.940	β -elemene β -榄香烯	$C_{15}H_{24}$	0.45
16	11.442	bicycloundec-4-ene 双环十一碳-4-烯	$C_{15}H_{24}$	0.14
17	11.942	3,3-dimethyl-hexane 3,3-二甲基己烷	C_8H_{18}	0.28
18	12.015	3,7-dimethyl-decane 3,7-二甲基癸烷	$C_{12}H_{26}$	0.43
19	12.091	ocimene 罗勒烯	$C_{10}H_{16}$	0.95
20	12.490	α -amorphene	$C_{15}H_{24}$	0.47
21	12.616	(2Z)-8-methyl-2-decene (2Z)-8-甲基-2-癸烯	$C_{11}H_{22}$	0.95
22	13.225	germacrene D 大牻牛儿烯 D	$C_{15}H_{24}$	1.01
23	13.500	δ -cadinene δ -杜松烯	$C_{15}H_{24}$	0.19
24	15.067	pivalic acid 特戊酸	$C_{11}H_{22}O_2$	0.10
25	16.608	(Z)-5-decen-1-ol (Z)-5-癸烯-1-醇	$C_{10}H_{20}O$	0.16
26	16.862	cis-7-tetradecen-1-ol cis-7-十四烯醇	$C_{14}H_{28}O$	3.03
27	17.458	1-dodecyn-4-ol 1-十二碳炔-4-醇	$C_{12}H_{22}O$	0.08
28	17.534	2,3,3-trimethyl-octane 2,3,3-三甲基辛烷	$C_{11}H_{24}$	0.34
29	17.714	neohexane 新己烷	C_6H_{14}	1.28
30	18.083	ethyl pyruvate 乙基丙酮酸酯	$C_5H_8O_3$	0.08
31	18.919	allyl propionate 烯丙基丙酸酯	$C_6H_{10}O_2$	0.17
32	21.708	allyl pentyl ether 烯丙基戊酯	$C_8H_{16}O$	0.17
33	21.825	butyl propyl ester 丁基丙酯	$C_9H_{16}O_4$	0.13
34	22.332	isobutyl phthalate 异丁基邻苯二甲酸酯	$C_{16}H_{22}O_4$	0.13

挥发油成分分析的报道较少,故本实验选用 SPME 对树挥发油成分进行提取,并对萃取温度和搅拌速率的条件进行了优化,这样可有效弥补传统样品预处理方法的不足,从而获得更加可靠的结果。

由图 1 和表 1 中可知,从树挥发油中鉴定出 34 个化合物,所鉴定的化合物占色谱总峰面积的 17.93%,其主要成分含有萜类(6.71%),酮类(4.19%),醇类(3.27%),烷烃类(2.62%)及酯类(1.04%)。树挥发油中含有一些具有生物活性的化合物,研究发现,葎澄茄烯可用于调味

剂^[8],樟脑具有局部刺激、强心、杀虫以及增强治疗溃疡效果的作用^[9],杜松烯具有平喘、镇咳、祛痰、杀菌以及消毒等作用^[10],丁香烯和大牻牛儿烯 D 可以用来防癌^[11],这些活性物质可能与其具有抑菌作用有关。

在本实验色谱条件下尚存在能够实现基线分离却未能鉴定的峰,主要有 2 个, $t_R = 12.790, 16.947$ min,峰面积总值达到 37.32%。其原因可能有 3 点:①是某些化合物的质谱图没有被收录在 NIST 库中,②是实际测定条件与库中的测定条件不完全一致,

表 2 树发脂溶性成分分析

Table 2 Compounds identified in fat-soluble components of *Alectoria jubata*

No.	t_R /min	化合物	分子式	质量分数/%
1	4.355	1,2-dimethylbenzene 1,2-邻二甲苯	C ₈ H ₁₀	0.48
2	4.825	isopropylbenzene 异丙烯基苯	C ₉ H ₁₂	1.47
3	6.523	2,2,5-trimethyl-3,4-hexanedione 2,2,5-三甲基-3,4-己二酮	C ₉ H ₁₆ O ₂	0.15
4	7.742	3-penten-2-one 3-戊烯-2-酮	C ₅ H ₈ O	0.15
5	7.800	isobutyl pentyl ester 异丁基戊酯	C ₁₁ H ₂₀ O ₄	0.23
6	9.021	allyl glycidyl ether 烯丙基缩水甘油醚	C ₆ H ₁₀ O ₂	0.14
7	9.600	butyl propyl ester 丁基丙酯	C ₉ H ₁₆ O ₄	0.09
8	10.701	2-methyl-4-heptanone 2-甲基-4-庚酮	C ₈ H ₁₆ O	0.14
9	12.886	2,4-dimethyl-3-hexanone 2,4-二甲基-3-己酮	C ₈ H ₁₆ O	0.20
10	14.524	heptyl isohexyl ester 庚基异己基酯	C ₁₅ H ₂₈ O ₄	0.39
11	14.576	4-methyl-2-propyl-1-pentanol 4-甲基-2-丙基-戊醇	C ₁₃ H ₂₈	0.18
12	14.833	methylparafynol 甲戊炔醇	C ₆ H ₁₀ O	0.09
13	16.065	2,4,6-trimethyloctane 2,4,6-三甲基辛烷	C ₁₁ H ₂₄	0.88
14	16.807	triptan 2,2,3-三甲基丁烷	C ₇ H ₁₆	0.17
15	17.478	hexadecane 十六烷	C ₁₆ H ₃₄	1.27
16	17.565	2,4,4-trimethylhexane 2,4,4-三甲基己烷	C ₉ H ₂₀	0.62
17	19.190	tridecanoic acid, methyl ester 十三烷酸甲酯	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0.48
18	19.515	artemisia ketone 青蒿酮	C ₁₀ H ₁₆ O	0.21
19	19.755	cyclohexane 环己烷	C ₁₂ H ₂₄	0.19
20	19.843	cyclobutyl decyl ester 环丁基葵酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0.51
21	20.222	10-undecenoic acid, methyl ester 10-十一烯酸甲酯	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	0.93
22	20.462	pentadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester 14-甲基-十五烷酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	7.40
23	21.335	3,8-dimethylundecane 3,8-二甲基十一烷	C ₁₃ H ₂₈	0.55
24	21.672	capric acid, methyl ester 癸酸甲酯	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	0.23
25	22.105	2,4,4-trimethyl-1-pentanol 2,4,4-三甲基戊醇	C ₈ H ₁₈ O	1.40
26	22.510	linolelaidic acid, methyl ester 反亚油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	34.98
27	22.568	oleic acid, methyl ester 油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	10.94
28	22.718	1-octadecyne 1-十八炔	C ₁₈ H ₃₄	2.62
29	22.842	octadecanoic acid, methyl ester 硬脂酸甲酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	4.13
30	23.622	3,7-dimethylnonane 3,7-二甲基壬烷	C ₁₁ H ₂₄	0.39
31	24.696	2-methyltridecane 2-甲基十三烷	C ₁₄ H ₃₀	0.61
32	25.024	hexadecanoic acid, 15-methyl-, methyl ester 15-甲基棕榈酸甲酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.35
33	25.407	5-octen-4-one 5-辛烯-4-酮	C ₉ H ₁₆ O	0.14

③是实际试样的组成很复杂,各组分之间有可能存在相互影响,由此也可造成与谱库谱图的差异^[12-13]。针对这一问题,可利用挥发油专用质谱库对试验中未能鉴定的峰进行再次分析,或者使用采集高分辨质谱或多级质谱等方法对其成分进行深入研究。

由图 2 和表 2 中可以看出,从树发脂溶性成分中鉴定出 33 个化合物,主要为脂肪酸、烷烃、醇和酯类。8 个脂肪酸类化合物占总量的 81.65%,其中不饱和脂肪酸甲酯 2 个,反亚油酸甲酯(34.98%)和油酸甲酯(10.94%),占总量的 63.08%。研究

表明,油酸和亚油酸作为不饱和脂肪酸,是人体不能自身合成但为人体所必需的营养物质^[14],具有保护心脏、降低胆固醇、预防动脉硬化等多种有益于人体健康的生理活性^[15]。另外,饱和脂肪酸棕榈酸能够通过抑制 PKB 磷酸化的激活而诱导糖尿病时胰岛 β 细胞的凋亡^[16],通过抑制人骨肉瘤细胞 MG63 引起成骨肉瘤细胞的凋亡^[17]。树发中含有多种具有生物活性的脂肪酸类化合物,具有较高的营养保健价值。

本实验初步分析鉴定了树发挥发油和脂溶性成分,为树发的全面研究和综合利用提供参考资料。

[参考文献]

- [1] 吴金陵. 中国地衣植物图鉴[M]. 北京: 展望出版社, 1987: 169-170.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典. 上册[M]. 上海: 人民出版社, 1975: 785.
- [3] 靳菊情, 丁东宁, 王晓美, 等. 头发七多糖的化学研究[J]. 西北植物学报, 2000, 20(5): 868-872.
- [4] 乔博灵, 胡本祥. 头发七化学成分的研究[J]. 中药材, 1996, 19(6): 300-301.
- [5] 李星, 王喆之. 九节菖蒲脂溶性成分 GC-MS 分析[J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20(6): 1040-1042.
- [6] 李颖, 李宗. 顶空固相微萃取技术及其在中药分析领域的应用[J]. 中国实验方剂学杂志, 2008, 14(7): 76-79.
- [7] Arthur C L, Lillam L M, Buchholz K D, et al. Automation and optimization of solid-phase microextraction [J]. Anal Chem, 1992, 64(7): 1960-1966.
- [8] Ghaffar A, Yameen M, Kiran S, et al. Chemical composition and *in-vitro* evaluation of the antimicrobial and antioxidant activities of essential oils extracted from seven eucalyptus species [J]. Molecules, 2015, 20(11): 20487-20498.
- [9] Miguel M G, Cruz C, Faleiro L, et al. Foeniculum vulgare essential oils: chemical composition, antioxidant and antimicrobial activities [J]. Nat Prod Commun, 2010, 5(2): 319-328.
- [10] 周杨晶, 李发荣, 吴臻, 等. 民族药木耳菜挥发油成分和脂溶性成分 GC-MS 分析[J]. 天然产物研究与开发, 2014, 26(7): 1051-1055.
- [11] Hassine M, Zardi-Berguoui A, Znati M, et al. Chemical composition, antibacterial and cytotoxic activities of the essential oil from the flowers of tunisian *Convolvulus althaeoides* L. [J]. Nat Prod Res, 2014, 28(11): 769-775.
- [12] 杭义萍, 黄英. NIST 谱库在柴油组分定性分析中的局限性[J]. 精细石油化工, 2007, 24(3): 67-72.
- [13] 刘国拴, 余兆楼. 色谱柱技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 36-98.
- [14] 程纹, 王茂媛, 晏小霞, 等. 羊角拗叶脂溶性成分抗氧化活性研究 [J]. 中成药, 2013, 35(5): 1014-1016.
- [15] 刘寿柏, 梅文莉, 郭志凯, 等. 小果鸚喙花果实脂溶性成分 GC-MS 分析及抗菌活性[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(19): 105-108.
- [16] 冯发进, 尹震花, 张伟, 等. 垂丝海棠叶脂溶性成分分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(20): 100-103.
- [17] 何际婵, 王茂媛, 董志超. 大叶匙羹藤茎的脂溶性成分分析 [J]. 中华中医药学刊, 2014, 32(4): 786-787.

[责任编辑 顾雪竹]