

紫椴花挥发性成分 HS-SPME 气相色谱质谱分析

陈立波, 王建刚, 丁钦 (吉林化工学院资源与环境工程学院, 吉林吉林 132022)

摘要 [目的]研究紫椴花挥发性成分的组成。[方法]采用顶空固相微萃取气相色谱质谱联用(HS-SPME-GC-MS)技术对长白山紫椴花挥发性成分进行分离鉴定,以色谱峰面积归一化法计算挥发性成分的相对含量。[结果]从紫椴花中分离出55种挥发性成分,鉴定出了44种,占挥发性成分总量的96.71%,其中主要挥发性成分是芳樟醇(34.37%)、 β -苯乙醇(31.37%)、 β -顺式-罗勒烯(12.03%)、丁香醇A(2.00%)、反式- α , α -5-三甲基-5-乙烯基四氢化-2-呋喃甲醇(3.59%)。[结论]该研究为紫椴资源的深度综合利用提供理论依据。

关键词 顶空固相微萃取;气相色谱质谱;挥发性成分;紫椴花

中图分类号 S792.36 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2018)34-0181-03

Analysis of the Volatile Compounds in *Tilia amurensis* Flowers by HS-SPME Gas Chromatography-Mass Spectrometry

CHEN Li-bo, WANG Jian-gang, DING Qin (College of Resources and Environmental Engineering, Jilin Institute of Technology, Jilin, Jilin 132022)

Abstract [Objective] The research aimed to study the volatile compounds in *Tilia amurensis* flowers. [Method] The volatile compounds were separated and identified by headspace solid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS). The relative content of each component was determined by area normalization. [Result] 55 volatile components were isolated from *Tilia amurensis* flower, and 44 species were identified, accounting for 96.71% of the total volatile components. The main compounds were identified as linalool (34.37%), beta-phenylethyl alcohol (31.37%), beta-cis-Ocimene (12.03%), lilac alcohol A (2.00%), 2-Furanmethanol, 5-ethenyltetrahydro-alpha, alpha, 5-trimethyl-, trans-(3.59%) etc. [Conclusion] This study provides a theoretical basis for the deep comprehensive utilization of *Tilia amurensis*.

Key words HS-SPME; GC-MS; Volatile compounds; *Tilia amurensis* flowers

紫椴(*Tilia amurensis* Rupr.)是椴树科(Tiliaceae)椴树属高大落叶乔木。紫椴分布于我国东北、华北地区,是长白山区域重要的用材树种,被《国家重点保护野生植物名录(第一批)》定为国家二级重点保护植物^[1-3]。紫椴树冠大而优美,树龄长,抗烟、抗毒性强,秋季叶黄,是世界四大阔叶行道树之一。紫椴木材纹理致密,色白质轻富有弹性,不翘裂容易加工,是建筑、家具、雕刻等行业的重要用材。关于紫椴的研究,多集中在紫椴形态及分类学、生态及地理学以及育种造林学等方面^[4-8]。

紫椴花具有甜润、令人愉悦的香气,是优良的蜜源。紫椴花亦有清热解表的功效,可治疗感冒、发热、口腔炎和喉炎等病症。紫椴花化学成分的研究多集中在多糖、黄酮及乙醇提取物等方面^[9-12]。关于紫椴花挥发性成分的研究鲜见报道。笔者以吉林左家紫椴鲜花为试样,采用顶空-固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术(HS-SPME-GC-MS)分析其挥发性有机成分,为紫椴资源的深度利用提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂 紫椴花,于2018年7月5日09:00—10:00采自吉林省吉林市左家镇吉林特产研究所,为紫椴新鲜花朵。将采集到的新鲜紫椴花朵储存于大口具塞玻璃采样瓶中,当日完成分析测试。

1.2 仪器与设备 GC-MS-2010-plus型气相色谱-质谱联用仪,配有EI源,四级杆质量分析器;GC-MS Solution,日本岛津公司;NIST05版质谱图库;DHG-9070A型电热恒温鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;57330U型手动 SPME

萃取手柄及65 μm 聚二甲基硅氧烷-二乙烯基苯(PDMS/DVB)萃取探头;20 mL精密螺纹口透明玻璃顶空进样瓶,美国Supelco公司。

1.3 试验方法

1.3.1 顶空固相微萃取。在顶空萃取样本之前,先将65 μm PDMS/DVB固相微萃取探头安装于手动SPME进样手柄上,于气相色谱进样口250 $^{\circ}\text{C}$ 老化30 min。选取新鲜完好的紫椴花朵5.0 g,置于20 mL配有聚四氟乙烯胶垫的样品瓶中,拧紧瓶盖。将含有紫椴花朵样本的密封顶空瓶置于恒温箱内,控制60 $^{\circ}\text{C}$ 恒温平衡30 min,然后将老化后的固相微萃取探头插过隔膜垫,进入密封样品瓶中,推出萃取探头,60 $^{\circ}\text{C}$ 顶空萃取30 min,萃取完成后,将固相微萃取装置迅速插入GC进样器,250 $^{\circ}\text{C}$ 条件下热解析2.0 min。

1.3.2 色谱-质谱条件。气相色谱仪热解析温度250 $^{\circ}\text{C}$;色谱柱:RTX-5MS石英毛细管柱(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm);色谱柱箱升温程序:50 $^{\circ}\text{C}$ 保持3 min,以3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至100 $^{\circ}\text{C}$,然后以6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至200 $^{\circ}\text{C}$,再以8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至280 $^{\circ}\text{C}$ 保持10 min;氦气(99.999%)为载气,流量1.94 mL/min,压力88.3 kPa;热解析进样,分流比10:1。

离子源温度200 $^{\circ}\text{C}$;传输线温度230 $^{\circ}\text{C}$;EI电子轰击离子源,电子能量70 eV,灯丝3.5 min后开启;四极杆质量分离器,质量扫描范围 m/z 30~500;检测电压0.85 kV,记录4.0~45.0 min信号。

1.4 测定方法 试样分析测定采用GC-MS-2010-plus型气相色谱-质谱联用仪。按“1.3.2”项色谱-质谱条件准备好气相色谱-质谱联用仪;按“1.3.1”项顶空固相微萃取制备样本热解析进样分析,同时启动色谱工作站GC-MS Solution记录数据,通过GC-MS Solution色谱工作站数据处理系统检索

NIST05 谱图库,进行谱图解析,确认其各个挥发性成分结构;定性分析后通过色谱工作站 GC-MS Solution 数据处理系统按面积归一化法进行定量分析,分别求出各挥发性成分的相对百分含量。

2 结果与分析 样本按“1.3”项试验条件进行气相色谱质谱分析,对应总离子流色谱图如图1所示。从图1可以看

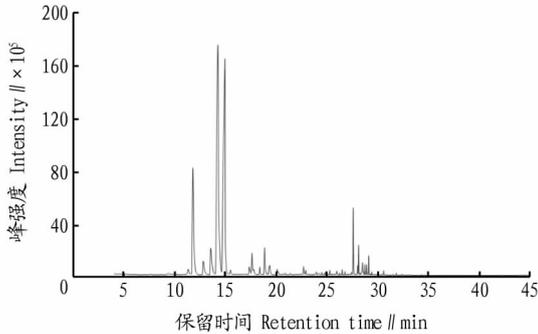


图1 紫椴花挥发性成分总离子流色谱图

Fig.1 Total ion chromatogram of volatile compounds from *Tilia amurensis* flowers

出,试验用气相色谱条件满足紫椴鲜花挥发性成分的分离要求。经气相色谱-质谱联用仪分析,用 NIST05 数据系统检索,分离出 55 个色谱峰,最终鉴定 44 种成分,占总面积的 96.71%。挥发性成分分析及面积归一化法定量结果见表 1。表 1 数据说明,紫椴花主要挥发性有机成分有芳樟醇(34.37%)、 β -苯乙醇(31.37%)、 β -顺式-罗勒烯(12.03%)、丁香醇 A(2.00%)、反式- α , α -5-三甲基-5-乙烯基四氢化-2-咪喃甲醇(3.59%)等,占挥发性物质总量的 83.36%。

对分离鉴定出的 44 种挥发性有机成分进行归类分析,其中醇类物质 12 种(75.85%)、萜烯类 19 种(17.04%)、酯类物质 5 种(0.23%)、烷烃类物质 6 种(2.99%)、其他化合物 2 种(0.60%)。紫椴鲜花挥发性有机物中醇类物质含量最多,占总含量的 75.85%,其中芳樟醇(34.37%)、 β -苯乙醇(31.37%)是紫椴鲜花的主要挥发性物质。芳樟醇^[13-14]又名沉香醇,是无环单萜醇类化合物,有类似铃兰或百合花优美而愉悦的香气。天然芳樟醇气味圆和甜润、纯正幽雅,是香水、香精配方中使用频率最高的香料。现代药理学研究表明,芳樟醇具有镇痛、抗焦虑、镇静催眠、抗炎抗菌、抑制肿瘤

表 1 紫椴花挥发性成分及相对含量

Table 1 The main compounds and relative contents of *Tilia amurensis* flowers

保留时间 Retention time//min	化合物 Compounds	分子式 Molecular formula	相对含量 Relative content//%	保留时间 Retention time//min	化合物 Compounds	分子式 Molecular formula	相对含量 Relative content//%
7.542	苾烯	C ₁₀ H ₁₆	0.08	24.487	(-)- α -萜澄茄油烯	C ₁₅ H ₂₄	0.11
9.319	β -月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	0.27	24.788	3-烯丙基-2-甲氧基苯酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.07
11.302	β -反式-罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	0.76	25.276	α -葎烯	C ₁₅ H ₂₄	0.20
11.765	β -顺式-罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	12.03	25.532	β -波旁烯	C ₁₅ H ₂₄	0.03
12.801	顺- α , α -5-三甲基-5-乙烯基四氢 化咪喃-2-甲醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	1.80	25.960	十四烷	C ₁₄ H ₃₀	0.17
13.535	反- α , α -5-三甲基-5-乙烯基四氢 化-2-咪喃甲醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	3.59	26.239	α -古芸烯	C ₁₅ H ₂₄	0.07
14.239	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	34.37	26.497	衣兰烯	C ₁₅ H ₂₄	0.20
14.935	β -苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	31.37	26.769	β -萜澄茄油萜	C ₁₅ H ₂₄	0.11
15.482	2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯;别罗 勒烯	C ₁₀ H ₁₆	0.32	27.017	甘香烯	C ₁₅ H ₂₄	0.05
17.328	2,2,6-三甲基-6-乙烯基四氢-2H- 咪喃-3-醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.50	27.407	γ -榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	0.06
18.364	2,6-二甲基-3,7-辛二烯-2,6 二醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.52	27.584	十五烷	C ₁₅ H ₃₂	2.35
18.835	丁香醇 A	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	2.00	28.012	γ -衣兰油烯	C ₁₅ H ₂₄	0.32
19.275	丁香醇 B	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.41	28.117	大根香叶烯	C ₁₅ H ₂₄	1.04
19.351	丁香醇 C	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.71	28.275	2-甲基丁酸-2-苯乙酯	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	0.05
20.074	丁香醇 D	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.34	28.738	α -法呢烯	C ₁₅ H ₂₄	0.35
20.185	(R)-(+) - β -香茅醇	C ₁₀ H ₂₀ O	0.22	28.906	γ -杜松萜烯	C ₁₅ H ₂₄	0.34
20.878	苯乙酸乙酯	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.07	29.114	δ -杜松萜烯	C ₁₅ H ₂₄	0.61
21.352	乙酸苯乙酯	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.06	29.422	α -杜松烯	C ₁₅ H ₂₄	0.09
22.685	吡啶	C ₈ H ₇ N	0.53	30.422	惕各酸苯乙酯	C ₁₃ H ₁₆ O ₂	0.02
22.900	十三烷	C ₁₃ H ₂₈	0.27	30.588	十六烷	C ₁₆ H ₃₄	0.16
23.752	3,7-二甲基-2,6-辛二烯酸甲酯	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	0.03	31.483	2,6,10,14-四甲基十五烷	C ₁₉ H ₄₀	0.02
24.191	异植物醇	C ₂₀ H ₄₀ O	0.02	32.368	十七烷	C ₁₇ H ₃₆	0.02

等药理作用,同时也是降压的有效活性成分之一。苯乙醇^[15-16]是一种简单的芳香族伯醇,具有细腻、淡雅而持久的玫瑰花香。苯乙醇对其他香气成分有增效作用,可用作底香组分,是食品、化妆品、烟草和日化用品中重要香料成分,

在医药上也常用作抑菌剂。罗勒烯^[17-18]是一种无环单萜类,即 3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯。植物生理研究表明,在众多调控植物防御反应的信号分子中,罗勒烯是一种与植物防御启动密切相关的信号分子。蜜蜂生理研究发现,罗勒烯也是

蜜蜂幼虫信息素的一种组分,它不仅能够抑制蜜蜂工蜂的卵巢成熟,还参与调节工蜂的采粉行为,提高了采粉蜂的比例,增加了哺育蜂回返巢房的频率,在蜜蜂养殖业具有一定的科学价值。苯乙醇、芳樟醇赋予紫椴花甜润、优雅、令人愉悦的香气,也赋予其清热解表、镇痛抗炎等药效。罗勒烯作为植物防御启动信号分子及蜜蜂信息激素,对研究紫椴花为蜜源植物及其作用机制有重要价值。

3 结论

采用 RTX-5MS 石英毛细管柱对紫椴鲜花中挥发性有机成分进行分离,经 MS 鉴定,主要挥发性成分为芳樟醇(34.37%)、 β -苯乙醇(31.37%)、 β -顺式-罗勒烯(12.03%)、丁香醇 A(2.00%)、反式- α, α -5-三甲基-5-乙炔基四氢化-2-呋喃甲醇(3.59%)。

吉林省长白山区域森林资源丰富,紫椴分布广泛。紫椴花气味芬芳,具有治疗神经紊乱、清热解表、抗炎镇痛、失眠、感冒、抑菌等作用,对其挥发性有机成分的研究,为集蜜源和药用为一身的这一植物资源的深度开发提供了理论依据。

参考文献

- [1] 国家林业局.国家重点保护野生植物名录(第一批)[Z].北京:农业部,1999.
- [2] 周以良,董世林,聂绍荃,等.黑龙江树木志[M].哈尔滨:黑龙江科学技术出版社,1986:429-432.
- [3] 穆立蕾,韩志坚.中国保护植物分类与识别[M].哈尔滨:东北林业大学

- 出版社,2004:158.
- [4] 王艳萍,徐贵福,孙珩,等.长白山区紫椴花粉的形态研析[J].通化师范学院学报,2009,30(8):43-44.
- [5] 穆立蕾,邹琦,杨国亭,等.东北地区不同纬度紫椴枝叶解剖构造比较分析[J].东北林业大学学报,2007,35(4):27-29.
- [6] 张健,郝占庆,宋波,等.长白山阔叶红松林中红松与紫椴的空间分布格局及其关联性[J].应用生态学报,2007,18(8):1681-1687.
- [7] 杨旭,唐宝忠,宋殿臣,等.紫椴播种育苗技术[J].林业实用技术,2006(8):23-24.
- [8] 鲁敏,李伟,李小松.绿化树种对大气氯污染的反应[J].山东建筑工程学院学报,2004,19(3):38-41,53.
- [9] 马微微,刘奂,孟思彤,等.紫椴花的化学成分研究[J].中草药,2014,45(17):2453-2456.
- [10] 王婧杰,陈玉霞,穆立蕾.紫椴花多糖的微波提取及体外抗氧化活性[J].食品与生物技术学报,2014,33(3):321-329.
- [11] 马微微,王振月,刘奂,等.紫椴花抗炎镇痛作用有效部位的研究[J].中医药信息,2013,30(3):22-24.
- [12] 马微微,王振月,李足意,等.紫椴花乙醇提取物抗炎镇痛的实验研究[J].时珍国医国药,2012,23(1):135-136.
- [13] 陈尚研,赵玲华,徐小军.天然芳樟醇醇源及其开发利用[J].林业科技开发,2013,27(2):13-17.
- [14] 姜冬梅,朱源,余江南,等.芳樟醇药理作用及制剂研究进展[J].中国中药杂志,2015,40(18):3530-3532.
- [15] 赵修报,唐育岐,刘天明. β -苯乙醇的研究进展[J].中国酿造,2011,25(8):1-4.
- [16] 卢健,卢少明,马集锋. β -苯乙醇的现状与发展前景[J].广东化工,2012,39(11):123-124.
- [17] 刘武,阮颖,刘春林.植物防御信号分子 β -罗勒烯的研究进展[J].植物生理学报,2012,48(2):103-110.
- [18] 张智博,于鹤,郑彬悦,等.蜜蜂 E- β -罗勒烯的研究进展[J].中国蜂业,2018(6):62-64.

(上接第 180 页)

灵敏地检测水样中双酚 A 的比色传感器。在优化条件下,定量检测检测结果较好,并具有高选择性和特异性。与传统检测方法相比,此方法快速、灵敏、操作方便,有较好的应用前景。

表 1 湖水样品中双酚 A 回收率测定结果

Table 1 Determination of recovery of bisphenol A in lake water samples

标样编号 Standard sample number	标样浓度 Standard sample concentration ng/mL	测得量 Measured amount ng/mL	平均回收率 Average recovery rate//%
1	1	0.96±0.08	96
2	5	5.30±0.20	106
3	10	10.50±0.55	105

参考文献

- [1] CHAPIN R E, ADAMS J, BOEKELHEIDE K, et al. NTP-CERHR expert panel report on the reproductive and developmental toxicity of bisphenol A [J]. Developmental and reproductive toxicology, 2008, 83(3):157-395.
- [2] 金岭,董文丽,孙智慧.聚碳酸酯中双酚 A 的毒性及迁移规律研究进展[J].包装工程,2013,34(9):122-126.
- [3] LE CORRE L, DEL MORAL L I, BESNARD P, et al. Bisphenol A disrupts

- the intestinal lipid metabolism[J]. Toxicology letters, 2012, 211:210.
- [4] 张平,邓正栋,程婷婷,等.水样中双酚 A 检测技术研究[J].中国环境监测,2008,24(6):11-17.
- [5] 赖莺,王鸿辉,蔡晓欣,等.高效液相色谱法测定环氧树脂粘接剂中的双酚 A [J].分析试验室,2012,31(3):43-46.
- [6] 焦艳娜,丁利,李晖,等.加速溶剂萃取-GC-MS/MS 法测定食品接触材料中双酚 A、双酚 F 及其衍生物的残留量[J].包装工程,2011,32(15):53-57.
- [7] 卫碧文,缪俊文,宇文佳.气相色谱-质谱法分析食品包装材料中双酚 A [J].分析试验室,2009,28(1):107-109.
- [8] 李月明,张磊,周丽华,等.酶联免疫法检测食品中的双酚 A 残留[J].食品研究与开发,2012,33(6):131-133,150.
- [9] 王玉春,刘赵荣,弓巧娟.电化学分析法对食品包装材料中双酚 A 的检测[J].食品科学,2010,31(20):303-306.
- [10] 孙希岚,朱争礼,单营营,等.食品金属罐用涂层中双酚 A 的快速定性分析方法[J].包装工程,2013,34(1):38-43.
- [11] 罗敏,张吉坪,李晨曦,等.食品容器中双酚 A 的一种现场检测方法[J].包装工程,2014,35(15):11-14.
- [12] 余建,宋晓东,蒋小良.环境水样中双酚 A 检测与分析方法的研究进展[J].日用化学品科学,2014(4):32-36,45.
- [13] JO M, AHN J Y, LEE J, et al. Development of single-stranded DNA aptamers for specific bisphenol A detection[J]. Oligonucleotides, 2011, 21(2):85-91.
- [14] MEI Z L, CHU H Q, CHEN W, et al. Ultrasensitive one-step rapid visual detection of bisphenol A in water samples by label-free aptasensor[J]. Biosensors and bioelectronics, 2013, 39(1):26-30.
- [15] KUANG H, YIN H H, LIU L Q, et al. Asy mmol/Letric plasmonic aptasensor for sensitive detection of Bisphenol A [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 6(1):364-369.

科技论文写作规范——讨论

着重于研究中新的发现和重要方面,以及从中得出的结论。不必重复在结果中已评述过的资料,也不要模棱两可的语言,或随意扩大范围,讨论与文中无多大关联的内容。