

文章编号: 1004-4353(2017)03-0238-04

榛花挥发性成分分析

高健¹, 王自梁¹, 郑阳¹, 全亨¹, 邹依霖², 安仁波^{1,2*}

(1. 延边大学 药学院, 吉林 延吉 133002;

2. 长白山生物资源与功能分子教育部重点实验室(延边大学), 吉林 延吉 133002)

摘要: 采用气流吹扫微注射器萃取(GP-MSE)获得榛花的挥发性成分,利用气相色谱-质谱联用(GC-MS)对所得的榛花的挥发性成分进行分析,并采用归一化法测定其化学成分的相对含量.在榛花的挥发性成分中检测出 130 个峰,并鉴定出其中的亚油酸甲酯(11.49%)、十六烷酸(10.92%)、9,12-十八碳二烯酸(9.75%)和 9,12,15-十八碳三烯酸乙酯(8.80%)、十六烷酸甲酯(7.37%)、正四十烷(6.02%)等 70 个化合物.

关键词: 榛花; 挥发性成分; 气流吹扫微注射器萃取; 气相色谱-质谱联用; 亚油酸甲酯; 十六烷酸

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

Analysis of volatile components from the flowers of *Corylus heterophylla*

GAO Jian¹, WANG Ziliang¹, ZHENG Yang¹, QUAN Heng¹, ZOU Yilin², AN Renbo^{1,2*}

(1. College of Pharmacy, Yanbian University, Yanji 133002, China;

2. Key Laboratory of Natural Resources of Changbai Mountain & Functional Molecules
(Yanbian University), Ministry of Education, Yanji 133002, China)

Abstract: The volatile components of *Corylus heterophylla* flowers were extracted by gas purge microsyringe extraction (GP-MSE), and were analyzed by gas chromatograph-mass spectrometer (GC-MS). Area normalization method was used for the detection of volatile components. 130 compounds were extracted and 70 compounds were identified from the flowers of *Corylus heterophylla* and the main component conclude 9,12-octadecadienoic acid (z,z)-methyl ester (11.49%), hexadecanoic acid (10.92%), 9,12-octadecadienoic acid (9.75%), 9,12,15-octadecatrienoic acid ethyl ester (8.80%), hexadecanoic acid methyl ester (7.37%), tetracontane (6.02%), et al.

Keywords: flowers of *Corylus heterophylla*; volatile components; gas purge microsyringe extraction; gas chromatograph-mass spectrometer; 9,12-octadecadienoic acid (z,z)-methyl ester; hexadecanoic acid

榛花为桦木科(Betulaceae)植物榛(*Corylus heterophylla* Fisch.)的干燥雄花,制成干粉后可用于治疗外伤,有止血、消炎和促进伤口愈合等作用.另外,榛花还具有收缩血管、抗大出血、抗痢疾、抗真菌等作用,民间多用于治疗静脉曲张和痔疮等疾病^[1].目前,在榛属植物挥发性成分的研究中^[2-5],利用石油醚回流提取法、硅胶柱层析法和

水蒸气蒸馏法得到的挥发性成分的种类和含量较少,且前处理工艺繁琐、耗时、收率低.气流式吹扫液相微萃取是集液相微萃取和气流式顶空液相微萃取为一体的萃取技术,该技术具有样品用量少、溶剂消耗低、分析快速、重复性好等特点^[6],近年来被广泛用于医学、代谢组学、食品化学、生物化学、环境科学等众多领域以及土壤、植物、水、大气

等不同样品基质的成分分析^[7]. 因此,本文采用气流吹扫微注射器萃取技术萃取榛花挥发性成分,并利用气相色谱-质谱联用技术对榛花挥发性成分进行分析和鉴定.

1 材料与仪器

1.1 试剂与药材

实验所用的标样和内标物均购自 Chemical Service 公司,超纯水由 Millipore 超纯水系统制备,正己烷、二氯甲烷、丙酮均为色谱级,购自于 Caledon 公司. N₂ 的纯度为 99.99%. 榛花采集自吉林省延吉市,经延边大学药学院吕惠子副教授鉴定.

1.2 仪器

气流吹扫微注射器萃取仪 ME-101 为延边大学长白山生物资源与功能分子教育部重点实验室自制,GC-MS 2010 为日本岛津公司产品,100 μ L 微型注射器购自 Hamilton 公司,Virtis 型冷冻干燥机为造鑫企业有限公司产品.

1.3 GP-MSE 萃取榛花挥发性成分

称取干燥的榛花 5 mg 置于样品槽中,塞上 PTEF 垫. 将 100 μ L 气密性注射器通过微萃取仪冷凝器刺透 PTEF 垫,针尖刚好刺透 PTEF 垫底端即可. 拔出针杆后加入 20 μ L 正己烷进行萃取,同时通入氮气气流. 萃取条件为:温度 250 $^{\circ}$ C,时间 2 min,冷凝温度-4 $^{\circ}$ C,氮气流速 2 mL/min. 萃

取结束后用正己烷定容至 100 μ L,取 2 μ L 备用^[8].

1.4 气相色谱条件

DB-5MS 毛细石英柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m);流动相为高纯氦气,流量为 0.98 mL/min;进样口温度为 280 $^{\circ}$ C,采用程序升温法,由 45 $^{\circ}$ C 开始,保持 3 min,以 5 $^{\circ}$ C/min 的速率升至 250 $^{\circ}$ C,保持 4 min;再以 9 $^{\circ}$ C/min 的速率升至 280 $^{\circ}$ C,保持 14 min;进样量 2 μ L,不分流进样.

1.5 质谱条件

离子源为 EI 电源,离子源温度为 200 $^{\circ}$ C,接口温度为 280 $^{\circ}$ C,电子能量为 70 eV.

2 结果与分析

图 1 为榛花萃取物总离子流色谱图. 将质谱扫描图中的各峰结果与质谱 NISI08s 数据库检索对照,结合人工图谱解析,确定化合物的结构. 按峰面积归一化法计算各化合物在挥发性成分中的相对百分含量,所得结果见表 1.

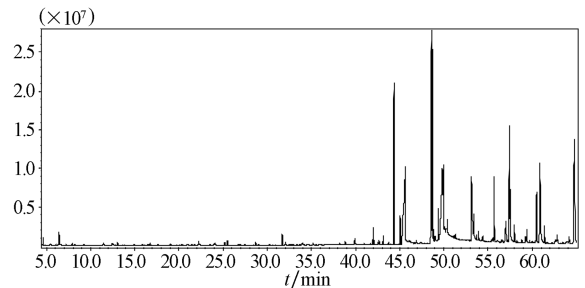


图 1 榛花挥发性成分总离子流色谱图

表 1 榛花挥发性成分的 GC-MS 分析结果

编号	化合物名称	分子式	分子量	相对百分含量/%	检出时间/min
1	甲苯*	C ₇ H ₈	92	0.22	4.620
2	反-4-癸烯醛*	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.06	5.426
3	正己醛*	C ₆ H ₁₂ O	100	0.06	5.499
4	2-糠醛*	C ₅ H ₄ O ₂	96	0.72	6.440
5	2-甲基-2-戊烯醛*	C ₆ H ₁₀ O	98	0.03	7.253
6	1,2-邻二甲基苯*	C ₈ H ₁₀	106	0.07	7.878
7	4-环戊烯-1,3-二酮*	C ₅ H ₄ O ₂	96	0.03	8.194
8	2-(5H)-呋喃酮*	C ₄ H ₄ O ₂	84	0.04	9.212
9	2-甲基十一烷醛*	C ₁₂ H ₂₄ O	184	0.01	9.494
10	1,3-环戊二酮*	C ₅ H ₆ O ₂	98	0.02	9.889
11	5-甲基糠醛*	C ₆ H ₆ O ₂	110	0.13	11.457
12	苯酚*	C ₆ H ₆ O	94	0.09	12.467
13	3,4-二氢-3-亚甲基-2,5-呋喃二酮*	C ₅ H ₄ O ₃	112	0.04	13.856
14	嘧啶-2,4(1H,3H)-二酮	C ₅ H ₈ N ₂ O ₂	128	0.04	16.620
15	2-甲氧基-苯酚*	C ₇ H ₈ O ₂	124	0.10	16.704
16	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮*	C ₆ H ₈ O ₄	144	0.13	19.042
17	正十二烷*	C ₁₂ H ₂₆	170	0.05	21.415

续表 1

编号	化合物名称	分子式	分子量	相对百分含量/%	检出时间/min
18	2,3-二氢苯并呋喃*	C ₈ H ₈ O	120	0.23	22.201
19	5-羟甲基-2-呋喃甲醛*	C ₆ H ₆ O ₃	126	0.12	22.308
20	壬酸*	C ₉ H ₁₈ O ₂	158	0.23	24.083
21	正十三烷*	C ₁₃ H ₂₈	184	0.13	25.173
22	4-羟基-2-甲基苯乙酮*	C ₉ H ₁₀ O ₂	150	0.18	25.486
23	2,6-二甲氧基苯酚*	C ₈ H ₁₀ O ₃	154	0.02	26.737
24	2-甲氧基-4-(2-丙烯基)-苯酚乙酸酯*	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	206	0.02	26.974
25	癸酸*	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172	0.07	27.487
26	香草醛*	C ₈ H ₈ O ₃	152	0.03	28.468
27	正十四烷*	C ₁₄ H ₃₀	198	0.13	28.704
28	正十五烷*	C ₁₅ H ₃₂	212	0.14	32.038
29	4-(4-羟基苯基)-2-丁酮*	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	0.07	33.651
30	十二烷酸*	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	0.12	33.983
31	正十六烷*	C ₁₆ H ₃₄	226	0.12	35.187
32	正十七烷*	C ₁₇ H ₃₆	240	0.12	38.172
33	2,6,10,14-四甲基-十五烷*	C ₁₉ H ₄₀	268	0.06	38.284
34	十六醛*	C ₁₆ H ₃₂ O	240	0.06	38.583
35	十四烷酸甲酯*	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242	0.40	38.821
36	3,7,11-三甲基-1-十二烷醇*	C ₁₅ H ₃₂ O	228	0.04	38.951
37	十五烷酸*	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242	0.37	39.908
38	正二十一烷	C ₂₁ H ₄₄	296	0.07	41.007
39	十五烷酸甲酯*	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	0.07	41.637
40	十四碳环氧乙烷*	C ₁₆ H ₃₂ O	240	0.68	41.990
41	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮-*	C ₁₈ H ₃₆ O	268	0.18	42.103
42	十六烷酸甲酯*	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	7.37	44.367
43	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	1.26	45.059
44	十六烷酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	10.92	45.612
45	亚油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294	11.49	48.581
46	9,12,15-十八碳三烯酸乙酯	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	306	8.80	48.732
47	顺-9-十八碳烯酸甲酯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296	0.51	48.847
48	十八烷酸甲酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298	1.30	49.354
49	9,12-十八碳二烯酸*	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	280	9.75	49.823
50	9,12,15-十八碳三烯酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	278	3.99	49.951
51	十八烷酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	0.82	50.383
52	油酸*	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	0.17	51.267
53	山嵛醇*	C ₂₂ H ₄₆ O	326	4.25	53.154
54	正三十五烷*	C ₃₅ H ₇₂	492	0.97	53.383
55	顺-9-十六碳烯醛*	C ₁₆ H ₃₀ O	238	0.30	53.713
56	二十烷酸甲酯	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	326	0.43	53.945
57	顺-9-二十三烯	C ₂₃ H ₄₆	322	0.09	55.408
58	正二十二烷	C ₂₂ H ₄₆	310	0.14	55.540
59	十八烷基乙酸酯	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312	2.57	55.702
60	1-十九烯*	C ₁₉ H ₃₈	266	1.01	57.017
61	二十四烷醇	C ₂₄ H ₅₀ O	326	5.70	57.400
62	正二十五烷	C ₂₅ H ₅₂	352	1.76	57.526
63	二十二烷酸甲酯*	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	354	0.67	58.009
64	三十五烷*	C ₃₅ H ₇₂	492	0.53	59.261
65	二十二烷醇乙酸酯*	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368	0.50	59.393
66	二十六烷醇*	C ₂₆ H ₅₄ O	382	2.31	60.502
67	2-己基-1-癸醇	C ₁₆ H ₃₄ O	242	5.49	60.909
68	二十四烷酸甲酯*	C ₂₅ H ₅₀ O ₂	382	0.74	61.387
69	顺-13-十八碳烯-1-醇乙酸酯*	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310	0.44	64.169
70	正四十烷*	C ₄₀ H ₈₂	562	6.02	64.782

注：* 表示首次报道的榛花挥发性成分

从图 1 和表 1 可知,在榛花的挥发性成分中共检测出 130 种成分,并从中鉴定出 70 个化合物,这些化合物占总挥发性成分含量的 95.94%,其中主要包括长链烷烃、长链烷酸、长链醇以及长链烷酸酯等成分.在这些化合物中,亚油酸甲酯、十六烷酸、9,12-十八碳二烯酸、9,12,15-十八碳三烯酸乙酯、十六烷酸甲酯、正四十烷、二十四烷醇、2-己基-1-癸醇的含量均高于 5%,其中亚油酸甲酯的含量最高,为 11.49%.

3 结论

本文利用气流吹扫微萃取和气相色谱-质谱联用技术,从榛花挥发性成分中检测得到了 70 个化合物,其中 53 种榛花挥发性成分为首次报道,包括 9,12-十八碳二烯酸(9.75%)、十六烷酸甲酯(7.37%)、正四十烷(6.02%)、山萘醇(4.25%)、二十六烷醇(2.31%)和 1-十九烯(1.01%)等,由此说明本文方法比石油醚回流提取和硅胶柱层析法更具有优越性.本文的研究结果补充了榛花化学成分的相关研究,并为后续研究奠定了基础.

参考文献:

[1] 严仲铠,李万林.中国长白山药用植物彩色图志[M].北京:人民卫生出版社,1997:117.
[2] 薛健飞,杨丽,李平亚,等.榛子叶中脂溶性成分的 GC-MS 分析[J].特产研究,2008,30(1):58-59.
[3] 关紫烽,姜波,王英坡,等.榛子脂肪酸组成的比较研究[J].辽宁师范大学学报(自然科学版),2003,26(3):284-285.
[4] 李东浩,方英玉.气相色谱-质谱法测定榛子中脂肪酸[J].延边大学医学学报,1997,20(1):18-20.
[5] 白玉华,孙颖,于春月,等.榛花挥发油的化学成分[J].药学与临床研究,2010,18(3):265-266.
[6] 杨翠,何苗,张美花,等.利用气流吹扫微注射器萃取技术分析植物释放挥发性物质的昼夜节律[J].延边大学学报(自然科学版),2011,37(2):119-123.
[7] 杨翠,张永峰,任春燕,等.气流式吹扫液相微萃取[J].延边大学学报(自然科学版),2011,37(2):111-114.
[8] 刘爽,杨绍群,梁刚,等.气流吹扫微注射器萃取技术与 GC-MS 法联用分析关苍术根茎和块根中的挥发性成分[J].延边大学医学学报,2012,35(1):27-30.

~~~~~  
(上接第 197 页)

**定理 2** 设  $A^{(i)}, B^{(i)}, \dots, C^{(i)} (i=1, 2, \dots, k)$  都是  $n$  阶正定厄米特矩阵,  $A_{11}^{(i)}, B_{11}^{(i)}, \dots, C_{11}^{(i)}$  为其相应的  $m$  阶顺序主子阵,  $\alpha, \beta, \dots, \gamma$  都是正数,且  $\alpha + \beta + \dots + \gamma = p (p \geq \frac{1}{n})$ , 则式(2) 成立.

**证明** 利用引理 4 及定理 1 的证明方法,易证式(2).

参考文献:

[1] 任芳国,冯考周.浅谈厄米特矩阵的学习[J].陕西师范大学继续教育学报,2004,21(3):102-106.  
[2] 刘兴祥,黄美愿.正定厄米特矩阵的性质[J].西安民族大学学报(自然科学版),2010,36(1):16-20.  
[3] 钱珑,袁江.正定矩阵的性质探讨[J].科教导刊,2014,28(6):112-113.  
[4] 郝稚传.关于厄米特矩阵的一个不等式[J].数学的实践与认识,1985(4):59-61.  
[5] 王淑贵.关于正定厄米特矩阵的一个定理[J].数学的实践与认识,2001,31(3):369-373.  
[6] 王淑贵.关于正定厄米特矩阵的一个定理的推广[J].石河子大学学报(自然科学版),2004,22(6):539-541.  
[7] 于江明,谢清明.关于正定厄米特矩阵一个不等式的推广[J].数学的实践与认识,2003,33(7):151-154.  
[8] 胡訥.从实数不等式到矩阵不等式的演变[J].巢湖学院院报,2016,18(6):11-14.  
[9] 刘静,李瑞娟.一些数值不等式的矩阵形式推广[J].西南师范大学学报(自然科学版),2012,37(6):5-8.  
[10] 余剑春,骆洪才.一个矩阵不等式的推广[J].湘南学院学报,2007,28(2):24-26.