

SPME-GC-MS 法分析聚筛蕊挥发性化学成分^Δ

赵超^{1,2*}, 韩国营³, 李红梅¹, 周欣^{1,2#}(1.贵州省山地环境信息系统与生态环境保护重点实验室, 贵阳 550001; 2.贵州省药物质量控制及评价技术工程实验室, 贵阳 550001; 3.贵阳市防震减灾服务中心/贵阳市科技干部培训中心, 贵阳 550081)

中图分类号 R917 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2016)27-3843-02

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2016.27.32

摘要 目的: 采用固相微萃取-气相色谱-质谱联用法分析聚筛蕊挥发性化学成分。方法: 色谱条件: 色谱柱为 ZB-5 MSI 5% 苯-95% 二甲聚硅氧烷弹性石英毛细管柱, 程序升温[以 5 °C/min 升温至 220 °C (保持 2 min)], 检测器为氢火焰离子化检测器, 载气为高纯氦(纯度: 99.999%), 柱流速为 1.0 ml/min, 汽化室温度为 250 °C, 不分流进样。质谱条件: 离子源为电子电离源, 电离电压为 70 eV, 接口温度为 280 °C, 离子源温度为 230 °C, 四极杆温度为 150 °C, 发射电流为 34.6 μA, 倍增器电压为 1 502 V, 溶剂延迟时间为 1.5 min, 质量范围为 30~500 amu。结果: 从聚筛蕊中共分离、鉴定出 19 种挥发性化学成分, 主要为烯烃和醛、醇、酮、呋喃等含氧挥发性化学成分, 相对百分含量占总离子流图中所有色谱峰的 63.55%, 其中含量较高的是 2,4-辛二烯(29.66%)、己醛(5.93%)、3-甲基-1,4-庚二烯(5.45%)、呋喃(4.65%)。结论: 该研究基本明确了聚筛蕊主要挥发性化学成分, 为进一步认识聚筛蕊提供了一定科学依据。

关键词 聚筛蕊; 地衣; 固相微萃取; 气相色谱-质谱联用法

Analysis of Volatile Components in *Cladia aggregata* by SPME-GC-MS

ZHAO Chao^{1,2}, HAN Guoying³, LI Hongmei¹, ZHOU Xin^{1,2}(1.Key Laboratory for Information System of Mountainous Areas and Protection of Ecological Environment, Guiyang 550001, China; 2.Guizhou Engineering Laboratory for Quality Control & Evaluation Technology of Medicine, Guiyang 550001, China; 3.Guiyang Earthquake Preparedness and Mitigation Service Center/Guizhou Science and Technology Cadre Training Center, Guiyang 550081, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To analyze the volatile components of *Cladia aggregata* by SPME-GC-MS. METHODS: The column was ZB-5 MSI 5% benzene-95% dimethylpolysiloxane fused silica capillary column, programmed temperature was heated from 5 °C/min to 220 °C (maintaining 2 min), detector was flame ionization detector, carrier gas was high purity He (99.999%), the column flow rate was 1.0 ml/min, vaporization room temperature was 250 °C, splitless injection. MS conditions: ion source was electron ionization source, ionizing voltage was 70 eV, interface temperature was 280 °C, ion source temperature was 230 °C, quadrupole temperature was 150 °C, emission current was 34.6 μA, multiplier voltage was 1 502 V, solvent delay time was 1.5 min, and quality range was 30-500 amu. RESULTS: 19 volatile chemical components were separated and identified from *C. aggregata*, mainly olefins, aldehydes, alcohols, ketones, furans oxygenated volatile chemical components, relative contents accounted for 63.55% to all chromatographic peaks in total ion chromatogram, in which, 2,4-octadiene (29.66%), hexanal (5.93%), 3-methyl-1,4-heptadiene (5.45%) and furan (4.65%) showed the highest contents. CONCLUSIONS: The study has basically made clear the main volatile components in *C. aggregata*, which provide certain scientific basis for further exploring *C. aggregata*.

KEYWORDS *Cladia aggregata*; Lichens; SPME; GC-MS

地衣为低等植物的重要类群,是藻类和真菌组合在一起共生的复合有机体,无根茎叶分化,结构简单。由于藻类和菌类之间经过漫长的演化过程共生紧密地结合在一起而成为一个单独的固定有机体类群,使其既不同于一般真菌,也不同于一般藻类,具有独特的形态、结构、生理和遗传等特征,因此应

Δ 基金项目: 贵州省高技术产业化示范工程项目(No.黔发改高技[2013]2069号); 贵州省普通高等学校特色重点实验室建设项目(No.黔科合 KY 字[2012]005号); 贵州省高层次创新型人才培养项目(No.黔科合人才[2015]4033号)

* 副研究员。研究方向: 天然产物化学。电话: 0851-86690448。E-mail: chaozhao@126.com

通信作者: 教授, 博士生导师。研究方向: 中药化学及中药质量控制。电话: 0851-86690018。E-mail: alic9800@sina.com

把地衣当作一个独立的门看待。地衣适应的生态环境广泛,在海边、高原、荒漠、草原和森林,甚至在赤道或南北两极都有分布^[1-3]。由于地衣共生的特殊性,能够产生很多独特的化学物质^[4-7],其次代谢产物构成了天然有机化合物中独特的类群,所以地衣是尚待开发的可再生资源宝库,加强地衣基础研究,有利于推动地衣资源的开发和利用。

聚筛蕊 *Cladia aggregata* (Sw.) Nyl. 为石蕊科 Cladoniaceae 筛蕊属地衣,筛蕊属地衣在中国仅有一种,即聚筛蕊,主要分布在云南、四川、贵州、福建、台湾及江西等地^[4-8]。目前,未见其相关化学成分和生物活性研究,本研究采用固相微萃取法 (SPME) 提取其挥发性化学成分,结合气相色谱-质谱联用法 (GC-MS) 对新鲜聚筛蕊挥发性化学成分进行分析。

1 材料

1.1 仪器

HP6890/5975C 型-GC-MS 联用仪(美国 Agilent 公司);手动 SPME 装置、70 μm PDMS/DVB 萃取纤维头(美国 Supelco 公司)。

1.2 药材

药材于 2014 年 9 月采自贵州省威宁县,经贵州省山地环境信息系统与生态环境保护重点实验室韩国营副研究员鉴定为真品。

2 方法

2.1 试验条件

2.1.1 色谱条件 色谱柱:ZB-5 MSI 5% 苯-95% 二甲基聚硅氧烷弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);程序升温:以 5 °C/min 升温至 220 °C,保持 2 min;检测器:氢火焰离子化检测器;载气:高纯氦(纯度:99.999%);柱流速:1.0 ml/min;汽化室温度:250 °C;不分流进样。

2.1.2 质谱条件 离子源:电子电离源;电离电压:70 eV;接口温度:280 °C;离子源温度:230 °C;四极杆温度:150 °C;发射电流:34.6 μA;倍增器电压:1 502 V;溶剂延迟时间:1.5 min;质量范围:30~500 amu。

2.2 样品制备

取适量样品剪碎,置于手动 SPME 样品瓶中,插入装有 70 μm PDMS/DVB 萃取纤维头的手动进样器,90 °C 下顶空萃取 30 min 左右,取出,快速插入色谱仪进样口(250 °C)中。

3 结果

按照上述试验方法进行样品制备和分析处理,得到聚筛蕊挥发性化学成分总离子流图(见图 1),共分离出 39 个色谱峰,将相关色谱峰数据碎片信息与 Wiley275 和 Nist2005 数据库进行检索、比对,并结合相关文献^[9-14],从中鉴定出 19 个化学成分,主要为烯烃和醛、醇、酮、呋喃等含氧化合物,所有鉴定化合物相对百分含量占总离子流图中所有色谱峰的 63.55%,详见表 1。

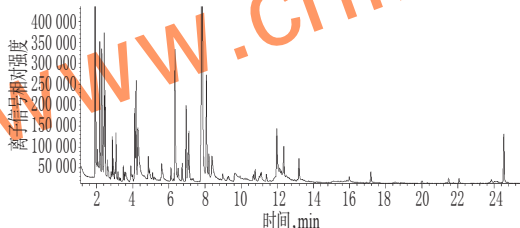


图 1 总离子流图

Fig 1 Total ion flow chromatograms

表 1 聚筛蕊中挥发性化学成分分析

Tab 1 Results of analyzing the volatile chemical components in *C. aggregate*

序号	保留时间, min	化学名称	分子式	分子量	相对百分含量, %
1	2.30	Furan 呋喃	C ₄ H ₄ O	68.03	4.65
2	2.42	1,2-Pentadiene 1,2-戊二烯	C ₅ H ₈	68.06	3.37
3	2.93	2-Methyl-furan 2-甲基呋喃	C ₆ H ₈ O	82.04	0.46
4	3.26	2-Methyl-1,3-pentadiene 2-甲基-1,3-戊二烯	C ₆ H ₁₀	82.08	0.06
5	3.48	3-Methylbutanal 3-甲基正丁醛	C ₆ H ₁₂ O	86.07	0.39
6	4.11	Cyclopentanol 环戊醇	C ₅ H ₁₀ O	86.07	0.39
7	4.19	2-Ethylfuran 2-乙基呋喃	C ₆ H ₁₀ O	96.06	3.01
8	5.60	1-Pentanol 正戊醇	C ₅ H ₁₂ O	88.09	0.93
9	6.11	1-Octene 1-辛烯	C ₈ H ₁₆	112.13	0.42
10	6.36	Caproaldehyde 己醛	C ₆ H ₁₂ O	100.09	5.93
11	6.52	2-Octene 2-辛烯	C ₈ H ₁₆	112.13	0.35

续表 1

Continued tab 1

序号	保留时间, min	化学名称	分子式	分子量	相对百分含量, %
12	7.10	1,3-Octadiene 1,3-辛二烯	C ₈ H ₁₄	110.11	2.05
13	7.83	2,4-Octadiene 2,4-辛二烯	C ₈ H ₁₄	110.11	29.66
14	8.08	3-Methyl-1,4-heptadiene 3-甲基-1,4-庚二烯	C ₈ H ₁₄	110.11	5.45
15	10.78	Camphene 莰烯	C ₁₀ H ₁₆	136.13	0.52
16	11.97	3-Octanone 3-辛酮	C ₈ H ₁₆ O	128.12	2.81
17	12.13	2-Pentylfuran 2-戊基呋喃	C ₈ H ₁₄ O	138.10	0.20
18	13.20	p-Cymene p-聚伞花素	C ₁₀ H ₁₄	134.11	0.38
19	24.54	α-Cedrene α-雪松烯	C ₁₅ H ₂₄	204.19	2.52

4 讨论

从聚筛蕊中共分离、鉴定了 19 个化合物,主要为烯烃类化合物,如 2,4-辛二烯、3-甲基-1,4-庚二烯、1,2-戊二烯等,其相对百分含量占总离子流图中所有色谱峰的 41.88%;醛、酮类化合物如己醛、3-甲基正丁醛、3-辛酮,其相对百分含量占总离子流图中所有色谱峰的 9.13%;呋喃类化合物如呋喃、2-乙基呋喃、2-甲基呋喃、2-戊基呋喃,其相对百分含量占总离子流图中所有色谱峰的 8.32%,主要化合物的分子量都相对较小,这可能与地衣植物挥发性化学成分特性相关。通过上述分析,基本明确了地衣植物聚筛蕊主要挥发性化学成分,为进一步认识地衣植物聚筛蕊提供了一定科学依据。

参考文献

- [1] 付伟,赵遵田,郭守玉.从近年 PNAS, Nature, Science 发表的涉及地衣的文章看地衣学进展[J].菌物研究,2007,5(3):176.
- [2] 牛东玲,王立松,张颖君,等.地衣次生代谢产物及其生物活性研究进展[J].天然产物研究与开发,2007,19(6):1079.
- [3] 房敏峰,王启林,胡正海.地衣化学成分和药理作用研究进展[J].中草药,2011,42(12):2571.
- [4] 刘春生,张小路,杨春澍.我国药用地衣研究概况[J].中草药,1995,26(5):273.
- [5] 彭锋,边静,彭湃,等.松萝属地衣植物的研究进展[J].林产化学与工业,2012,32(1):111.
- [6] 拉喜那木吉拉,包海鹰,图力古尔.松萝属地衣类化学成分及药理活性研究进展[J].中国中药杂志,2013,38(4):539.
- [7] 俞森华,吴继农,李萍.中国鸡皮衣属地衣化学成分研究[J].菌物系统,1999,18(4):420.
- [8] 魏江春,陈健斌,姜玉梅.中国石蕊科地衣研究之一:筛蕊属的订正研究[J].真菌学报,1985,4(1):55.
- [9] 赵树年.菇类化合物大全[M].昆明:云南科技出版社,1999:484,548.
- [10] 丛浦珠,李笋玉.天然有机质谱学[M].北京:中国医药科技出版社,2003:789,807.
- [11] 丛浦珠,李笋玉.天然有机化合物物质谱图集[M].北京:化学工业出版社,2011:401,429.
- [12] 陈义,高玉琼,霍昕,等.柿蒂挥发油成分的 GC-MS 分析[J].中国药房,2014,25(43):4096.
- [13] 李存玉,郑云枫,段金彪,等.羟丙基-β-环糊精及其荆芥挥发油和丹皮酚包合物的超滤适用性[J].中国新药与临床杂志,2009,28(2):151.
- [14] 郭守军,杨永利,黄佳红,等.乌榄果实挥发性化学成分的 GC-MS 分析[J].食品科学,2009,30(12):251.

(收稿日期:2015-11-25 修回日期:2016-04-21)
(编辑:张 静)