

桑叶挥发油化学成分的 GC-MS分析

Analysis of the Essential Oil of Mulberry Leaves by GC-MS

周永红,李伟光,王立升,刘雄民

Zhou Yonghong, Li Weiguang, Wang Lisheng, Liu Xiongmin

(广西大学化学化工学院,广西南宁 530004)

(Coll. of Chemistry and Chemical Engi., Guangxi Univ., Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要: 桑叶经水蒸汽蒸馏, GC-MS联用对其化学成分进行分析和鉴定。共分离出 53 个组分, 鉴定了其中的 45 种化合物, 占挥发油含量的 91.27%。桑叶挥发油的化学成分以大茴香脑 (21.89%)、六氢金合欢基丙酮 (18.11%)、棕榈酸 (9.19%)、香叶基丙酮 (4.47%)、乙酸金合欢酯 (4.12%)、棕榈酸甲酯 (3.39%) 为主。

关键词: 桑叶 挥发油 GC-MS

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2005)01-0050-02

Abstract The essential oil of mulberry leaves was obtained by steam distillation. The chemical components were separated and identified by GC-MS. 53 peaks were separated and 45 of them were identified, which accounted for 91.27% of the total essential oil. The main components of the essential oil of mulberry leaves were *p*-Propenylanisole (21.89%), Hexahydrofarnesyl acetone (18.11%), *n*-Hexadecanoic acid (9.19%), Geranyl acetone (4.47%), Farnesyl acetate (4.12%), and Hexadecanoic acid methyl ester (3.39%).

Key words mulberry leaves, essential oil, GC-MS

桑叶异名铁扇子,为桑科植物桑树 (*Morus alba* L.)的叶,全国各地均有栽培,以江苏、浙江等南方蚕区产量较大。桑叶性味苦甘寒,入肺、肝经,有祛风清热、凉血明目之功效^[1]。在中医治疗中,桑叶作为改善糖尿病及其他各种疑难杂症的药物而使用。桑叶不仅含有大量的碳水化合物和植物蛋白,还含有较多纤维素、多种维生素、脂肪酸、17种氨基酸及 Ca、P、Fe、Mn、Zn 等多种矿物微量元素,此外,桑叶中还含有黄酮类、鞣质以及精油等特殊功能成分^[2]。有关桑叶化学成分的报道多着重于总黄酮及生物碱成分方面^[2~4],挥发油的化学成分未见详细报道。为了综合利用桑叶资源,本文运用 GC-MS 联用技术对其挥发油化学成分进行研究。

1 实验部分

1.1 实验材料

桑叶,购自南宁市药材批发站,粉碎过 20 目筛。

1.2 实验仪器和方法

1.2.1 仪器 日本岛津 GC-MS/QP5050A 型气相色谱-质谱联用仪。

1.2.2 挥发油提取 取 200 g 桑叶于 3000 ml 烧瓶中,加蒸馏水适量,按《药典》规定提取至油量不再增加。得淡黄色有特殊香味的油状物。

1.2.3 分析条件 GC 条件: DB-1 弹性石英毛细管柱, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, 载气为高纯氮气, 柱前压 47 kPa, 分流比 1:50, 三阶程序升温: 70°C (1 min) $\xrightarrow{3^\circ\text{C}/\text{min}}$ 120°C $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 180°C $\xrightarrow{8^\circ\text{C}/\text{min}}$ 260°C (5 min)。进样口温度 270°C, 接口温度 230°C。MS 条件: EI 离子源, 电子能量 70 eV, 电子倍增器 1.5 kV, 溶剂延迟 2 min, 扫描范围 40~500 amu, 全扫描方式。

2 结果与讨论

图 1 为上述条件下经 DB-1 毛细柱, 分离出的桑叶挥发油的总离子流色谱图 (TIC), 共分离出 53 个峰, 鉴定了其中的 45 种化合物, 占挥发油含量的 91.27%。采用不做校正的峰面积归一化法得出各组分的相对含量, 各色谱峰相应的质谱图检索采用 NIST 标准谱库进行检索, 并逐个解析各峰相应的质谱图, 定性定量结果如表 1 所示。

收稿日期: 2004-09-13

修回日期: 2004-10-10

作者简介: 周永红 (1970-), 女, 广西兴安人, 工程师, 主要从事天然产物的研究与开发。

从表 1 可以看出,桑叶挥发油成分主要为大茴香脑 (21.89%)、六氢金合欢基丙酮 (18.11%)、棕榈酸 (9.19%)、香叶基丙酮 (4.47%)、乙酸金合欢酯 (4.12%) 及棕榈酸甲酯 (3.39%),这几个成分占挥发油总量的 61.17%。该挥发油含有几种系列化合物:十五烷等 6 个烷烃,大茴香脑等 4 个醚类化合物,六氢金合欢基丙酮等 5 个芳香族酮及萜烯酮,金合欢醇等 4 个萜烯醇, β -石竹烯等 4 个倍半萜,棕榈酸等 3 个长链脂肪酸。其它成分有脂肪酸甲酯,萜烯醛、脂肪醛及脂肪醇,单萜及其衍生物,苯与萘的衍生物等,这

在一般的挥发油中比较少见。

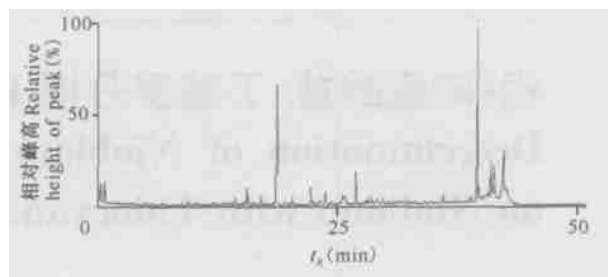


图 1 桑叶挥发油总离子流色谱图

Fig. 1 TIC of the essential oil of mulberry leaves

表 1 桑叶挥发油化学成分及相对含量

Table 1 Components of the essential oil of mulberry leaves and their relative content

编号 No.	保留时间 Rt. (min)	相似度 Similarity (%)	化合物 Compound name	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular mass	相对含量 Relative content(%)
1	2.75	88	N,N-二甲基丁酰胺 N,N-Dimethylbutyramide	C ₆ H ₁₃ NO	115	1.43
2	2.98	89	2-羟基异丁酸 2-Hydroxyisobutyric a.	C ₄ H ₈ O ₃	104	0.25
3	3.12	90	1-异丙氧基-2-丙醇 1-Isopropoxy-2-propanol	C ₆ H ₁₄ O ₂	118	1.51
4	6.98	87	6-甲基-5-庚烯-2-酮 6-Methyl-5-hepten-2-one	C ₈ H ₁₄ O	126	0.34
5	8.44	87	苯乙醛 Benzeneacetaldehyde	C ₈ H ₈ O	120	0.18
6	8.59	92	m-伞花烃 m-Cymene	C ₁₀ H ₄	134	0.33
7	8.94	89	D-烯 D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.12
8	10.99	90	脱氢- γ -伞花烃 Dehydro- γ -cymene	C ₁₀ H ₁₂	132	0.44
9	11.47	90	壬醛 Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	142	0.20
10	11.61	88	β -芳樟醇 β -Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.26
11	15.28	90	藏红花醛 Safranal	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.45
12	15.40	93	草蒿脑 p-Allylanisole	C ₁₀ H ₂₀ O	148	0.77
13	16.52	89	1,1,6-三甲基四氢化萘 1,1,6-Trimethyltetralin	C ₁₃ H ₁₈	174	2.32
14	17.77	94	trans-大茴香脑) ^[5] trans-p-Propenylanisole	C ₁₀ H ₂₀ O	148	1.10
15	19.30	96	cis-大茴香脑) ^[5] Cis-p-Propenylanisole	C ₁₀ H ₂₀ O	148	21.89
16	20.16	87	2H-苯并吡喃 2H-Benzopyran	C ₁₃ H ₂₀ O	194	0.37
17	22.47	94	1,5,8-三甲基-1,2-二氢化萘 1,5,8-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalene	C ₁₃ H ₁₆	172	2.57
18	22.69	90	1,1,5,6-四甲基-2,3-二氢化茚 1,1,5,6-Tetramethyl-2,3-dihydroindene	C ₁₃ H ₁₈	174	0.60
19	23.83	94	β -突厥烯酮 β -Damascenone	C ₁₃ H ₁₈ O	190	1.72
20	24.40	90	丁香酚甲醚 Methyl Eugenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	178	0.64
21	25.16	85	p-异丙亚丙基环丙基]-甲苯 p-[Isopropylidencyclopropyl]-toluene	C ₁₃ H ₁₆	172	0.74
22	25.36	88	芳树烯 Aromadendrene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.97
23	25.69	84	3,3,6,6,9,9-六甲基-四环[6,1,0,0(2,4),0(5,7)]壬烷 3,3,6,6,9,9-Hexamethyl-tetracyclo[6,1,0,0(2,4),0(5,7)]nonane	C ₁₅ H ₂₄	204	1.75
24	25.94	89	β -石竹烯 β -Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.53
25	26.75	97	香叶基丙酮 Geranyl acetone	C ₁₃ H ₂₂ O	194	4.47
26	27.84	92	β -紫罗兰酮 β -Ionone	C ₁₃ H ₂₀ O	192	0.95
27	28.12	84	2,6,11-三甲基-十二烷 2,6,11-Trimethyl-dodecane	C ₁₅ H ₃₂	212	0.96
28	28.30	89	β -芹子烯 β -Selinene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.37
29	29.17	90	β -没药烯 β -Bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.48
30	29.31	90	十五烷 Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	212	0.66
31	30.32	92	金合欢醇 Farnesol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.44
32	31.73	88	柏木脑 Cedrol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.43
33	32.33	90	十六烷 Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	226	0.30
34	34.98	95	十七烷 Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	240	0.82
35	35.80	89	3,7,11-三甲基-1-十二醇 3,7,11-Trimethyl-1-dodecanol	C ₁₅ H ₃₂ O	228	0.27
36	36.27	88	十四酸 Tetradecanoic a.	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	0.36
37	37.55	91	十八烷 Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	254	0.41
38	38.21	94	六氢金合欢基丙酮 Hexahydrofarnesyl acetone	C ₁₈ H ₃₆ O	268	18.11
39	38.34	91	十八醛 Octadecanal	C ₁₈ H ₃₆ O	268	1.45
40	39.47	95	乙酸金合欢酯 Farnesyl acetate	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	262	4.12
41	39.63	90	十九烷 Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	268	1.47
42	39.80	93	棕榈酸甲酯 Hexadecanoic acid methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	3.39
43	40.40	91	植醇 Phytol	C ₂₀ H ₄₀ O	296	0.54
44	40.68	94	棕榈酸 n-Hexadecanoic a.	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	9.19
45	41.02	90	油酸 Oleic a.	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	0.57
			未鉴定 Unidentified			8.73

(下转第 54 页 Continue on page 54)

: 3 Nb(V)^[5] 常见配位数为 7 或 8, 在较高浓度 SCN⁻ 存在下, 可形成显色配阴离子 [NbO(SCN)₆]³⁻, 因此 n(Nb): n(SCN⁻): n(BRB) 可能是 1: 6: 3

2.4 工作曲线及摩尔吸光系数

实验结果表明, 铌的质量浓度在 0~ 0.24mg L⁻¹ 范围内符合比尔定律。其线性回归方程为: $A = 0.0556 + 0.3297C$, 式中 A 为吸光度, C 为 25ml 溶液中 Nb(V) 的微克数, 相关系数 $r = 0.9980$, 求得表观摩尔吸光系数 $\epsilon_{570} = 7.59 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2.5 共存组分的影响

在选定的最佳条件下测定 2 μ g Nb(V) 标准, 相对误差 $\leq \pm 5\%$ 的共存组分允许量 (倍) 为: EDTA 25000, K⁺, Na⁺ 50000, NH⁺, NO₃⁻ 12500, 盐酸羟胺, SO₄²⁻, F⁻ 1500, Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, CO₃²⁻ 1200, Sr²⁺, Ba²⁺, Sn²⁺, Al³⁺ 500, As(III), Be²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺ 100, Ni²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Cr³⁺, Co²⁺ 75, Fe³⁺, V(V), Ag⁺ 40, Ta(V) 5 实验表明, 用 EDTA H₂O₂ 和盐酸羟胺掩蔽时, 可消除 Fe³⁺, V(V) 等离子的干扰。

3 分析应用

3.1 样品预处理

准确称取 0.2~ 0.5g 样品于铂坩埚中, 加 5g K₂S₂O₇ 然后于 730~ 750 $^{\circ}$ C 的马弗炉中熔融 40min 左右, 取出稍冷, 用 40g L⁻¹ 草酸铵溶液浸取。然后以甲基异丁基酮萃取 4~ 5 次, 以除去大量的铁, 再以 40g L⁻¹ 草酸铵溶液定容至 100 ml

3.2 样品测定

分取适量待测试液于 25 ml 比色管中, 加 1.0 ml 50 g L⁻¹ 盐酸羟胺, 1.0 ml 20 g L⁻¹ EDTA, 1.0 ml H₂O₂, 其余按试验方法操作。样品测定结果列于表 4

表 4 样品分析结果

Table 4 Analytical results of samples

样品 Sample	参考值 Reference (μ g)	测定值 Observation(μ g)						平均值 Average	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6		
1	1.4	1.42	1.36	1.32	1.40	1.26	1.35	1.35	4.3
2	2.0	2.12	2.07	2.09	2.04	2.16	2.14	2.10	2.1

由表 4 可知, 本次试验的方法用于矿样中铌的测定, 结果与推荐值相符, 6 次测定的 RSD 为 2.1%~ 4.3%。加标回收实验的回收率为 93%~ 104%, 说明本方法的准确度和精密度均较好。

4 结论

本次试验的方法灵敏度较高, 稳定性和选择性都较好, 准确度和精密度均符合微量元素的分析要求。特别是与铌性质极其相似的钽的共存允许量达到钽量的 5 倍, 这有利于铌钽共存时铌的测定。可以在实际工作中推广应用。

参考文献:

- [1] 晋 勇. 国内钽铌光度分析的进展 [J]. 稀有金属材料与工程, 1996, 25(3): 45-51.
- [2] 陶慧林. 偶氮氯膦 III 与铌的显色反应及其应用 [J]. 桂林工学院学报, 1999, 19(2): 169-171.
- [3] 陶慧林, 纪向东, 等. 偶氮氯膦 -m A 光度法测定铌 [J]. 岩矿测试, 2002, 21(3): 183-186.
- [4] 马明超, 吴晓梅, 等. 双波长修正光度法测定铌 - 偶氮氯膦 MK 络合物性质常数 [J]. 淮北煤师院学报 (自然科学版), 2001, 22(3): 52-55.
- [5] 陶慧林. 铌 - 硫氰酸盐 - 罗丹明 B 体系光度法测微量铌 [J]. 岩矿测试, 1998, 17(1): 44-47.

(责任编辑: 邓大玉)

(上接第 51 页 Continue from page 51)

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大词典 (下册) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986 1963-1965.
- [2] 张传部. 桑叶及其保健饮料中总黄酮含量测定的研究 [J]. 食品科技, 2002, (2): 53.
- [3] 方 晓. 桑叶浸出液对糖尿病模型大鼠降血糖作用初步观察 [J]. 浙江医学, 1999, 21(4): 218.

(责任编辑: 邓大玉)