

单滴微萃取-气相色谱/质谱法分析艾叶的挥发性成分

李祖光, 杨美丹, 王 妍, 曹 慧

(浙江工业大学, 化学工程与材料学院, 浙江 杭州 310014)

Analysis of Headspace Constituents of *Artemisia argyi* by GC/MS with Single Drop Microextraction

LI Zu-guang, YANG Mei-dan, WANG Yan, CAO Hui

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: The headspace constituents of *Artemisia argyi* were sampled by single drop microextraction (SDME) and separated and identified by gas chromatography-mass spectrometry. Eucalytol(59.23%), camphor(5.26%), α -pinene(4.40%), camphene(3.64%), caryophyllene(3.23%), chrysanthenone(2.81%), cis-sabinene hydrate(2.08%), β -pinene(1.97%), borneol(1.91%), menthenol(1.85%), artemisia alcohol(1.57%), artemisia ketone(1.47%) are the most abundant volatiles released from *Artemisia argyi*, and 48 volatile compounds are identified.

Key words: single drop microextraction(SDME); GC/MS; *Artemisia argyi*; volatiles

中图分类号: O 657.63

文献标识码: A

文章编号: 1004-2997 (2008) 增刊-179-02

艾叶系菊科艾(*Artemisia argyi* levl. et vant)的叶, 具有浓烈香气, 主要用作中草药, 民间还用其烟熏作室内消毒用。尹庚明等^[1]在常温下采用氮气吹扫—5A 分子筛吸附和水蒸气蒸馏 2 种方法, 提取富集艾叶的挥发性成分, 并对提取所得的艾叶挥发油进行研究, 鉴定出 39 种化合物。但目前未见采用单滴微萃取(single drop microextraction, SDME)分析艾叶头香成分的报道。单滴微萃取(SDME)是一种新型的样品前处理技术, 最初由 Jeannot 和 Cantwell^[2]提出, 该技术集萃取、富集和进样为一体, 在整个萃取过程中, 所用的实验装置简单廉价, 消耗溶剂量非常少, 是一种环境友好的样品预处理技术。目前, 单滴微萃取已应用于环境样品中有机氯农药、苯系物和除草剂等化合物的分析^[3]。本工作采用单滴微萃取富集干艾叶的挥发性成分, 然后用 GC/MS 分析, 共检出 55 种化合物, 其中鉴定出 48 种, 为艾叶挥发性成分的分析提供了一种简便的方法。

1 试验部分

1.1 仪器与材料

GC3800 / MS Saturn 2000 GC/MS 联用仪: 美国 Varian 公司产品; 10 μ L 气相微量注射器: 上海光正医疗仪器有限公司产品; 艾叶: 采自浙江杭州塘栖; 乙酸正丁酯为分析纯。

1.2 SDME 萃取条件

将 0.03 g 干艾叶置于 2 mL 顶空瓶中, 密封平衡 1 h 以上, 用 10 μ L 微量注射器抽取 3 μ L 乙酸正丁酯, 并将注射器针头插入顶空瓶中, 悬挂于固体样品上方空间。随后以一定速度推出有机萃取溶剂液滴, 顶空吸附 20 min, 直至剩余 1 μ L 的萃取液滴时, 把液滴抽回到微量注射器内, 将液滴直接注入气相色谱-质谱联用仪(GC/MS)进样口进行分析。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30500339), 浙江省自然科学基金资助项目(Y407308)资助

作者简介: 李祖光(1971~), 男, 江西上饶人, 教授, 博士, 从事分析化学等的教学和科研工作研究。E-mail: lzg@zjut.edu.cn

1.3 GC/MS 分析条件

1.3.1 色谱条件 色谱柱: J&W DB-5 石英毛细柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm), 载气 (高纯氦气, 99.999 %) 流速 0.8 mL·min⁻¹; 1079 进样口温度 250 °C; 升温程序: 起始柱温 40 °C, 保持 5 min, 再以 3 °C·min⁻¹ 升至 250 °C, 保持 5 min。

1.3.2 质谱条件 EI 电离源, 离子阱温度 150 °C, GC/MS 传输线温度 280 °C, 质量扫描范围 *m/z* 40~450, EI 电子能量 70 eV。

1.4 定性和定量分析

首先以 EI 为电离源, 进行 GC/MS 分析, 采集所得到的质谱图利用 NIST 及 WILEY2 个谱库串联检索。同时采用保留指数定性的方法辅助质谱检索定性, 根据正构烷烃系列标准样品的保留数值, 采用保留指数计算公式分别得到各种挥发性成分的保留指数, 并与文献的保留指数对比进行化合物的定性。定量分析结果是, 依据总离子流色谱峰的峰面积归一化法来计算各组分的相对百分含量。

2 结果与讨论

按上述实验条件对艾叶挥发性成分进行测定, 共测出 55 种化合物, 鉴定出其中的 48 种。主要成分依次为: 桉树脑 (59.23%), 樟脑 (5.26%), α-蒎烯 (4.40%), 蒎烯 (3.64%), 石竹烯 (3.23%), 菊酮 (2.81%), 顺式水合桉烯 (2.08%), β-蒎烯 (1.97%), 龙脑 (1.91%), 薄荷烯醇 (1.85%), 蒿醇 (1.57%), 蒿酮 (1.47%), 4-萜烯醇 (1.41%), 2,4-守二烯 (1.16%), 香桉烯 (1.06%), 对聚伞花素 (0.96%), 2-甲基-2-辛烯-4-醇 (0.72%), 顺式香桉醇 (0.72%), 大牻牛儿烯 (0.61%), α-松油醇 (0.57%), 顺式-2-薄荷烯醇 (0.36%), 顺式薄荷醇 (0.32%), 马鞭草酮 (0.26%), 艾醇 (0.25%), α-律草烯 (0.19%), 侧柏酮 (0.18%), 6-异丙二烯, 双环[3.1.0]己烷 (0.16%), 丁子香烯氧化物 (0.14%), 古巴烯 (0.13%), 松香芹酮 (0.12%), γ-榄香烯 (0.07%), 凡伦橘烯 (0.07%), 丙酸龙脑酯 (0.07%), 罗勒烯 (0.06%), β-波旁烯 (0.05%), 1,3,3-三甲基-2-氧二环[2.2.2]庚基-6-醇 (0.05%), 3-侧柏烯-2-醇 (0.05%), α-松油烯 (0.03%), 反式-2-薄荷烯醇 (0.02%) 等。艾叶中主要的挥发性成分, 如桉树脑可用于神经痛和皮肤病的治疗, 艾叶作为一种分布广泛且易得到的野生植物, 可进一步开发其药用价值。

3 结论

本工作采用单滴微萃取富集艾叶的挥发性成分, 然后用 GC/MS 分析, 共鉴定出 48 种化合物, 对艾叶的进一步研究及更好地开发利用我国艾叶资源提供依据。结果表明: 单滴微萃取-气相色谱/质谱法是一种可用于分析艾叶挥发性成分的简单可行的分析方法, 仅需一根 10 μL 的微量进样针, 一次 3 μL 的萃取溶剂量, 20 min 的萃取时间, 具有快速、简便等优点。

参考文献:

- [1] 尹庚明, 孙 宁, 朱锦瞻, 等. 艾叶挥发性成分的提取及其化学成分的气相色谱/质谱分析[J]. 分析化学, 1999, 27(1): 55-58.
- [2] JEANNOT M A, CANTWELL F F. Solvent microextraction into a single drop[J]. Anal Chem, 1996, 68: 2 236-2 240.
- [3] ZHANG M S, HUANG J R, WEI C L, et al. Mixed liquids for single-drop microextraction of organochlorine pesticides in vegetables[J]. Talanta, 2008, 74: 599-604.