

青岛海域浒苔中挥发油成分分析

侯杰, 张朝辉, 严芳芳, 李八方

(中国海洋大学 食品科学与工程学院 海洋生物活性物质实验室, 山东 青岛 266003)

摘要: 将青岛海域采集的浒苔在挥发油测定器中通过水蒸气蒸馏法提取, 用 GC/MS 进行分离和检测, 得到 35 种化合物。采用色谱峰面积归一法在 MSD 化学工作站下进行数据处理得到相对含量, 其中主要成分及其含量为: 棕榈酸(hexadecanoic acid, 29.676%), 顺-9, 12, 15-十八碳三烯-1-醇(9, 12, 15- Octadecatrien-1-ol, (ZZZ)-, 6.957%), 鲨烯(Squalene, 5.567%), 顺-11-十六碳烯酸(Z-11-Hexadecenoic acid, 4.494%), 顺-7-十六碳烯酸(Z-7-Hexadecenoic acid, 3.997%), 9, 12-十八碳二烯酸甲酯(9, 12-Octadecadienoic acid, methyl ester, 3.144%), 十七碳酸(Heptadecanoic acid, 2.827%), 邻苯二甲酸双庚酯(1, 2-Benzenedicarboxylic acid, diheptyl ester, 2.531%), 二十碳烷(Eicosane, 2.483%), 十六碳酸甲酯(Hexadecanoic acid, methyl ester, 2.468%), 异植醇(Isophytol, 2.183%), 邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯(1, 2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl) ester, 1.885%), 油酸(Oleic acid, 1.479%), 14-甲基十七酸甲酯(Heptadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester, 1.473%)。这 35 种化合物占总检出量的 82.199%。

关键词: 浒苔; 挥发油; GC/MS; 水蒸气蒸馏法

中图分类号: TS201.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2013)07-0020-04

浒苔藻体为草绿色, 管状膜质, 丛生, 主枝明显, 分枝细长, 高可达 1m。在植物分类学上, 浒苔属于绿藻类, 约有 40 种, 中国约有 11 种。中国常见种类有缘管浒苔、扁浒苔、条浒苔, 多数种类海产, 广泛分布在全世界各海洋中, 有的种类在半咸水或江河中也可见到, 常生长在中潮带滩涂, 石砾上^[1]。利用价值方面, 浒苔的纤维质有解毒烟碱的作用, 对吸烟者有好处, 且条浒苔含碘较多; 另外, 浒苔也可以食用, 新鲜苔条晒干后可以吃, 把它切碎磨细后, 撒在糕饼点心中有一股特殊香味^[2]。近年来, 由于全球气候变化、水体富营养化等原因, 造成浒苔绿潮暴发。大量浒苔聚集到岸边, 阻塞航道, 破坏海洋生态系统, 严重威胁渔业、旅游业发展。因此如能将其高值化利用不仅可以解决生态难题, 还可促进经济发展。而迄今为止对浒苔的工业利用多是用于饲料^[3], 而研究方面多集中在多糖^[4-5], 尚未有对其挥发油成分研究的报道。作者对浒苔中挥发油成分的分析为进一步开发利用浒苔提供了理论依据。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890N Network GC system-5973i Mass Selective Detector 气相色谱-质谱-计算机联用仪

(GC/MS); 挥发油提取器; 电子天平; Laborota 4001 型旋转蒸发仪; 德国 Heidolph 制; 无水硫酸钠(AR)、乙酸乙酯(色谱纯)

1.2 挥发油成分提取

浒苔于 2012 年 7 月采自青岛八大峡浒苔处理站。在挥发油提取器的蒸馏烧瓶中加入 12 g 浒苔干粉和 500 mL 蒸馏水, 加入沸石和 2 mL 浓硫酸, 挥发油提取器的收集部分预先加入 20 mL 色谱纯乙酸乙酯^[6], 在加热套上回流蒸馏 4 h, 取乙酸乙酯相过无水硫酸钠柱, 真空浓缩, 定容到 2 mL, 进行 GC/MS 分析。

1.3 气相色谱-质谱测定

气相色谱条件: 色谱柱为 HP-5MS 30 m×0.250 mm×0.25 μm 弹性石英毛细管柱, 载气为 He 气; 载气流量 1 mL/min; 进样口温度为 250℃; 分流比为 50:1; 进样量为 1 μL; 程序升温 70℃保持 4 min, 以 12℃/min 升至 300℃, 保持 20 min; 溶剂延迟 3.5 min^[7]。

收稿日期: 2012-09-09; 修回日期: 2013-01-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(31272705)

作者简介: 侯杰(1987-), 男, 山东枣庄人, 硕士研究生, 研究方向: 海洋活性物质, 电话: 0532-82031936, E-mail: 45258907@qq.com; 张朝辉, 通信作者, 电话: 0532-82031936; E-mail: zhangzh@ouc.edu.cn

质谱条件: 离子源为EI源, 离子源温度为230℃; 接口温度 230℃; 四级杆温度 150℃; 电子倍增器电压 2300 V; 扫描质量范围 40 ~ 550 amu(m/z)。

1.4 实验步骤

定性分析: 用气相色谱-质谱联用仪分析鉴定浒苔中的挥发油, 通过 MSD 化学工作站检索 NIST02 谱图库, 并结合人工谱图解析, 确认 35 种化学成分。

定量分析: 通过 MSD 化学工作站的数据处理系统, 按峰面积扫描归一法进行定量分析, 求得各化学成分在挥发油成分中的相对含量。

2 结果与讨论

2.1 浒苔中挥发油成分的鉴定

按前述实验操作进行实验, 由 MSD 化学工作站给出浒苔挥发油成分中化学成分的总离子流图, 如图 1 所示。

将确定的 35 种化学成分及相对含量列于表 1。从浒苔挥发油中鉴定出 35 种化合物, 占挥发油总检出量的 82.199%, 其中主要成分及相对含量分别为棕榈酸(29.676%), 顺-9, 12, 15-十八碳三烯-1-醇(6.957%), 鲨烯(5.567%), 顺-7-十六碳烯酸(3.997%), 顺-11-十六碳烯酸(4.494%), 9, 12-十八碳二烯酸甲酯(3.144%), 十七碳酸(2.827%), 邻苯二甲酸双庚酯(2.531%), 二十碳烷(2.483%), 十六碳酸甲酯(2.468%), 异植醇(2.183%), 邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯(1.885%), 油酸(1.479%), 14-甲基十七酸甲酯(1.473%)。

2.2 实验条件的选择

测定挥发油物质传统方法多采用水蒸气蒸馏法^[8-10], 提取后再萃取进行 GC 分析。但此法回收率低, 从海藻中检出的挥发油成分较少, 而要想完全萃取出挥发油成分, 又需要大剂量的萃取液, 稳定性差; Likens 等^[11]采用同时蒸馏萃取装置(combined steam distillation-solvent extraction, SDE), 使得蒸馏和萃取两个过程同时循环进行, 大大提高了回收率; 采用传统的挥发油测定器, 在收集器部分预先加入 20 mL 的乙酸乙酯, 提取过程中冷凝液会先通过乙酸乙酯相再回流到蒸馏瓶中, 同样可以实现蒸馏和萃取的同时循环。结果表明, 此法的回收率较高(大于 85%)。

由于藻类中含有较多胶体, 加热过程中容易产生泡沫, 加了 2 mL 的浓硫酸作为消泡剂很好的抑制了这一现象。

2.3 浒苔中挥发油成分评价

浒苔中的挥发油成分与其他藻类中的相比有很多相似之处^[12-14]: 主要都含有烃类、酮类、酯类、酸类、醇类, 其中烃类较多; 16 碳的化合物较多, 大多集中在 15 到 18 碳的范围内; 一般都含有约 30%左右的棕榈酸。这些化合物都存在于自然界, 生物活性是多方面的。生物活性实验表明, 棕榈酸可以作为有效的灭蚊剂^[15], 而且具有较强的增强心肌活性的作用^[16], 鲨烯具有良好的杀菌功能, 能有效的防治高脂血症^[17], 可制成鲨烯复合剂用于抗衰老^[18], 同时还具有良好的抗癌作用^[19]; 异植醇可用于生产维生素E^[20]和维生素K^[21]。作者通过对浒苔挥发油的研究为对浒苔进行科学处理、综合利用提供了理论依据。

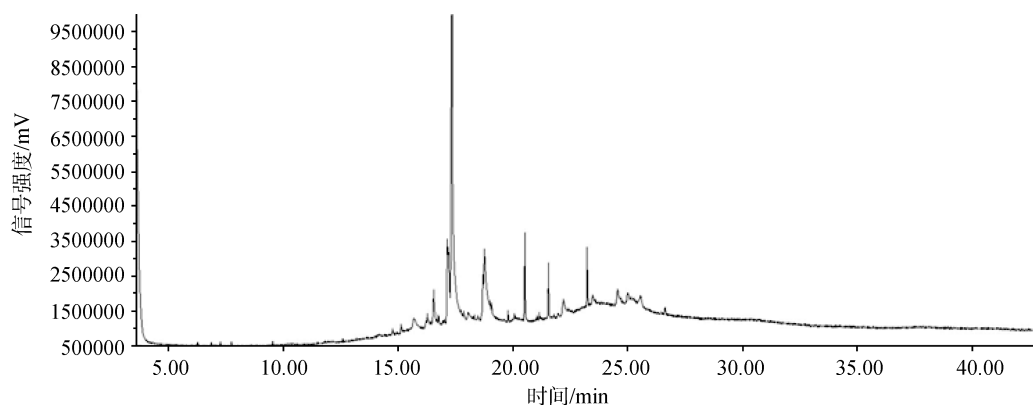


图 1 浒苔挥发油总离子流图

Fig.1 Chart of total current of essential oil extracted from *Enteromorpha prolifera*

表 1 浒苔挥发油的化学成分

Tab.1 The identification of the essential oil in *Enteromorpha prolifera*

序号	保留时间(min)	分子式	化合物名称	相对含量(%)	相似度(%)
1	6.245	C ₇ H ₁₄	2, 5-二甲基-2, 4-己二烯	0.255	91
2	6.971	C ₉ H ₁₂ O	反-2-(2-戊基)呋喃	0.379	92
3	7.315	C ₆ H ₈ O ₃	3, 4-二甲醇呋喃	0.225	90
4	7.733	C ₁₂ H ₁₆ O	4-(2, 6, 6-三甲基-1, 3-环己二烯)-2-酮-3-丁烯	0.270	88
5	9.470	C ₁₀ H ₁₄ O	1-甲醛-2, 6, 6-三甲基-1, 3-环己二烯	0.373	95
6	11.498	C ₁₃ H ₁₆	1, 1, 6-三甲基-1, 2-二氢萘	0.366	94
7	11.763	C ₁₄ H ₂₂	2, 3, 5, 5, 8, 8-六甲基-1, 3, 6-环辛三烯	0.333	83
8	12.589	C ₁₂ H ₂₄ O	月桂醛	0.280	93
9	13.320	C ₁₂ H ₁₅ N	1-甲基-4-苯基-1, 2, 3, 6-四氢吡啶	0.485	80
10	13.727	C ₁₀ H ₁₅ O	3, 7-二甲基-2, 6-辛二烯-1-醇	0.546	88
11	14.384	C ₁₇ H ₃₆	十七烷	0.526	92
12	14.765	C ₁₆ H ₃₀	反-14-十六烯醛	0.869	93
13	14.771	C ₁₇ H ₃₄	8-十七碳烯	0.969	99
14	15.168	C ₁₈ H ₃₄ O	16-十八碳烯醛	0.964	84
15	15.761	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	肉豆蔻酸	0.717	95
16	16.417	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	油酸	1.479	80
17	16.550	C ₂₂ H ₃₄ O ₄	邻苯二甲酸双庚酯	2.531	78
18	16.756	C ₁₆ H ₂₈ O ₂	7, 10, 13-十六碳三烯酸甲酯	0.716	88
19	16.783	C ₁₆ H ₂₆ O	顺-7, 10, 13-十六碳三烯醛	0.568	94
20	16.926	C ₁₆ H ₃₄ O ₂	十六碳酸甲酯	2.468	94
21	17.148	C ₂₀ H ₄₀ O	异植醇	2.183	93
22	17.180	C ₁₆ H ₃₄ O ₂	顺-7-十六碳烯酸	3.997	93
23	17.191	C ₁₆ H ₃₄ O ₂	顺-11-十六碳烯酸	4.494	90
24	17.328	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	棕榈酸	29.676	97
25	17.858	C ₃₅ H ₇₀	17-三十五碳烯	0.858	80
26	18.096	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	十七碳酸	2.827	80
27	18.319	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	9, 12-十八碳二烯酸甲酯	3.144	99
28	18.514	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	14-甲基十七酸甲酯	1.473	91
29	18.684	C ₁₅ H ₂₈	7-十五炔	0.718	94
30	18.811	C ₁₈ H ₃₂ O	顺-9, 12, 15-十八碳三烯-1-醇	6.957	96
31	19.584	C ₁₂ H ₁₈	反-1, 4, 8-环十二碳三烯	0.587	86
32	19.790	C ₂₀ H ₄₂	二十碳烷	2.483	93
33	20.521	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	己二酸二辛酯	0.531	95
34	21.543	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯	1.885	83
35	23.238	C ₃₀ H ₅₀	鲨烯	5.567	93

参考文献:

- [1] 李俭平, 赵卫红, 付敏, 等. 氮磷营养盐对浒苔生长影响的初步探讨[J]. 海洋科学, 2010, 34(4): 45-48.
- [2] 林文庭. 浅论浒苔的开发与利用[J]. 中国食物与营养, 2007(9): 23-25.
- [3] 孙文, 张国琛, 李秀辰, 等. 浒苔资源利用的研究进展及应用前景[J]. 水产科学, 2011, 30(9): 588-590.
- [4] 薛丁萍, 魏玉西, 刘淇, 等. 浒苔多糖对机羟自由基的清除作用研究[J]. 海洋科学, 2010, 34(1): 44-46.
- [5] 石学连, 张晶晶, 宋厚芳, 等. 浒苔多糖的分级纯化及保湿活性研究[J]. 海洋科学, 2010, 34(7): 81-85.
- [6] 罗先群, 王新广, 杨东升, 等. 葡枝马尾藻挥发油化学成分的研究[J]. 化学与生物工程, 2011, 38(2): 89-91.

- [7] 王秀娟, 徐继林, 严小军. 2 种海藻中半挥发性物质的成分分析[J]. 海洋科学, 2010, 34(1): 25-28.
- [8] 林茂, 阚建全. 鲜姜和干姜精油成分的 GC-MS 研究. 食品科学, 2008, 29(1): 283-285.
- [9] 高宏建, 张献忠, 钟铁军, 等. 水蒸气蒸馏法提取烟草精油的研究[J]. 食品工业科, 2011, 30(10): 388-390.
- [10] 李京晶, 籍保平, 周峰, 等. 丁香和肉桂挥发油的提取、主要成分测定及抗菌活性研究[J]. 食品科学, 2006, 27(8): 64-67.
- [11] 汪秋安. 海藻等水产品的香气成分分析[J]. 海洋科学, 1997, (2): 266-269.
- [12] 罗先群, 林强, 梁振益, 等. 细基江篱挥发油化学成分研究[J]. 中国食品添加剂, 2009, (2): 112-115.
- [13] 徐继林, 侯云丹, 严小军, 等. 烘干对蜈蚣藻挥发油化学物质组成的影响[J]. 食品科学, 2009, 30(9): 41-43.
- [14] 路小利. 金鱼藻的化学成分研究[D]. 西安: 西北农林大学, 2007.
- [15] Rahuman A A, Gopalakristman G, Ghouse B S, et al. Effect of *Feronia limonia* on mosquito larvae[J]. *Fitoterapia*, 2000, 71(5): 553-555.
- [16] Keriell C, Bontemps L, Demaison L, et al. Influence on the myocardial and blood activity course of the characteristic of the labelled fatty acid injected i. v. into mice[J]. *European Heart Journal*, 1985, 6(Suppl B): 13-19.
- [17] 王德恺, 柳克治, 李正银, 等. 鲨烯、苔条、紫菜、花菜对大鼠血清胆固醇的作用[J]. 营养学报, 1987, 9(2): 138-142.
- [18] 方旭东, 仲伟鉴, 繆辉南, 等. 鲨烯复合剂的延缓衰老作用研究 C//中国海洋生化学术会议论文集荟萃集. 2005.
- [19] 杨文鸽. 海洋生物中抗肿瘤活性成分的研究进展[J]. 海洋科学, 2000, 24(7): 38-41.
- [20] 王海, 徐柏庆. 氧化硅组装纳米 Nafion 酸催化合成 α -生育酚[J]. 化学学报, 2003, 61(10): 1667-1670.
- [21] 冀压飞, 张雁秋, 石俊英. 维生素 K₁ 合成的改进[J]. 应用化学, 1998, 15(4): 98-100.

Component Analysis of Essential Oil in *Enteromorpha prolifera* in Qingdao Sea Area

HOU Jie, ZHANG Zhao-hui, YAN Fang-fang, LI Ba-fang

(Laboratory of Marine Bioactive Substances, College of Food Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao, 266003, China)

Received: Sep., 2012

Key words: *Enteromorpha prolifera*; Essential oil; GC/MS; Steam distillation method

Abstract: The essential oil of *Enteromorpha prolifera* obtained in Qingdao sea area was extracted by steam distillation method. The 40 chemical components were separated and identified by GC/MS. The relative content of each component was determined by area normalization in MSD chemical workstation. The experimental results showed that the major components were hexadecanoic acid(29.676%), 9,12,15-Octadecatrien-1-ol, (ZZZ)-(6.957%), Squalene(5.567%), Z-11-Hexadecenoic acid(4.494%), Z-7-Hexadecenoic acid(3.997%), 9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester(3.144%), Heptadecanoic acid(2.827%), 1,2-Benzenedicarboxylic acid, diheptyl ester(2.531%), Eicosane(2.483%), Hexadecanoic acid, methyl ester(2.468%), Isophytol(2.183%), 1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl) ester(1.885%), Oleic acid(1.479%), Heptadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester(1.473%). The 35 compounds occupy 81.096% of the total detectable amounts.

(本文编辑: 康亦兼)