

文章编号: 1674 - 7054(2016)02 - 0274 - 05

香蕉假茎精油成分的 GC-MS 分析

邱海燕¹, 刘奎¹, 付步礼¹, 唐良德¹, 张瑞敏¹, 谢艺贤¹, 骆焱平²

(1. 中国热带农业科学院 环境与植物保护研究所/海南省热带农业有害生物监测与控制重点实验室 海口 571101;

2. 海南大学 环境与植物保护学院 海口 570228)

摘要: 采用 CO₂ 超临界萃取法和 GC-MS 技术, 对香蕉假茎精油的化学成分进行了鉴定, 并用峰面积归一化法确定了各成分的相对百分含量。结果表明: 在鲜、干香蕉假茎精油中分别检测到 13 种和 20 种成分, 其中二十烷、棕榈酸甲酯、三十四烷、3-乙基-5-(2-乙基丁基)-十八烷、豆甾醇和 3-羟基螺甾-8-烯-11-酮为相同成分, 但含量不同。香蕉鲜假茎精油成分以烷烃类为主, 其次为酮类、酯类和醇类; 干假茎精油也以烷烃类为主, 其次为酯类、酮类和醇类, 另外, 还含有少量的烷酸、烯烃类、醚类、醛类和杂环类化合物。

关键词: 香蕉假茎; CO₂ 超临界萃取; 精油; GC-MS

中图分类号: S 668.1 文献标志码: A DOI: 10.15886/j.cnki.rdsxb.2016.02.023

香蕉产业已成为我国南亚热带地区的农业支柱产业, 在热区经济和农村发展中发挥着重要作用^[1]。香蕉象甲是香蕉的重要害虫, 其为害可致香蕉产量损失 10% ~ 90%^[2]。调查研究表明, 香蕉假茎对香蕉象甲具有引诱效果^[3-7], 在田间可用作象甲诱捕器, 对田间的象甲数量控制能起到一定的作用^[8]。另外, 香蕉假茎挥发物与象甲信息素还具有协同增效作用^[9]。为了解香蕉假茎挥发物的成分, Ndiege 等^[10]和 Budenberg 等^[5]采用吸附剂吸附法收集了新鲜香蕉假茎挥发物, 并进行了成分分析; Gunawardena 等^[11]利用 GC-MS 分析了 4 个香蕉品种的新鲜假茎挥发物, 并用气相色谱-触角电位(GC-EAD)检测其对香蕉假茎象甲的活性; 尹炯等^[12]利用固相微萃取-气质联用技术分析了香蕉新鲜假茎与香蕉象甲为害诱导的香蕉假茎的挥发性成分。目前, 尚未见利用 CO₂ 超临界萃取技术(SFE-CO₂)提取香蕉假茎挥发物的报道。SFE-CO₂ 提取温度低, 能有效保护挥发物中的热敏性、易氧化分解成分, 可真实、全面地反映原料挥发油的化学成分^[13]。田间调查发现, 香蕉象甲在收获香蕉时新砍假茎切口上具有聚集行为, 而在干燥的假茎上却难以看到象甲。为进一步了解新鲜香蕉假茎的挥发物成分及其与干香蕉假茎的成分差异, 笔者利用 CO₂ 超临界萃取技术提取新鲜和干香蕉假茎的精油, 并利用 GC-MS 分析二者的化学成分, 旨在摸清香蕉象甲与寄主之间的关系及为防治研究提供依据。

1 材料与方 法

1.1 材料 香蕉假茎采自海南大学儋州校区, 将刚收获香蕉后的假茎切成 0.5 cm × 0.5 cm 小块, 然后分成 2 份, 1 份直接进行精油提取; 另一份用电热恒温鼓风干燥箱 [(40 ± 1) °C] 烘干至质量不再改变, 然后粉碎过筛(425 μm), 置于封口袋中备用。CO₂ 气体的纯度大于 99.99%。

1.2 设备 超临界萃取仪(SFT-100XW, 美国 SFT 公司), 微型植物试样粉碎机(FZ102, 天津泰斯特仪器有限公司), 气相色谱-质谱联用仪(HP6890/5973MSD, 美国 Hewlett-Packard 公司)。

收稿日期: 2015 - 08 - 20

基金项目: 现代农业产业技术体系建设专项(CARS - 32 - 04); 农业部热作病虫害疫情监测与防治项目(香蕉病虫害监测与防控技术支持(16RZBC - 16))

作者简介: 邱海燕(1985 -), 女, 助理研究员, 硕士, 研究方向: 农业昆虫与害虫防治, E-mail: salangane85@163.com

通信作者: 刘奎(1973 -), 男, 研究员, 博士, 研究方向: 农业昆虫与害虫防治, E-mail: lk0750@163.com

1.3 精油的制备 分别称取 9 g 香蕉假茎干粉和 17 g 假茎鲜样切块放入物料袋中,将物料袋置于 100 mL 萃取釜中,在 35 °C 3 750 PSI 下动态萃取 20 min,收集萃取物,密封后置于 4 °C 冰箱内保存备用。

1.4 气相色谱及质谱条件 气相色谱条件: 石英毛细管柱 HP-FFAP, 升温程序: 80 °C 保留 3 min, 以 15 °C · min⁻¹ 的速度升到 300 °C, 保持 10 min; 进样口温度 280 °C, 分流比 50:1, 进样量 1.0 μL。

质谱条件: EI 离子源, 电离电压为 70 eV, 离子源温度为 250 °C, 扫描范围 40 ~ 550 amu。

2 结果与分析

经 GC-MS 分析, 得到香蕉新鲜假茎及干假茎精油的总离子流图(图 1 2)。香蕉假茎精油的总离子流图的各峰经质谱扫描和检索(NIST98 标准质谱数据库), 并与标准图谱核对, 从香蕉假茎精油中鉴定出 27 个化学成分; 并按峰面积归一化法计算这些化学成分在香蕉假茎精油中的百分含量(表 1)。

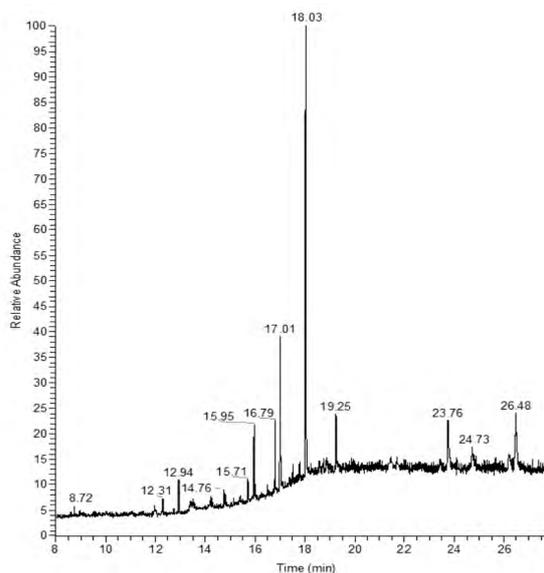


图 1 新鲜香蕉假茎精油的总离子流图

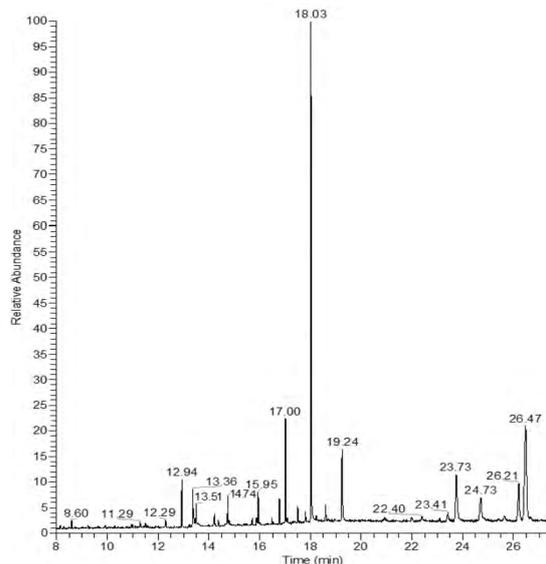


图 2 干香蕉假茎精油的总离子流图

Fig.1 TIC of the essential oil for fresh banana pseudostem

Fig.2 TIC of the essential oil for dried banana pseudostem

表 1 鲜、干香蕉假茎精油化学成分分析

Tab.1 Chemical components of essential oil from fresh and dried banana pseudostem

编号 Code	化合物名称 Compounds	化合物 结构式 Compound formula	相对分子 质量 Relative molecular mass	保留时间/ min Retention time	相对含量/% Relative content	
					鲜样 Fresh sample	干样 Dry sample
1	2,4-癸二烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O	152	8.60	-	0.62
2	双环[4.4.1]-1,3,5,7,9-十一烷五烯 [1R-(1R*,3E,7E,11R*)]-1,5,5,8-四	C ₁₁ H ₁₀	142	8.72	0.51	-
3	甲基-12-氧杂二环[9.1.0]十二烷基-3,7-二烯	C ₁₅ H ₂₄ O	220	11.29	-	0.41
4	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	C ₁₈ H ₃₆ O	268	12.29	-	0.52
5	(3 α ,5Z,7E)-9,10-开环胆甾-5,7,10 (19)-三烯-3,24,25-三醇	C ₂₇ H ₄₄ O ₃	416	12.31	1.04	-
6	棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	12.94	3.52	3.91
7	十六烷酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	13.36	-	3.07
8	10-二十一(碳)烯	C ₂₁ H ₄₂	294	13.51	-	1.68

续表 1 Continued to Tab. 1

编号 Code	化合物名称 Compounds	化合物 结构式 Compound formula	相对分子 质量 Relative molecular mass	保留时间/ min Retention time/min	相对含量/% Relative content/%	
					鲜样 Fresh sample	干样 Dry sample
9	2-[2-[2-[2-(2-戊基环丙基)甲基]环丙基]甲基]环丙基]-环丙基丁酸甲酯	C ₂₅ H ₄₂ O ₂	374	14.24	-	1.10
10	3-羟基螺甾-8-烯-11-酮	C ₂₇ H ₄₀ O ₄	428	14.74	1.18	2.36
11	异胆酸乙酯	C ₂₆ H ₄₄ O ₅	436	15.71	1.96	-
12	硬脂酰叶绿素 C	C ₅₂ H ₇₂ MgN ₄ O ₄	840	15.88	-	0.59
13	三十四烷	C ₃₄ H ₇₀	478	15.95	7.18	2.66
14	3-乙基-5-(2-乙基丁基)-十八烷	C ₂₆ H ₅₄	366	16.79	6.81	2.10
15	二十四烷	C ₂₄ H ₅₀	338	17.00	-	8.64
16	Octadecane 1-[2-(hexadecyloxy) ethoxy]-	C ₃₆ H ₇₄ O ₂	538	17.02	15.61	-
17	2-十八氧基乙醇	C ₂₀ H ₄₂ O ₂	314	17.51	-	1.30
18	二十烷	C ₂₀ H ₄₂	282	18.03	44.97	41.76
19	1,1'-[[1-甲基-1,2-乙亚基]二(氧)]二-十八烷	C ₃₉ H ₈₀ O ₂	581	18.59	-	1.26
20	四十三烷	C ₄₃ H ₈₈	604	19.24	-	7.51
21	17-三十五碳烯	C ₃₅ H ₇₀	491	19.25	5.35	-
22	豆甾醇	C ₂₉ H ₄₈ O	412	23.76	4.18	4.65
23	Ergosta-5,22-dien-3-ol acetate (3 α ,22E)-	C ₂₇ H ₄₄ O ₃	416	24.70	1.17	-
24	(3 α ,24S)-5-烯-3-豆甾醇	C ₂₉ H ₅₀ O	414	24.73	-	1.99
25	13,27-环乌苏-3-酮	C ₂₃ H ₃₂ O	324	26.21	-	3.80
26	4,14-二甲基-9,19-环麦角甾-24(28)-烯-3-醇乙酯	C ₃₂ H ₅₂ O ₂	468	26.47	-	9.71
27	5 α H-3 α ,12-Methano-1H-cyclopropa [5',6'] cyclodeca [1',2';1,5] cyclopenta [1,2-d] [1,3] dioxol-13-one,1 α ,2,3,9,12,12a-hexahydro-9-hydroxy-10-(hydroxymethyl)-1,1,3,5,7,7-hexamethyl-, [1 α R-(1 α ,3 α ,3 α ,5 α ,8 α R*,9 β ,12 α ,12 α)]	C ₂₃ H ₃₂ O ₅	388	26.48	4.53	-

从新鲜香蕉假茎精油中分离出 22 个峰(图 1), 鉴定出了主要的 13 个峰, 已鉴定成分占挥发性成分的 98.01%。新鲜香蕉假茎精油的主要化学物质及成分见表 1。

从干香蕉假茎精油中分离出 38 个峰(图 2), 鉴定出了主要的 20 个峰, 已鉴定成分占挥发性成分的 99.64%。干香蕉假茎精油的主要化学物质及成分见表 1。

由表 1 可知, 鲜、干香蕉假茎精油成分存在差异, 在检出的成分中仅有 6 种相同成分: 二十烷、棕榈酸甲酯、三十四烷、3-乙基-5-(2-乙基丁基)-十八烷、豆甾醇、3-羟基螺甾-8-烯-11-酮, 且各相同成分在鲜、干假茎精油中的含量也各不相同。鲜、干假茎精油均以烷烃类为主, 在鲜样中, 酮类、酯类和醇类其次; 在干样中, 含量其次的是酯类、酮类和醇类; 另外, 在干样中还检测到了少量的烷酸、烯烃类、醚类、醛类和杂环类化合物。

3 讨 论

虽然香蕉假茎鲜样和干样均取自同一香蕉假茎,但是鲜样精油中有 7 种化合物在干样品中没有检出,而干样中的 14 种化合物在新鲜样品精油中未检出。这可能是由于香蕉假茎在干燥过程中部分挥发性成分散失了,或者转化成其他化合物;干样中检测到的化合物在鲜样中没有检测出来,可能是材料干燥后,含量少的挥发性化合物得到浓缩和积累的缘故。

利用超临界 CO₂ 萃取法萃取的香蕉假茎精油和文献报道的挥发油成分有差异^[10-12],这可能是由于香蕉品种不同所致,或者是提取精油所用的假茎取自植株不同的生长时期,或者是地理差异的原因导致的植株挥发油成分不同,也可能是由于挥发油提取方法不同导致的结果。

昆虫与植物挥发物的关系一直以来是关注和研究的重点。相关的研究表明,植物挥发性物质会诱导昆虫产生寄主定向^[14]、产卵^[15-16]、聚集^[17]、取食^[18-19]等行为。香蕉象甲会在新砍香蕉假茎中聚集,而干假茎却无此现象,这是否由于鲜、干假茎挥发物不同所致,还有待进一步的研究。植物在生长发育过程中释放的挥发性物质在植物-植食性昆虫-天敌三者之间的关系中起着重要的作用,研究这些挥发物的成分及含量,可为后期利用天然化合物进行害虫防治提供理论依据。

参考文献:

- [1] 李玉萍,方佳,董定超,等. 世界香蕉产业的发展现状与发展趋势分析[J]. 广东农业科学,2008(2): 115-119.
- [2] Padmanaban B, Sathiamoorthy S. The banana stem weevil *Odioporus longicollis* [M]. Montpellier: International Network for the Improvement of Banana and Plantain, 2001.
- [3] Masanza M, Gold C, van Huis A, et al. Influence of plant and residue age on attraction, acceptance and larval survival of the banana weevil *Cosmopolites sordidus* (Coleoptera: Curculionidae) [J]. International Journal of Tropical Insect Science, 2009, 29(4): 171-179.
- [4] Koppenhfer A, Seshu Reddy K, Sikora R. Reduction of banana weevil populations with pseudostem traps [J]. International journal of pest management, 1994, 40(4): 300-304.
- [5] Budenberg W J, Ndiege I O, Karago F W, et al. Behavioral and electrophysiological responses of the banana weevil *Cosmopolites sordidus* to host plant volatiles [J]. Journal of chemical ecology, 1993, 19(2): 267-277.
- [6] Prasuna A, Jyothi K, Prasad A, et al. Olfactory responses of banana pseudostem weevil, *Odioporus longicollis* Olivier (Coleoptera: Curculionidae) to semiochemicals from conspecifics and host plant [J]. Current Science, 2008, 94(7): 896-900.
- [7] 尹炯. 海南香蕉象甲发生为害调查及假茎象甲寄主选择性初步研究[D]. 海口: 海南大学, 2010.
- [8] Gold C S, Okech S H, Nokoe S. Evaluation of pseudostem trapping as a control measure against banana weevil, *Cosmopolites sordidus* (Coleoptera: Curculionidae) in Uganda [J]. Bulletin of Entomological Research, 2002, 92(1): 35-44.
- [9] Tinzaara W, Gold C S, Dicke M, et al. Host plant odours enhance the responses of adult banana weevil to the synthetic aggregation pheromone *Cosmolure*^{+R} [J]. International Journal of Pest Management, 2007, 53(2): 127-137.
- [10] Ndiege I O, Budenberg W J, Lwande W, et al. Volatile components of banana pseudostem of a cultivar susceptible to the banana weevil [J]. Phytochemistry, 1991, 30: 3929-3930.
- [11] Gunawardena N E, Dissanayake S. Host attractants for the banana stem borer, *Odioporus longicollis* (Coleoptera: Curculionidae): identification, electrophysiological activity and behavioural bioassay [J]. Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka, 2010, 28(4): 231-242.
- [12] 尹炯,赵冬香,王爱萍. 固相微萃取-气质联用分析香蕉象甲为害诱导的香蕉假茎挥发性成分[J]. 北方园艺, 2010, (17): 21-25.
- [13] 高梅,潘久香,贾茹. 挥发油提取方法的研究进展[J]. 生命科学仪器, 2012, 10(5): 3-7.
- [14] 陈华才,娄永根,程家安. 寄主昆虫及被害水稻的挥发物对螟蛉绒茧蜂寄主选择行为的影响[J]. 浙江大学学报(自然科学版), 2003, 29(1): 18-23.
- [15] Mitchell E R, Tingle P C, Heath R R. Ovipositional response of three *Heliothis* species (Lepidoptera: Noctuidae) to allelochemicals from cultivated and wild host plants [J]. Journal of Chemical Ecology, 1990, 16(6): 1817-1827.

- [16] Kouloussis N A ,Katsoyannos B I. Adult response of the almond seed wasp ,*Eurytoma amygdali* , to chemicals from its host and certain nonhosts [J]. *Entomologia Experimentalis et Applicata* ,1994 ,73(3) : 211 – 220.
- [17] Loughrin J H ,Potter D A ,Hamilton-Kemp T R. Volatile compounds induced by herbivory act as aggregation kairomones for the Japanese beetle (*Popillia japonica* Newman) [J]. *Journal of Chemical Ecology* ,1995 ,21(10) : 1457 – 1467.
- [18] Ross K T A ,Anderson M. Larval responses of three vegetable root fly pests of the genus *Delia* (Diptera: Anthomyiidae) to plant volatiles [J]. *Bulletin of Entomological Research* ,1992 ,82(3) : 393 – 398.
- [19] Doss R P ,Luthi R ,Edelman D L , et al. Sitosterol and quercetin 3-galactoside ,obscure root weevil feeding stimulants from *Rhododendron* [J]. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* ,1982 ,30(6) : 1079 – 1082.

Analysis of Chemical Components of Essential Oil from Fresh and Dried Banana Pseudostems by Gas Chromatography–Mass Spectrometry

QIU Haiyan¹ , LIU Kui¹ , FU Buli¹ , TANG Liangde¹ , ZHANG Ruimin¹ , XIE Yixian¹ , LUO Yanping²

(1. Environment and Plant Protection Institute , Chinese Academy of Tropical Agriculture/ Hainan Key Laboratory for Monitoring and Control of Tropical Agricultural Pests , Haikou , Hainan 571101. 2. College of Environment and Plant Protection , Hainan University , Haikou , Hainan 570228 , China)

Abstract: Essential oils were extracted from both fresh and dried banana pseudostems by supercritical CO₂ fluid extraction technology , and their composition and relative contents were quantitatively determined by GC-MS with peak areas normalization method. The essential oils of the fresh and dried banana pseudostems were detected to contain 13 and 20 compounds , respectively , and shared only six compounds , ie. eicosane , methyl palmitate , tetratriacontane , 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl) -octadecane , stigmasterol and 3-hydroxyspirost-8-en-11-one but with different concentrations. Alkanes were the main compounds detected in the fresh banana pseudostem essential oil , followed by ketone , esters and alcohols. For the dried banana pseudostem essential oil alkanes were also the main compounds , followed by esters , alcohols and ketones. In addition , dried banana pseudostem essential oil also contained very little amount of decanoic acids , olefines , ethers , aldehydes and heterocyclic compounds , which were absent in the fresh banana pseudostem essential oil.

Keywords: banana pseudostem; supercritical CO₂ fluid extraction; essential oil; GC-MS