

墓头回挥发油的提取与气相色谱 - 质谱研究

付凯卿

(榆林学院化学系 陕西 榆林 719000)

摘要:目的:分析、鉴定墓头回挥发油中的主要化学成分并比较其色谱指纹图谱,为建立墓头回药材色谱指纹图谱提供依据。方法:用正己烷超声、索式、回流提取法和超临界CO₂萃取法提取墓头回挥发油,采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术,利用NIST谱库分析、鉴定化学成分。通过测定不同产地的墓头回药材样品,参照相对峰面积分析确定指纹图谱中的共有峰。结果:墓头回挥发油中主要含有丁香烯、9,12-十八碳二烯酸甲酯、9-十八碳烯酸等30种化学成分,其中可用于指纹图谱定性分析的共有峰11个。结论:色谱指纹图谱共有峰基本可以反映墓头回挥发油的物质组成特性,可用于墓头回药材的鉴别和质量控制。

关键词:气相色谱-质谱(GC-MS);挥发油;指纹图谱分析;墓头回

Analysis of Component and Fingerprint of Essential Oil of *Patrinia Heterophylla* (*scabra*) Bunge by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

FU Kai-qing

(Department of Chemistry, Yulin College, Yulin 719000, China)

Abstract: Objective: To analyze the components and build up the fingerprint of *Patrinia Heterophylla* (*scabra*) Bunge (PHB). Method: The essential oil of PHB was extracted by supersound, recirculation, Soxhlet's apparatus and supercritical fluid extraction method and analyzed by gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS) with NIST library. The samples of PHB from different place were measured and the common peaks in the fingerprint were confirmed. Results: Thirty compounds in essential oil of PHB were identified and eleven of them will be used as common peaks of the fingerprint to control the quality of PHB. Conclusion: The fingerprint can basically illustrate the composing character of essential oil of PHB and be used to distinguish PHB and control its quality.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); volatile oil; fingerprint; *Patrinia Heterophylla* (*scabra*) Bunge

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:1002-6630(2007)11-0479-04

墓头回别名箭头风、臭罐子等,系败酱科败酱属植物异叶败酱(*Patrinia heterophylla* Bunge)或糙叶败酱(*Patrinia scabra* Bunge)。分布于陕西、河南、河北、山西等地。根及全草入药用^[1]。有消肿排脓,祛瘀止痛的功效,临床上用于治疗急性阑尾炎初起、瘰疬、无名肿痛、宫颈糜烂、跌打损伤、骨折等症^[2]。现代药理研究表明,该植物对体内、外肿瘤癌细胞有强大的杀伤作用^[3],对其有效成分的研究已有报道^[3]。但挥发油成分的测定报道还较少^[5]。近年来,GC-MS在中药有效成分鉴别和测定方面得到广泛应用^[6]。为深入研究墓头回挥发油的物质基础,本实验分别用正己烷超声、索氏、回流提取法和超临界CO₂萃取法提取墓头回挥发油,采用GC-MS法对其化学成分进行鉴别分析,建立

了墓头回挥发油的指纹图谱定性分析方法。

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂与样品

GC-MS-QP2010型气相色谱-质谱联用仪包括GC-MS solution色谱工作站和NIST质谱数据库 日本Shimadzu公司;DB-5MS毛细管气相色谱柱:内径30m×0.25mm,粒径0.25μm(美国Agilent公司)。HA220-50-06型超临界萃取装置 南通市华安超临界萃取有限公司。

色谱纯正己烷(德国Meker公司);硫酸钠、醋酸乙酯为分析纯 西安化学试剂厂。

墓头回植物药材 榆林、延安、洛阳、济南、长安、无锡和卢县,西安交通大学药学院生药教研室

收稿日期:2007-08-20

作者简介:付凯卿(1959-),男,副教授,主要从事无机和分析化学研究。

鉴定为败酱科败酱属植物的干燥根茎。

1.2 挥发油的提取

1.2.1 超声提取法

分别取7种墓头回粉末各30g,用200ml正己烷超声提取1h,减压条件下除去溶剂,用无水硫酸钠脱水,得油状物,加入10ml醋酸乙酯,得供试液。

1.2.2 正己烷索氏提取法

分别取7种墓头回粉末各30g,用200ml正己烷在索氏提取器中回流提取3h,减压条件下除去溶剂,用无水硫酸钠脱水,得油状物,加入10ml醋酸乙酯,得供试液。

1.2.3 正己烷回流提取法

分别取7种墓头回粉末各30g,用200ml正己烷回流提取3h,减压条件下除去溶剂,用无水硫酸钠脱水,得油状物,加入10ml醋酸乙酯,得供试液。

1.2.4 超临界萃取法

分别取7种墓头回,粉碎,过筛(孔径0.85mm),称取药粉300g,置于5L超临界萃取釜中。开启制冷装置、萃取釜和分离釜加热装置,待达到设定温度后打开压缩机,使萃取釜压力保持为10.0MPa,温度为40℃,以40kg/h的CO₂流速循环萃取。分离釜压力和温度分别为5.0MPa和40℃,循环提取2h。得到油状物,加入100ml醋酸乙酯,得供试液。

1.3 挥发油的分析条件

1.3.1 色谱条件

DB-5MS(30m×0.32mm×0.25μm)毛细管气相色谱柱,载气为高纯氦气,程序升温:起始温度60℃,保持2min,以10℃/min速率升温至250℃,保持9min。

1.3.2 质谱条件

进样口温度:280℃,进样方式:不分流进样,接口温度:280℃,电子轰击(EI)离子源温度:200℃;采集总离子流(TIC);进样量1.0μl;流速2.0ml/min;溶剂延时时间2.5min。

1.3.3 GC-MS测定方法

取供试液各1.0μl,在1.3.1项色谱条件下,注入GC-MS色谱仪测定。获得墓头回挥发油的总离子流色谱图,并以十八碳烯-9-酸为对照,计算供试液中各色谱峰的相对保留时间(t_r),采用归一化法计算各色谱峰的相对峰面积($A_i\%$)。

1.4 方法学考察

1.4.1 精密度

取榆林墓头回超临界萃取供试液,精密吸取1.0μl注入GC-MS色谱仪测定,记录其GC-MS总离子流色谱图,重复测定六次。结果相对峰面积大于0.5%的11个

色谱峰的相对保留时间(t_r)的平均值RSD均小于0.1%。

1.4.2 重现性

取榆林墓头回超临界萃取供试液6份,精密吸取1.0μl注入GC-MS色谱仪测定,结果11个色谱峰的 t_r 值的平均值RSD均小于0.1%。

1.4.3 稳定性

取榆林墓头回超临界萃取供试液1份,分别于0、2、6、12、24和48h各精密吸取1.0μl注入GC-MS色谱仪测定,结果表明11个峰 t_r 值的平均值RSD均小于0.1%。

1.5 指纹图谱建立

1.5.1 样品测定

在上述色谱条件下,测定28份不同产地和不同提取方法所得的墓头回挥发油供试液,记录其GC-MS总离子流谱图(示于图1和图2),采用归一化法计算不同样品中各色谱峰的相对峰面积($A_i\%$)。

1.5.2 共有峰确定

参照不同样品气相色谱图,计算相对峰面积大于0.5%的各色谱峰的相对保留时间 t_r 值和相对峰面积 $A_i\%$ 值,由相对保留时间比较稳定的色谱峰(相对标准偏差小于0.1%)确定主要色谱峰,分别计算28份样品中的上述11个色谱峰的相对峰面积及其平均标准偏差。

2 结果与分析

2.1 挥发油成分分析

本工作采用GC-MS联用技术分析确定的墓头回挥发油的化合物组列于表1。GC-MS在中药有效成分鉴别和测定方面得到广泛的应用,毛细管柱气相色谱法可以将中药中易挥发且热稳定性差的成分有效分离,与质谱联用得到中药组分结构信息。此操作方法简单可行,结构分析清楚准确。

比较不同提取方法所得的总离子流图(图1)可知,超临界CO₂萃取法的成分数多于其他三种方法,7个产地墓头回挥发油数据经解析,超临界CO₂萃取法获得相对峰面积大于0.5%的色谱峰30个,而其他三法则部分缺失。由此可见超临界CO₂萃取法对墓头回挥发油的提取效果较好,可为生药指纹图谱鉴别及其他分析提供更多的信息。

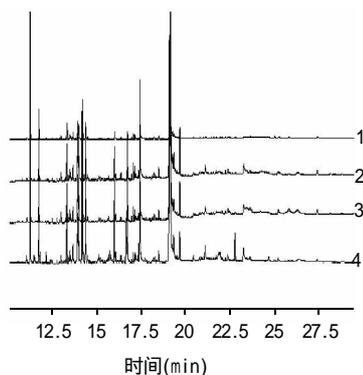
比较不同产地墓头回挥发油的总离子流图(图2)可知,延安产墓头回的成分数多于其他产地的,但它们之间具有较高的相似性。特别是那些强度较大的色谱峰及色谱峰群峰形和保留时间可一一对应,仅在峰强度上有差异,从超临界CO₂萃取法提取不同产地墓头回挥发油的总离子流图的部分放大图(图3)可见,保留时间相近的色谱峰形很相像,强度相似。显然,这些色谱峰所

表1 墓头回挥发油的成分分析结果

Table 1; Analytical result of components in essential oil of *Patrinia Heterophylla (scabra)* Bunge

序号	化合物名称	相对含量 (%)
1	丁子香烯	18.14
2	- 丁子香烯	4.08
3	6,6-二甲基二环[3.1.1]-2庚酮	0.53
4	反式-石竹烯	3.46
5	1,5-二甲基-2,3-二乙烯基环己烷	0.52
6	石竹烯氧化物	2.74
7	- 古云烯	0.54
8	蛇麻烯	1.09
9	比萨波烯	3.29
10	4,4-二甲基四环[6.3.2.0(2.5).0(1.8)]-9-十三醇(倍半萜烯)	2.48
11	-	4.58
12	-	3.18
13	1-(1-羟基-3-丁酮)薄荷醇	0.50
14	2-异丙基-5-甲基-2-己烯醛	1.04
15	十四烷酸	3.01
16	-	0.53
17	2,2-二甲基-1-氧螺[2.5]-4-辛酮	2.84
18	4,4,8-三甲基三环[6.3.1.0(1.5)]-2,9-十二二醇(倍半萜烯)	4.65
19	新戊酸丁酯	0.54
20	9-十六碳烯酸	0.64
21	邻苯二甲酸二丁酯	0.51
22	n-十六酸	6.55
23	异香木兰烯环氧化物	0.48
24	9,12-十八碳二烯酸甲酯	9.94
25	2-羟基硬脂酸乙酯	1.42
26	9-十八碳烯酸	20.61
27	2-苯甲酰基-4,4,8-三甲基三环[6.3.1.0(1.5)]-,9-十二醇	1.29
28	二十(烷)酸	0.93
29	邻苯二甲酸二异丁酯	1.95
30	二十二(烷)酸	1.15

代表的组分应该是相同的物质或物质群，这体现了不同产地的墓头回所具有的共性，为色谱指纹图谱用于墓头回生药的鉴别和质量控制提供了科学依据。

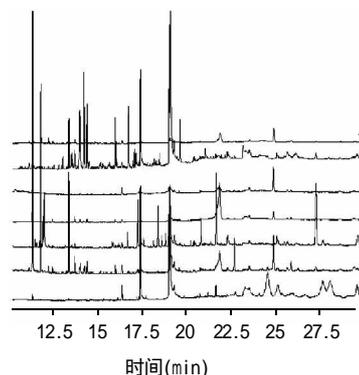


1. 超声; 2. 回流; 3. 索氏; 4. 超临界萃取。

图1 不同提取方法提取墓头回挥发油的色谱指纹谱

Fig.1 Chromatographic fingerprint of *Patrinia Heterophylla (scabra)* Bunge extracted by different methods

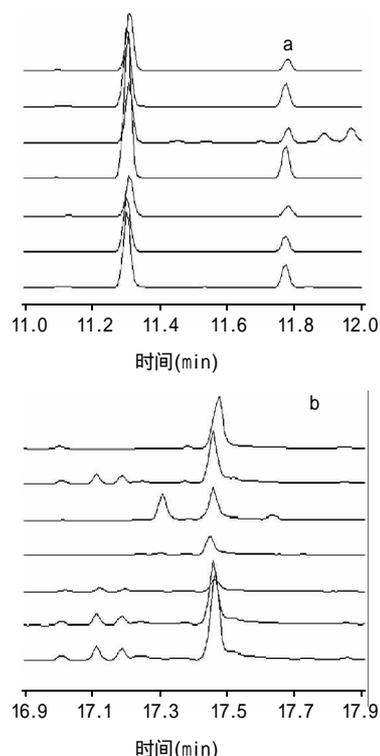
2.2 指纹图谱定性分析



1. 榆林; 2. 延安; 3. 洛阳; 4. 济南; 5. 长安; 6. 无锡; 7. 卢县。

图2 不同产地墓头回挥发油的色谱指纹谱

Fig.2 Chromatographic fingerprint of *Patrinia Heterophylla (scabra)* Bunge obtained from various habitats



a. 11.0~12.0min的放大图; b. 16.9~17.9min的放大图。

图3 不同产地墓头回挥发油的总离子流图的部分放大图

Fig.3; Amplified chromatogram of essential oil of *Patrinia Heterophylla (scabra)* Bunge

通过不同产地和不同提取方法所得墓头回挥发油供试液的GC-MS图谱，以十八碳烯-9-酸为参照峰，确定共有峰有11个，其相对误差(RSD)均小于0.1%。由上述11个色谱峰的相对峰面积及其平均标准偏差可知各色谱峰化合物在样品中含量差别较大，但9-十八碳烯酸等主要化合物含量较高且稳定，28个样品中的11个共有峰在GC-MS指纹图谱中的相对稳定，可以反映墓头回挥发油的组成特征，可作为定性的指标参数用于鉴定

应用电导率检测泔水油方法的研究

胡小泓, 刘志金, 郑雪玉, 潘红芝, 梁丽婷
(武汉工业学院食品科学与工程学院 湖北 武汉 430023)

摘要: 将提取的泔水油经过回收和精炼以后, 用电导率快速测定泔水油。将油样用溶剂溶解, 加入重蒸水经混合搅拌分层后, 对水相进行测定, 实验结果表明: 泔水油量和加水量对电导率有很大的影响, 而溶剂量和搅拌时间对电导率影响不大。在取油量同等条件下, 食用油的电导率在 $7.47 \mu\text{s}/\text{cm}$, 最小只有 $3.58 \mu\text{s}/\text{cm}$, 而泔水油的电导率最高在 $18.55 \mu\text{s}/\text{cm}$, 最低也达 $12.23 \mu\text{s}/\text{cm}$ 。因此可用电导率作为检测泔水油的一种方法。

关键词: 泔水油; 精炼; 电导率; 检测

Research on Electroconductivity Detection of Hogwash Fat

HU Xiao-hong, LIU Zhi-jin, ZHENG Xue-yu, PAN Hong-zhi, LIANG Li-ting
(College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: The hogwash fat was extracted through reclamation and refining. This article studied on electroconductivity assay to detect the presence of hogwash fat. Let oil sample dissolve in the solvent. Water was added through agitation for demixion to mensurate the water phase. By experiment the hogwash fat quantity and water quantity showed prodigious impact on electroconductivity. But solvent quantity and agitating time have little impact on electroconductivity. On taking the same oil quantity, edible oil electroconductivity is below $7.47 \mu\text{s}/\text{cm}$, while the minimum is $3.58 \mu\text{s}/\text{cm}$. The maximum is $18.55 \mu\text{s}/\text{cm}$, while the minimum is $12.23 \mu\text{s}/\text{cm}$. So can be used as a method to detect hogwash fat.

Key words: hogwash fat; refine; electroconductivity; detect

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)11-0482-03

泔水油也称泔水油、地沟油, 是宾馆、饭店等餐饮业排放的含油污水。然后通过回收, 再经过简单的加工处理, 被一些不法分子以低廉的价格投放市场。近年来泔水油引起食物中毒的事件时有发生, 已逐渐被群众、媒体和国家有关部门所重视^[1]。由于泔水油大多数来源于污染的生活用水, 不仅存在有害的微生物^[2], 而且还存在金属离子和各种杂质。据资料报道还存在强致癌物质^[3]。所以泔水油直接威胁着人民的身体健康^[4]。

由于泔水油单从外观很难与合格的食用油进行区别, 使众多不知情况的消费者深受其害。

目前已有报道电导率对部分食品进行快速检测新鲜度^[5-6]。但有关电导率对食用油品质检测的方法几乎没有^[7]。油脂属于非导电物质, 电导率低, 而油脂作为一种溶剂, 在受到污染的同时, 也会溶入金属离子、微生物和杂质^[8-9]。本实验通过将油和水混合经搅拌使这些物质溶于两种互不相溶的溶剂即油脂和水中, 使其分配

收稿日期: 2006-09-04

作者简介: 胡小泓(1953-), 女, 高级实验师, 研究方向为食品资源开发与利用。

墓头回药材和控制墓头回药材质量。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大词典[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1977: 2445-2446.
[2] 杨宏华. 新中药集萃[M]. 哈尔滨: 黑龙江人民出版社, 1988: 197-200.
[3] 陈靖宇, 陈建民. 败酱属植物的研究概论[J]. 中草药, 1994, 25(2):

101-105.

- [4] 曹艳萍, 李翠琴. RP-HPLC测定墓头回中的齐墩果酸[J]. 中草药, 2005, 36(5): 764-765.
[5] 李兆琳, 朱加亮, 陈宁, 等. 墓头回挥发油成分的研究[J]. 高等学校化学学报, 1991, 12(2): 213-215.
[6] 张峰, 王龙星, 罗茜. 气相色谱-质谱分析北细辛根和根茎中的挥发性成分[J]. 色谱, 2002, 20(5): 467-470.