

陕西陈皮挥发性成分的固相微萃取/气相色谱/质谱法分析

魏永生 杨振 耿薇 张君才

(咸阳师范学院 化学与化工学院 陕西 咸阳 712000)

摘要: 利用顶空固相微萃取/气相色谱/质谱联用技术研究陈皮的挥发性成分。采用 65 μm PDMS/DVB 纤维头,于 60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下吸附 30 min,再使用岛津 CBB5 石英毛细管色谱柱(25 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)进行 GC/MS 分析。结果显示,陕西陈皮的主要挥发性成分为柠檬烯(79.17%),其余含量较高的成分还有松油烯(4.47%)、 α -法呢烯(2.85%)、 β -月桂烯(1.60%)、 γ -榄香烯(1.39%)、散花烃(0.91%)、大根香叶烯 D(0.87%)以及 β -芳樟醇(0.68%)等。

关键词: 陈皮;固相微萃取;气相色谱-质谱法;挥发性成分

中图分类号: O 629.6 文献标识码: A 文章编号: 1671-3206(2011)03-0539-03

Analysis of volatile compositions from the *Pericarpium citri reticulatae* by SPME-GC/MS

WEI Yong-sheng, YANG Zhen, GENG Wei, ZHANG Jun-cai

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Xianyang Normal University, Xianyang 712000, China)

Abstract: The volatile compositions from the *Pericarpium citri reticulatae* were obtained by headspace solid phase microextraction-gas chromatography spectrometry-mass spectrometry (HS-SPME/GC/MS). The volatile compositions were absorbed by the fiber of PDMS/DVB (65 μm) at 60 $^{\circ}\text{C}$ for 30 min and analyzed by quartz capillary column of CBB5 (SHIMADZU, 25 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm). The results showed the volatile compositions of *Pericarpium citri reticulatae* from Shaanxi mainly included limonene (79.17%) and other compound of higher content terpinene (4.47%), α -farnesene (2.85%), β -myrcene (1.60%), γ -elemene (1.39%), *o*-cymene (0.91%), germacrene D (0.87%), β -linalool (0.68%) and so on.

Key words: *Pericarpium citri reticulatae*; SPME; GC/MS; volatile compositions

陈皮为芸香科植物橘及其栽培变种的干燥成熟果皮。中医学认为陈皮味辛苦、性温,具有温胃散寒、理气健脾的功效;适合胃部胀满、消化不良、食欲不振、咳嗽多痰等症状的人食用^[1]。且放置的时间越久,其药效越强,故名陈皮^[2]。现代研究表明,陈皮中的活性成分主要为挥发油以及橙皮甙等黄酮类化合物^[3-4]。关于陈皮挥发性成分的研究,有多位学者采用水蒸气蒸馏、超临界 CO_2 萃取等方法提取其挥发油并分析其组成^[5-7]。相关报道显示,陈皮中含挥发油 1.5% (压榨法) ~ 2% (蒸馏或萃取法),挥发油主要成分为柠檬烯,此外含量较高的还有月桂烯、松油烯等。

近些年来,在挥发性成分研究领域,固相微萃取

技术(SPME)日益受到人们的重视^[8]。SPME属于非溶剂型萃取法,是一种新型的样品预处理方法。它通过萃取纤维头的吸附/脱附,富集样品中的挥发性和半挥发性成分,再与GC、GC/MS或HPLC联用,对挥发性有机物进行分析测定。SPME装置简单、操作方便,它对许多成分的取样灵敏度超过传统的方法,目前已在环保、医药、食品、香料等领域得到广泛应用,并取得良好的效果^[8-9]。以SPME/GC/MS联用技术分析测定陈皮挥发性成分的研究未见文献报道,本文应用此法对陕西产陈皮的挥发性成分进行了分析测定,旨在为陈皮药材的药理作用研究提供更全面的科学依据和参考数据。

收稿日期: 2010-12-23 修改稿日期: 2011-01-04

基金项目: 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划资助(2009JM2006)

作者简介: 魏永生(1964-),男,河南遂平人,咸阳师范学院教授,主要从事天然产物化学研究。电话: 13700201583, E-mail: wys420@126.com

1 实验部分

1.1 材料与仪器

陈皮产自陕西汉中地区,购自药店,存放时间1 a,食品粉碎机研细后密封保存。

GC-MS/QP2010型气相色谱-质谱联用仪;固相微萃取仪;纤维头:65 μm Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene (PDMS/DVB,蓝色);MTN-2800D型能够进行小孔加热恒温控制的氮吹仪;4 mL SPME 专用采样瓶;飞利浦家用食品加工机。

1.2 顶空固相微萃取实验方法

称取样品0.50 g 装于采样瓶中,盖上聚四氟乙烯胶垫瓶盖,于60 $^{\circ}\text{C}$ 恒温平衡30 min。将纤维头插入260 $^{\circ}\text{C}$ 的GC进样口活化2 min,然后插入已经平衡好的、装有样品小瓶的上部空间中进行挥发性成分的吸附,时间30 min。取出纤维头,再次插入GC进样口进行解吸,时间2 min。

1.3 GC/MS 测定条件

1.3.1 质谱条件 电子轰击离子源(EI),离子源温度200 $^{\circ}\text{C}$,电子能量70 eV,质量扫描范围29~400 m/z ,GC-MS接口温度200 $^{\circ}\text{C}$,质谱检测起测时间1.5 min。

1.3.2 色谱条件 岛津CBB5弹性石英毛细管色谱柱(25 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);载气为高纯氦气(>99.999%);柱初温50 $^{\circ}\text{C}$,保温2 min,以4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率升至200 $^{\circ}\text{C}$;进样口温度260 $^{\circ}\text{C}$;柱流量1 mL/min,分流比为50:1。

1.3.3 定性与半定量分析 得到GC-MS分析总离子流图(TIC)后,应用NIST 147质谱数据库检索,再

结合每个峰的质谱数据和化合物的质谱裂解特征,对其进行定性分析。单个化合物的质量分数,用总峰面积归一化后其峰面积的相对百分比来表示。

2 结果与讨论

采用PDMS/DVB纤维头得到的SPME/GC/MS分析总离子流图(TIC谱图)见图1。

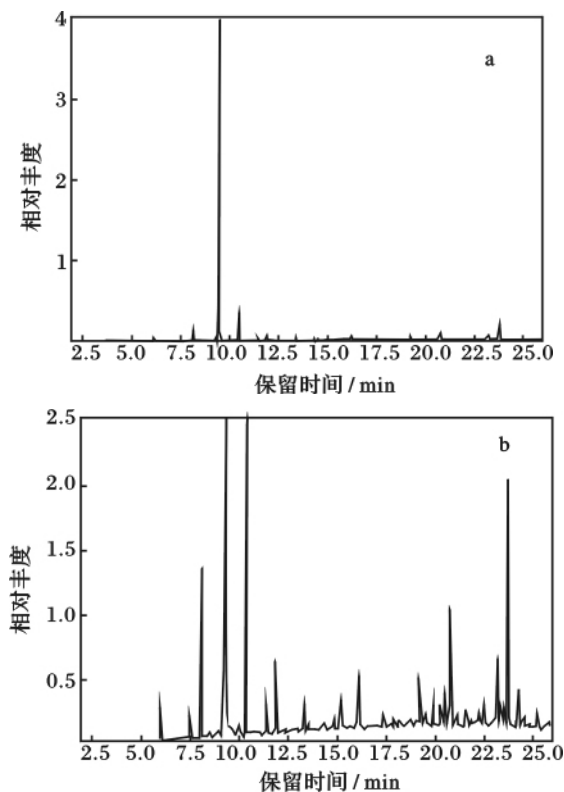


图1 陈皮挥发性成分SPME/GC/MS分析总离子流图
Fig. 1 The total ion chromatogram of volatile compounds in *Pericarpium citri reticulatae* obtained by SPME/GC/MS (b为局部放大图)

表1 陈皮挥发性成分化学组成的SPME-GC/MS分析结果

Table 1 The analyzing results of volatile compounds in *Pericarpium citri reticulatae* obtained by SPME/GC/MS

保留时间/min	化合物	分子式	相对分子质量	质量分数/%	相似度/%
6.109	α -蒎烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	0.32	91
7.600	β -蒎烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	0.24	92
8.143	β -月桂烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	1.60	94
9.318	散花烃	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	134	0.91	95
9.508	柠檬烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	79.17	90
9.675	三环烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	0.09	87
10.125	罗勒烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	0.08	90
10.488	松油烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	4.47	93
11.476	萹烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	0.33	91
11.900	β -芳樟醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154	0.68	94
13.403	樟脑	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	152	0.31	93
15.280	癸醛	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	156	0.28	93
17.435	2- β -甲基萹烷	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	170	0.16	86
19.227	δ -榄香烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	0.42	88

续表 1

保留时间 / min	化合物	分子式	相对分子质量	质量分数 / %	相似度 / %
20.332	衣兰烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.22	85
20.473	香叶醇乙酸酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	0.35	88
20.776	γ-榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	204	1.39	94
22.502	α-石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.26	86
23.230	大根香叶烯 D	C ₁₅ H ₂₄	204	0.87	93
23.785	α-法呢烯	C ₁₅ H ₂₄	204	2.85	94
24.282	异喇叭烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.42	85

由图 1 可知, 总共从陈皮挥发性成分中分离得到 43 个成分, 鉴定了其中的 21 个(化学成分及组成见表 1), 占色谱峰总数的 48.8%, 总峰面积的 95.4%。这说明采用 SPME/GC/MS 方法能够对陈皮挥发性成分中的主要成分都给予定性, 未能定性的仅仅是一些含量甚微的组分。

3 结论

陈皮挥发性成分主要为分子式 C₁₀H₁₆ 和 C₁₅H₂₄ 的烯萜类化合物各种异构体, 这其中最主要的成分为柠檬烯, 质量分数达 79.2%, 其余含量较高的还有松油烯(4.47%)、α-法呢烯(2.85%)、β-月桂烯(1.60%)、γ-榄香烯(1.39%)、散花烃(0.91%)、大根香叶烯 D(0.87%) 以及 β-芳樟醇(0.68%) 等。与文献报道的采用水蒸气蒸馏等方法测定的陈皮挥发性主要成分基本一致。

参考文献:

[1] 欧立娟, 刘启德. 陈皮药理作用研究进展[J]. 中国药房, 2006, 17(10): 787-789.

[2] 易伦朝, 谢培山, 梁逸曾, 等. GC/MS 和 HPLC 对陈皮“陈久者良”的验证[J]. 中国药学杂志, 2005, 40(21): 14-16.

[3] 郑小吉, 詹晓如, 王小平. 陈皮研究进展[J]. 中国现代中药, 2007, 9(10): 30-33.

[4] 蔡周权, 代勇, 袁浩宇. 陈皮挥发油的药效学实验研究[J]. 中国药业, 2006, 15(13): 29-30.

[5] 易伦朝, 梁逸曾, 曾仲大, 等. GC-MS 与交互移动窗口因子分析法(AMWFA)用于 3 种陈皮挥发油成分的比较分析[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(9): 1626-1630.

[6] 于莲, 焦淑清, 李玉环, 等. 陈皮挥发油超临界 CO₂ 萃取工艺的研究[J]. 黑龙江医药科学, 2005, 28(5): 5-6.

[7] 龚范, 梁逸曾, 宋又群, 等. 陈皮挥发油的气相色谱/质谱分析[J]. 分析化学, 2000, 28(7): 860-864.

[8] 周珊, 赵立文, 马腾蛟. 固相微萃取(SPME)技术基本理论及应用进展[J]. 现代科学仪器, 2006(2): 86-90.

[9] 温东奇, 黄宪忠, 尧珍玉, 等. 微波膨胀烟梗颗粒的顶空-SPME-GC-MS 分析[J]. 应用化工, 2010, 39(5): 775-777.

(上接第 538 页)

[2] 刘学圃, 宋扬. 公共场所室内空气中甲醛含量两种检测方法比较[J]. 广西节能, 2009(4): 35-36.

[3] 袁东, 张志鹏. 流动注射化学发光法测定洗涤剂中的甲醛[J]. 日用化学工业, 2010, 40(1): 71-73.

[4] 陈学军, 李方实, 崔建生. 甲醛酚试剂分光光度法检测的质量控制[J]. 化工时刊, 2009, 23(12): 21-23.

[5] 邹阳, 孔祥虹, 李建华, 等. 超高效液相色谱法测定纺织品中的甲醛[J]. 化学分析计量, 2009, 18(6): 75-76.

[6] Deandrade J B, Deandrade M V, Pinheiro H L C, et al. Determination of formaldehyde and acetaldehyde in urine by HPLC[J]. American Laboratory, 1999, 31(10): 22-25.

[7] Trenholm R A, Rosario-Ortiz F L. Analysis of formalde-

hyde formation in wastewater using on-fiber derivatization solid phase micro extraction gas chromatography mass spectrometry[J]. J Chromatogr A, 2008, 1210: 25-29.

[8] 李艳霞, 王金中, 张建夫. 催化动力学极谱法测定痕量甲醛[J]. 理化检验——化学分册, 2007, 43: 373-379.

[9] 赵小青. 流动注射荧光法测定食品和饮料中的甲醛[J]. 化学研究, 2007, 18(3): 80-83.

[10] Tadao S, Shin-ichi T, Norio T, et al. Fluorimetric flow injection analysis of trace amount of formaldehyde in environmental atmosphere with 5,5-dimethylcyclohexane-1,3-dione[J]. Talanta, 2002, 58: 1271-1278.