

# 超临界萃取中药白芷的化学成分的气相色谱-质谱分析

弥 宏\* 曲莉莉 任玉林

(吉林省中医中药研究院, 长春 130021) (吉林大学化学学院, 长春 130021)

邢俊鹏 刘志强 贾益群

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

**摘 要** 采用超临界流体萃取法对传统中药白芷的化学成分进行了分离提取研究, 利用气相-质谱联机技术, 对其中的 55 种化学成分进行了鉴定, 并测定了相对含量。与传统的水蒸气蒸馏法提取的白芷挥发油进行了比较, 分析。实验结果表明, 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法所得的产物, 能保留药材白芷的所有有效成分, 可以入药。

**关键词** 白芷, 超临界萃取, 气相色谱, 质谱

## 1 引 言

白芷是传统中药之一, 为伞形科当归属植物白芷 (*Angelica dahurica*) 或杭白芷 (*Angelica dahurica* var. *fom osana*) 的干燥根<sup>[1]</sup>, 具有散风除湿、通窍止痛和消肿排脓的功能。白芷中的主要有效成分为挥发油和香豆素类化合物 (coumarins)<sup>[2]</sup>, 其中香豆素类化合物主要有氧化前胡素 (oxypeudandin)、欧前胡素 (imperatorin)、异欧前胡素 (isoperatorin)、花椒毒素和香柑内酯等。药理实验表明<sup>[3]</sup>, 香豆素类化合物具有抗菌消炎、解热镇痛、降低动脉压力及离体蛙心收缩力等作用, 具有较强的生理活性。实验采用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法 (SFE) 提取白芷有效成分, 用 GC-MS 计算机联用技术对其成分进行了分离鉴定, 并与传统的水蒸气蒸馏法提取产物所含的化学成分作了比较研究, 为采用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取产物的入药找到了实验依据。

## 2 实验部分

### 2.1 实验材料、试剂与仪器

白芷购于吉林省药材公司, 经吉林省中医中药研究院严仲凯教授鉴定。CO<sub>2</sub> 为医用级。所用试剂均为分析纯。5LHA-9508 超临界流体萃取仪 (南通华安超临界萃取实业公司); HP 6890 GC 气相色谱 / HP 5973 MSD 质谱联用仪 (美国惠普公司)。

### 2.2 实验方法

**2.2.1 样品的提取** (1) 水蒸气蒸馏法: 取白芷药材饮片 500 g, 按文献 [4] 方法进行提取, 将馏出液加入 NaCl 适量盐析, 乙醚萃取, 合并萃取液, 经无水硫酸钠干燥后回收乙醚得浅黄色油 0.5 mL, 有特异香气, 得率 0.1%; (2) 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法: 取白芷药材 500 g, 粉碎至粒径 0.3 ~ 0.5 mm, 投入萃取釜中。选定萃取条件为: 压力 25 MPa, 温度 35 °C, 时间 3 h, 解析压力 6 MPa, 解析温度 40 °C。得棕红色透明的白芷精油 18 g, 有持久特异香气, 收率 3.6%。

**2.2.2 成分的分离与鉴定** 气相色谱条件: HP-5 石英毛细管柱, 30 m × 0.32 mm × 0.2 μm; 进样口温度 280 °C; 载气: He 气; 程序升温 50 ~ 280 °C (保持 30 min)。检出器 FID。MS 条件: 离子源, 电子轰击源 (EI), 离子源温度 230 °C, 电离电压 70 eV, 加速电压 0.9 kV, 分辨率 2000; 扫描范围  $m/z$  10 ~ 350。质谱标准库: NIST 库。

## 3 结果与讨论

取 2 种方法所得的提取物 2 滴, 加少量醋酸乙酯溶解后, 进样, 经气相色谱-质谱联用仪分析, 得到

总离子流图见图 1(水蒸气蒸馏法的总离子流图略)。经气相质谱 质谱联用仪计算机的 NIST 谱图库自动检索,并查阅相关文献 [5, 6]与标准图谱对照分析,得出相应的化学成分,结果见表 1。

### 3.1 化学成分种类与相对含量分析

实验结果表明,白芷根 SFE 萃取率为 3.6%,水蒸气蒸馏法挥发油得率为 0.1%。如表 1 所示,从 SFE 萃取物中鉴定出 41 种化合物,占萃取物总量的 96.92%。相对含量在 1% 以上的有 17 种,含量占总化合物的 89.66%。其中酯类 7 种,占总化合物的 39.07%;醇类 3 种,占总化合物的 21.42%;脂肪酸类 2 种,占总化合物的 19.52%;香豆精类 4 种,占总化合物的 8.37%;萜醌类 1 种,占总化合物的 1.28%。含量由高到低的化合物依次为 5, 8, 11-十七碳三炔酸甲酯 (18.74%)、亚油酸 (13.74%)、十二碳醇 (11.83%)、亚油酸乙酯 (8.67%)、十六碳醇 (6.69%)、棕榈酸乙酯 (5.18%)。水蒸气蒸馏挥发油中,鉴定出 31 种化合物,占挥发油总量的 97.12%。相对含量在 1% 以上的 11 种,占总化合物的 86.44%。其中酯类 4 种,占总化合物的 16.17%;醇类 6 种,占总化合物的 68.67%;芳香酮类 1 种,占总化合物的 2.0%。有 17 种化合物与 SFE 萃取物相同。含量由高到低的化合物依次为十二碳醇 (39.83%)、十八碳醇 (17.12%)、棕榈酸十二烷基酯 (8.79%)。

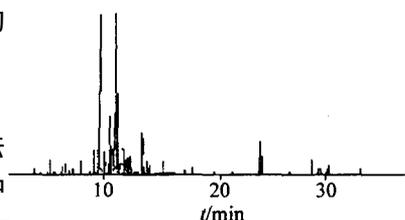


图 1 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取白芷油的总离子流图

Fig 1 The gas chromatogram of essential oil of Radix Angelicae dahuricae of supercritical fluid extraction (SFE)

表 1 白芷油的化学成分及相对含量

Table 1 The constituents and relative contents in the essential oil of Radix Angelicae dahuricae

序号 No.	化合物名称 Compounds	分子式 Formula	分子量 MW	相对含量 (%) Relative content		符合度 Quality (%)
				A	B	
1	2-羟基-丙烯酸乙酯 Ethyl acrylate, 2-hydroxy	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	118	0.63	94	
2	3-甲基丁酸 Butyric acid, 3-methyl	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	102	0.22	92	
3	巴豆酸乙酯 Ethyl crotonate	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	128	1.95	90	
4	4-萜品醇 4-Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.15	0.52	94
5	松油醇 -Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.15	0.78	90
6	2,6-二甲基-2-辛烯 2,6-Dimethyloctene-[2]	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	140	0.06	0.68	89
7	癸醇 Decanol	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	158	0.64	96	
8	壬醛 Nonaldehyde	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142	0.28	95	
9	4-四氢-4-甲基-2-(2-甲基-1-丙烯基)-2H 吡喃 4-Tetrahydro-4-methyl-2-(2-methyl-1-propylene)-2H pyrane	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.52	94	
10	-吡咯烷酮羧酸乙酯 -Pyrrolidone-carboxylic acid ethyl ester	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	157	1.04	91	
11	芍药醇 Paeonol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	166	0.06	1.94	89
12	十二醛 Dodecanal	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	184	0.97	88	
13	十二碳醇 Dodecanol	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O	186	11.83	39.83	90
14	2,4a,5,6,7,8-六氢-3,5,5,9-四甲基-1H-苯基环庚烯 1H-Benzocycloheptene, (2,4a,5,6,7,8)-hexahydro-(3,5,5,9)-tetramethyl	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.36	93	
15	8-异丙烯基-1,5-二甲基-十环-1,5-二烯 Decacyclene-[1,5], 8-isopropenyl-1,5-dimethyl	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.39	90	
16	十四碳醇 Tetradecyl alcohol	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> O	214	0.36	0.23	95
17	十五碳醇 Pentadecyl alcohol	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> O	228	0.07	0.86	96
18	十二烷基醋酸酯 Dodecyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	1.55	98	
19	杜松醇 Selinen-4-ol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.05	3.47	98
20	Z-11-十四碳烯酸 Z-11-Tetradecenic acid	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	226	0.57	97	
21	4-羟基-3-甲氧基苯乙酮 Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	166	1.94	91	
22	十三醇 Tridecyl alcohol	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> O	200	1.23	93	
23	月桂醇醋酸酯 Lauryl acetate	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	2.59	92	
24	十六碳醇 Hexadecanol	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O	242	6.69	0.33	90
25	Z-11-十五碳烯醇 Z-11-Pentadecenic alcohol	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	226	0.39		
26	1-十六醇醋酸酯 Hexadecyl acetate	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284	0.72	0.70	90
27	表蓝按醇 Epiglobul	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.56	96	

续表 1 (continued Table 1)

序号 No	化合物名称 Compounds	分子式 Formula	分子量 MW	相对含量 (%) Relative content		符合度 Quality (%)
				A	B	
28	二十九碳醇 2-Nonadecyl alcohol	C <sub>19</sub> H <sub>41</sub> O	285	0.14	0.61	94
29	3-甲基-丁酸-十六烷基酯 Hexadecyl butyric ester, 3-methyl	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	326	0.12	0.72	93
30	Z-11-十四碳烯酸 Z-11-Tetradecenic acid	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	226	0.57	96	
31	十八碳醇 Octadecyl alcohol	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> O	270	0.14	17.12	92
32	1-十六醇醋酸酯 1-Hexadecyl acetate	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284	0.70	98	
33	十六碳酸 Hexadecanoic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	222	5.18	0.33	97
34	十六碳酸乙酯 Ethyl palmitate	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284	3.70	95	
35	丁酸-3-甲基十六烷基酯 Butanoic acid, 3-methyl-hexadecyl ester	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	326	0.72	94	
36	花椒毒酚 Xanthoxol	C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	202	2.37	92	
37	花椒毒素 Xanthoxin	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	216	2.35	91	
38	油醇 Octadecenic alcohol	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	268	2.24	2.52	93
39	9,12-十八碳二烯酸 Octadec-9, 12- dienic acid	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280	13.74	92	
40	9,12-十八碳二烯酸乙酯 Ethyl octadec-9, 12-dienic acid ester	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	308	8.67	92	
41	油酸乙酯 Ethyl oleate	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	310	2.22	0.10	95
42	Z-十八碳-1-醇醋酸酯 Z-Octadecyl alcohol-[1] acetate	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	310	0.46	96	
43	硬脂酸乙酯 Ethyl stearate	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	312	0.06	0.33	95
44	5,8,11-十七碳三炔酸甲酯 Methyl heptadecyn-[5, 8, 11]-oic acid ester	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	272	18.74	94	
45	香柑内酯 Bergapten	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	215	0.43	95	
46	6-乙酰基-2,5-二羟基-1,4-萘醌 1,4-Naphthoquinone, 6-acetyl-2,5-dihydroxy	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub>	232	1.24	92	
47	欧芹酚甲醚 Osthole	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	244	0.71	97	
48	帕布列诺 Pabuleno	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	286	2.18	98	
49	异氧化前胡素 Isooxyeucedanin	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	286	0.66	95	
50	异欧前胡素 Isoimperatorin	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	270	0.28	96	
51	氧化前胡素 Oxyeucedanin	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	286	1.21	95	
52	比克白芷内酯 Byakangelicin	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>7</sub>	334	0.90	94	
53	棕榈酸十二烷基酯 Dodecyl palmitate	C <sub>28</sub> H <sub>56</sub> O <sub>2</sub>	424	8.79	96	
54	丙二醇-油酸酯 Propyleneglycol monooleate	C <sub>21</sub> H <sub>40</sub> O <sub>3</sub>	340	2.23	95	
55	棕榈酸十四烷基酯 Tetradecyl palmitate	C <sub>30</sub> H <sub>60</sub> O <sub>2</sub>	452	2.09	96	

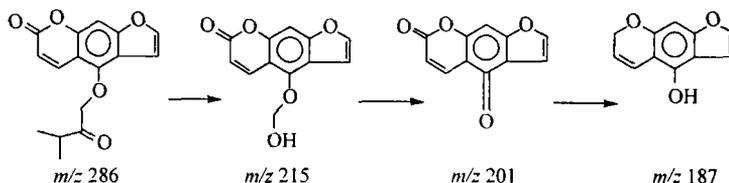
A. 超临界法提取的白芷油 (oil of radix angelical dahuricae extracted by supercritical fluid extraction); B. 水蒸气蒸馏法提取的挥发油 (oil extracted by distillation)

### 3.2 提取方式的比较

白芷挥发油虽可以用水蒸气蒸馏法提取,但由于白芷含有大量淀粉,药材极易糊化,不利于操作;由于提取时间较长,挥发油与空气及光长时间接触会逐渐氧化变质,颜色变深,形成树脂样物质,产率较低。因此,对这类药材的提取应寻求更温和的方法。而近几年兴起的超临界 CO<sub>2</sub> 萃取技术对含有挥发性成分的中药来说,是一种有效的新型分离技术,整个操作过程耗时短,效率高,操作温度低,可大量保存药材的有效成分,可广泛地运用于中药的有效成分的提取。

### 3.3 解析过程分析

值得注意的是,在 SFE 萃取物中,含较高的不饱和脂肪酸及其酯类,如亚油酸和亚油酸乙酯 (22.41%) 及香豆精类 9 种,占总化合物的 11.44%,其中呋喃并香豆精类 8 种。现分别以 48 号和 51 号两种香豆素类化合物为例,简述一下解析过程。图 2 为 48 号峰的 EIMS 图谱。其分子量为 286,主要质谱数据为  $m/z$  286 ( $M^+$ )、215、201、187 等。其碎裂方式为:



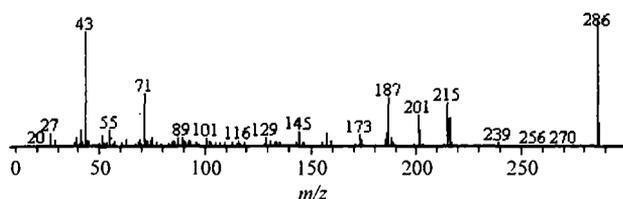


图 2 48号峰的 EHMS质谱图

Fig 2 Electron impact ionization mass spectrum (EHMS) of No 48 chromatographic peaks

图 3 为 51 号峰的 EHMS 图谱。其分子量为 286, 主要质谱数据为  $m/z$  286 ( $M^+$ ), 215, 202 (B), 174 等。其碎裂方式为:

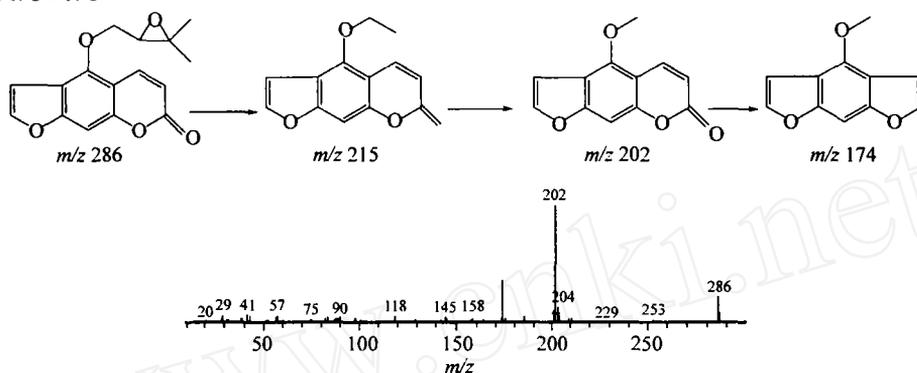


图 3 51号峰的 EI-MS质谱图

Fig 3 EHMS of No 51 chromatographic peaks

### 3.4 结论

据文献报道,白芷药材中香豆精类为白芷有效成分,具有抗菌、镇静、降压及抗心律不齐等作用。采用超临界技术从白芷药材中不仅可以萃取出挥发性成分,还可以得到分子量较小的香豆素类有效成分,能最大限度地利用药材。实验证明,提取后的白芷药渣,无特异香气,经薄层色谱检查,不含香豆素类化合物,从另一个侧面证明了药材有效成分已完全提取出来。

### References

- 1 Ren Renan (任仁安). *Chinese Traditional Medical Identification* (中药鉴定学). Shanghai (上海): Science and Technology Press of Shanghai (上海科技出版社), 1986: 136
- 2 Wei Yuping (魏玉平), Liu Jun (刘俊). *Journal of Chinese Traditional and Herbal Drugs* (中草药), 2000, 31 (5): 349 ~ 350
- 3 Liang Mingjin (梁明金), Yang Guangde (杨广德). *Journal of Chinese Traditional Patent Medicine* (中成药), 2000, 22 (12): 29 ~ 830
- 4 Editorial Committee of the Pharmacopoeia of People's Republic of China (中华人民共和国药典委员会). *The Pharmacopoeia of People's Republic of China* (Part ) (中华人民共和国药典, (一部)). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2000: 48
- 5 Zhou Jiming (周继铭), Yu Zhaoqing (余朝菁). *Journal of Chinese Traditional And Herbal Drugs* (中草药), 1987, 18 (6): 2 ~ 6
- 6 Yao Chuan (姚川), Zhou Chengming (周成明). *Journal of Chinese Medicinal Materials* (中药材), 1990, 13 (12): 34 ~ 36

# Analysis of Volatile Components in Essential Oil of Radix Angelicae Dahuricae of Supercritical Fluid Extraction by Gas Chromatography/Mass Spectrometry

Mi Hong\*

(Jilin Institute of Traditional Chinese Medicine, Changchun 130021)

Qu Lili, Ren Yulin

(College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021)

Xing Junpeng, Liu Zhiqiang, Jia Yiqun

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

**Abstract** The essential oil of radix *Angelicae dahuricae* was extracted by supercritical fluid extraction (SFE), and analyzed by combined capillary gas chromatography/mass spectrometry, 55 compounds were identified and their relative contents were determined. Compared with the method of distillation, SFE is an efficient and stable method. The percentage of the essential oil extract by SFE is 3.6%, while that of the method of distillation is only 0.1%. The results also showed that the essential oil extracted by SFE can reserve all the useful compounds.

**Keywords** Radix *Angelicae dahuricae*, supercritical fluid extraction, gas chromatography, mass spectrometry

(Received 11 December 2003; accepted 18 August 2004)

## 2005 年度《理化检验 化学分册》杂志征订启事

《理化检验 化学分册》杂志创刊于 1963 年,系由上海材料研究所与机械工程学会理化检验分会联合主办的技术类刊物。主要报道材料的化学分析与仪器分析专业领域中的新方法、新技术、新设备以及国内外的研究方向。“面向生产、注重实用、反映动向、兼顾普及”是刊物的编辑方针,旨在最大程度地满足不同层次读者的需要。涉及的领域为机械、冶金、石油化工、环境科学、生命科学等。主要栏目有“试验与研究”、“工作简报”、“知识与经验介绍”、“综述”、“专题讲座”、“读者园地”、“动态与信息”等。

《理化检验 化学分册》为国内理化检验行业权威刊物,中国期刊方阵中双效期刊。已被列为全国中文核心期刊、中国科技论文统计用期刊、美国“CA 千种表”中我国化学化工类核心期刊、中国学术期刊(光盘版)和中国期刊网全文数据库及美国工程信息公司 Ei Page One 数据库收录期刊。

为扩大期刊信息量,缩短发稿周期,以适应科技发展的需要,应广大读者、作者的要求,从 2005 年起,本刊内页增至 80 页。

本刊为月刊,大 16 开本,每月 18 日出版,由邮局征订向国内外公开发行,邮发代号:4-182,每册定价:8.00 元,全年 12 期共 96.00 元。

欲订阅本刊的单位与个人,请尽快到当地邮政局(所)办理订阅手续,切勿贻误。

本刊地址:上海市邯郸路 99 号,邮编:200437,电话:021-65556775-263, 021-55882970,传真:021-65544911, E-mail: pta-ca@mat-test.com 或 mppnc@81890.net,网址:www.mat-test.com。