

闪蒸——毛细管气相色谱——质谱法 分析中草药的挥发性成份(Ⅱ)

李兆琳 薛敦渊 陈耀祖

(兰州大学分析测试中心)

(摘要) 本文采用闪蒸毛细管气相色谱——质谱法对高良姜和四川桔皮的挥发性成份进行了分析, 并与常规分析(水蒸气蒸馏——溶剂萃取)方法进行了对照, 两者结果基本相同。本文还对闪蒸分析的条件进行了探讨。实验结果证明, 闪蒸分析是研究中草药挥发性成份的一种简便、快速、有效的方法。

闪蒸——气相色谱法是近年发展起来的新技术, 已经成功地用于分析塑料和合成橡胶等高分子材料中残存的挥发性单体或填充剂^[1-5], 本实验室已经证明了闪蒸——毛细管气相色谱——质谱法是分析中草药挥发性成份的一种有前途的工具^[6]。本文采用这一新技术对中草药高良姜和四川桔皮的挥发性成份进行了分析, 并与常规分析方法进行了对照, 两种方法的结果基本相同, 它还具有分析迅速、操作简便, 中草药用量少, 重现性好等优点, 而且由于在线分析, 不需要任何化学试剂和化学处理, 从而排除了溶剂对原有成份的干扰, 避免了化学处理过程中破坏和损失原有成份的可能性。

实 验

1. **样品:** 高良姜为市售, 桔皮采自四川(样品由兰州大学生物系张国梁同志鉴定, 分别为 the rhizomes of *Alpinia officinarum* Hance 和 the peel of Orange)。闪蒸样品为干燥的中草药粉末, 挥发油样品为水蒸气蒸馏——溶剂萃取制得。

2. **仪器** 岛津GC-9A气相色谱仪; MAT-312 色谱质谱联用仪。

3. 实验条件

(1) **GC条件** 色谱柱为PEG-20M石英毛细管色谱柱L20m× ϕ 0.20mm(北京石油化工研究院); 检测器FID; 载气N₂, 60ml/min; 尾吹气N₂, 40ml/min; H₂, 40ml/min; 空气, 400ml/min; 汽化室、检测室温度240℃。

(2) **GC/MS条件** 载气He, 60ml/min; 汽化室温度280℃; 分离器温度270℃; 离子源EI; 离子源温度220℃; 电子能量70ev; 扫描速度1.6sec/全程。

1985年7月11日收

结果与讨论

1. 图1(a, b)、图2(a, b)分别是高良姜、四川桔皮闪蒸和水蒸气蒸馏——溶剂萃取法

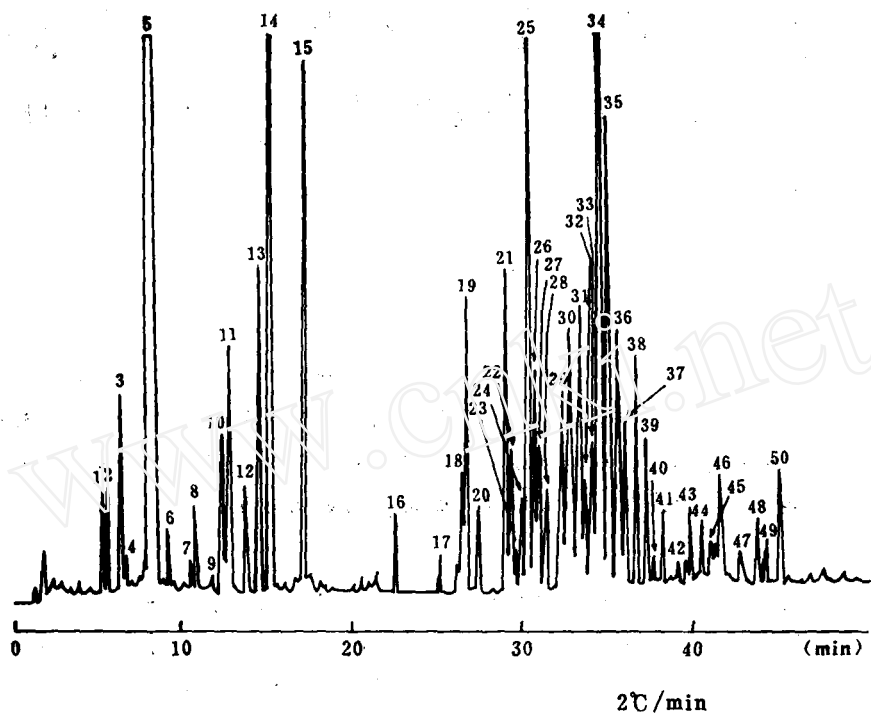


图1a 高良姜闪蒸气相色谱图 (250°C, 45sec, 柱温70 $\xrightarrow{2^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 180°C)

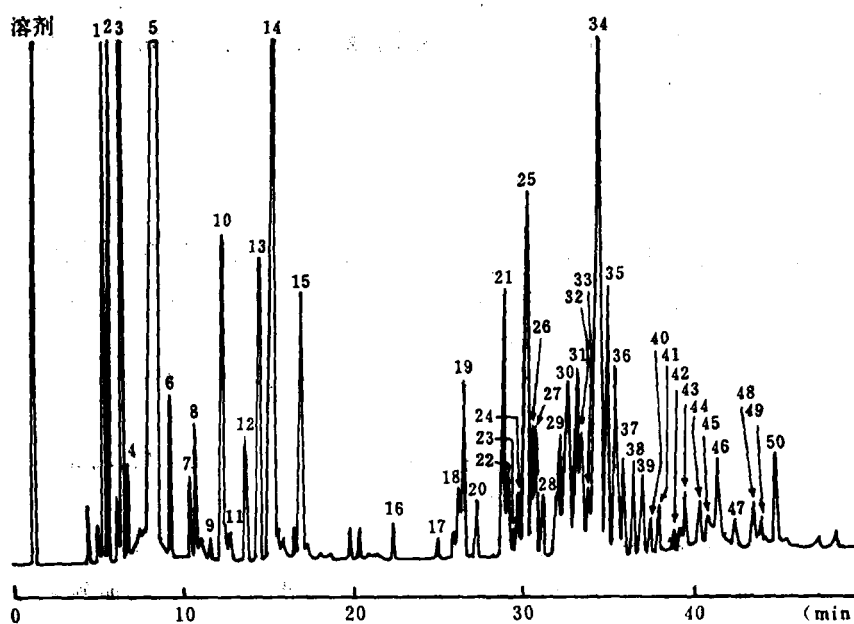


图1b 高良姜水蒸气蒸馏—溶剂萃取所得挥发油的色谱图 (柱温70 $\xrightarrow{2^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 180°C)

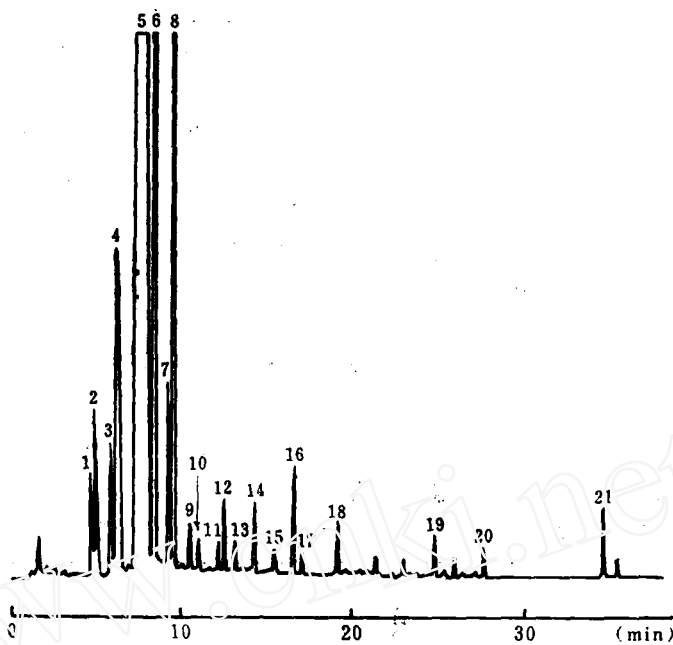


图2a 四川桔皮闪蒸气相色谱图 (250℃, 30sec, 70 $\xrightarrow{3\text{℃/min}}$ 180℃)

的对照色谱图;表1、表2分别是这两种中草药的主要挥发性组份质谱鉴定和色谱定量结果。可以看出,两种方法所得的结果基本相同,只是在峰的强度上有所差异,定性结果与文献相符〔7〕。

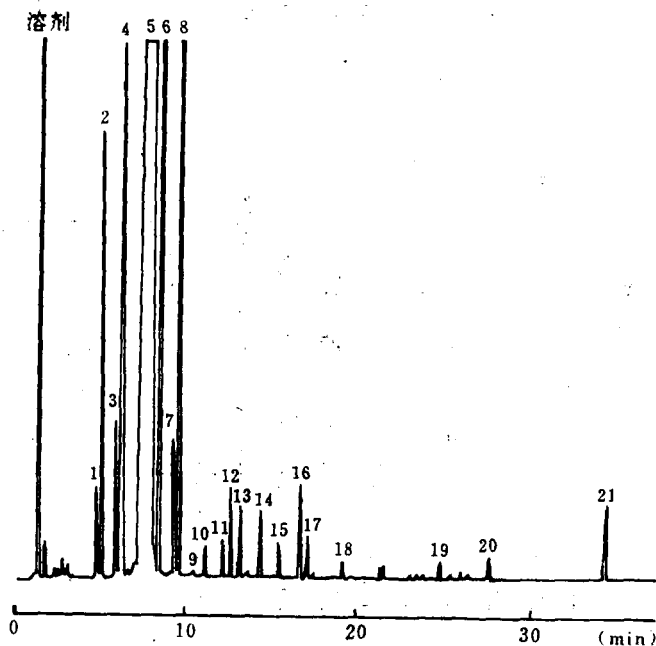


图2b 四川桔皮水蒸气蒸馏-溶剂萃取所得挥发油的气相色谱图 (柱温70 $\xrightarrow{3\text{℃/min}}$ 180℃)

表1 高良姜挥发性成份分析结果

峰号	分子量	分子式	化合物中文名称	化合物英文名称	含量 (%)		文献
					闪蒸法	常规法	
1	136	C ₁₀ H ₁₆	α-蒎烯	α-pinene	0.47	2.00	(8) P 180
2	136	C ₁₀ H ₁₆	蒎烯	camphene	0.48	1.78	(8) P 24
3	136	C ₁₀ H ₁₆	β-蒎烯	β-pinene	1.16	3.21	(8) P 182
4	136	C ₁₀ H ₁₆	香叶烯	myrcene	0.10	0.30	(7) P 60
5	154	C ₁₀ H ₁₈ O	1,8-桉叶素	1,8-cineol	44.49	47.56	(8) P 48
6	154	C ₁₀ H ₁₈ O	冬青油烯水合物	sabinene hydrate	0.22	0.38	(8) P 198
7	134	C ₁₀ H ₁₄	对聚伞花素	p-cymene	0.08	0.15	(8) P 58
8	136	C ₁₀ H ₁₆	α-松油烯	α-terpinene	0.47	0.55	(8) P 204
9	126	C ₈ H ₁₄ O	6-甲基-烯-5-戊酮-2	6-methylhept-5-en-2-one	0.09	0.11	(8) P 142
14	152	C ₁₀ H ₁₆ O	樟脑	camphor	9.28	7.74	(8) P 26
15	154	C ₁₀ H ₁₈ O	芳樟醇	linalool	2.45	1.36	(8) P 108
19	154	C ₁₀ H ₁₈ O	γ-松油醇	terpinen-4-ol	1.38	0.95	(8) P 208
20	204	C ₁₅ H ₂₄	α-佛手柑油烯	α-bergamotene	0.32	0.27	(9) P 1025 A 1-501-1
23	204	C ₁₅ H ₂₄	γ-榄香烯	γ-elemene	0.10	0.08	(9) P 1024 A 1-519-1
24	154	C ₁₀ H ₁₆ O	α-蛇麻烯	α-humulene	0.40	0.37	(8) P 90
25	204	C ₁₅ H ₂₄	α-松油醇	α-terpineol	4.33	2.17	(8) P 210
26	204	C ₁₅ H ₂₄	β-愈创木烯	β-guaiene	0.96	0.58	(9) P 1026 A-0-149
31	204	C ₁₅ H ₂₄	β-甜木药烯	β-bisabolene	1.77	1.36	(9) P 1025 A 1-503-1
34	204	C ₁₅ H ₂₄	β-芹子油烯	β-selinene	11.32	7.11	(8) P 202
35	204	C ₁₅ H ₂₄	δ-毕澄茄烯	δ-cadinene	2.43	1.48	(9) P 1027 A 1-505-1
39	202	C ₁₅ H ₂₂	去氢白菖蒲烯	calamenene	0.68	0.42	(8) P 22
50	204	C ₁₅ H ₂₄	反-β-金合欢烯	trans-β-fornesene	0.55	0.76	(9) P 1023
已定性的成份的总含量 (%)					83.59	80.67	

表2 四川桔皮挥发性成份分析结果

峰号	分子量	分子式	化合物中文名称	化合物英文名称	含量 (%)		文献
					闪蒸法	常规法	
2	136	C ₁₀ H ₁₆	α-蒎烯	α-pinene	0.67	0.74	(8) P 180
3	136	C ₁₀ H ₁₆	β-蒎烯	β-pinene	0.27	0.35	(8) P 182
4	136	C ₁₀ H ₁₆	香叶烯	myrcene	1.73	1.91	(7) P 60
5	136	C ₁₀ H ₁₆	α-柠檬烯	α-limonene	88.80	88.27	(8) P 106
6	154	C ₁₀ H ₁₈ O	冬青油烯水合物	sabinene hydrate	4.91	4.36	(8) P 198
7	136	C ₁₀ H ₁₆	对聚伞花素	p-cymene	0.20	0.21	(8) P 58
8	136	C ₁₀ H ₁₆	α-松油烯	α-terpinene	2.27	2.56	(8) P 204
已定性的成份的总含量 (%)					98.85	93.40	

2. 闪蒸分析的进样量 闪蒸分析中草药的进样量, 视样品和仪器的条件而定。就样品而言, 含挥发性成份高的, 进样量少些; 含挥发性成份低的, 进样量多些。作者在本文的实验条件下尝试对十多种中草药闪蒸分析, 进样量从5—20mg左右都得到了比较满意的结果。

3. 闪蒸时间与蒸出量的关系 图3是高良姜五种主要挥发性组份在250℃时绝对蒸出量随闪蒸时间变化的曲线。由图3看出, 在固定的闪蒸温度下, 当闪蒸时间变化时, 各组份的绝对蒸出量具有类似的变化趋势, 即随着闪蒸时间的增加, 各组份的绝对蒸出量逐渐增加, 但是, 到达某一闪蒸时间以后, 各组份的绝对蒸出量趋于稳定。在改变闪蒸时间过程中, 考察这五种挥发性组份的相对蒸出量(%, 表3)看出, 组份A的相对蒸出量随着闪蒸时间的增加逐渐降低, 到达某一闪蒸时间区间时, 基本恒定, 过了这一区间, 又继续下降; 其它四种组份的相对蒸出量随闪蒸时间的增加逐渐增加, 到达某一闪蒸时间区间时, 基本恒定, 过了这一区间后又继续下降。

当闪蒸时间变化时, 组份A和其它四种组份的相对蒸出量变化趋势不同, 可能是由于它们的性质(沸点等)不同引起的。当到达某一闪蒸时间后, 五种组份的相对蒸出量都出现下降趋势, 这是由于闪蒸炉本身的性质引起的。本实验采用的闪蒸器为管炉型, 升温速度慢, 使样品达到设定温度的时间(TRT)比较长(作者曾经观察, 设定温度为250℃时, 当进样杆将样品送入炉中3分钟后, 样品才能达到设定温度), 因此, 在一定的时间内, 控制闪蒸时间(样品在炉中停留的时间)的过程, 就是使样品逐渐升温的过程, 样品中的挥发性组份就是在使样品逐渐升温的过程中蒸出来的。当闪蒸时间到达使绝大多数挥发性组份的相对蒸出量出现下降趋势, 这时的实际炉温使样品中挥发性组份蒸出, 同时, 样品中的不挥发组份已出现分

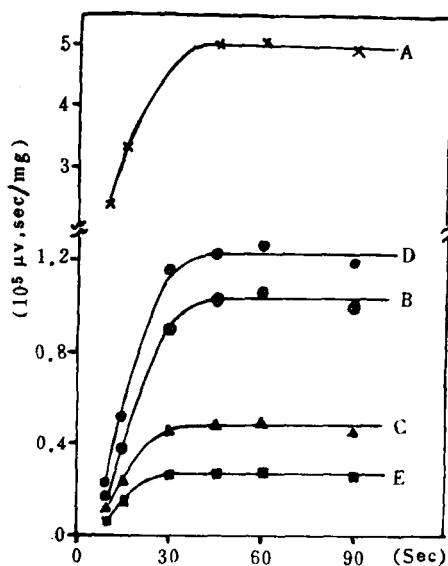


图3 闪蒸时间与绝对产量的关系(250℃)
A. 峰5, B. 峰14, C. 峰25, D. 峰34,
E. 峰35

表3 闪蒸时间与相对蒸出量的关系 (250℃)

组 分	闪蒸时间 (sec)	相对蒸出量 (%)					
		10	15	30	45	60	90
A		81.85	64.21	48.01	44.49	44.65	42.70
B		6.45	7.34	9.13	9.28	8.72	7.64
C		3.00	4.53	4.68	4.33	4.10	3.61
D		5.12	8.17	11.83	11.44	11.05	9.86
E		1.47	1.77	2.56	2.49	2.39	1.99

解现象, 分解的成份也随之蒸出, 这些成份的相对蒸出量增加, 就使样品中挥发性组份的相对蒸出量减少。因此, 在特定的闪蒸温度下, 闪蒸时间既不能太短, 也不能太长, 闪蒸时间太短, 大多数挥发性组份的绝对蒸出量太少, 不利于GC/MS检测; 闪蒸时间太长, 样品本身可能出现分解现象。一般应将闪蒸时间选择在绝对蒸出量和相对蒸出量基本稳定的条件下。

4. 闪蒸温度与蒸出量的关系 图4是高良姜的五种主要挥发性组份在固定的闪蒸时间(45sec)下, 绝对蒸出量随闪蒸温度变化的曲线。表4列出了改变闪蒸温度时这五种挥发性组份的相对蒸出量。从图5和表4看出, 其变化趋势与固定温度改变闪蒸时间类似。同样, 在特定的闪蒸时间下, 也应选择适宜的闪蒸温度。一般宜将闪蒸温度选择在绝对蒸出量和相对蒸出量基本稳定的条件下。

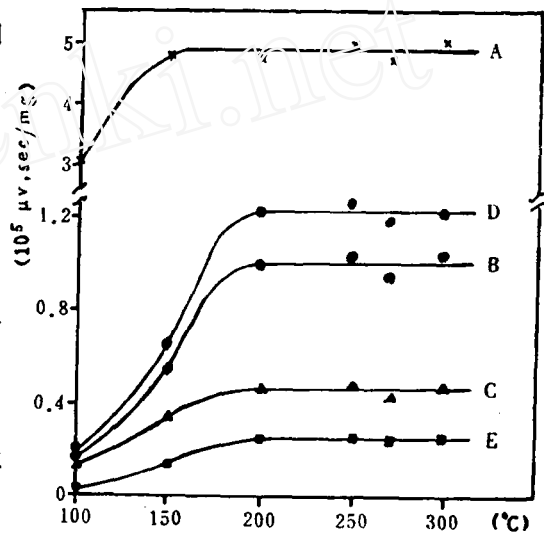


图4 闪蒸温度与绝对产量的关系(闪蒸时间45sec.)

A. 峰5, B. 峰14, C. 峰25, D. 峰34, E. 峰35

表4 闪蒸温度与相对蒸出量的关系 (45sec)

组 份	闪蒸温度(°C)	相对蒸出量 (%)					
		100	150	200	250	270	300
A		82.64	61.51	46.02	44.31	43.04	42.50
B		3.93	7.18	9.69	9.28	8.63	7.27
C		3.00	4.39	4.70	4.33	4.12	3.27
D		4.57	7.91	11.82	11.44	11.29	8.65
E		1.32	1.61	2.56	2.43	2.50	1.80

4. 闪蒸分析的重现性 表5是闪蒸温度250℃、闪蒸时间45sec时, 高良姜重复进样5次的定量数据。由表5看出, 只要严格控制闪蒸分析的条件, 中草药的闪蒸分析就会得到重

现性好的结果。

表5 高良姜闪蒸分析的重现性试验结果 (250°C, 45sec)

组 份	试验次数	1	2	3	4	5	平 均
	结 果(%)						
A		44.00	44.79	44.15	45.01	44.52	44.49
B		9.34	9.03	9.40	9.00	9.63	9.28
C		4.26	4.26	4.34	4.12	4.68	4.33
D		11.16	11.15	11.53	11.41	11.36	11.32
E		2.36	2.35	2.43	2.31	2.71	2.43

参 考 文 献

- [1] John Chin-An Hu, *Anal. Chem.* 53(2), 311A~318A(1981)
- [2] John Chin-An Hu, *J. Chromatog. Sci.* 19, 634(1981)
- [3] 杨修植, 陈瑞莲, PGC检定PVC增塑剂, 上海高分子年会 (1981)
- [4] 龚正烈等, PGC检定骨固剂中残留组成, 第一次PGC交流会, 南京 (1980)
- [5] 童国忠等, 闪蒸分析, 上海高分子年会 (1983)
- [6] 陈耀祖等, 色谱, 2(3), 148(1985)
- [7] Yoshiro Masada, *Analysis of Essential Oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry*, Hirokawa Publishing Company Inc. Tokyo (1975)
- [8] 日本香料协会, テルペンスペクトル集成, 东京广川书店 (1973)
- [9] Estenhagen, S. Abrahamson, F. W. McLafferty, *Registry of Mass Spectral Data*, New York, John Wiley and Sons(1974)

Analysis of Volatile Constituents of Chinese Medicinal Herbs by Flash Distillation-Capillary Gas Chromatography-Mass Spectrometry(II)

Li Zhaolin, Xue Dunyuan & Chen Yaozu
(Analytical & Testing Center, Lanzhou University)

Received 11, July 1985

Abstract

In present work, the volatile constituents of Chinese medicinal herbs, the rhizomes of *Alpinia officinarum* Hance, the peel of the fruit of Orange have been analyzed by means of flash distillation/capillary gas chromatography/mass spectrometry. The results obtained were similar to that of ordinary methods of steam distillation-extraction. The conditions of flash distillation have been studied. These experimental results proved that such a method was a promising tool for analysis of volatile constituents of natural products. Its main features were quick performance, simple manipulation and micro quantity of biological sample used.