超临界 CO_2 提取的百合挥发油化学成分的 GC-MS 分析

傅春燕[1]，刘永辉[2]，曾立[1]，李杰红[1]，扬子辉[3]，陈波[3](1.邵阳医学高等专科学校，湖南 邵阳 422000；2.湖南省新邵县红十字会医院，湖南 邵阳 422000；3.湖南师范大学化学生物学及中药分析教育部重点实验室，长沙 410081)

摘要：目的 研究百合挥发油化学成分。**方法** 采用超临界 CO_2 提取方法，GC-MS 联用技术鉴定百合挥发油成分，并用峰面积归一化法测定各成分的相对百分含量。**结果** 超临界 CO_2 流体萃取法提取的挥发油共鉴定出 50 种成分，占挥发油总成分的 72.96%。**结论** 超临界提取百合挥发油成分多、效率高，与水蒸气蒸馏提取出的挥发油成分有差异。

关键词：百合；挥发油；超临界提取；气相色谱-质谱联用

中图分类号：R931. 6; R917. 1　　**文献标志码：**B　　**文章编号：**1007-7693(2015)06-0715-04

DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007-7693.2015.06.018

GC-MS Analysis of the Composition of the Volatile Oil from Lilii Bulbus by Supercritical-CO_2 Fluid Extraction

FU Chunyan[1], LIU Yonghui[2], ZENG Li[1], LI Jiehong[1], YANG Zihui[3], CHEN Bo[3](*1.Shaoyang Junior Medicine College, Shaoyang 422200, China; 2.Red Cross Hospital at Xinshao County of Hunan Province, Shaoyang 422000, China; 3. Key Laboratory of Chemical Biology & Traditional Chinese Medicine Research, Ministry of Education, Hunan Normal University, Changsha 410081, China*)

ABSTRACT: OBJECTIVE To research the volatile oil from Lilii Bulbus. **METHODS** The volatile oil from Lilii Bulbus was extracted by supercritical-CO_2 fluid extraction(SFE) and identified by GC-MS. The relative percentage content of components was determined by the area normalization method. **RESULTS** 50 components of Lilii Bulbus had been identified by SFE, which accounted for above 72.96% of the total volatile oil. **CONCLUSION** The volatile oil by SFE had many components and high efficiency. There were differences between SPE and steam distillation.

KEY WORDS: Lilii Bulbus; volatile oil; supercritical-CO_2 fluid extraction; GC-MS

百合(*Lilium brownii* F.E. Brown var. *viridulum* Baker)为百合科多年生草本植物，为湖南邵阳特色的一种药食两用的名贵中药，主产于湖南新邵、隆回、邵东等地。据医药典籍《本草纲目》记载，百合味甘、微苦、性平，具有补益心肺、固肾、补脑、清心、安神、镇静、清润肺燥、调理脾胃、益气调中、清热止咳、养阴止血、消暑等功效。其鳞茎主要含有甾体皂苷、酚性甘油苷、多糖、氨基酸、磷脂以及微量元素等成分[1-2]。药理研究表明百合具有滋阴、润肺、增强肌体免疫、抗肿瘤、降血糖、抗氧化活性等功效[3]。挥发油作为评价百合质量的重要指标之一，具有祛痰、止咳、平喘等作用，且对慢性肺炎和急性支气管炎有显著疗效[4]。鉴于超临界提取百合挥发油还未见报道，本研究采用超临界 CO_2 提取方法，并用 GC-MS 技术鉴定其成分，共鉴定出 50 种挥发油化合物，并采用峰面积归一法测定了各成分的相对含量。并与水蒸气蒸馏法提取的挥发油成分进行了对照，明确了两者成分的差异。

1 仪器与材料

1.1 药材与试剂

百合由本课题组在 2013 年 8 月于邵阳隆回百合栽种基地采得的新鲜百合，自然晾去水分，真空烘干，得干百合药材片 Lilii Bulbus。该药材由湖南师范大学生命科学院李建中教授鉴定为百合科百合属植物百合(*Lilium brownii* F.E. Brown var. *viridulum* Baker)地下鳞茎部分。所用试剂均为分析纯，水为重蒸去离子水。

1.2 仪器

HA231-50-06 型超临界萃取装置(江苏南通华安超临界萃取有限公司)；FZ102 微型植物试样粉碎机(天津泰斯特仪器有限公司)；GCMS-QP2010 气质联用仪(日本岛津)，SPME 手动进样手柄；CO_2(食品级)。

基金项目：湖南省科技计划项目(2013SK3280)

作者简介：傅春燕，女，硕士，讲师　Tel: 13762850152　E-mail: syyzcyf2013@163.com

2 方法

2.1 提取方法

SFE 流程：CO_2 钢瓶→冷冻系统→高压泵→萃取釜→解析釜→冷冻系统(循环)。取百合干燥药材研磨成粉，过 60 目筛，取 25 g 装于萃取釜中，设定萃取釜工艺参数：压力为 45 MPa，温度为 50 ℃，流量为 20 $L·h^{-1}$，萃取时间为 5 h。从解析釜出料口出料得黄色粘稠液体。萃取率为 0.65%

2.2 供试液的制备

取 5 μL 挥发油溶解于 500 μL 环己烷。

2.3 GC-MS 分析条件

2.3.1 采用直接进样法 GC 条件：CBP1-S25-050 石英弹性毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm，RESTEK USA)；He 载气，线流速为 36 $cm·s^{-1}$；进样口温度为 280 ℃；不分流进样，程序升温：40 ℃保持 4 min，然后以 3 $℃·min^{-1}$ 的升温速率升至 270 ℃，再保持 10 min；柱流量为 1 $mL·min^{-1}$，解析 5 min。MS 条件：电离方式 EI，电子能量为 70 eV；离子源为 200 ℃；接口温度为 260 ℃；溶剂延迟时间为 3.5 min；质量扫描范围 *m/z* 50~600 amu，扫描速率为 3.12 scans/s。

2.3.2 气质联用分析 用微量进样器分别吸取环己烷和供试液各 1.0 μL 按“2.3.1”项下色谱条件进行空白实验、样品实验。

3 结果与讨论

3.1 百合挥发油成分在超临界条件下的萃取分析

百合挥发油成分在超临界条件下进行萃取及分析得到的总离子色谱图见图 1。分析的 GC-MS 谱图扣除环己烷本底分离得到 58 个峰，用峰面积归一化法测量出各组分的相对百分含量(峰面积百分数)，利用计算机谱库(NISTO 2 版本)对各色谱峰进行检索，选择匹配率>80%的检索结果，并与标准谱图进行比较，共鉴定 50 种物质，占峰面积的 72.96%。结果见表 1。

由表 1 可知，超临界提取的百合挥发油中所鉴定的主要成分为烷烃、烯烃、脂肪酸、酯类化合物，其中烃类化合物相对含量占 20.29%，羧酸类化合物占 36.42%，酯类化合物占 14.35%。百合提取物具有抗癌作用，对控制白血病，抑制肿瘤细胞生长等有明显功效。一般认为，在人体内起抗癌作用的主要是不饱和脂肪酸，特别是油酸，具有预防和治疗高血压、冠心病、动脉粥样硬化等心血管疾病的功效[4]。亚油酸是人体的必需脂肪酸，亚油酸和亚油酸乙酯在降血压、降血脂，防治心血管疾病方面具有重要作用，对癌细胞培养物具有毒杀作用[5]。角鲨烯是一种天然三萜烯类、多不饱和脂肪族烃类化合物，含有 6 个非共轭双键，具有抗癌、抗肿瘤、抗疲劳、抗心血管疾病、抗感染等作用[6]。

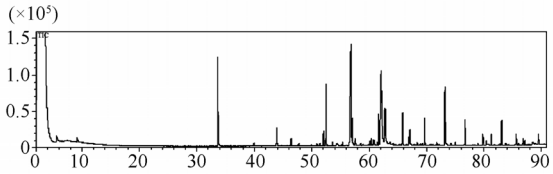

图 1 百合挥发油成分总离子流色谱图

Fig. 1 Totalion current chromatogram of the volatile component from bulbs of Lilii Bulbus

表 1 百合挥发油成分的 GC-MS 分析结果

Tab. 1 GC-MS analysis result of volatile component from Lilii Bulbus

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	相对含量/%	序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	相对含量/%
1	5.534	乳酸乙酯 Ethyl lactate	$C_5H_{10}O_3$	2.40	33	67.061	油酸 Oleic acid	$C_{18}H_{34}O_2$	1.33
2	9.140	4-甲氧基-2-戊酮 4-Methoxy-2-pentanone	$C_6H_{12}O_2$	0.81	34	68.354	[5-甲基-3-(3-丁烯基)]异恶唑 [5-Methyl-3-(3-butenyl)]isoxazole	$C_8H_{11}NO$	0.29
3	39.937	3,4-二甲基-3,4-己二醇 3,4-Dimethyl-3,4-hexanediol	$C_8H_{18}O_2$	0.23	35	69.689	未知化合物 No detected		2.51
4	40.626	2-甲氧基-4H-3,1-苯并恶嗪-4-酮 2-Methoxy-4H-3,1-benzoxazin-4-one	$C_{10}H_9NO_3$	0.09	36	71.749	二十二碳烷 Docosane	$C_{22}H_{46}$	0.27
5	43.911	乙基新戊基邻苯二甲酸酯 Ethyl neopentyl phthalic acid ester	$C_{15}H_{20}O_4$	1.92	37	71.927	(2E)- 2-甲基-3-碘-2-丙烯-1-醇 (2E)-2-Methyl-3-iodo-2-Propen-1-ol	C_4H_7IO	0.12
6	46.423	未知化合物 No detected		0.60	38	73.179	邻苯二甲酸二辛酯 DEHP	$C_{24}H_{38}O_4$	5.28
7	47.566	二异丁基甲酮 2,6-Dimethyl-4-heptanone	$C_9H_{18}O$	0.12	39	73.303	未知化合物 No detected		1.31
8	47.751	2,3-十一碳二酮 2,3-Undecadione	$C_{11}H_{20}O_2$	0.19	40	74.242	二正辛基二硫 Disulfide, dioctyl	$C_{16}H_{34}S_2$	0.19

续表 1

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	相对含量/%	序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	相对含量/%
9	48.189	2,3-戊二酮 2,3-Pentanedione	$C_5H_8O_2$	0.05	41	75.009	辛过氧酸-1,1-二甲基乙基酯 Tert-butyl octaneperoxoate	$C_{12}H_{24}O_3$	0.43
10	49.917	丙酮酸乙酯 Ethyl pyruvate	$C_5H_8O_3$	0.06	42	76.668	二十三烷 Tricosane	$C_{23}H_{48}$	3.38
11	50.908	2,2'-二甲基偶苯酰 2,2'-Dimethylbenzil	$C_{16}H_{14}O_2$	0.21	43	78.109	草酸异丁基丙酯 Oxalic acid, isobutyl propyl ester	$C_9H_{16}O_4$	0.12
12	51.092	2-十一碳烯酸 2-Undecylenic acid	$C_{11}H_{20}O_3$	0.05	44	78.368	丙酮基癸醚 Acetonyl decyl ether	$C_{13}H_{26}O_2$	0.05
13	51.406	十六烷 Hexadecane	$C_{16}H_{34}$	0.24	45	78.975	1,1-二氟十二烷 1,1-Difluoro dodecane	$C_{12}H_{24}F_2$	0.22
14	52.049	未知化合物 No detected		1.25	46	79.752	角鲨烯 Squalene	$C_{30}H_{50}$	0.80
15	52.460	新植二烯 Neophytadiene	$C_{20}H_{38}$	5.76	47	79.870	未知化合物 No detected		0.80
16	52.704	乙酸烯丙酯 Allyl acetate	$C_5H_8O_2$	0.09	48	80.388	1-(2-羟乙氧基)十三烷 1-(2-Hydroxyethoxy) tridecane	$C_{15}H_{32}O_2$	0.34
17	53.614	2-(3-甲基-2-丁烯基)-2-苯基-1,3-二氧戊烷 2-(3-Methyl-2-butenyl)-2-phenyl-1,3-dioxolane	$C_{14}H_{18}O_2$	0.36	49	81.236	二十四烷 Tetracosane	$C_{24}H_{50}$	1.13
18	55.387	十三酸甲酯 Methyl tridecanoate	$C_{14}H_{28}O_2$	0.33	50	82.755	2,2-二氟-4-碘异丙基葵酸酯 2,2-Difluoro-4-iodo isopropyl decanoate	$C_{13}H_{23}F_2IO_2$	0.07
19	56.822	正癸酸 Capric acid	$C_{10}H_{20}O_2$	23.88	51	83.065	角鲨烷 Squalane	$C_{30}H_{62}$	2.88
20	57.065	未知化合物 No detected		2.04	52	83.762	丙酸-2,2-二甲基- 1-[(乙酰氧基)甲基]-4-氧代丁基酯 Propanoic acid-2,2-dimethyl-1-[(acetyloxy)methyl]-4-oxobutyl ester	$C_{12}H_{20}O_5$	0.20
21	57.562	硬脂酸 Stearic acid	$C_{18}H_{36}O_2$	0.56	53	85.588	十五烷 Pentadecane	$C_{15}H_{32}$	1.45
22	58.500	十二酸异丙烯酯 Isopropenyl dodecanoate	$C_{15}H_{28}O_2$	0.11	54	85.965	2-十一酮 2-Undecanone	$C_{11}H_{22}O$	0.22
23	60.086	α-姜黄烯 α-Curcumene	$C_{15}H_{22}$	0.54	55	86.800	二十七烷 Heptacosane	$C_{27}H_{56}$	1.01
30	62.806	正碳十九酸 Nonadecanoic acid	$C_{19}H_{38}O_2$	3.19	56	87.091	未知化合物 No detected		0.70
31	65.836	未知化合物 No detected		2.84	57	89.478	二十八烷 Octacosane	$C_{28}H_{58}$	1.72
32	66.923	丙酸香茅酯 Citronellyl propionate	$C_{13}H_{24}O_2$	0.69	58	90.499	2,2-二氟葵酸异丙酯 2,2-Difluoro decanoate isopropyl	$C_{13}H_{24}F_2O_2$	0.03

3.2 与水蒸气蒸馏法的比较

百合超临界提取与水蒸气蒸馏提取的化合物(以露地栽培为例)[4]，种类上相差较大，相同化合物少。超临界提取的化合物的种类多、分子量大，含有萜类化合物，提取完全且效率高；而水蒸气蒸馏提取的化合物中芳香类化合物比较多，且含有较多的小分子烷烃类，可能是水蒸气蒸馏提取时温度较高造成的。超临界与水蒸气蒸馏提取化合物含量的比较见表 2。

4 结论

本实验采用超临界 CO_2 提取分析百合挥发油化学成分，该法具有操作简单、药材用量少、耗时短、能耗低、提取效率高、纯度高等优点，与水蒸气蒸馏提取出的挥发油成分有差异。本实验适用于百合挥发油成分的快速检测，可作为百合药材质量评估的方法之一。

表 2 超临界提取与水蒸气蒸馏提取化合物含量的比较

Tab. 2 The comparison of compound content between SPE and steam distillation

化合物	超临界/%	水蒸气蒸馏/%[4]
烷烃类	10.12	7.8
烯烃类	6.56	0
芳香烃类	0	71.57
萜类	10.24	0
有机酸类	27.12	1.24
酯和脂肪酸类	23.65	16.94
酮类	1.48	0
醇类及其他	3.06	2.45

REFERENCES

[1] QU W H, ZHOU R B, TONG Q Z. Study progress on chemical component of Lily [J]. Hunan Guid J Tradit Chin Med Pharmacol(湖南中医药导报), 2004, 10(3): 75-76, 88.

[2] MIMAKI Y, SATOU T, KURODA M, et al. Steroidal saponins from the bulbs of *Lilium candidum* [J]. Phytochemistry, 1999, 51(4): 567-573.

[3] FU C Y, LIU Y H, LI M J, et al. Quantitative determination of contents of two steroidal saponins in *Lilium brownii* by HPLC [J]. Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发), 2012, 24(9): 1250-1252, 1256.

[4] LI H J, NIU L X, LI Z N, et al. GC-MS analysis of the composition of the volatile oil from the bulbs of *L. lancifolium* Thunb. with different cultivated modes [J]. J Northwest A & F Univ(Nat Sci Ed)(西北农林科技大学学报 自然科学版), 2007, 35(3): 149-152.

[5] TU W L, G Y, ZHANG J J, et al. Analysis of fatty acid composition of eight kinds of pollens [J]. Acta Nutr Sin(营养学报), 2005, 27(4): 351-352.

[6] GUAN B, ZHEN W C. The extraction, purification and application of squalene [J]. Cereals Oils(粮食与油脂), 2010, 24(2): 44-46.

收稿日期：2014-08-28

微波消解-火焰原子吸收分光光度法测定三层共挤输液用袋中镁残留量及迁移量

陈瑜，陈超，俞辉，洪利娅(浙江省食品药品检验研究院，杭州 310004)

摘要：目的 建立三层共挤输液用袋材料中镁残留量及输液袋中镁迁移量的微波消解-火焰原子吸收分光光度法。**方法** 采用微波消解对样品进行消解处理，以火焰原子吸收光谱法测定样品中镁含量。**结果** 镁在 0~0.30 μg·mL^{-1} 内呈良好的线性关系(r=0.995 2)；镁含量测定的平均回收率为 95.95%(RSD=2.27%)。**结论** 该方法准确、灵敏、简便，适用于对三层共挤输液用袋材料中镁残留量及镁向输液中迁移量的测定。

关键词：火焰原子吸收分光光度法；三层共挤输液用袋；镁；迁移

中图分类号：R917.101 **文献标志码：**B **文章编号：**1007-7693(2015)06-0718-03

DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007-7693.2015.06.019

Determination of Mg and Mg Migration into Infusion of 3-Layer Co-extrusion Bags by Microwave Digestion FAAS

CHEN Yu, CHEN Chao, YU Hui, HONG Liya(*Zhejiang Institute for Food and Drug Control, Hangzhou 310004, China*)

ABSTRACT: OBJECTIVE To develop a method for determination of Mg and Mg migration into infusion of 3-layer co-extrusion bags by microwave digestion FAAS. **METHODS** The sample was digested by microwave digestion. Using FAAS to determine the content of Mg. **RESULTS** The method had a linear range between 0–0.30 μg·mL^{-1}(r=0.995 2). The average recovery of Mg was 95.95%(RSD=2.27%). **CONCLUSION** The method is accurate, sensitive, simple, and can be used for determination of Mg and mgmigration into infusion of 3-layer co-extrusion bags.

KEY WORDS: flame atomic absorption spectroscopy(FAAS); infusion of 3-layer co-extrusion bags; Mg; migration

随着技术的进步，国家经济水平的提高，输液包装塑料化是国际公认的发展趋势。目前在欧美等发达国家，软袋、塑瓶包装的输液产品已经成为市场主流，三层共挤输液用袋作为软包装输液袋越来越多地用于临床输液的包装。三层共挤输液用袋作为一种高风险的包装形式，国家食品药品监督管理局直接接触药品的包装材料和容器标准汇编(简称 YBB 标准)第六辑已有收载(YBB00112005)[1]。塑料材料在加工工艺中必须加入了一定量的添加剂作为改进剂，水滑石就是其中的一种主要的添加剂。欧洲药典第 8 版 3.16(非肠道制剂及眼科制剂用容器用聚丙烯)中对配

基金项目：浙江省科技厅省级重点实验室工程技术研究中心建设计划项目(2014E10006)；浙江省科技厅省级公益性技术应用研究计划项目(2014C37028)

作者简介：陈瑜，女，副主任药师 Tel: 13588166969 E-mail: jean.cy@163.com