

当归超临界 CO₂ 萃取物的 GC-MS 成分分析

刘 毅, 刘素香, 龚苏晓, 张铁军

天津药物研究院, 天津 300193

摘 要 目的: 对当归超临界 CO₂ 萃取物的化学成分进行分析。方法: 采用超临界 CO₂ 萃取法提取当归挥发油, 并通过气相色谱-质谱联用技术 (GC-MS) 对其主要的化学成分进行定性分析。结果: 经过 NIST 标准质谱数据库检索, 鉴定出 38 个化学成分。结论: 本研究为进一步开发利用当归挥发油提供实验基础。

关键词 当归; 超临界 CO₂ 萃取; GC-MS

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1674-6376(2010)05-0391-03

当归为伞形科植物当归 *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels 的干燥根, 作为传统中药材, 应用于临床已有 2 000 多年的历史, 具有补血活血、调经止痛、润肠通便的功效。当归的化学成分主要为精油和水溶性成分^[1-3]。文献显示当归含有大量的挥发油类成分^[4], 可分为酸性油、酚性油和中性油 3 部分。中性油主要成分为藁本内酯、正丁烯基苯酞等 6 种内酯类化合物, 其中量最高的是藁本内酯。本文采用甘肃岷县当归种植基地所产当归的干燥根, 利用超临界 CO₂ 萃取的方法 (SFE-CO₂) 提取当归精油, 采用气相色谱-质谱联用技术 (GC-MS) 进行成分分析^[5,6], 共分离鉴定出 38 个成分。

1 仪器与试剂

HA220-50-06 超临界 CO₂ 萃取仪 (江苏南通市华安超临界萃取有限公司); TRACEDSQ (Thermo Finnigan) 气相色谱-质谱联用仪。

三氯甲烷 (天津市康科德科技有限公司); 当归药材购自甘肃岷县, 经天津药物研究院张铁军研究员鉴定为当归 *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels 的干燥根。

2 方法与结果

2.1 当归挥发油的提取

将当归粉碎后, 过 40 目筛, 取一定量投入超临界萃取釜中, 萃取压力为 10 MPa, 萃取温度为 50℃, 萃取时间为 20 min, 得到挥发油为棕黄色, 收率为 1.1%。

2.2 色谱条件

色谱柱 DB-5MS (30 m×0.32 mm×0.25 μm); 程序升温, 初始温度 40℃, 恒温 10 min, 以 10

℃ / min 升温速度升至 170℃, 再以 5℃ / min 升温速度升至 230℃, 恒温 10 min; 进样口温度为 260℃; 载气 He; 体积流量 1.0 mL / min, 分流比 40 : 1。

2.3 质谱条件

电离方式 EI, 电子能量 70 eV; 离子源温度为 250℃; 辅助线温度 250℃; 采集方式为扫描, 扫描质量范围 33~400 amu。

2.4 结果

取当归挥发油用三氯甲烷溶解稀释, 在选定的条件下进行 GC-MS 分析, 得到当归挥发油总离子流图 (图 1), 共分离得到 50 个色谱峰。各色谱峰经质谱扫描, 通过计算机系统内 NIST 标准质谱数据库检索, 结合人工图谱解析, 查对有关资料^[7], 共鉴定出 38 个化学成分, 见表 1。

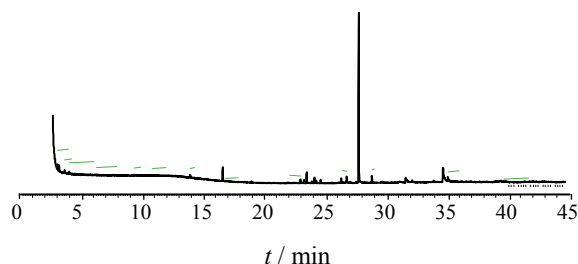


图 1 当归超临界 CO₂ 萃取物的气相色谱总离子流图
Fig 1. Gas chromatography ionic current of *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels extracted by SFE-CO₂

3 讨论

从总离子流图可以看出, 当归挥发油中藁本内酯的量最高, 并且在测定中发现, 只有当藁本内酯的色谱峰达到满量程时, 其他色谱峰才能显现出来; 其次是 (E,E)-12-甲基-1,5,9,11-十三烯, (E)-藁本内酯和 3-丁烯基苯酞。

收稿日期: 2010-04-18

基金项目: “十一五”科技支撑计划项目 (2007BAI37B06)。

作者简介: 刘 毅 (1979—), 女, 助理研究员, 研究方向为中药质量控制。E-mail: liuy@tjipr.com

表 1 当归挥发油 GC-MS 分析结果

Table 1 GC-MS analysis results of essential oil from *Angelica sinensis*

峰号	<i>t_R</i> /min	相对分子质量	分子式	化合物名称
1	3.20	100	C ₇ H ₁₆	3,3-二甲基戊烷
2	3.34	100	C ₇ H ₁₆	2-甲基己烷
3	3.40	100	C ₇ H ₁₆	庚烷
4	3.49	100	C ₇ H ₁₆	3-甲基己烷
5	3.68	126	C ₉ H ₁₈	3,4,5-三甲基-1-己烯
6	16.94	136	C ₁₀ H ₁₆	3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯
7	18.22	184	C ₁₃ H ₂₈	十三烷
8	19.29	150	C ₁₁ H ₁₈	(3 <i>Z</i> ,5 <i>E</i>)-1,3,5-十一烷三烯
9	19.94	170	C ₁₂ H ₂₆	5-甲基-十一烷
10	20.75	152	C ₁₀ H ₁₆ O	2,6-二甲基-3,5,7 辛三烯-2-羟基
11	21.05	170	C ₁₁ H ₂₂ O	6-十一酮
12	21.46	226	C ₁₆ H ₃₄	十六烷
13	22.62	204	C ₁₅ H ₂₄	胡椒烯
14	22.70	222	C ₁₅ H ₂₆ O	橙花叔醇
15	22.86	198	C ₁₄ H ₃₀	十四烷
16	23.32	175	C ₁₃ H ₁₉	6,10-二甲基-5,9-二烯十一炔
17	23.61	204	C ₁₅ H ₂₄	(<i>E</i>)-7,11-二甲基-3-亚甲基-1,6,10-十二碳三烯
18	23.82	188	C ₁₄ H ₂₀	(<i>E,E</i>)-12-甲基-1,5,9,11-十三烯
19	24.06	204	C ₁₅ H ₂₄	石竹烯
20	24.24	204	C ₁₅ H ₂₄	Spiro[5.5]undec-2-ene, 3,7,7-trimethyl-11-methylene
21	24.46	204	C ₁₅ H ₂₄	Cyclohexene-1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)
22	24.61	202	C ₁₅ H ₂₂	Benzene-1-methyl-4-(1,2,2-trimethylcyclopentyl)
23	24.72	204	C ₁₅ H ₂₄	Cyclohexene-3-(1,5-dimethyl-4- hexenyl)-6- methylene
24	24.97	204	C ₁₅ H ₂₄	Tricyclo[5.4.0.02.8]undec-9-ene-2,6,6,9-tetramethyl
25	25.93	134	C ₁₀ H ₁₄	2,6-二甲基-1,3,5,7 辛四烯
26	26.66	166	C ₁₁ H ₁₈ O	1,3- cyclohexene-1-methanol- α -2,6,6-tetramethyl
27	26.77	230	C ₁₆ H ₂₂ O	3-Cyclopentyl-1-(2,4-dimethylphenyl)-1-propanone
28	27.11	188	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	3-丁烯基苯酞
29	28.11	190	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	(<i>Z</i>)-藁本内酯
30	29.19	190	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	(<i>E</i>)-藁本内酯
31	31.27	242	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	肉豆蔻酸甲酯
32	31.84	334	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	1,2-benzenedicarboxylic acid butyl 2-ethylhexyl ester
33	32.48	270	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	十五酸乙酯
34	34.25	294	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	9,12-十八烷二烯酸甲酯
35	35.43	308	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	亚麻酸乙酯
36	35.55	280	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	亚油酸
37	35.92	312	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	棕榈酸丁酯
38	39.98	294	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	9-炔十八酸甲酯

本实验曾选用正己烷、醋酸乙酯和三氯甲烷分别溶解当归挥发油，进行 GC-MS 分析，结果，以三氯甲烷作为稀释溶剂的供试品溶液溶解性最佳，得到的色谱峰最多，因此，采用三氯甲烷制备供试品溶液。

参考文献

[1] 宋萍萍, 孔明毅, 徐增莱, 等. 三种当归属植物的化学成分研究[J]. 中草药, 2007, 38(6): 833-835.

[2] Pei Y, Tan C B, Xu W R, *et al.* Virtual evaluation on the activities of phthalides and terpenaels from *Angelica sinensis* [J]. *Chin Herb Med*, 2010, 2(3):236-241.

[3] 韦 玮, 龚苏晓, 张铁军, 等. 当归多糖类成分及其药

理作用研究进展[J]. 药物评价研究, 2009, 32 (2): 130-134.

[4] 阮 健, 王凤山, 车 鑫, 等. 当归挥发油的 GC 指纹图谱研究[J]. 中草药, 2006, 37 (9): 1338-1341.

[5] 易海燕, 何桂霞, 郭建生, 等. 超临界 CO₂ 萃取和水蒸气蒸馏法提取木香挥发油的比较研究[J]. 湖南中医药大学学报, 2010, 30 (1): 34-36.

[6] 刘 毅, 刘素香, 龚苏晓, 等. 当归药材 HPLC 指纹图谱及其液相色谱-质谱联用分析[J]. 药物评价研究, 2010, 33 (4): 259-262.

[7] 谢 静, 张 浩, 苏 丹, 等. HPLC 和 GC-MS 检测两种提取法所得当归挥发油的化学成分[J]. 华西药学杂志, 2008, 23 (1): 32-34