

◇ 研究报告 ◇

声表面波气相色谱仪快速定性分析姜黄挥发油*

柳小莉¹ 朱宏伟² 王芳³ 张小飞⁴ 黄小英³ 李慧婷¹ 陆艳艳²
孙林² 杨明^{1,3†} 何世堂^{2†}

(1 成都中医药大学 成都 611137)

(2 中国科学院声学研究所 北京 100190)

(3 江西中医药大学 南昌 330004)

(4 陕西中医药大学 咸阳 712000)

摘要: 应用声表面波气相色谱仪快速定性分析姜黄挥发油。声表面波气相色谱仪采用 DB-5 毛细管色谱柱, 初始温度 45 °C, 按 6 °C/s 程序升温至 160 °C, 将检测结果与气相色谱-质谱仪结果进行比较。在姜黄挥发油定性分析中, 声表面波气相色谱仪 20 s 完成检测, 而气相色谱-质谱仪需要 30 min 完成, 声表面波气相色谱仪检测更高效; 同时, 声表面波气相色谱仪与气相色谱-质谱仪共同检测出姜黄挥发油中 10 种化学成分, 且 10 种化学成分相对百分含量总和占挥发油总成分的 90% 以上, 由于色谱柱长度区别, 声表面波气相色谱仪检出的化学成分相对较少; 定量分析中, 对声表面波气相色谱仪进样方式进行了考察, 顶空进样与液体进样对化学成分相对百分含量检测有较大差异; 采用与气相色谱-质谱仪一致的液体进样方式, 对姜黄挥发油中反式石竹烯定量分析, 声表面波气相色谱仪最低检出限可以达到 16.9 pg, 在 0.001624 ~ 0.01624 mg/mL 范围内 $R = 0.9976$ 具有较好的线性关系, 且精密度和重复性较好。声表面波气相色谱仪能够用于姜黄挥发油的快速定性和定量分析, 为中药挥发油的分析提供了新的快捷的检测技术基础。

关键词: 姜黄挥发油; 声表面波气相色谱仪; 气相色谱-质谱仪; 快速检测; 定性分析

中图分类号: O656.31 文献标识码: A 文章编号: 1000-310X(2021)03-0358-09

DOI: 10.11684/j.issn.1000-310X.2021.03.006

Rapid qualitative analysis of turmeric volatile oil by surface acoustic wave gas chromatograph

LIU Xiaoli¹ ZHU Hongwei² WANG Fang³ ZHANG Xiaofei⁴ HUANG Xiaoying³
LI Huiting¹ LU Yanyan² SUN Lin² YANG Ming^{1,3} HE Shitang²

(1 Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China)

(2 Institute of Acoustics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(3 Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China)

(4 Shaanxi University of Chinese Medicine, Xianyang 712000, China)

Abstract: The turmeric volatile oil was analyzed by surface acoustic wave gas chromatography (GC-SAW). The GC-SAW was carried out on a DB-5 capillary column with an initial temperature of 45 °C and a programmed temperature of 6 °C/s to 160 °C. The detection results were compared with those of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that the qualitative detection of turmeric volatile oil could be completed by GC-SAW in 20 seconds, while GC-MS needed 30 minutes. The detection

2020-08-04 收稿; 2021-01-24 定稿

*国家自然科学基金项目 (81703720), 江西省重大科技研发专项 (20194ABC28009)

作者简介: 柳小莉 (1988-), 女, 陕西商洛人, 博士研究生, 研究方向: 中药制剂新工艺与新技术研究。

†通信作者 E-mail: mingyang26@126.com; heshitang@mail.ioa.ac.cn

speed of GC-SAW was faster. At the same time, 10 common chemical components were detected by GC-SAW and GC-MS, which accounted for more than 90% of the total components. There were relatively a few chemical components detected by GC-SAW due to the short chromatographic column. In the quantitative analysis, the sample injection mode of GC-SAW was investigated. There was a significant difference between headspace injection and liquid injection in the detection of compound content. The quantitative analysis of trans-caryophyllene in turmeric volatile oil was carried out adopting liquid injection method consistent with GC-MS. The detection limit of trans-caryophyllene in turmeric volatile oil was 16.9 pg, and the ideal linear relationship was obtained with $R = 0.9976$ in the range of 0.001624–0.01624 mg/mL, with excellent precision and repeatability. GC-SAW can be used for the rapid qualitative and quantitative analysis of turmeric volatile oil. It provides a novel and rapid detection technology basis for the analysis of volatile oil in traditional Chinese medicine.

Keywords: Turmeric volatile oil; Surface acoustic wave gas chromatography; Gas chromatography-mass spectrometry; Rapid detection; Qualitative analysis

0 引言

姜黄挥发油是从姜黄(*Curcuma Longa* L.)根茎中提取出来的一类挥发性油状混合物,由芳香化合物组成,具有抑菌、抗炎、抗肿瘤等作用^[1],应用范围广泛,涉及食品、医药、化妆品等领域,安全无毒的特点使姜黄挥发油受到越来越多的关注。姜黄挥发油药理作用与其化学成分组成和含量密切相关,化学成分差异受姜黄品种、生长环境、气候条件等因素影响,但主要成分有姜黄酮、姜黄酮、姜黄烯、没药烯、倍半水芹烯及桉油精等^[2-3]。目前姜黄挥发油中化学成分检测方法以气相色谱-质谱仪(Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)为主,需要对样品进行前处理,检测时间长,且GC-MS仪器昂贵,需要专业人员操作,在检测时间与工作效率上有一定的局限性,因此在探索能对姜黄挥发油化学成分快速简便的检测技术中,经过多方面的考量与对比,声表面波气相色谱仪(Surface acoustic wave gas chromatography, GC-SAW)成为本文在检测技术上的考察对象。

GC-SAW是基于声表面波传感器与气相色谱分离联用的有机气体分析仪,利用气相色谱柱将混合样品分离成纯组分,由声表面波传感器对其进行定量检测。其中声表面波传感器由声表面波谐振器和半导体制冷器组成。声表面波谐振器加上电路组成高频率稳定度振荡器,可以保证低浓度检测时有足够的信噪比。半导体制冷器保证检测时冷却检测器,便于被测组分吸附在检测器表面。检测

结束后加热检测器,将吸附在传感器表面的组分清除^[4]。声表面波传感器是利用气体吸附在器件表面引起声波传播速度的变化,从而引起频率的变化实现定量检测。声表面波传感器体积小,与毛细管色谱柱内径尺寸相当,由色谱柱聚集喷出的待测组分冷凝吸附在检测器表面,最大化低浓度瞬时气体的响应,进一步提升灵敏度。理论计算结果与实际测试结果显示,声表面波传感器的检测下限最低可至 10^{-13} g级别^[5]。声表面波传感器为非选择性传感器,对各种有机气体成分都有响应,同时由于声表面波传感器是利用气体吸附在其表面而引起频率的变化,因此其灵敏度与气体的挥发性成反比,相同温度条件下,挥发性差的组分更容易冷凝吸附,同时更难从检测器表面脱附,因而对其具有更高的灵敏度。GC-SAW使用金属毛细管柱,直接柱上加热,升温速率可达 $10\sim 20$ °C/s,升温速率快,且柱长较短,声表面波检测器响应速度快,因此单个样品的检测时间大大缩短,可实现20 s内所有组分全部出峰。

综上所述,GC-SAW具有检测灵敏度高、色谱柱升温速度快、仪器体积小等特点,可实现痕量气体的广谱(挥发和半挥发性有机物)、快速(< 5 min)、高灵敏度($10^{-9}\sim 10^{-12}$ 级)分析^[6-7],在公共安全、水质污染监测等方面体现了较好的应用优势^[5]。GC-SAW实际检测过程分为两个阶段:(1)采样阶段,气体被富集在样品预浓缩微捕集阱中;(2)分析阶段,被富集的样品由载气带入气相色谱柱中,经由色谱柱实现不同组分在时间上的分离,以此对不同组分定性,分离出的组分依次冷凝在SAW检测器

表面,再根据频率变化量的检测实现对被测组分的定量分析^[8]。GC-SAW仪器(图1)已经在2,4,6-三硝基甲苯(TNT)现场分析与制毒化学品羟亚胺残留物快速检测方面有较好应用,但在中药精油方面的检测还没有涉及。

本文使用中国科学院声学研究所研发的GC-SAW仪对姜黄挥发油中的化学成分进行检测,以姜黄挥发油GC-MS与GC-SAW检测结果进行比较对照,分析GC-SAW快速检测姜黄精油的潜在应用,为姜黄挥发油鉴定提供一种新的、更快捷的检测技术,为中药精油快速分析提供检测技术基础。

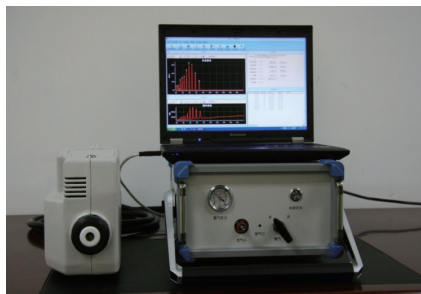


图1 GC-SAW设备图

Fig. 1 GC-SAW equipment diagram

1 材料与方法

1.1 实验耗材与设备

实验耗材如下:姜黄药材(成都慧锄科技有限公司,批号JF1/20190228);无水硫酸钠(分析纯,西陇科学股份有限公司,批号1804081);无水乙醇(分析纯,西陇科学股份有限公司,批号19060102);正己烷($\geq 99.5\%$, TEDIA, 18040182);正庚烷($\geq 99.5\%$, 阿拉丁, A1701100);正辛烷($\geq 99.5\%$, 北京锐志汉兴科技有限公司, 90507);正壬烷($\geq 99.5\%$, 北京锐志汉兴科技有限公司, 90513);正癸烷($\geq 99.5\%$, 北京锐志汉兴科技有限公司, 80819);正十一烷($\geq 99.5\%$, 北京锐志汉兴科技有限公司, 20328);正十二烷($\geq 99.5\%$, 北京锐志汉兴科技有限公司, 00921);正十三烷($\geq 99.5\%$, 北京锐志汉兴科技有限公司, 20328);正十四烷($\geq 99.5\%$, 北京锐志汉兴科技有限公司, 00611);正十五烷($\geq 99.5\%$, 梯希爱(上海)化成工业发展有限公司, FHN01-QDKN);正十六烷($\geq 99.5\%$, 北京锐志汉兴科技有限公司, 80428);正十七烷($\geq 99.5\%$, 北京百灵威科技有限

公司, L580O16);正十八烷($\geq 99.5\%$, 北京锐志汉兴科技有限公司, 10428);甲醇($\geq 99.5\%$, TEDIA, 17070654)。反式石竹烯($\geq 90\%$, 江西佰草源生物科技有限公司, BCY-001550)。

实验设备如下:GC-MS(Agilent 7890A/5975C, 美国安捷伦科技有限公司);GC-SAW(中国科学院声学研究所自研设备)。

1.2 实验方法

1.2.1 姜黄挥发油获取方法

采用水蒸气蒸馏法提取姜黄挥发油,收集挥发油用无水硫酸钠脱水后,装入棕色玻璃瓶放置于4℃避光环境下保存,待分析。

1.2.2 GC-MS检测条件

制样方法如下:取50 μL 姜黄挥发油,加入无水乙醇定容至10 mL容量瓶中,溶液使用0.45 μm 有机滤膜过滤,取续滤液于进样瓶中,即得。

检测条件如下:安捷伦HP-5MS柱(0.25 mm \times 30 m, 0.25 μm);进样口温度250℃;进样量:1 μL ;分流比:40:1;流速:1 mL/min;升温程序:起始温度60℃保持,以5℃/min升温至150℃,以2℃/min升温至200℃。质谱采用EI离子源,离子源温度230℃,电离能量70 eV,扫描范围全扫描,四级杆温度150℃,溶剂延迟时间3 min,质谱检索库为NIST14.L。

1.2.3 GC-SAW检测条件

C6-C18正构烷烃溶液制样方法如下:分别移取正己烷3 mL、正庚烷1.5 mL、正辛烷0.3 mL、正壬烷30 μL 、正十一烷10 μL 、正十二烷6 μL 、正十三烷5 μL 、正十四烷5 μL 、正十五烷5 μL 、正十六烷5 μL 、正十七烷5 μL 、正十八烷5 μL 至100 mL容量瓶中,用甲醇定容,混匀,即得C6-C18正构烷烃溶液。

姜黄挥发油制样方法如下:(1)移液枪移取100 μL 姜黄挥发油样品加入到40 mL顶空瓶中,平衡5 min后,顶空进样测试;(2)移液枪移取50 μL 姜黄挥发油,加入到装有少量甲醇的5 mL容量瓶中,甲醇定容、摇匀,得到稀释100倍的姜黄挥发油溶液I;移液枪分别移取62.5 μL 和500 μL 溶液I至5 mL容量瓶中,甲醇定容、摇匀,分别得到稀释8000倍和1000倍的姜黄挥发油溶液II和溶液III;溶液

II和溶液III使用0.45 μm 有机滤膜过滤,取续滤液于进样瓶中,微量进样器分别取0.1 μL 进样测试。

检测方法如下:色谱柱DB-5(1 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm),初始温度45 $^{\circ}\text{C}$,按6 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 程序升温至160 $^{\circ}\text{C}$,柱流量3 mL/min;进样口温度200 $^{\circ}\text{C}$;六通阀温度160 $^{\circ}\text{C}$;预浓缩管烘烤温度250 $^{\circ}\text{C}$,采样流量30 mL/min;检测器60 $^{\circ}\text{C}$,检测器烘烤温度150 $^{\circ}\text{C}$;载气 N_2 ;泵吸时间5 s;分析时间20 s。使用GC-SAW测试时,先使用C6-C18正构烷烃标准溶液对仪器进行保留指数校准。

1.2.4 GC-SAW姜黄挥发油中反式石竹烯定量分析方法

配制浓度分别为0.001624 mg/mL、0.004059 mg/mL和0.01624 mg/mL的反式石竹烯标准溶液,按照1.2.3节的检测方法,以峰面积对浓度绘制标准曲线,得到线性回归方程,以外标法进行定量。各浓度反式石竹烯分别测定5次,计算相对标准偏差(Relative standard deviation, RSD),考察仪器精密密度;连续测定5天,计算RSD,考察日间重复性。根据线性回归方程和姜黄挥发油样品中反式石竹烯的峰面积,计算挥发油中反式石竹烯的含量。

2 结果与分析

2.1 姜黄挥发油GC-MS检测结果

GC-MS共检出22种化学成分,其中匹配度在80%以上有12种成分,为总成分的92.1%,姜黄挥发油GC-MS总离子流图见图2,12种成分信息如表1所示。

此外,表2中列出了文献[18-19]中姜黄挥发油含量较少的挥发性成分的相关信息。

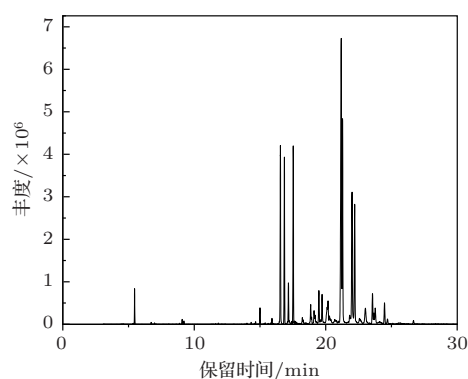


图2 姜黄挥发油GC-MS总离子流图

Fig. 2 The total ion chromatogram of turmeric volatile oil of GC-MS

表1 GC-MS结果中12种成分理化性质

Table 1 Physicochemical properties of 12 components in GC-MS results

序号	保留时间/min	化学名称	CAS号	沸点/ $^{\circ}\text{C}$	相对含量/%	相似度/%	保留指数*
1	5.4648	桉树醇	470-82-6	176~178	0.295	98	1031 ^[9]
2	6.7201	α -异松油烯	586-62-9	183~185	1.6564	96	1088 ^[10]
3	15.0031	反式石竹烯	87-44-5	262-264	1.0713	99	1420 ^[11]
4	15.9171	(E)- β -法呢烯	28973-97-9	272.5	0.2345	97	1446 ^[11]
5	16.5496	α -姜黄烯	644-30-4	275~277	3.0146	99	1483 ^[12]
6	16.8633	α -姜烯	495-60-3	270.7	9.8282	91	1495 ^[13]
7	17.166	β -红没药烯	495-61-4	274~275	1.1159	94	1509 ^[11]
8	17.5325	β -倍半水芹烯	20307-83-9	270~272	7.1869	95	1524 ^[14]
9	18.4652	橙花叔醇	7212-44-4	114	0.1726	80	1566 ^[14]
10	21.1851	芳姜黄酮	1000292-71-0532-65-0	325~326	18.2713	98	1664 ^[15]
11	21.3274	α -姜黄酮	180315-67-7	318~320	35.1275	97	1632 ^[16]
12	22.2283	β -姜黄酮	87440-60-6	319~320	14.1309	95	1632 ^[16-17]

注:* NIST数据库中查到的该物质在DB-5(或相似柱)的保留指数。

表2 文献中姜黄挥发油中含量较少的挥发性成分

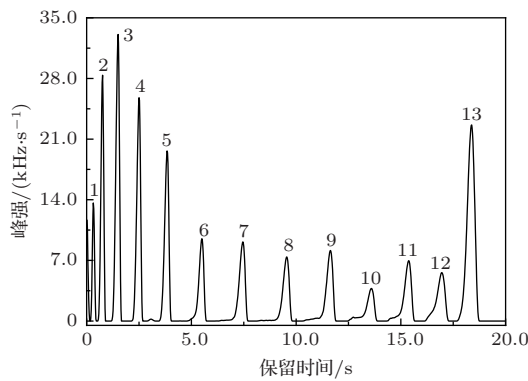
Table 2 Less volatile components of turmeric volatile oil in literature

序号	物质名称	分子式	CAS号	沸点/°C	保留指数(NIST)
1	α -蒎烯	$C_{10}H_{16}$	80-56-8	156	939 ^[10]
2	α -水芹烯	$C_{10}H_{16}$	99-83-2	171.5	1005 ^[10]
3	莪术醇(姜黄醇)	$C_{15}H_{24}O_2$	4871-97-0	332~334	1594 ^[20]

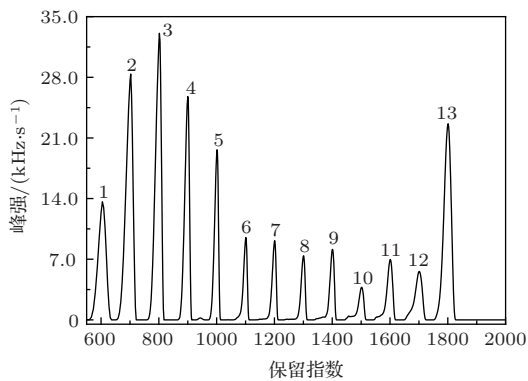
2.2 姜黄挥发油 GC-SAW 检测结果

2.2.1 正构烷烃对仪器的校准

图3给出了GC-SAW测试C6-C18正构烷烃溶液的色谱图,图3(a)中横坐标以保留时间显示,图3(b)横坐标以保留指数显示。正构烷烃溶液中含有从正己烷(C6)到正十八烷(C18)共计13种组分,因此色谱图中对应的检出有13个色谱峰,所有峰在20 s内全部检出。在对各个峰进行强制校准后,每个组分峰的保留指数与其碳数相关,即正己烷的保留指数为600,正庚烷的保留指数为700,依此类推。



(a) 横坐标以时间显示



(b) 横坐标以保留指数显示

图3 正构烷烃顶空测试色谱图

Fig. 3 Headspace-tested chromatogram of *n*-Alkanes

检测未知样品时,各组分峰的保留指数根据正构烷烃校准结果和各组分峰的保留时间由仪器软件直接给出,根据保留指数对各个峰进行定性。根据气相色谱相关理论,在相同色谱条件下,同一物质的保留指数不随设备的改变、测试人员等外部条件的变化而变化,因此对未知物质的定性具有相对较好的稳定性和可靠性。

2.2.2 姜黄挥发油快速顶空测试

GC-SAW顶空测试姜黄挥发油的色谱图如图4所示,横坐标以保留时间显示,所有组分在20 s内完成出峰。

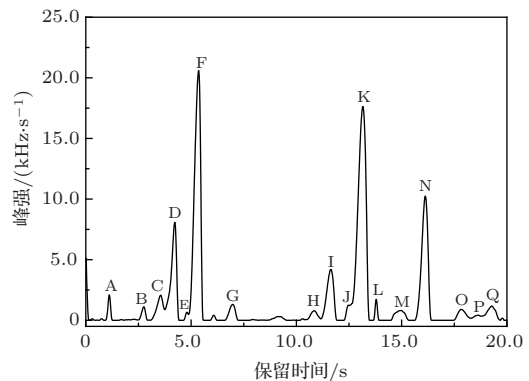


图4 姜黄精油 GC-SAW 顶空检测色谱图

Fig. 4 Headspace-tested chromatogram of turmeric essential oil in GC-SAW

根据GC-MS检测结果以及查阅到的化学成分保留指数信息,对GC-SAW仪测得的各个色谱峰进行物质归属,并对各物质含量按照归一化法进行计算,结果见表3。

在GC-SAW姜黄挥发油化学成分与百分含量结果中,共检测出14种物质;其中有11种物质明确了保留指数下对应的化学成分,它们分别为:保留指数925处的峰归属于 α -蒎烯(0.99%),保留指数990处的峰归属于 α -水芹烯(3.13%),保留指数1032处的峰归属于桉树醇(9.90%),1104处的峰

归属于 α -异松油烯(28.63%), 1194处的峰归属于 α -松油醇(1.77%), 1419处的峰归属于反式石竹烯(6.56%), 1464处的峰归属于(E)- β -法呢烯(1.29%), 1497处的峰归属于 α -姜黄烯和 α -姜烯(百分含量合计30.04%), 1532处的峰归属于 β -倍半水芹烯(0.62%), 1589处的峰归属于莪术醇(0.88%), 1674处的峰归属于芳姜黄酮、 α -姜黄酮和 β -姜黄酮(百分含量合计13.65%)。一方面由于保留指数747、1069和1379三个峰的相对含量较低, GC-MS没有该峰的检出; 另一方面姜黄挥发油检测相关文献中没有保留指数接近的组分, 因此无法确定这三组峰对应的化学组分。

表3 GC-SAW 姜黄挥发油顶空测试结果 ($n = 3$)

Table 3 Headspace test results of GC-SAW of turmeric volatile oil ($n = 3$)

峰序号	参数	测试次数			峰归属	相对含量/%
		1	2	3		
A	保留指数	747	747	753	未知物 1	1.18
	响应值	321	282	280		
B	保留指数	925	924	927	α -派烯	0.99
	响应值	263	225	255		
C	保留指数	990	986	992	α -水芹烯	3.13
	响应值	813	740	785		
D	保留指数	1032	1031	1035	桉树醇	9.90
	响应值	2543	2384	2472		
E	保留指数	1069	1067	1072	未知物 2	0.47
	响应值	129	112	107		
F	保留指数	1104	1102	1106	α -异松油烯	28.63
	响应值	7411	6795	7191		
G	保留指数	1189	1189	1190	α -松油醇	1.77
	响应值	443	422	460		
H	保留指数	1379	1379	1381	未知物 3	0.90
	响应值	172	208	292		
I	保留指数	1419	1419	1420	反式石竹烯	6.56
	响应值	1666	1573	1662		
J	保留指数	1464	1464	1465	(E)- β -法呢烯	1.29
	响应值	381	248	336		
K	保留指数	1497	1498	1499	α -姜烯 α -姜黄烯	30.04
	响应值	7137	7591	7721		
L	保留指数	1532	1533	1533	β -倍半水芹烯	0.62
	响应值	134	184	142		
M	保留指数	1589	1594	1591	莪术醇	0.88
	响应值	214	230	214		
N	保留指数	1669	1670	1670	芳姜黄酮 α -姜黄酮 β -姜黄酮	13.65
	响应值	2885	3506	3809		

2.2.3 姜黄挥发油液体进样测试

(1) 姜黄挥发油液体进样测试

取0.1 μ L姜黄挥发油溶液II(稀释8000倍)进样测试, 检测色谱图如图5所示。以峰面积归一化法计算各组分的相对含量, 其中峰面积最大的姜黄酮的相对含量为95.55% (峰面积为261091 Hz), 其次莪术醇的相对含量为1.74% (峰面积为4752 Hz), 姜烯的含量为1.34% (峰面积为3656 Hz), 这3种组分的总含量之和达到98.63%, 其他组分的相对含量均在1.0%以下。GC-MS结果显示, 姜黄酮和姜烯的总含量达到80.37%。尽管两种方式检测结果存在一定差异, 但可以确定姜黄酮和姜烯是姜黄精油的主要成分。GC-SAW的检测结果偏高, 是由SAW检测器的灵敏度特性引起的, 即灵敏度与样品的挥发性成反比, 挥发性差、沸点高的组分具有更高的灵敏度。

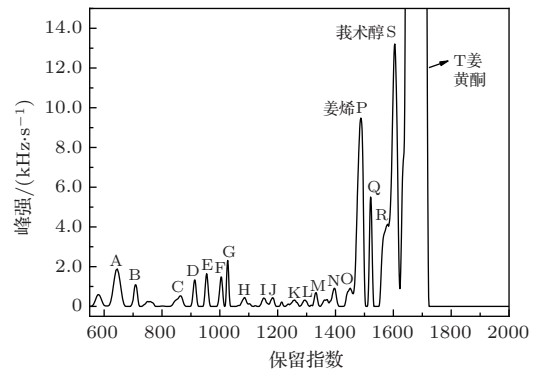


图5 姜黄精油以甲醇稀释8000倍时液体进样测试色谱图

Fig. 5 Liquid injection test chromatogram of turmeric essential oil diluted 8000 times with methanol

(2) 姜黄挥发油中反式石竹烯的定量分析

GC-MS和GC-SAW检测结果显示, 姜黄精油中保留指数1419处的峰来自于反式石竹烯。通过液体进样测试不同浓度的反式石竹烯绘制外标法标准曲线, 以实现姜黄挥发油中反式石竹烯的准确定量分析。

检出限和标准曲线 配制浓度分别为0.001624 mg/mL、0.004059 mg/mL和0.01624 mg/mL的反式石竹烯标准溶液, 在本方法选择的仪器条件下使用GC-SAW进行检测, 以峰面积对浓度绘制标准曲线, 得到线性回归方程为 $y = 171709x + 437.1$, 相关

系数 $R = 0.9976$, 在 $0.001624 \sim 0.01624$ mg/mL 范围内具有较好的线性关系。0.001624 mg/mL 反式石竹烯的平均响应值为 633 Hz, 按照本条件下基线噪声 (图 6) 的 3 倍对应的标准溶液的浓度计算, 最低检出限为 1.69×10^{-4} mg/mL, 绝对质量为 16.9 pg。

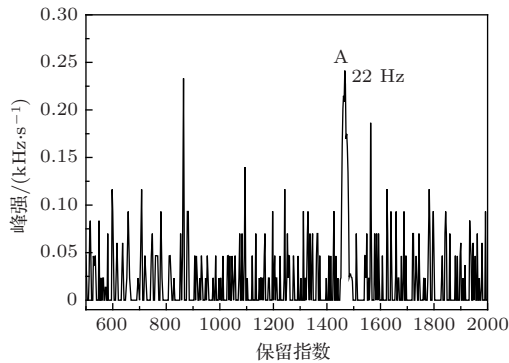


图 6 GC-SAW 基线噪声

Fig. 6 Baseline noise of GC-SAW

精密度和重复性 0.001624 mg/mL、0.004059 mg/mL 和 0.01624 mg/mL 的反式石竹烯标准溶液分别连续测定 5 次, 响应值的 RSD 分别为 3.60%、1.99% 和 1.47%, 见表 4, 结果表明方法的精密度高。低、中和高浓度的反式石竹烯标准溶液连续测试 5 天, 每次各浓度均测定 5 次, 计算日间重复性, 测试结果见表 5, RSD 值分别为 5.17%、3.07% 和 4.72%, 说明方法重复性较好。

表 4 低、中和高浓度的反式石竹烯标准溶液精密度和重复性测试 ($n = 5$)

Table 4 Accuracy test of trans-caryophyllene standard solution ($n = 5$)

测试次数	响应值/Hz		
	0.001624 mg/mL	0.004059 mg/mL	0.01624 mg/mL
1	665	1250	3197
2	611	1211	3149
3	622	1241	3281
4	618	1205	3212
5	648	1261	3205
平均值	633	1234	3209
RSD	3.60%	1.99%	1.47%

样品中反式石竹烯的含量 在当前仪器条件下, 进样测试姜黄挥发油溶液 III (稀释 1000 倍), 检出反式石竹烯的响应值为 1373 Hz ($n = 3$), 根据线性回归方程计算其溶液 III 中反式石竹烯的浓度

为 0.005451 mg/mL, 即原挥发油样品中的浓度为 5.451 mg/mL。在测试溶液 III 时, 由于姜黄酮浓度太高, 导致检测器停振, 因此在进行定量检测时, 待检出反式石竹烯的色谱峰后, 立即断开检测器, 以避免检测器因多次停振而损坏。

表 5 低、中和高浓度的反式石竹烯标准溶液重复性测试 ($n = 5$)

Table 5 Repeatability test of trans-caryophyllene standard solution ($n = 5$)

测试次数	响应值/Hz		
	0.001624 mg/mL	0.004059 mg/mL	0.01624 mg/mL
1	633	1234	3209
2	686	1280	3369
3	618	1206	3012
4	645	1288	3325
5	696	1295	3380
平均值	656	1261	3259
RSD	5.17%	3.07%	4.72%

2.3 GC-MS 与 GC-SAW 结果对比与讨论

GC-MS 与 GC-SAW 共同检测出了姜黄挥发油中 10 种化学成分, 结果见表 6。

表 6 GC-MS 与 GC-SAW 共有成分信息

Table 6 Common component information of GC-MS and GC-SAW

序号	化学名称	GC-MS/%	GC-SAW (顶空进样)/%	GC-SAW (液体进样)/%
1	桉树醇	0.295	9.9	0.08
2	α -异松油烯	1.6564	28.63	0.04
3	反式石竹烯	1.0713	6.56	0.10
4	(E)- β -法呢烯	0.2345	1.29	0.13
5	α -姜黄烯	3.0146	30.04	1.34
6	α -姜烯	9.8282		
7	β -倍半水芹烯	7.1869	0.62	0.29
8	芳姜黄酮	18.2713		
9	α -姜黄酮	35.1275	13.65	95.55
10	β -姜黄酮	14.1309		
总计		90.82	90.69	97.53

在 GC-MS 与 GC-SAW 检测结果中, 10 种成分总的相对百分含量分别为 90.82%、90.69% 和 97.53%, 说明这 10 种成分在姜黄精油中有充分

代表性。同样以液体进样的方式进样测试,在GC-MS定量分析结果中,姜黄酮(包括芳姜黄酮、 α -姜黄酮和 β -姜黄酮)和姜烯(α -姜黄烯和姜烯)的百分含量之和达到80.37%,GC-SAW定量分析结果中其百分含量之和则达到96.89%,说明这几种组分为姜黄精油的主要成分。GC-SAW的检测结果偏高,由SAW检测器的灵敏度特性引起,即灵敏度与样品的挥发性成反比,挥发性差、沸点高的组分具有更高的灵敏度。

而当使用GC-SAW进行顶空测试时,除姜烯、姜黄酮具有较高的占比外, α -异松油烯、桉树醇和反式石竹烯的含量显著升高。这是因为使用顶空进样时,挥发性更好的组分在顶空气相中具有更高的浓度。同样地,尽管液体样品中姜黄酮含量很高,由于其较差的挥发性,使其在检测器上的响应占比低于姜烯和 α -异松油烯。

由于受到色谱柱柱长等因素的限制,GC-SAW上检测姜黄精油时,有5种化学成分未能完全分离。而在检测时间上,GC-SAW完成单个姜黄精油样品的检测仅需20 s,而GC-MS则需要30 min。从进样方式上来看,液体进样可以用于精油中单一组分的准确定量分析,但一方面需要对样品进行稀释,增加了检测时长;另一方面,还需要选择合适的稀释倍数,否则由于高沸点组分的存在,容易引起检测器的停振从而损坏检测器。而顶空进样测试,样品无需进行前处理,直接顶空进样,有利于现场快速检测;并且避免了高沸点组分对检测器的损害。

综合以上分析,GC-SAW使用顶空进样的方式,能够快速检测出姜黄精油中的主要成分及其在顶空气相中的相对含量。GC-SAW能够实现姜黄精油化学成分的快速检测,有很好的潜在应用,但检测条件还需更好的优化与探索。后期将从色谱柱的柱长、升温速率、载气流速等方面对色谱分离效果进行改善。

3 结论

本文应用GC-SAW对姜黄挥发油进行探索性的检测,样品无需前处理,直接顶空测试20 s即可检出姜黄挥发油中的10种主要化学成分。使用液体进样测试姜黄精油中反式石竹烯的含量为5.45 mg/mL。与GC-MS检测结果进行对比,姜黄

挥发油主要成分的种类一致,由于SAW检测器对高沸点组分具有更高的灵敏度,GC-SAW检测结果中主要成分姜烯和姜黄酮的含量相对更高。实验考察了GC-SAW检测姜黄挥发油方法,实现了快速检测,时间成本低,并能对姜黄精油化学成分达到分离与分析效果,为姜黄挥发油在鉴定与质量控制方面提供实验基础。本实验姜黄挥发油GC-SAW检测为可行性方法有潜在应用,实验中还存在一些不足,后期会根据本实验的结果进一步优化GC-SAW检测方法。GC-SAW仪器体积小、易于携带的特点,将可能为市场上姜黄挥发油的真伪、优劣的鉴别提供一种新的检测技术。

参 考 文 献

- [1] 石雪蓉, 顾健, 谭睿. 姜黄挥发油抗肿瘤作用机制研究[J]. 中药药理与临床, 2003(6): 15-16.
- [2] 魏娟, 苏海兰, 张溪桐, 等. 姜黄精油的抗氧化活性研究[J]. 食品工业科技, 2016, 37(10): 141-144, 149. Wei Juan, Su Hailan, Zhang Xitong, et al. Study on antioxidant activity of turmeric essential oil[J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(10): 141-144, 149.
- [3] 李晋杰, 姜子涛, 李荣. 天然调味香料姜黄挥发油的研究进展[J]. 中国调味品, 2014, 39(11): 5-9, 16. Li Jinjie, Jiang Zitao, Li Rong. Research progress of natural spice turmeric volatile oil[J]. China Condiment, 2014, 39(11): 5-9, 16.
- [4] 何世堂, 李顺洲, 王文, 等. 声表面波气体传感器发展概况[J]. 仪表技术与传感器, 2009(S1): 117-120, 147. He Shitang, Li Shunzhou, Wang Wen, et al. A review of SAW gas sensor[J]. Instrument Technique and Sensor, 2009(S1): 117-120, 147.
- [5] 何世堂, 刘久玲, 刘明华, 等. 声表面波气相色谱仪及其应用[J]. 应用声学, 2018, 37(1): 1-7. He Shitang, Liu Jiuling, Liu Minghua, et al. Surface acoustic wave gas chromatography and its application[J]. Journal of Applied Acoustics, 2018, 37(1): 1-7.
- [6] Watson G. Gas chromatography utilizing SAW sensors[C]. IEEE 1991 Ultrasonics Symposium, 1991, 1: 305-309.
- [7] 朱宏伟, 邵剑瑛, 陆艳艳, 等. 基于声表面波气相色谱仪的2,4,6-三硝基甲苯现场快速检测[J]. 中国人民公安大学学报(自然科学版), 2017(2): 49-52.
- [8] Liu J, Wang W, Li S, et al. Advances in SAW gas sensors based on the condensate-adsorption effect[J]. Sensors, 2011, 11(12): 11871-11884.
- [9] Barbosa L C A, Paula V F, Azevedo A S, et al. Essential oil composition from some plant parts of *Conyza bonariensis* (L.) Cronquist[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2005, 20(1): 39-41.
- [10] Adams R P, González E M S, Elizondo M G, et al. DNA fingerprinting and terpenoid analysis of *Juniperus blancoi*

- var. *huehuentensis* (Cupressaceae), a new subalpine variety from Durango, Mexico[J]. *Biochemical Systematics and Ecology*, 2006, 34(3): 205–211.
- [11] Lucero M E, Fredrickson E L, Estell R E, et al. Volatile composition of *gutierrezia sarothrae* (broom snakeweed) as determined by steam distillation and solid phase microextraction[J]. *Journal of Essential Oil Research*, 2006, 18(2): 121–125.
- [12] Akrouf A, Chemli R, Chreif I, et al. Analysis of the essential oil of *Artemisia campestris* L[J]. *Flavour and Fragrance Journal*, 2001, 16(5): 337–339.
- [13] Maccioni S, Baldini R, Cioni P L, et al. In vivo volatiles emission and essential oils from different organs and pollen of *Cistus albidus* from Caprione (Eastern Liguria, Italy)[J]. *Flavour and Fragrance Journal*, 2007, 22(1): 61–65.
- [14] Viña A, Murillo E. Essential oil composition from twelve varieties of basil (*Ocimum* spp) grown in Colombia[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2003, 14: 744–749.
- [15] Esmaeili A, Nematollahi F, Rustaiyan A, et al. Volatile constituents of *achillea pachycephala*, *A. oxyodonta* and *A. biebersteinii* from Iran[J]. *Flavour and Fragrance Journal*, 2006, 21(2): 253–256.
- [16] Sacchetti G, Maietti S, Muzzoli M, et al. Comparative evaluation of 11 essential oils of different origin as functional antioxidants, antiradicals and antimicrobials in foods[J]. *Food Chemistry*, 2005, 91(4): 621–632.
- [17] Tognolini M, Barocelli E, Ballabeni V, et al. Comparative screening of plant essential oils: phenylpropanoid moiety as basic core for antiplatelet activity[J]. *Life Sciences*, 2006, 78(13): 1419–1432.
- [18] 黄惠芳, 陈跃新, 梁立娟, 等. 不同温度条件下分子蒸馏姜黄精油收率及其成分的GC-MS分析[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(1): 265–267.
- Huang Huifang, Chen Yuexin, Liang Lijuan, et al. Yield of molecular distillation turmeric oil under different temperature conditions and its components analysis by GC-MS[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2012, 33: 265–267.
- [19] 廖超林. 泰国姜黄精油 (Turmericoil) 化学成分分析[J]. *林产化工通讯*, 1999(6): 3–5.
- Liao Chaolin. Constituents of the essential oil of *curcuma longa* L. syn. *c. domestica* from Thailand[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 1999(6): 3–5.
- [20] Phan M G, Van N H, Phan T S. Sesquiterpenoids from the rhizomes of *Curcuma* aff. *aeruginosa* Roxb. of Vietnam[J]. *Tap chi Hoa Hoc*, 1998, 36(3): 67–72.