

# 斑唇马先蒿挥发油的超临界萃取及 GC-MS 分析

王劫<sup>1,2</sup>, 陈保业<sup>3</sup>, 晁玉龙<sup>3</sup>, 邓娟<sup>1,2</sup>, 孙菁<sup>1</sup>, 袁园园<sup>1,2</sup>, 周玉碧<sup>1</sup>

(1. 中国科学院藏药研究重点实验室, 青海省青藏高原特色生物资源研究重点实验室, 中国科学院西北高原生物研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 祁连县林业站, 青海 祁连 810499)

**摘要:**【目的】探究斑唇马先蒿挥发油的最优超临界萃取条件及其化学组成。【方法】通过正交试验筛选斑唇马先蒿挥发油的最优萃取条件。将最优萃取条件下得到的挥发油, 经柱层析组成成分分离为非极性、弱极性和极性 3 种馏分, 并进行了 GC-MS 分析。【结果】斑唇马先蒿挥发油最优萃取条件为: 压力 25 Mpa, 温度 45℃, CO<sub>2</sub> 流量 16 mL/min。斑唇马先蒿挥发油中共鉴定出 127 种化合物, 其中非极性馏分、弱极性馏分、极性馏分的主要组成成分分别为烷烃类、酯类和脂肪酸类。在其挥发油成分中, 脂肪酸类化合物占绝对优势, 总相对含量为 62.698%; 其中亚麻酸(18.497%)的相对含量最高, 其次为正十六烷酸(15.698%)和亚油酸(7.286%)。【结论】本研究获得的斑唇马先蒿挥发油的最优萃取条件温和, 效率高, 其挥发油的化学成分种类丰富。

**关键词:**斑唇马先蒿; 挥发油; 超临界萃取; GC-MS

中图分类号: R 284.2

文献标志码: A

文章编号: 1003-4315(2017)02-0100-07

## GC-MS analysis of essential oil from *Pedicularis iongiiflora* var. *tubiformis* by supercritical fluid extraction

WANG Jie<sup>1,2</sup>, CHEN Bao-ye<sup>3</sup>, CHAO Yu-long<sup>3</sup>, DENG Juan<sup>1,2</sup>, SUN Jing<sup>1</sup>,  
YUAN Yuan-yuan<sup>1,2</sup>, ZHOU Yu-bi<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Tibetan Medicine Research and Qinghai Key Laboratory of Qinghai-Tibet Plateau Biological Resources, Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;  
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;  
3. Qilian Forest Station, Qilian 810499, China)

**Abstract:**【Objective】To analyze the chemical compositions of essential oil from *Pedicularis longiflora* var. *Tubiiformis*, by supercritical fluid extraction. 【Method】The extraction conditions of the essential oil with supercritical fluid extraction were optimized by orthogonal experiment. The essential oil was separated into three parts as non-polar, weak polar and polar fractions by column chromatography. 【Result】A total of 127 compounds of the essential oil were identified by GC-MS. The fatty acids, esters and alkane were major grouped components of the three fractions, respectively. Fatty acids were the most dominate components and their relative content reached 62.698%. 9,12,15-octadecatrienoic acid (18.497%), hexadecanoic acid (15.698%) and 9,12-octadecadienoic acid (7.286%) were dominant compounds. 【Conclusion】Extraction conditions of the essential oil with supercritical fluid extraction were milder, and the kinds of compositions of the essential oil are abundant.

第一作者: 王劫(1992-), 女, 硕士研究生, 研究方向为中药资源学与资源化学。E-mail: wangjie@nwipb.cas.cn

通信作者: 周玉碧, 男, 副研究员, 博士, 研究方向为资源生态学。E-mail: ybzhou@nwipb.cas.cn

基金项目: 青海省科技计划项目(2014-TC-Y37); 青海省基础研究计划项目(2016-ZJ-765); 国家自然科学基金青年基金项目(81403051)。

收稿日期: 2016-09-06; 修回日期: 2017-03-01

**Key words:** *Pedicularis longiflora* var. *tubiformis*; essential oil; supercritical fluid extraction; GC-MS

玄参科马先蒿属(*Pedicularis* Linn.)植物分布广泛,种类繁多<sup>[1]</sup>,仅在我国就分布有 300 多种,该属植物药用种类丰富,具有抗氧化、抗肿瘤、抗疲劳等药理作用<sup>[2-3]</sup>,目前已从该属植物中分离鉴定出苯丙素苷类、环烯醚萜类、黄酮类、生物碱等多种化学成分,其中苯丙素苷类、环烯醚萜类为该属植物的特征化合物<sup>[4]</sup>。斑唇马先蒿(*Pedicularis longiflora* var. *tubiformis*)为马先蒿属植物,藏药中称其为“露如赛保”,主要分布于青海、云南、四川、西藏等地区,多生于高山沼泽草甸及河溪两旁,海拔 2 700~5 300 m<sup>[5]</sup>。据《藏药志》记载<sup>[6]</sup>,斑唇马先蒿干燥的花具清热、祛高烧、活筋络、固精液等功效。目前,利用高速逆流色谱、硅胶柱色谱等多种色谱技术已从斑唇马先蒿中分离出毛蕊花苷、木犀草素、麦黄酮、连翘酯苷等多种化合物<sup>[4,7-9]</sup>。现代药理学研究表明,斑唇马先蒿中的毛蕊花苷经纳米技术处理后具有一定的抗癌作用<sup>[10-11]</sup>。还有研究表明,斑唇马先蒿乙醇提取物对酥油、菜籽油、猪油有一定的抗氧化作用<sup>[12]</sup>。

近年来,天然植物精油的开发应用逐渐成为人们所关注的热点,斑唇马先蒿分布广泛,资源量丰富,可作为天然植物精油的来源之一。因此,本研究优化了斑唇马先蒿挥发油超临界萃取条件,并对其成分进行了 GC-MS 分析,以期对斑唇马先蒿挥发油的更深层次的开发利用提供理论依据与技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

试验所用材料于 2014 年 8 月采自青海省祁连县默勒镇,采样点位于 E 100°33', N 37°43', 海拔 3 426 m。试验材料经由卢学峰研究员鉴定为玄参科马先蒿属植物斑唇马先蒿(*Pedicularis longiflora* Rudolph var. *tubiformis* (Klotz.) Tsoong)的花冠。实验样品经除杂、晾干后粉碎,过 40 目筛,备用。

### 1.2 仪器与试剂

SFT-100 超临界萃取系统(美国 SFT 公司); 5890N 气相色谱/5973N 四级杆质谱仪(美国安捷伦科技公司)。试验所用正己烷(分析纯)、二氯甲烷

(分析纯)、甲醇(分析纯)均由天津试剂三厂生产,且经过二次蒸馏后待用;CO<sub>2</sub> 纯度高于 99.9%, He 纯度为 99.999%。

### 1.3 试验方法

1.3.1 超临界萃取 筛选斑唇马先蒿挥发油的最佳提取条件。根据已有文献对植物油脂萃取工艺条件的报道<sup>[13]</sup>,选定萃取压力(A)、温度(B)、CO<sub>2</sub> 流量(C)为影响萃取率的因素,以斑唇马先蒿挥发油的萃取率为考察指标,采用 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)正交试验设计,因素水平见表 1。

表 1 因素水平表

Tab. 1 Factors and levels

水平	A: 压力/MPa	B: 温度/°C	C: CO <sub>2</sub> 流量/(mL·min <sup>-1</sup> )
1	20	35	12
2	25	40	16
3	30	45	20

准确称取 4.0 g 斑唇马先蒿花冠粉末置于萃取釜中,升温升压至预定的萃取条件,2 h 后由分离釜收集萃取物。

1.3.2 GC-MS 样品预处理 将超临界得到的斑唇马先蒿挥发油作柱层析成分分离(色谱柱组成为硅胶:氧化铝=4:1),分别用正己烷、二氯甲烷、甲醇为冲洗剂,将其分为非极性馏分、弱极性馏分、极性馏分。其中非极性和弱极性馏分直接进行 GC-MS 分析,极性馏分经 BF<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH 甲酯化处理后进行 GC-MS 分析。

1.3.3 GC-MS 仪器条件 色谱条件:气化室温度为 280 °C,高纯氦气作为载气,载气流速为 12 mL/min,载气线速度为 40 cm/s;程序升温:80 °C 起始以每分钟 4 °C 升至 290 °C 后恒温 20 min。

质谱仪:离子源为 EI 源,电离能 70 eV;离子源温度为 230 °C;四级杆温度为 150 °C。

谱库:美国 NIST05L。

## 2 结果与分析

### 2.1 正交试验结果分析

从表 2 正交试验结果可知,温度、压力、CO<sub>2</sub> 流量 3 个影响因素相对应的极差 R 值从大到小依次

为 0.796、0.733、0.039,表明温度对萃取率的影响作用最大,CO<sub>2</sub>流量的影响最小.从表 2 萃取率的大小可以看出,试验组合 A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>C<sub>1</sub>D<sub>2</sub>,即压力 25 MPa、温度 45 °C、CO<sub>2</sub>流量 12 mL/min 时的萃取率最高,其萃取率达 2.105%.对正交试验结果的统计分析表明,其最优组合应为 A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>,即压力 25 MPa、温度 45 °C、CO<sub>2</sub>流量 16 mL/min.

表 2 正交试验结果

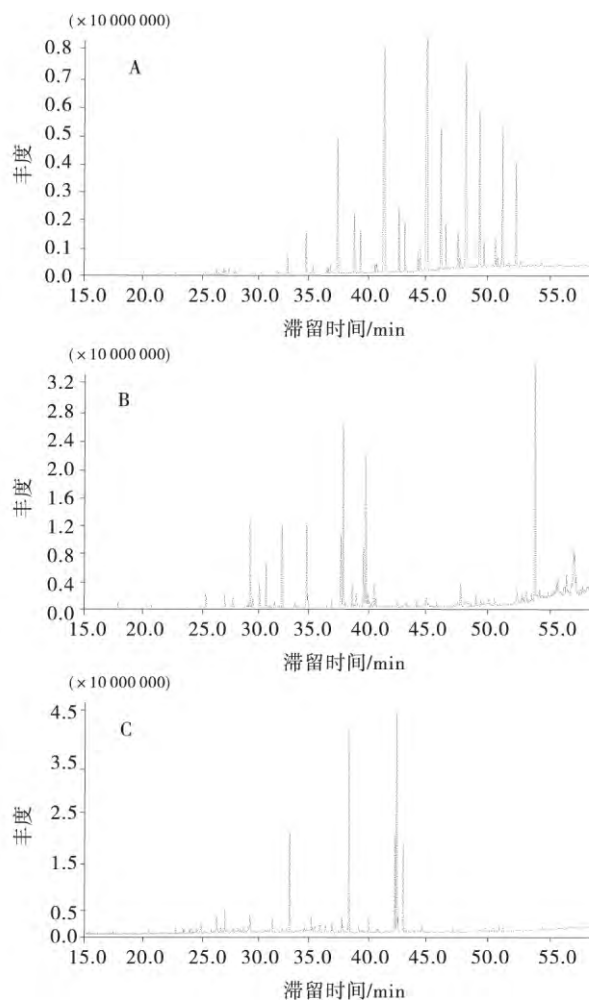
Tab.2 Result of orthogonal experiment

序号	因素				萃取率/%
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	0.357
2	1	2	3	2	0.918
3	1	3	2	3	1.158
4	2	1	3	3	1.055
5	2	2	2	1	1.470
6	2	3	1	2	2.105
7	3	1	2	2	1.313
8	3	2	1	3	1.420
9	3	3	3	1	1.850
T <sub>1</sub>	2.432	2.724	3.882	3.677	
T <sub>2</sub>	4.630	3.8075	3.940	4.335	
T <sub>3</sub>	4.582	5.112	3.822	3.632	
$\bar{v}$	0.810	0.908	1.294	1.225	
$\bar{v}$	1.543	1.269	1.313	1.445	
$\bar{v}$	1.527	1.704	1.274	1.211	
R	0.733	0.796	0.039	0.234	

为验证正交试验设计优化结果,对其最优条件(A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>)进行了试验验证,经 3 次重复试验,挥发油的萃取率分别为 2.25%、2.17%、2.23%,其相对偏差为 1.82%,其结果显著高于正交试验组合的平均萃取率(1.29%).因此,通过正交试验设计获得了斑唇马先蒿花冠挥发油提取的最优条件.

## 2.2 GC-MS 结果与分析

对上述 3 次重复验证试验中所得的斑唇马先蒿挥发油(萃取率 2.25%)样品进行成分分析.通过柱色层族组分离将其挥发油分离为非极性、弱极性、极性 3 种馏分.采用 GC-MS 对非极性馏分、弱极性馏分和经甲酯化后的极性馏分进行分析,得到各馏分 GC-MS 总离子流图(图 1),共鉴定出 127 种化合物,总鉴定比例高达 99.85%.采用峰面积归一化法计算出各个化合物的相对含量,见表 3.斑唇马先蒿挥发油的非极性、弱极性、极性馏分的相对含量分别为 17.96%、17.16%、64.88%,极性馏分为挥发油



A: 非极性馏分; B: 弱极性馏分; C: 极性馏分

图 1 斑唇马先蒿 GC-MS 总离子流图

Fig.1 TIC of essential oil from *P. longiflora* var. *tubiformis*

中的主要组成成分.

从表 3 可以看出,斑唇马先蒿挥发油中的非极性馏分共鉴定出 46 种化合物,该馏分中主要组成成分为烷烃类.烷烃类中以小于 C<sub>22</sub> 的低碳、正构烷烃的相对含量较低,相对含量较高的主要集中在 C<sub>23</sub>—C<sub>33</sub> 之间,表现出强烈的奇数碳优势特征;其中,正二十七烷的相对含量最高(2.941%),其次为正二十五烷(2.772%)和新植二烯(2.716%).新植二烯是一种在烟草挥发油中含量较高的化合物,是烟草的特征性物质,其本身具有清香味,是重要的增香剂<sup>[14]</sup>.因此,新植二烯可能是斑唇马先蒿挥发油香气的重要来源之一.

斑唇马先蒿挥发油中的弱极性馏分共鉴定出 46 种化合物,主要为脂肪酸甲(乙)酯类,总相对含量为 14.483%.其中脂肪酸甲酯类有 14 种化合物,

表 3 斑唇马先蒿非极性馏分、弱极性馏分、极性馏分分析结果

Tab. 3 Analysis results of non-polar fraction, weak polar fraction and polar fraction of *P. longiflora* var. *tubiformis*

馏分	序号	化合物名称	分子式	相对含量/%
非 极 性 馏 分	1	正十五烷 n-Pentadecane	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	0.005
	2	正十六烷 n-Hexadecane	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0.012
	3	降姥鲛烷 nor-pristane	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0.005
	4	正十七烷 n-Heptadecane	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	0.008
	5	姥鲛烷 Pristane	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	0.013
	6	正十八烷 n-Octadecane	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0.007
	7	植烷 Phytase	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0.015
	8	新植二烯 Neophytadiene	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub>	2.716
	9	正十九烷 n-Nonadecane	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	0.008
	10	正二十烷 n-Eicosane	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0.005
	11	异构-二十一烷 2-methyl Eicosane	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0.013
	12	反异构-二十一烷 3-methyl Eicosane	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0.005
	13	正二十一烷 n-Heneicosane	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0.085
	14	异构-二十二烷 2-methyl Heneicosane	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	0.004
	15	反异构-二十二烷 3-methyl Heneicosane	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	0.210
	16	正二十二烷 n-Docosane	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	0.037
	17	异构-二十三烷 2-methyl Docosane	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	0.018
	18	反异构-二十三烷 3-methyl Docosane	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	0.036
	19	正二十三烷 n-Tricosane	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	0.926
	20	异构-二十四烷 2-methyl Tricosane	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	0.005
	21	反异构-二十四烷 3-methyl Tricosane	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	0.299
	22	正二十四烷 n-Tetracosane	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	0.219
	23	异构-二十五烷 2-methyl Tetracosane	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	0.039
	24	反异构-二十五烷 3-methyl Tetracosane	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	0.048
	25	正二十五烷 n-Pentacosane	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	2.772
	26	异构-二十六烷 2-methyl Pentacosane	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	0.009
	27	反异构-二十六烷 3-methyl Pentacosane	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	0.350
	28	正二十六烷 n-Hexacosane	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	0.243
	29	异构-二十七烷 2-methyl Hexacosane	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	0.103
	30	反异构-二十七烷 3-methyl Hexacosane	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	0.090
	31	正二十七烷 n-Heptacosane	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	2.941
	32	异构-二十八烷 2-methyl Heptacosane	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>	0.018
	33	反异构-二十八烷 3-methyl Heptacosane	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>	0.969
	34	正二十八烷 n-Octacosane	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>	0.223
	35	异构-二十九烷 2-methyl Octacosane	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>	0.199
	36	反异构-二十九烷 3-methyl Octacosane	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>	0.100
	37	正二十九烷 n-Nonacosane	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>	2.062
	38	异构-三十烷 2-methyl Nonacosane	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	0.021
	39	反异构-三十烷 3-methyl Nonacosane	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	1.147
	40	正三十烷 n-Triacontane	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	0.131
	41	异构-三十一烷 2-methyl Triacontane	C <sub>31</sub> H <sub>64</sub>	0.160
	42	反异构-三十一烷 3-methyl Triacontane	C <sub>31</sub> H <sub>64</sub>	0.067
	43	正三十一烷 n-Untriacontane	C <sub>31</sub> H <sub>64</sub>	0.921
	44	异构-三十二烷 2-methyl Untriacontane	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub>	0.013
	45	反异构-三十二烷 3-methyl Untriacontane	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub>	0.656
	46	正三十二烷 n-Dotriacontane	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub>	0.029

续表 3

馏分	序号	化合物名称	分子式	相对含量/%
弱极性馏分	47	二苯并呋喃 Dibenzofuran	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O	0.128
	48	正十二烷酸甲酯 Dodecanoic acid, methyl ester	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	0.030
	49	芴 Fluorene	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	0.089
	50	1-十六烯 1-Hexadecene	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	0.061
	51	正十二烷酸乙酯 Dodecanoic acid, ethyl ester	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	0.023
	52	甲基-二苯并呋喃 Methyl dibenzofuran	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O	0.027
	53	四甲基联苯 Tetramethylbiphenyl	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub>	0.114
	54	正十四烷酸甲酯 Tetradecanoic acid, methyl ester	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0.256
	55	二苯并噻吩 Dibenzothiophene	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S	0.019
	56	苯甲酸苯甲酯 Benzy benzoate	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	0.022
	57	菲 Phenanthrene	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	0.249
	58	蒽 Anthracene	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	0.023
	59	正十四烷酸乙酯 Tetradecanoic acid, ethyl ester	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0.241
	60	2-植烯 2-Phytene	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub>	0.173
	61	3-甲基菲 3-Methylphenanthrene	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	0.048
	62	2-甲基菲 2-Methylphenanthrene	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	0.060
	63	9-甲基菲 9-Methylphenanthrene	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	0.029
	64	1-甲基菲 1-Methylphenanthrene	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	0.039
	65	正十六烷酸甲酯 Hexadecanoic acid, methyl ester	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	1.452
	66	正十六烷酸乙酯 Hexadecanoic acid, ethyl ester	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	1.393
	67	正十七烷酸甲酯 Heptadecanoic acid, methyl ester	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	0.181
	68	荧蒽 Fluoranthene	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	0.061
	69	正十七烷酸乙酯 Heptadecanoic acid, ethyl ester	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	0.166
	70	亚油酸甲酯 9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	1.407
	71	亚麻酸甲酯 9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	3.342
	72	油酸甲酯 9-Octadecenoic acid, methyl ester(E)	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	0.086
	73	正十八烷酸甲酯 Octadecanoic acid, methyl ester	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	0.393
	74	亚油酸乙酯 Linolic acid, ethyl ester	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	1.096
	75	亚麻酸乙酯 9,12,15-Octadecatrienoic acid, ethyl ester	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	2.710
	76	油酸乙酯 9-Octadecenoic acid, ethyl ester(E)	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	0.183
	77	十六酸丁酯 Hexadecanoic acid, butyl ester	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	0.084
	78	十八酸乙酯 Octadecanoic acid, ethyl ester	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	0.390
79	十九酸甲酯 Nonadecanoic acid, methyl ester	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	0.134	
80	蒜烯 Retene	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub>	0.029	
81	十九酸乙酯 Nonadecanoic acid, ethyl ester	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	0.150	
82	二十烷酸甲酯 Eicosanoic acid, methyl ester	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	0.125	
83	二十烷酸乙酯 Eicosanoic acid, ethyl ester	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	0.114	
84	3-甲基二十一酸甲酯 Uneicosanoic acid, 3-methyl, methyl ester	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>	0.085	
85	异辛酸十六酯 iso-Octanoic acid, hexadecyl ester	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	0.569	
86	正二十二烷酸甲酯 Docosanoic acid, methyl ester	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>	0.195	
87	二十二烷酸乙酯 Docosanoic acid, ethyl ester	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	0.126	
88	二十三烷酸甲酯 Tricosanoic acid, methyl ester	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	0.045	
89	十六酸乙苯酯 Pexadecanoic acid, 2-phenylethyl ester	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	0.253	
90	正二十四烷酸甲酯 Tetracosanoic acid, methyl ester	C <sub>25</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub>	0.160	
91	角鲨烯 Squalene	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	0.193	
92	十二酸十六酯 Dodecanoic acid, hexadecyl ester	C <sub>28</sub> H <sub>56</sub> O <sub>2</sub>	0.408	

续表 3

馏分	序号	化合物名称	分子式	相对含量/%
	93	癸酸 Decanoic acid	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	0.058
	94	十一烷酸 Undecanoic acid	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	0.111
	95	邻苯二甲酸 Phthalic acid	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	0.553
	96	对苯二甲酸 Terephthalic acid	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	0.319
	97	正十二烷酸 Dodecanoic acid	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	1.394
	98	异-十三烷酸 iso-Tridecanoic acid	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	0.228
	99	正十三烷酸 Tridecanoic acid	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	0.061
	100	邻苯二甲酸乙酯 Monoethyl phthalate	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	0.820
	101	异-十四烷酸 iso-Tetradecanoic acid	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	0.136
	102	11-十四烯酸 11-Tetradecenoic acid	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	0.125
	103	正十四烷酸 Tetradecanoic acid	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	6.477
	104	异构-十五烷酸 13-Methyl tetradecanoic acid	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0.140
	105	反异构-十五烷酸 12-Methyl tetradecanoic acid	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0.804
	106	7-十五烯酸 7-Pentadecenoic acid	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	0.220
	107	正十五烷酸 Pentadecanoic acid	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0.448
	108	降姥鲛-3-酮 nor-Pristan-2-one	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	0.483
极性馏分	109	异-十六烷酸 iso-Hexadecanoic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0.178
	110	反-9-十六烯酸 9-Hexadecenoic acid(E)	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0.863
	111	顺-9-十六烯酸 9-Hexadecenoic acid(Z)	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0.361
	112	正十六烷酸 Hexadecanoic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	15.698
	113	异构-十七烷酸 Hexadecanoic acid,15-methyl	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0.108
	114	反异构-十七烷酸 Hexadecanoic acid,14-methyl	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	1.033
	115	正十七烷酸 Heptadecanoic acid	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0.231
	116	亚油酸 9,12-Octadecadienoic acid	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	7.286
	117	亚麻酸 9,12,15-Octadecatrienoic acid	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	18.497
	118	油酸 9-Octadecenoic acid	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0.727
	119	正十八烷酸 Octadecanoic acid	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	5.845
	120	异-十九烷酸 Nonadecanoic acid	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	0.441
	121	正十九烷酸 Nonadecanoic acid	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	0.073
	122	正二十烷酸 Eicosanoic acid	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	0.312
	123	正二十一烷酸 Uneicosanoic acid	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	0.027
	124	芥酸 13-Docosenoic acid	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	0.217
	125	正二十二烷酸 Docosanoic acid	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	0.363
	126	正二十三烷酸 Tricosanoic acid	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>	0.034
	127	正二十四烷酸 Tetracosanoic acid	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	0.206
化合物类别		烷烃 Alkanes		15.246
		脂肪酸 Fatty acids		62.702
		酯类 Esters		16.639
		其他 Others		5.413

相对含量为 7.891%, 仅有亚麻酸甲酯(3.342%)、正十六烷酸甲酯(1.452%)、亚油酸甲酯(1.407%)的相对含量大于 1%。脂肪酸乙酯类有 11 种化合物, 其相对含量为 6.592%, 以亚麻酸乙酯(2.710%)、正十六烷酸乙酯(1.393%)、亚油酸乙酯(1.096%)相对含量较高, 其余脂肪酸乙酯类化合物含量均小于 0.5%。另外, 在弱极性馏分中还存在稠环芳烃(包括菲类、蒽类)、杂环化合物等 13 种化合

物, 其相对含量均小于 0.5%。脂肪酸甲(乙)酯系列化合物均具有一定的生物活性, 如亚麻酸甲(乙)酯有利于调节人体的脂质代谢<sup>[15-16]</sup>。

极性馏分经甲酯化后进行 GC-MS 分析, 根据谱图解析, 共鉴定出 35 个极性成分, 主要为脂肪酸系列(C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>), 其相对含量为 62.702%, 包括正构烷酸及其异构体等饱和烷烃, 以及亚油酸、亚麻酸、烯酸等不饱和烷酸, 两者相对含量分别为 34.406%

和 28.296%。其中亚麻酸(18.497%)的相对丰度最高,其次为正十六烷酸和亚油酸,相对含量依次为 15.698%和 7.286%。这些脂肪酸系列化合物一般都具有很强的生物活性,其中亚麻酸是一种人体自身不能合成的必需脂肪酸<sup>[17]</sup>,具有降脂、抗癌等生理作用<sup>[18]</sup>。另外,肉豆蔻酸、月桂酸等脂肪酸类化合物能起到一定的保护皮肤的作用,常用于化妆品、洗涤用品的制作<sup>[19]</sup>。

植物精油普遍具有抑菌、抗癌、抗氧化、延缓衰老等生物活性<sup>[20-21]</sup>,广泛用于化妆品、医药、食品等领域<sup>[22]</sup>,天然植物精油的需求与开发越来越被人们所关注。不同植物的精油所含的成分不同,各成分的含量也不同,马先蒿属植物也存在这样的情况。马先蒿属植物 *Pedicularis sibthorpii* 地上部分的挥发油成分共鉴定出 40 种化合物,以紫蜂斗叶烯醇、植酮、 $\beta$ -大马士酮相对含量高为特征,主要包括正构烷烃类、萜类等化合物<sup>[23]</sup>。本研究中共鉴定出 127 种化合物,以亚麻酸、棕榈酸、亚油酸相对含量最高为特征,主要含有脂肪酸类、烷烃类、酯类等化合物。由此可见,这两种马先蒿属植物的挥发油在成分种类及含量上存在明显的差异。

### 3 结 论

利用正交试验对超临界萃取的条件进行了优化,获得的最佳萃取条件为压力 25 MPa、温度 45 °C、CO<sub>2</sub>流量 16 mL/min。该优化条件成本较低,条件温和,萃取效率高,为斑唇马先蒿挥发油的开发利用提供了一定的技术支撑。

通过 GC-MS 对采用超临界方法萃取的斑唇马先蒿挥发油成分进行分析,共鉴定出 127 种化合物,其主要成分为脂肪酸类、烷烃类、酯类化合物,其中脂肪酸类化合物相对含量最高,其挥发油的香气可能来源于成分中的酯类、萜类等化合物。

#### 参 考 文 献

[1] 吴臻,李发荣,杨建雄. 马先蒿属药用植物研究进展[J]. 时珍国医国药,2002,13(5):305-307.  
 [2] 褚洪标,谭宁华,彭才圣. 马先蒿属植物研究概述[J]. 中国中药杂志,2009,34(19):2536-2546.  
 [3] 王彩虹,李卫华,王新欣. 马先蒿属植物研究进展[J]. 草食家畜,2015(4):58-60.

[4] 张琳,邵赞,赵晓辉,等. 藏药斑唇马先蒿的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发,2013(25):40-43.  
 [5] 钟补求. 中国植物志[M]. 北京:科技出版社,1963.  
 [6] 杨永昌. 藏药志[M]. 青海:青海人民出版社,1991.  
 [7] 马柱坤,牛宝静,张蓓蓓,等. 斑唇马先蒿化学成分的研究[J]. 中草药,2013,44(4):403-406.  
 [8] Zhang L, Yue H L, Zhao X H, et al. Separation of four phenylpropanoid glycosides from a chinese herb by HSCCC[J]. Journal of Chromatographic Science,2013,52(5):395-399.  
 [9] 张琳,赵晓辉,岳会兰. 高速逆流色谱法从斑唇马先蒿中分离两种黄酮类化合物[J]. 天然产物研究与开发,2014(26):15-18.  
 [10] Ma Z N, Zhao X H, Jiang C Y. Gold nanoshells with verbascoside induce the apoptosis of drug-resistant leukemia cells through caspases pathway and inhibit tumor growth[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology,2016,16(7):7118-7124.  
 [11] Zhao X H, Yue H L. Evaluation of the antitumor activity by CdTe QDs with verbascoside[J]. Nano: Brief Reports & Reviews,2013,8(3):1350031.  
 [12] 朵兴红. 斑唇马先蒿抗氧化作用的研究[J]. 安徽农业科学,2007,35(31):9832-9833.  
 [13] 任飞,韩发,石丽娜,等. 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取技术在植物油脂提取中的应用[J]. 中国油脂,2010,35(5):14-18.  
 [14] 刘亚娟,刘芸,王志祥. 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取烟草精油的工艺研究[J]. 化学与生物工程,2014(6):59-63.  
 [15] 高伟,司雁菱. 蛹油  $\alpha$ -亚麻酸乙酯胶丸治疗脂肪肝的临床疗效观察[J]. 中国新药杂志,2009(3):228-229.  
 [16] 孔秀芹,戴伟民,葛海涛,等. 螺旋藻来源的  $\gamma$ -亚麻酸甲酯调血脂作用研究[J]. 中国海洋药物,2003,22(6):30-34.  
 [17] 李丽萍,韩涛. 富含  $\alpha$ -亚麻酸植物资源的开发与利用[J]. 食品科学,2007,28(11):614-618.  
 [18] 陶国琴,李晨.  $\alpha$ -亚麻酸的保健功效及应用[J]. 食品科学,2000,21(12):140-143.  
 [19] 陆鑫珠. 我国脂肪酸的生产和应用[J]. 精细与专用化学品,2007,15(1):24-28.  
 [20] 陈建烟,李永裕,吴少华. 植物精油生物活性作用机理研究进展[J]. 天然产物研究与开发,2012,24(9):1312-1318.

(下转第 114 页)

1 200 r/min、107 kW 时,峰值压力平均值先增大后减小,而标准差增大;峰值压力升高率的平均值和标准差均增大;imep 平均值呈现增大趋势,标准差增大。

2) 与原机相比,低掺烧比缸内峰值压力循环分布和峰值压力升高率循环分布集中;随着掺烧比的增大,双燃料发动机的峰值压力循环分布和峰值压力升高率循环分布分散。

3) 与原机相比,双燃料峰值压力循环变动系数增大;1 600 r/min、72.9 kW 时,峰值压力升高率循环变动系数降低,而 1 200 r/min、107 kW 时增大;低掺烧比的 imep 循环变动系数降低。随掺烧比的增大,双燃料发动机的峰值压力、峰值压力升高率和平均指示压力的循环变动系数均增大,具有较强的相关性。

#### 参考文献

- [1] Wei L, Geng P. A review on natural gas/diesel dual fuel combustion, emissions and performance [J]. Fuel Processing Technology, 2016, 142: 264-278.
- [2] Kumar S, Kwon H, Choi K, et al. LNG: An eco-friendly cryogenic fuel for sustainable development [J]. Applied Energy, 2011, 88(12): 4264-4273.
- [3] 宋建桐, 张春化, 吴晗, 等. 替代率对柴油引燃天然气发动机性能的影响 [J]. 甘肃农业大学学报, 2012, 47(6):

151-155.

- [4] 胡春明, 刘娜, 李伟, 等. 电喷 LPG 发动机快速燃烧过程循环变动的研究 [J]. 汽车技术, 2009(8): 7-10.
- [5] Sen A K, Ash S K, Huang B, et al. Effect of exhaust gas recirculation on the cycle-to-cycle variations in a natural gas spark ignition engine [J]. Applied Thermal Engineering, 2011, 31(14-15): 2247-2253.
- [6] 孙璐, 刘亦夫, 周磊, 等. 排气再循环下柴油引燃天然气发动机循环变动特性研究 [J]. 西安交通大学学报, 2013, 47(3): 36-41.
- [7] Wang Q, Wang B, Yao C, et al. Study on cyclic variability of dual fuel combustion in a methanol fumigated diesel engine [J]. Fuel, 2016, 164: 99-109.
- [8] 孙柏刚, 张冬生, 刘福水. 氢内燃机循环变动特性 [J]. 燃烧科学与技术, 2013, 19(4): 311-316.
- [9] 梁昱, 王子玉, 周立迎, 等. 单缸柴油机燃用高温小桐子油的循环变动 [J]. 中国农机化学报, 2013(2): 76-83.
- [10] 何中兵, 胡志远, 谭丕强, 等. 轿车柴油机燃用生物柴油的循环变动特性 [J]. 车用发动机, 2011(1): 65-69, 74.
- [11] 程勇, 王建昕, 庄人隽, 等. 汽油机燃烧循环变动表征参数的探讨 [J]. 车用发动机, 2001(6): 16-20.
- [12] 高青, 李虎, 田文凯, 等. 柴油引燃天然气双燃料燃烧稳定性研究 [J]. 兵工学报, 2001, 22(3): 404-406.

(责任编辑 胡文忠)

(上接第 106 页)

- [21] 朱楠, 陶晨, 任竹君, 等. 都匀毛尖茶挥发性成分及其抑菌活性测定 [J]. 甘肃农业大学学报, 2016, 51(3): 127-134.
- [22] 王巨媛, 翟胜. 植物精油应用进展及开发前景展望 [J]. 江苏农业科学, 2010(4): 1-2.

- [23] Katayoun M S, Majid S, Mohammad A. Chemical composition of the essential oil of *Pedicularis sibthorpii* Boiss [J]. Journal of Essential Oil Bearing Plants, 2014, 17(6): 1303-1307.

(责任编辑 胡文忠)