

包装材料与枸杞子饮片中挥发性有机物的顶空气相色谱比较

王晓宇^{1,2}, 银玲^{1,2}, 刘友平^{1,3*}

(1. 成都中医药大学药学院, 成都 611137; 2. 中药材标准化教育部重点实验室, 成都 611137;
3. 中药资源系统研究与开发利用省部共建国家重点实验室培育基地, 成都 611137)

[摘要] **目的:**对 3 种空白包装材料(聚乙烯铝箔复合膜、聚乙烯塑料膜、牛皮凝膜纸)、3 种已包装材料及采用 3 种包装材料包装 12 月的枸杞子饮片共 9 个样品中的挥发性有机物进行比较研究。**方法:**采用顶空气相色谱法对 9 个样品中的挥发性有机物进行成分分析,用面积归一化法获得各化合物的相对含量。**结果:**各样品中挥发性有机物主要为氧化萜类、醛酮类及脂肪酸类化合物,其中挥发性溶剂乙醇、丙酮为空白聚乙烯塑料袋所特有,异丙醇、正戊醇为空白牛皮凝膜纸袋所特有,装有枸杞子 12 月的牛皮凝膜纸袋及聚乙烯塑料袋中均含有苯甲醛。塑料包装材料中常用添加剂抗氧化剂 BHT 在 3 种空白包装材料中均含有,BHA 仅在空白牛皮凝膜纸袋中含有;糠醛是包装 12 月枸杞子的主要成分。**结论:**采用不同包装材料的枸杞子饮片成分组成及其相对含量均不一样,表明包装材料对饮片成分中挥发性有机物的影响较大。

[关键词] 包装材料; 枸杞子饮片; 挥发性有机物; 顶空气相色谱

[中图分类号] R283.6 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)04-0018-05

Head-space Gas Chromatography Comparison of Volatile Organic Compounds from Packing Materials and Packaged *Lycium barbarum* Pieces

WANG Xiao-yu^{1,2}, YIN Ling^{1,2}, LIU You-ping^{1,3*}

(1. College of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China;
2. The Ministry of Education Key Laboratory of Standardization of Chinese Herbal Medicine, Chengdu 611137, China;
3. State Key Laboratory Breeding Base of Systematic Research, Development and Utilization of Chinese Medicine Resources, Chengdu 611137, China)

[Abstract] **Objective:** To compare volatile organic compounds in nine samples including three blank packaging materials (composite membrane of polyethylene and aluminum foil, polyethylene plastic membrane, leather condensate membrane paper), these three kinds of materials have packaged and *Lycium barbarum* pieces have packaged for 12 months using these three kinds of packaged materials. **Method:** Component analysis of volatile organic compounds in these nine samples was determined by head-space gas chromatography, the relative content of each compound was gained by area normalization method. **Result:** Volatile organic compounds in each sample were mainly oxidation terpenoids, aldoketones and fatty acids compounds, among them, blank polyethylene bag peculiarly included volatile dissolvent (ethanol and acetone); Isopropyl alcohol and n-pentanol were only being in leather condensate membrane paper; polyethylene bag and leather condensate membrane paper which packaged *L. barbarum* pieces for 12 months all contained *L. barbarum* benzaldehyde. Three blank packaging material all contained BHT which was additive antioxidant usually used in plastic packaging materials, only blank leather condensate membrane bag contained BHA which was additive antioxidant usually used in plastic packaging

[收稿日期] 20120625(018)

[基金项目] 国家中医药管理局中医药行业科研专项(201007011)

[第一作者] 王晓宇, 硕士, 从事中药化学成分与质量标准化研究, Tel:13982218558, E-mail:wangxiaoyu926@163.com

[通讯作者] * 刘友平, 博士, 教授, 从事中药质量标准化及药效物质基础研究, Tel:028-61800235, E-mail:liuyouping@163.com

materials; furfuraldehyde was the main ingredient in *L. barbarum* which packaged for 12 months. **Conclusion:** Compositions and relative content of *L. barbarum* pieces using different packing materials were different, it showed that packaging materials had an important effect on volatile organic compounds in the pieces.

[**Key words**] packing materials; *Lycium barbarum* pieces; volatile organic compounds; head-space gas chromatography

药品包装材料对药品稳定性起着重要作用,直接影响用药安全。目前中药饮片常用的包装材料有聚乙烯塑料单膜,纸/塑、铝/塑复合膜,纤维滤纸,无纺布等。为充分体现中药“简便廉效”的优势,本实验以包装材料与药物相容性为切入点选择聚乙烯塑料膜、牛皮凝膜纸(牛皮纸/聚乙烯塑料复合材料)、铝箔/聚乙烯塑料复合膜(即聚乙烯铝箔复合膜)3种包装材料对宁夏枸杞子饮片进行密封包装,于阴凉恒温条件下贮藏12月后取出,运用GC-MS测定3种空白包装材料、3种已包装材料及3种被包装枸杞子饮片中的挥发性有机物的相对含量,比较不同包装材料及枸杞子饮片在挥发性有机物上的差异,以筛选出适宜枸杞子饮片的最佳包装材料,为枸杞子饮片在生产、贮藏、物流等过程中包装材料的选择提供实验依据。

1 材料

宁夏枸杞子样品于2010年10月购于西南药都,经成都中医药大学卢先明教授鉴定为茄科植物宁夏枸杞 *Lycium barbarum* L. 的干燥成熟果实。各样品1,2,3,4,5,6,7,8,9依次为空白牛皮凝膜纸袋、装有枸杞子12个月的牛皮凝膜纸袋、牛皮凝膜纸袋包装12个月的枸杞子、空白聚乙烯塑料袋、装有枸杞子12个月的聚乙烯塑料袋、聚乙烯塑料袋包装12个月的枸杞子、空白聚乙烯铝箔复合膜袋、装有枸杞子12个月的聚乙烯铝箔复合膜袋、聚乙烯铝箔复合膜袋包装12个月的枸杞子。

HP 6890/5973型GC-MS气质联用仪(美国惠普),HP-INNOWAX色谱柱(0.53 mm × 30 m, 2.0 μm),石英毛细管柱(250 μm × 45 m, 0.25 μm, Agilent公司),试剂均为分析纯。

2 方法

2.1 样品的制备 取3种宁夏枸杞子样品粗粉各3.0 g,分别置于20 mL带塞萃取瓶中,采用顶空固相微萃取,顶空温度85℃,萃取时间60 min,进样量1 μL,记录色谱图^[1-3]。将6种包装材料粉碎成<1 mm的碎片,分别置于20 mL带塞萃取瓶中,保证包装材料与枸杞子药材在萃取瓶相同体积处,立即密封,在进行色谱分析^[4]。

2.2 GC-MS分析条件 石英毛细管柱(250 μm × 45 m, 0.25 μm),载气为氦气,流速1.0 mL·min⁻¹,进样量1 μL,分流比10:1,气化室温度260℃,接口温度260℃,柱温(初始温度50℃,以7℃·min⁻¹升至239℃,再以10℃·min⁻¹升至269℃)。质谱条件为离子源温度230℃,四极杆150℃,电离方式为电离方式EI源,电子能量70 eV,扫描范围 *m/z* 20 ~ 450^[4-6]。

3 结果与讨论

鉴定结果见表1。说明各样品中挥发性有机物主要为氧化萜类、醛酮类及脂肪酸类化合物,其次为烷烃类物质,苯类及其他芳香族化合物,与文献[7]报道一致。空白牛皮凝膜纸袋和装有枸杞子12个月的牛皮凝膜纸袋均检测和鉴定出47个成分。空白聚乙烯塑料袋共检测和鉴定出25个成分,装有枸杞子12个月的聚乙烯塑料袋共检测和鉴定出42个成分。空白聚乙烯铝箔复合膜袋共检测和鉴定出37个成分,装有枸杞子12个月的聚乙烯铝箔复合膜袋共检测和鉴定出28个成分。采用牛皮凝膜纸袋包装的枸杞子共检测和鉴定出42个成分,采用聚乙烯塑料袋包装的枸杞子共检测和鉴定出42个成分,采用聚乙烯铝箔复合膜袋包装的枸杞子共检测和鉴定出45个成分。

对不同包装材料进行GC-MS比较分析,挥发性溶剂乙醇、丙酮为空白聚乙烯塑料袋所特有,异丙醇、正戊醇为空白牛皮凝膜纸袋所特有,装有枸杞子12个月的牛皮凝膜纸袋及聚乙烯塑料袋中均含有苯甲醛。

塑料包装材料中常用添加剂抗氧化剂BHT与BHA多并用,且均有一定毒性。BHT在3种空白包装材料中均含有,BHA仅在空白牛皮凝膜纸袋中含有,参照《药品包装用复合膜、袋通则》及《食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准》中对添加剂最大使用量的规定,二者均大于其最大使用量0.1%,2种抗氧化剂向枸杞子饮片的迁移量均>0.1%。说明聚乙烯铝箔复合膜袋更适于枸杞子饮片的包装。

表 1 包装材料及枸杞子中挥发性有机物的组成

峰号	化合物	牛皮凝胶纸袋 + 枸杞子			聚乙烯塑料袋 + 枸杞子			聚乙烯铝箔复合膜袋 + 枸杞子		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	异丙醇	0.21	-	-	-	-	-	-	-	-
2	乙醇	-	-	-	9.08	-	-	-	-	-
3	丙酮	-	-	-	5.26	-	-	-	-	-
4	己烷	-	0.27	-	5.85	-	-	0.29	-	-
5	正戊醇	0.86	-	-	-	-	-	-	-	-
6	2,3-环氧丁烷	-	-	-	-	0.52	0.30	-	-	0.21
7	乙酸	0.84	1.01	0.67	1.63	-	0.48	0.92	0.27	0.41
8	异戊醛	-	-	1.31	-	-	1.51	-	-	1.36
9	2-甲基丁醛	-	-	1.26	-	-	1.09	-	-	1.09
10	3-methylene-heptane	-	-	-	-	-	-	4.32	0.75	-
11	己醛	3.00	3.55	1.58	-	0.13	0.94	0.71	-	0.96
12	5-甲基-3-己酮	-	-	-	-	0.32	-	-	1.29	-
13	糠醛	1.82	0.35	18.93	-	0.85	19.16	3.65	0.77	14.95
14	2,2,4,6,6-五甲基庚烷	0.22	1.26	-	0.58	0.64	1.16	-	-	-
15	庚醛	3.85	2.12	1.33	-	-	-	-	-	0.82
16	癸烷	-	-	-	-	-	-	0.84	0.48	-
17	2,2,3-三甲基癸烷	-	-	-	-	-	-	5.44	2.08	-
18	月桂烯	-	-	-	-	-	-	0.76	0.46	-
19	protoanemonine	-	-	0.43	-	-	0.84	-	-	0.58
20	2,5-二甲基十二碳烷	-	-	-	-	-	-	3.10	2.00	-
21	庚酸	-	1.15	3.08	-	-	-	-	-	0.48
22	2-乙酰基呋喃	-	-	-	-	-	4.31	-	-	4.12
23	2,2,5,5-四甲基己烷	-	-	-	-	-	-	3.50	1.60	-
24	4-乙基-2,2,6,6-四甲基庚烷	-	-	-	-	2.92	-	7.40	3.18	-
25	己酸	-	-	2.25	-	-	1.67	-	-	1.94
26	3-辛酮	1.41	1.72	-	-	-	1.25	-	-	-
27	辛醛	1.17	0.80	-	-	-	-	1.08	-	1.94
28	2-呋喃甲酸	-	-	2.53	2.33	0.88	3.13	5.67	-	2.22
29	(±)-柠檬烯	4.28	19.71	9.34	6.94	37.73	8.99	6.87	33.71	13.18
30	(E)-4-辛烯醛	0.64	1.99	1.07	0.64	-	-	2.96	-	-
31	4-异丙基甲苯	-	-	-	2.08	-	-	0.83	3.14	2.09
32	苯甲醛	1.56	3.47	2.47	1.90	3.18	2.01	-	-	-
33	5-methyl-2-furancarboxaldehyde	-	1.17	2.72	-	1.34	3.42	0.60	-	3.30
34	壬醇	1.40	0.73	-	-	-	-	-	-	-
35	辛醇	1.27	0.73	0.40	-	0.71	0.54	0.41	-	0.63
36	2-甲基辛酮	0.30	-	-	-	0.23	-	0.67	0.48	-
37	3,5,5-trimethyl-cyclohexen	-	-	0.86	-	-	0.69	-	-	0.70
38	丁酸	-	-	-	-	-	0.61	-	-	0.31
39	3,5-二羟基甲苯	0.46	-	0.38	-	0.31	0.50	-	-	0.81

续表 1

峰号	化合物	牛皮凝膜纸袋 + 枸杞子			聚乙烯塑料袋 + 枸杞子			聚乙烯铝箔复合膜袋 + 枸杞子		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
40	芳樟醇	0.25	0.88	0.86	-	0.67	1.12	-	0.56	1.34
41	苯甲醇	0.46	0.82	0.47	1.01	0.40	-	0.73	0.33	-
42	壬醛	8.30	27.11	4.04	13.81	14.14	3.23	7.42	4.09	3.43
43	十二碳烷	1.78	2.33	0.97	1.88	2.35	0.68	3.06	2.72	0.56
44	苯乙醛	0.23	0.50	0.55	-	0.53	0.54	1.41	-	0.51
45	十二碳烯	-	-	-	-	-	-	-	0.96	-
46	1,6,6-三甲基-环己烯	-	1.57	1.00	0.62	-	0.87	-	-	0.55
47	邻甲基苯甲醛	-	-	-	-	-	-	-	-	0.56
48	2-乙酰基吡咯	-	1.98	-	-	0.42	-	-	1.35	11.10
49	4-甲基苯甲醛	-	1.55	8.40	-	6.76	12.28	-	0.66	-
50	十一碳烯	0.74	0.45	-	-	0.12	-	-	-	-
51	1-triacontanol	-	1.12	1.05	-	0.71	-	0.41	-	-
52	辛酸	0.99	1.01	0.36	-	-	1.11	-	-	1.56
53	十八碳醇	0.35	0.30	-	-	0.17	-	0.40	0.34	-
54	β -苯乙醇	-	-	0.76	-	0.29	0.40	-	-	0.30
55	龙脑	0.80	-	-	2.44	0.18	-	-	-	-
56	癸醛	3.51	6.52	0.93	2.26	1.43	0.70	1.52	0.77	0.75
57	松油醇	0.73	1.90	-	-	-	-	0.44	-	-
58	2, 3-dihydro-3, 5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one	-	0.24	9.53	-	3.25	9.08	-	-	9.50
59	ethyl-benzaldehyde	-	0.17	0.41	-	0.25	0.44	-	-	0.59
60	藏红花醛	-	-	0.85	-	0.39	1.30	-	0.29	1.40
61	萘	0.89	-	-	1.04	-	-	0.47	-	-
62	壬酸	0.46	1.61	1.70	-	1.95	1.37	0.47	-	1.67
63	β -环柠檬醛	0.34	-	-	-	0.16	0.27	0.74	-	0.27
64	2,3-dihydro-benzofuran	0.80	-	1.07	-	-	0.83	-	-	0.54
65	2-十一碳酮	0.47	0.27	0.52	0.46	1.44	0.38	-	1.76	0.33
66	十一碳醛	0.80	0.70	-	0.55	0.16	-	-	-	-
67	十四碳烷	2.39	2.49	1.09	0.66	1.77	0.73	1.48	1.47	0.67
68	十四碳烯	0.51	0.59	0.38	-	0.50	-	0.81	-	-
69	1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7, 9, 9, 11, 11-dodecamethyl-hexasiloxane	0.31	0.35	-	0.65	-	-	-	-	-
70	(+)-longicyclene	3.91	0.12	-	14.14	0.38	-	-	-	-
71	5-羟甲基呋喃甲醛	0.38	-	2.92	-	-	2.38	0.21	-	1.87
72	2-methoxy-4-vinylphenol	-	0.47	2.82	1.04	0.31	2.26	-	-	1.81
73	己内酰胺	0.68	0.50	-	-	-	-	1.82	16.86	1.81
74	月桂醛	-	0.42	-	-	0.18	-	-	-	-
75	长叶烯	12.13	0.49	-	29.73	-	-	0.61	-	-
76	十五碳烷	-	0.07	0.82	-	0.65	0.39	0.38	-	0.39
77	cyclotetradecane	0.64	0.44	0.30	-	0.28	0.35	-	-	0.25

续表 1

峰号	化合物	牛皮凝膜纸袋 + 枸杞子			聚乙烯塑料袋 + 枸杞子			聚乙烯铝箔复合膜袋 + 枸杞子		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
78	香叶基丙酮	0.23	0.50	0.53	-	0.69	0.56	-	0.59	0.52
79	丁基羟基茴香醚(抗氧化剂 BHA)	1.72	0.97	0.43	-	-	-	-	-	-
80	2-十三碳酮	-	-	-	-	0.24	0.39	0.45	0.26	0.31
81	2,5-cyclohexadiene-1,4-dione	2.41	1.40	-	0.48	-	-	-	-	-
82	1-butyl-2-cyclohexen-1-ol	0.17	1.31	0.70	-	0.48	0.76	0.54	-	0.53
83	十六碳烷	0.75	1.13	0.41	-	0.53	0.46	0.92	0.37	0.30
84	紫罗兰酮	-	-	0.34	-	0.32	0.36	-	-	0.34
85	二丁基羟基甲苯(抗氧化剂 BHT)	1.64	0.89	0.91	2.63	0.46	0.71	2.08	0.27	0.70
86	十七碳烷	0.25	0.38	-	-	-	-	-	-	-
87	3-methyl-3-cyclohexen-1-ol	0.91	2.53	2.16	-	-	-	-	-	-
88	2,2,3,3-tetramethylcyclopropanoic acid, 4-methylcyclohexyl ester	-	2.23	-	0.36	-	1.81	0.60	1.83	1.54
89	丁香醇	1.10	2.23	-	-	-	-	-	-	-
90	二氢猕猴桃内酯	0.27	0.37	0.61	-	-	0.58	-	0.27	0.51

注: - 代表痕量或不含此物。

对不同包装枸杞子进行 GC-MS 分析,其中糠醛均为包装贮藏 12 月枸杞子的主要成分;推测糠醛多与糖类物质和酸性物质反应或糖类本身发生分解脱水有关。采用不同包装材料的枸杞子成分组成及相对含量亦有不同,表明不同包装材料对饮片成分中挥发性有机物的影响较大,不同包装材料与枸杞子饮片中挥发性有机物的定量关系有待于进一步研究。

[参考文献]

[1] 曾栋,陈波,姚守拙. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用分析干柴胡药材中有机挥发物[J]. 分析化学研究简报,2005,33(4):491.
[2] 郭方遒,黄兰芳,周邵云. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法用于白术中挥发性成分的分析[J]. 色谱,2007,25(1):43.

[3] 沈宏林,向能军,许永,等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法联用分析麦冬中有机挥发物[J]. 分析实验室,2009,28(4):88.
[4] 熊中强,于艳军,李宁涛,等. 食品包装材料中的挥发性与迁出性有机残留的检测-顶空气相色谱法[J]. 中国卫生检验杂志,2009,19(6):1237,1279.
[5] 邢熠君,常星,张倩,等. 固相微萃取-气相色谱-质谱联用分析贵州产银杏叶茵苻挥发性成分[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(4):93.
[6] 杨再波,郭治友,龙成梅,等. 苦木不同部位挥发性化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(5):90.
[7] 李冬生,胡征,王芹,等. 枸杞挥发油的 GC-MS 分析[J]. 食品研究与开发,2004,25(4):133.

[责任编辑 仝燕]