山东鬼针草属植物挥发油GC-MS分析

李洪芹，刘红燕，蒋海强，彭慧敏，马昌豪，彭艳丽*

（山东中医药大学 济南 250355）

摘 要：目的 分析比较鬼针草属五种植物的挥发油成分。**方法** 采用水蒸气蒸馏法提取鬼针草属植物的挥发油，用气相色谱-质谱（GC-MS）联用技术分析山东鬼针草属的5种植物挥发油成分，并用色谱峰面积归一化法确定挥发油成分的百分含量。**结果** 金盏银盘、婆婆针、狼杷草、小花鬼针草、鬼针草（商品药材）的挥发油含量分别为0.160 %，0.083 %，0.023 %，0.090 %，0.093 %。确认的化合物数目分别为20，45，10，61，9，占挥发油总量的比例分别是100 %、93.11 %、100 %、89.37 %、99.59 %。**结论** 5个种的挥发油成分及含量差异较大。

关键词：鬼针草属；挥发油；气-质联用

中图分类号：R284.1 **文献标识码：A** **文章编号：1672-979X（2011）11-0404-04**

GC-MS Analysis for Essential Oils from *Bidens* L. Species in Shandong Province

LI Hong-qin, LIU Hong-yan, JIANG Hai-qiang, PENG Hui-min, MA Chang-hao, PENG Yan-li

(*Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Jinan* 250355, *China*)

Abstract: Objective To analyze the constituents of volatile oils from five *Bidens* L. species in Shandong province. **Methods** The essential oils were extracted from five *Bidens* L. species by steam distillation and the chemical compositions were further identified by GC-MS. The relative contents of essential oils were determined by area normalization method. **Results** The contents of volatile oils were 0.160%, 0.083%, 0.023%, 0.090%, 0.093%, respectively, for *Bidens* biternata (Lour.) Merr.et Sherff, Bidens pilosa Linn., *Bidens* tripartite (Lour.) Merr.et Sherff, *Bidens* parviflora Willd., *Bidens bipinnata* L.(commercial medicinal materials). Accordingly, the numbers of determined volatile compounds were 20, 45, 10, 61, 9, respectively, responsible for 100%, 93.11%, 100%, 89.37% and 99.59% of the total amount of volatile oils from different *Bidens* L. species. **Conclusion** There are significant differences in the constituents and contents of volatile oils from five *Bidens* L. species.

Key Words: *Bidens* L.; volatile oil; GC-MS

收稿日期：2011-05-03

作者简介：李洪芹（1987-），女，山东临沂人，硕士研究生，研究方向为生药、中药质量控制和品质评价。

***通讯作者：**彭艳丽（1956-），女，教授，研究方向为生药、中药质量控制与品质评价，E-mail: pyl567@163.com

配比、检测波长（250～370 nm）、流速、柱温等条件，结果以甲醇-水为流动相，280 nm，流速1.0 mL/min，柱温25 ℃为条件，分离最佳，故以此为色谱条件测定。

4.3 参照峰的选择

脂溶性成分分析中，分别测定丹参酮ⅡA对照品溶液、隐丹参酮对照品溶液。结果隐丹参酮出峰时间适中且分离良好，因此选择隐丹参酮的峰作为参照峰。在水溶性成分分析中，分别测定丹酚酸B、丹参素钠、咖啡酸对照品溶液。结果咖啡酸出峰时间适中且分离良好，因此选择咖啡酸的峰作为参照峰。

指纹图谱测定结果及各样品与对照图谱相似度计算结果表明，山东栽培丹参显示了较好的质量均一性。但通过聚类分析可见，在某些化学成分的含量和比例方面呈现了一定的聚类趋势，可能与药材的种质资源、栽培技术、地域环境等有关，需要进一步通过综合考察探讨其原因，为药材规范化种植提供科学依据。

参考文献

[1] 洪筱坤，王智华. 中药数字化色谱指纹谱[M]. 上海：上海科学技术出版社，2003：2-3.

[2] 王宇红，张水寒，杨永华，等. 丹参超微饮片脂溶性有效部位的HPLC指纹图谱研究[J]. 中成药，2007（7）：945-948.

[3] 国家药典委员会. 中国药典[S]. 一部. 北京：中国医药科技出版社，2010：70-71.

鬼针草属*Bidens* L.隶属于菊科，在我国有9个种、2个变种，资源丰富，分布广泛，为民间常用中草药。《中药大辞典》[1]载鬼针草有清热解毒、散瘀消肿之功效。主要用于治疗疟疾、腹泻、痢疾、肝炎、急性肾炎、胃痛、噎膈、肠痈、咽喉肿痛、跌打损伤、蛇虫咬伤等症。挥发油是其发挥药效的物质基础之一，有文献[2-4]鬼针草属植物白花鬼针草，三叶鬼针草，鬼针草的挥发油进行了报道，其它品种未见报道。为充分开发利用本属植物，本文利用气相色谱-质谱联用（GC-MS）技术分析山东鬼针草属5种植物，即金盏银盘、婆婆针、狼杷草、小花鬼针草和鬼针草商品药材的挥发油成分，以期为临床用药和质量标准制定提供理论依据。

1 挥发油含量测定

1.1 实验材料

金盏银盘、婆婆针、狼杷草、小花鬼针草于2009年夏采自菏泽，鬼针草商品药材2009年购于济南市建联中药店，经鉴定均为鬼针草属植物。

1.2 实验仪器与试剂

气相色谱-质谱联用仪（美国Agilent 6890N-5973N GC-MS）；2 000mL电热套；挥发油提取器；石油醚、无水硫酸钠均为分析纯。

1.3 实验方法与结果

依照《中国药典》[5]2010年版一部附录ⅩD挥发油测定法为基础测定。取鬼针草粗粉300 g，置2 000 mL圆底烧瓶中，加水浸泡0.5 h，加玻璃珠20粒，电热套加热提取，沸腾后连续提取5 h。提取后的挥发油用石油醚溶解，无水硫酸钠干燥。结果见表1。

表1 挥发油含量测定结果

样品	挥发油含量/%	
	体积/mL	含量/%
金盏银盘	0.48	0.160
婆婆针	0.25	0.083
狼杷草	0.07	0.023
小花鬼针草	0.27	0.090
鬼针草（商品药材）	0.28	0.093

2 挥发油成分分析

2.1 实验条件

色谱条件：进样口温度250 ℃，进样量0.20 mL，线速度36 cm/min，分流比40:1，载气为氦气，色谱柱:毛细管柱HP-5MS（5 % Phenyl Methyl Siloxane），程序升温条件：初始温度为50 ℃，以2 ℃/min速度升至220 ℃，再以8 ℃/min的速度升至280 ℃，保持5 min。

质谱条件：气相色谱条件同上，质谱条件：电离方式EI，离子源温度230 ℃，四级杆温度150 ℃，电子能量70 eV，传输线温度280℃，溶剂延迟2 min，扫描范围50-550 u，载气为高纯氦气。

2.2 实验方法与结果

将处理好的挥发油，依条件测定，通过Nist05a.lib质谱数据库计算机检索、人工图谱解析和查对有关文献资料[6-7]，各成分含量按面积归一化法计算并确认。结果见表2。

3 讨论

表2 5种山东鬼针草属植物挥发油化学成分

保留时间/min	化合物名称	百分含量/%				
		金盏银盘	婆婆针	狼杷草	小花鬼针草	鬼针草商品药材
2.121	Pentane, 3,3-dimethyl-	0.3978			0.0401	
2.1896	Hexane, 2-methyl-		0.2036			
2.1897	Furan, tetrahydro-2,4-dimethyl-, cis-	0.5065			0.1584	0.9603
2.1955	Benzene			1.9467		
2.2126	Pentane, 2,3-dimethyl-	0.396	0.0871		0.0643	0.5765
2.2526	Hexane, 3-methyl-	0.7102	0.2555		0.1787	1.2239
2.4415	Heptane		0.0799		0.0531	
2.5673	Propanoic acid, ethyl ester	0.9311	0.2239	0.8307	0.0698	1.1816
3.2712	Toluene	1.1839	0.2583			1.1167
7.4768	1R-.alpha.-Pinene		1.2548		0.3161	
8.9987	1,3,5-Cycloheptatriene, 3,7,7-trimethyl-		0.2231			
9.9028	2,3-Dehydro-1,8-cineole		0.1884			
10.5381	1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-				0.2041	
10.8126	Bicyclo[4.1.0]hept-3-ene, 3,7,7-trimethyl-, (1S)-		2.2928			
11.5508	Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl)-				0.7451	
11.5679	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-		0.7077			
11.7625	D-Limonene		0.6464			
14.7894	4,7-Methano-1H-indenol, hexahydro-		0.3167			
19.3498	1,3-Cyclopentadiene, 1,3-bis(1-methylethyl)-		0.4285			
19.8076	trans-3,5-Dimethylcyclohexene				0.1477	
20.0422	Cyclopentane, 1,2-dimethyl-3-methylene-, cis-				0.1355	

22.2909	2-Methylenebornane		2.0335			
22.3596	Bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-one, 4,6,6-trimethyl-				0.0581	
25.7642	Bicyclo[3.1.1]hept-2-en-4-ol, 2,6,6-trimethyl-,acetate		36.2912		0.128	
25.7699	Bicyclo[3.1.1]hept-2-en-6-ol, 2,7,7-trimethyl-, acetate, [1S-(1. alpha.,5.alpha.,6.beta.)]-	4.7705				
26.508	1-Cyclohexene-1-carboxaldehyde, 4-(1-methylethyl)-		0.4981			
28.4306	Dehydroelsholtzia ketone		2.286			
31.2058	Benzene, 1-methoxy-4-(1-methylethyl)-				0.0863	
31.9896	1,2,4-Metheno-1H-indene,octahydro-1,7a-dimethyl-5-(1-methylethyl)-,[1S-(1.alpha.,2.alpha.,3a.beta.,4.alpha.,5.alpha.,7a.beta.,8S*)]-		0.7407			
32.4589	Eugenol				0.3143	
32.7507	Copaene		1.2595		0.1869	
33.26	Cyclobuta[1,2:3,4]dicyclopentene,decahydro-3a-methyl-6-methylene-1-(1-methylethyl)-,[1S-(1.alpha.,3a.alpha.,3b.beta.,6a.beta.,6b.alpha.)]-				0.0835	
33.6891	1H-Cyclopenta[1,3]cyclopropa[1,2]benzene,octahydro-7-methyl-3-methylene-4-(1-methylethyl)-,[3aS-(3a.alpha.,3b.beta.,4.beta.,7.alpha.,7aS*)]-		0.6613		0.1432	
33.8494	Cyclohexane,1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-, [1S-(1.alpha.,2.beta.,4.beta.)]-	1.9857	1.8756		1.1436	
35.1139	Benzene, 1,3,5-trimethoxy-				0.1295	
35.3256	Caryophyllene		1.5019		0.7022	
35.9493	Bicyclo[4.4.0]dec-1-ene, 2-isopropyl-5-methyl-9-methylene-				0.4751	
37.3627	1,4,7,-Cycloundecatriene, 1,5,9,9-tetramethyl-, Z,Z,Z-				0.1563	
37.3684	.alpha.-Caryophyllene	1.4129	2.2968			
37.7975	5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (E)-				0.1039	
38.8961	Naphthalene,1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-,(1.alpha.,4a.alpha.,8a.alpha.)-		1.0631			
39.2109	1,6-Cyclodecadiene,1-methyl-5-methylene-8-(1-methylethyl)-, [s-(E,E)]-	8.2405	2.7699		12.284	
39.3996	Benzene, 1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl-		0.5559			
39.4226	Naphthalene,1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-4a,8-dimethyl-2-(1-methylethenyl)-,[2R-(2.alpha.,4a.alpha.,8a.beta.)]-		2.0226		3.4144	
39.5427	3-Buten-2-one, 4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-				0.227	
39.7602	Naphthalene,decahydro-4a-methyl-1-methylene-7-(1-methylethenyl)-, [4aR-(4a.alpha.,7.alpha.,8a.beta.)]-				0.2729	
40.3323	Naphthalene,1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1.alpha.,4a.alpha.,8a.alpha.)-		0.3393		0.4858	
40.4639	Naphthalene,1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-1,8a-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-, [1S-(1.alpha.,7.alpha.,8a.alpha.)]-				0.1179	
40.7157	Naphthalene,1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1S-cis)-		1.4659		1.3702	
41.0532	Naphthalene,1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-		1.4425			
41.0705	.alpha.-Farnesene				1.3659	
41.1505	Naphthalene,1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-4a,8-dimethyl-2-(1-methylethylidene)-, (4aR-trans)-		0.7276			
41.677	Naphthalene,1,2,4a,5,8,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, [1S-(1.alpha.,4a.beta.,8a.alpha.)]-	1.2072				
42.0203	Cyclohexane, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, trans-				0.4273	
42.438	Naphthalene,1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-,[1R-(1.alpha.,4a.alpha.,8a.alpha.)]-				0.0981	
42.7069	Naphthalene, 1,2-dihydro-1,1,6-trimethyl-		0.3448			
42.7184	Cadala-1(10),3,8-triene				0.1924	
43.2104	10,10-Dimethyl-4-acetyl-tricyclo[5.2.1.0(1,5)]decane		0.753			
43.2162	But-3-enal,2-methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl)-				0.4178	
44.4464	Cyclohexanemethanol,4-ethenyl-.alpha.,.alpha.,4-trimethyl-3-(1-methylethenyl)-, [1R-(1.alpha.,3.alpha.,4.beta.)]-				1.7036	
44.8413	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-2-(2-pentenyl)-, (Z)-					2.0683
44.8813	Caryophyllene oxide	9.4875	3.9982	4.373	2.4585	
45.0415	Bicyclo[7.2.0]undec-4-ene, 4,11,11-trimethyl-8-methylene-				2.089	
45.1216	1,3,3-Trimethyl-2-hydroxymethyl-3,3-dimethyl-4-(3-methylbut-2-enyl)-cyclohexene				0.1861	
45.4936	Cyclohexene, 6-(2-butenyl)-1,5,5-trimethyl-, (E)-	2.2577				
45.4992	3-Bromomethyl-3,6,6-trimethyl-cyclohexene		1.5922			
45.8483	(-)-Spathulenol				1.9103	
46.329	1,4-Methanoazulen-7(1H)-one,octahydro-4,8,8,9-tetramethyl-, (+)-	4.4233				
46.3461	3-Cyclohexen-1-carboxaldehyde, 3,4-dimethyl-		5.7635			
46.3519	6,10-Dimethyl-3-(1-methylethylidene)-1-cyclodecene				1.0914	
46.4605	2-Pentadecen-4-yne, (Z)-		0.4116			
46.5121	Bicyclo[5.2.0]nonane, 4,8,8-trimethyl-2-methylene-				0.8116	
46.7867	But-3-enal,2-methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl)-		0.4078			
46.8268	3-Adamantan-1-yl-butan-2-one		0.922		0.8436	
47.1015	2-Butenal,2-methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-				0.5	
47.9826	10s,11s-Himachala-3(12),4-diene				0.2481	

48.5777	2-Naphthalenemethanol, ,2,3,4,4a,5,6,7-octahydro-. alpha.,.alpha.,4a,8-tetramethyl-, (2R-cis)-				6.6976	
49.2071	2-Naphthalenemethanol,decahydro-.alpha.,.alpha.,4a-trimethyl-8-methylene-,[2R-(2.alpha.,4a.alpha.,8a.beta.)]-				34.976	
49.8937	3,9-Epoxytricyclo[4.2.1.1(2,4)]decan-10-one, 9-methyl-		0.3299			
52.5144	1-Formyl-2,2,6-trimethyl-3-(3-methyl-but-2-enyl)-6-cyclohexene				0.2338	
52.5259	2-Benzothiazolamine, 4-methyl-	33.256				
53.4241	Azulene,1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,4-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-, [1S-(1.alpha.,4.alpha.,7.alpha.)]-		0.303			
53.4757	Longipinocarvone				0.3498	
53.922	Furan, 3-(4,8-dimethyl-3,7-nonadienyl)-, (E)-				0.1259	
54.6773	Alloaromadendrene oxide-(1)	1.6587				
55.1007	Cyano-(5-cyano-4,4,5-trimethyl-pyrrolidin-2-ylidene)-acetic acid				0.7731	
55.7016	Tetradecanoic acid				0.4721	
57.2808	Phenol, 5-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-2-methyl-, (R)-				0.0397	
59.2091	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-	6.0846	4.0593	3.5175	0.7756	4.7631
60.2104	Phthalic acid, butyl isohexyl ester		0.9299			
60.2105	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	5.5473				
60.2106	Phthalic acid, isobutyl non-5-yn-3-yl ester			3.2412		
60.2162	Phthalic acid, butyl isohexyl ester				0.3984	
60.4851	Pentadecanoic acid				0.2025	
60.9772	Bicyclo[3.1.1]heptane, 2,6,6-trimethyl-	1.909		2.7758		
64.748	Dibutyl phthalate				0.2456	
64.7481	1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl 2-methylpropyl ester			2.4022		
65.5548	n-Hexadecanoic acid	13.634	6.2999	73.4649	5.6704	73.0754
73.0221	E-1,9-Tetradecadiene			5.7167		
73.1936	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-				0.8531	14.6242
79.7109	Eicosane				0.0938	
90.8001	Heptacosane			1.7314	0.0958	
93.3235	Nonacosane				0.2904	

由表1可见，5种植物挥发油的含量介于0.023 %~0.160 %（*v/w*），金盏银盘的挥发油含量最高。

实验结果显示，5种植物挥发油的成分差异较大，共鉴定出103种化合物，共有成分为propanoic acid；ethyl ester；2-pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-；n-hexadecanoic acid。金盏银盘鉴定出20种化合物，婆婆针45种化合物，狼杷草10种化合物，小花鬼针草61种化合物，鬼针草商品9种化合物，分别占总挥发油总量的100 %，93.11%，100 %，89.37 %，99.59 %。

狼杷草和鬼针草商品挥发油主成分为n-hexadecanoic acid，含量均高达73%，金盏银盘挥发油主成分为2-benzothi azolamine, 4-methyl-，含量为33.26%，其次是n-hexadecanoic acid，含量为13.63 %，婆婆针挥发油主成分为bicyclo[3.1.1]hept-2-en-4-ol,2,6,6-trimethyl-, acetate，含量为36.29%，其次是n-hexadecanoic acid，含量为6.3 %，小花鬼针草挥发油主成分为2-naphthalenene-emethanol,decahydro-.alpha.,.alpha.,4a-trimethyl-8-methylene-,[2R-(-2.alpha.,4a.alp ha.,8a.beta.)]-，含量为34.97%。其次是1,6-cyclodecadiene,1-methyl-5-methyl-5-me-thylene-8-(1-methylethyl)-, [s-(E,E)]-，含量为12.28 %。鬼针草属植物分布较广，品种、产地、生态环境均会影响其挥发油成分。分析评价5种鬼针草属植物挥发油成分和含量，为合理开发利用鬼针草属植物提供了参考，同时也为其挥发油药理作用的研究提供一定理论依据。

鬼针草药材商品的来源复杂，品种之间存在显著差异，为保证疗效，建议临床用药时根据中药材有效成分的含量确定。

参考文献

[1] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海: 上海科学技术出版社，1986：1694.

[2] 秦军，陈桐，陈树琳，等. 三叶鬼针草挥发性成分的研究[J]. 分析测试学报， 2003，22(5):85-87.

[3] 董丽，杨洁，王翔. 白花鬼针草的挥发油成分分析[J]. 新乡医学院学报，2004，21(3)：179-183.

[4] 秦红岩，王建平. 鬼针草挥发性成分的研究[J]. 中药材，1997， 20（10）：517-518.

[5] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 [M]. 2010年版一部. 北京：中国医药科技出版社，2010：附录XD.

[6] 江丹，易筠，杨梅，等. 不同品种艾叶挥发油的化学成分分析[J].中国医药生物技术，2009，4（5）:339-343.

[7] 王淑萍，孟祥颖，齐小丽，等. 核桃楸皮挥发油化学成分分析[J]. 分析化学研究简报，2005，7（33）：961-964.