

石胡荽的挥发性成分和指纹图谱研究

谭丽贤¹, 曾 志^{1,2}, 蒙绍金¹, 沈妙婷¹, 张 菡²

(1. 华南师范大学 化学与环境学院, 广东 广州 510631; 2 秋田省立大学
生物资源科学学院, 日本 秋田 010- 0195)

摘 要: 采用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)对广东和广西 2 个产地石胡荽的挥发性成分进行了研究, 其主要成分为桃金娘烯醇、反式-乙酸菊花烯酯、乙酸桃金娘烯酯、棕榈酸、麝香草酚。采用本研究提出的“色谱指纹图谱分区”法对 2 个产地石胡荽的挥发性成分进行分析和比较, 把石胡荽总离子流色谱图分为 4 个区, 并用相对保留值 α 和相对峰面积 S_r 进行分析比较。结果表明, 此法简单、快速、有效, 为建立石胡荽的色谱指纹图谱提供了一种新的方法。

关键词: 石胡荽; 气-质联用; 挥发性成分; 指纹图谱

中图分类号: O657. 63 Q949. 783. 5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004- 4957(2006)06- 0091- 04

Study on the Volatile Constituents and Fingerprints of *Centipeda minima*

TAN Lixian¹, ZENG Zhi^{1,2}, MENG Shao-jin¹, SHEN Miao-ting¹, ZHANG Han²

(1 School of Chemistry and Environment South China Normal University, Guangzhou 510631, China; 2 Faculty of Bioresource Sciences, Akita Prefectural University, Akita 010- 0195, Japan)

Abstract The volatile compositions from *Centipeda minima* of two sources were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The main components were myrtenol, *trans*-chrysanthenyl acetate, myrtenyl acetate, hexadecanoic acid and thymol. The volatile compositions of *C. minima* from the two sources were compared with each other with the chromatographic fingerprinting method of Dividing Sections. The total ion chromatograms were divided into four chromatographic fingerprinting sections and the compounds were compared with the relative retention value (α) and the relative peak area (S_r). The results showed that it was a simple, rapid and efficient method, which offered a new way to the establishment of the chromatographic fingerprints for *C. minima*.

Key words *Centipeda minima*; Gas chromatography-mass spectroscopy (GC-MS); Volatile constituents; Fingerprint

石胡荽是菊科植物石胡荽 *Centipeda minima* (L.) A. Br. et Aschers. 的干燥全草。其性味辛寒, 有解毒消肿的功效^[1], 是治疗过敏性鼻炎的药物。石胡荽主要产于广东和广西等地。石胡荽的化学成分有萜类、甾体、黄酮类、脂肪酸、香豆素等^[2]。国内外关于石胡荽挥发性成分的研究报道较少。本文采用 GC-MS 联用技术, 研究比较了广东和广西 2 个产地石胡荽的挥发性成分和指纹图谱。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

石胡荽产自广东和广西, 由制药公司购自佛山市医药集团中药饮片厂和广州清平药材市场, 经鉴定为石胡荽的干燥茎叶。将药材样品粉碎, 按中国药典 2000 版挥发油测定法(甲)分别提取挥发油, 经乙醚萃取和无水硫酸钠干燥后得到淡黄色油状物。无水硫酸钠和乙醚为分析纯试剂。HP5890 型气相色谱仪, HP5972 MSD 检测器(美国惠普公司)。

1.2 GC-MS 条件

GC: NWAX 柱 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m); 进样口温度: 280 $^{\circ}$ C; 接口温度: 250 $^{\circ}$ C; 载气为氦气, 流速为 1 mL $\cdot$ min⁻¹; 柱前压为 80 kPa, 分流比为 30 : 1; 程序升温: 60 $^{\circ}$ C 保持 5 min, 以

收稿日期: 2005- 11- 27 修回日期: 2006- 07- 05

基金项目: 广东省科技计划重大专项 (A 301020101); 广东省自然科学基金资助项目 (01142)

作者简介: 谭丽贤 (1980-), 女, 广东佛山人, 硕士研究生; 曾 志, 联系人, Tel 020- 39310187 E-mail zhizen@scnu.edu.cn

2℃·m in⁻¹的速率升至 240℃, 保持 10 min, MS 电离方式: EI 电子能量: 70 eV; 离子源温度: 180℃; 离子流: 200 μA; 扫描质量范围: 50~500 u

2 结果与讨论

2.1 石胡荽挥发性成分

广东产石胡荽和广西产石胡荽的挥发油收率分别为 0.10% 和 0.14%, 2 个产地的石胡荽挥发油收率的差异不大。按实验部分 GC-MS 条件对挥发性成分进行分析, 获得广东、广西 2 个产地的石胡荽的总离子流色谱图, 如图 1 所示。对总离子流色谱图中的各色谱峰经质谱扫描后得到质谱图, 经过质谱数据库检索, 人工谱图解析^[3], 按各色谱峰的质谱图与文献核对, 并查对有关质谱文献 [4-7], 从而确定出 2 个产地石胡荽的化学组成, 并应用峰面积归一化法确定了它们的相对含量, 其结果见表 1。

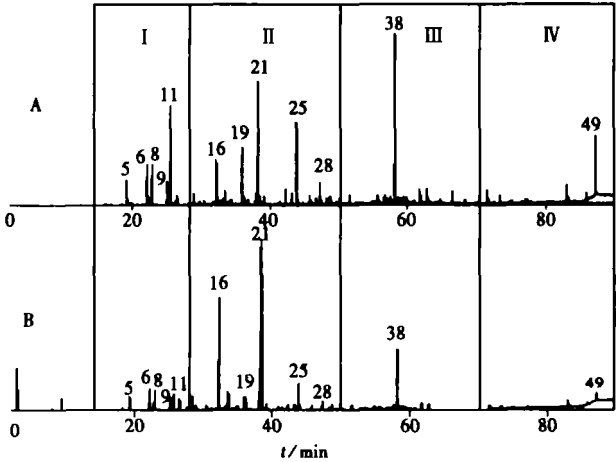


图 1 石胡荽挥发性成分总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion chromatograms of the volatile compositions of *C. minima*

A. 广东 (Guangdong); B. 广西 (Guangxi)

表 1 石胡荽挥发性成分的化学组成
Table 1 Volatile compositions of *C. minima*

Peak No.	Retention time <i>t_R</i> /min	Compound	Similarity/%	Formula	<i>M_r</i>	Relative content/%	
						Guangdong	Guangxi
1	3.06	α-Pinene(α-蒎烯)	95	C ₁₀ H ₁₆	136	—	1.55
2	9.58	1-Methyl-2-(1-methyl-ethyl)-benzene(1-甲基-2-(1-甲基乙基)-苯)	94	C ₁₀ H ₁₄	134	—	1.02
4	15.64	3-Hexen-1-ol(3-己烯-1-醇)	91	C ₆ H ₁₂ O	100	—	0.41
5	19.38	Aristolene(马兜铃烯)	60	C ₁₅ H ₂₄	204	2.17	1.74
6	22.30	(<i>E</i>)-4-(2',4',4'-Trimethylbicyclo[4.1.0]hept-2'-en-3'-yl)-3-buten-2-one(<i>E</i>)-4-(2',4',4'-三甲基二环[4.1.0]-3'-2'-庚烯基)-3-丁烯-2-酮)	81	C ₁₄ H ₂₀ O	204	3.87	2.68
8	23.05	2-(2-Furylmethyl)-5-methylfuran(2-(2-甲基呋喃基)-5-甲基呋喃)	64	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	162	3.67	2.30
9	25.17	α-Humulene(α-葎草烯)	55	C ₁₅ H ₂₄	204	1.82	1.59
10	25.52	1,7-Dimethyl-7-(4-methyl-3-pentenyl)tricyclo[2.2.1.02,6]heptane(1,7-二甲基-7-(4-甲基-3-戊烯基)-三环[2.2.1.02,6]庚烷)	97	C ₁₅ H ₂₄	204	—	0.51
11	25.67	<i>trans</i> -Chrysanthemyl acetate(反式-乙酸菊花烯酯)	63	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	194	11.93	1.82
12	26.58	<i>trans</i> -Caryophyllene(反式-丁香烯)	96	C ₁₅ H ₂₄	204	0.84	1.48
13	28.36	6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-carboxaldehyde(6,6-二甲基-二环[3.1.1]庚-2-烯-2-羧基乙醛)	86	C ₉ H ₁₀ O ₂	150	1.11	1.67
14	28.96	β-Santalene(β-檀香萜)	93	C ₁₅ H ₂₄	204	0.85	0.60
16	32.42	Myrtenyl acetate(乙酸桃金娘烯酯)	60	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	194	4.24	22.14
17	33.20	Allobacene(别罗勒烯)	84	C ₁₀ H ₁₆	136	0.60	—
19	36.06	1R,4,4-Trimethylbicyclo[3.2.0]hept-6-en-2B-ol(1R,4,4-三甲基-二环[3.2.0]-6-庚烯-2B-醇)	53	C ₁₀ H ₁₆ O	152	4.98	1.68
20	37.98	Propanoic acid, 2-methyl-, 3,7-dimethyl-2,6-octadienyl ester(2-甲基丙酸-3,7-二甲基-2,6-辛二烯酯)	86	C ₁₄ H ₂₄ O ₂	224	1.06	1.03
21	38.56	Myrtenol(桃金娘烯醇)	93	C ₁₀ H ₁₆ O	152	14.34	35.34
22	39.18	Nerol(橙花醇)	91	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.49	0.61
23	42.36	<i>anti</i> -9-Methyl-, 6-methanofluorene(反-9-甲基-1,6-甲萘芬)	83	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	194	1.17	0.63
25	43.98	2-Methyl-5-(1-methyl-ethyl)-phenol(2-甲基-5-(1-甲基乙基)-苯酚)	91	C ₁₀ H ₁₄ O	150	7.41	3.16
26	45.86	β-Ionone(β-紫罗兰酮)	96	C ₁₃ H ₂₀ O	192	0.90	0.64
28	47.33	Caryophyllene oxide(石竹烯氧化物)	68	C ₁₅ H ₂₄ O	220	2.19	1.18
29	48.29	2-Ethyl-4-methylphenylmethylether(2-乙基-4-甲基苯基甲醚)	80	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.71	—

(续表 1)

Peak No	Retention time t_R /min	Compound	Similarity/%	Formula	M_r	Relative content/%	
						Guangdong	Guangxi
30	48.76	5-Methyl-2-(1-methyl-ethyl)-phenol(5-甲基-2-(1-甲基乙基)-苯酚)	83	$C_{10}H_{14}O$	150	0.63	0.66
32	51.65	Farnesol(法呢醇)	90	$C_{15}H_{26}O$	222	0.60	0.47
33	55.19	Calarene(白菖油荬)	83	$C_{15}H_{24}$	204	0.48	-
34	55.63	6,10,14-Trimethyl-2-pentadecanone(6,10,14-三甲基-2-十五酮)	86	$C_{18}H_{36}O$	268	0.72	-
35	56.65	Patchouli alcohol(广藿香醇)	99	$C_{15}H_{26}O$	222	0.59	-
37	57.47	2-Methyl-5-(1-methyl-ethyl)-phenol(2-甲基-5-(1-甲基乙基)-苯酚)	93	$C_{10}H_{14}O$	150	0.59	-
38	58.27	Thymol(麝香草酚)	94	$C_{10}H_{14}O$	150	14.14	7.59
39	58.61	α -Cedrene(α -柏木烯)	89	$C_{15}H_{24}$	204	0.59	-
49	87.14	Hexadecanoic acid(棕榈酸)	96	$C_{16}H_{32}O_2$	256	4.26	1.67

* The compounds with similarity under 80% were not listed on the table except for those with higher contents

广东产石胡荽的挥发性成分鉴定出 43 种, 广西产石胡荽的挥发性成分鉴定出 32 种。在 2 个产地石胡荽中鉴定出共有成分 26 种, 其中相对含量超过 1% 的共有成分 15 种: 马兜铃烯、(E)-4-(2', 4', 4'-三甲基二环[4.1.0]-3'-2'-庚烯基)-3-丁烯-2-酮、2-(2-甲基呋喃基)-5-甲基-呋喃、 α -葎草烯、反式-乙酸菊花烯酯、6,6-二甲基-二环[3.1.1]庚-2-烯-2-羟基乙醛、乙酸桃金娘烯酯、 α -依兰烯、1B,4,4-三甲基-二环[3.2.0]-6-庚烯-2B-醇、2-甲基丙醇酸-3,7-二甲基-2,6-辛二烯酯、桃金娘烯醇、2-甲基-5-(1-甲基乙基)-苯酚、石竹烯氧化物、麝香草酚、棕榈酸。以这 15 种共有主要成分的保留时间及相对百分含量为特征, 形成了石胡荽特有的化学条码。

2.2 主要成分含量的比较

在广东产的石胡荽的挥发性成分中相对百分含量较高的 8 种化合物分别是: 桃金娘烯醇 (14.34%)、麝香草酚 (14.14%)、反式-乙酸菊花烯酯 (11.93%)、2-甲基-5-(1-甲基乙基)-苯酚 (7.41%)、1B,4,4-三甲基-二环[3.2.0]-6-庚烯-2B-醇 (4.98%)、棕榈酸 (4.26%)、乙酸桃金娘烯酯 (4.24%)、(E)-4-(2', 4', 4'-三甲基二环[4.1.0]-3'-2'-庚烯基)-3-丁烯-2-酮 (3.87%)。8 种化合物的总含量占有所有化合物的 65.17%; 在广西产的石胡荽中, 挥发性成分中相对百分含量较高的 8 种化合物分别是: 桃金娘烯醇 (35.34%)、乙酸桃金娘烯酯 (22.14%)、麝香草酚 (7.59%)、2-甲基-5-(1-甲基乙基)-苯酚 (3.16%)、(E)-4-(2', 4', 4'-三甲基二环[4.1.0]-3'-2'-庚烯基)-3-丁烯-2-酮 (2.68%)、2-(2-甲基呋喃基)-5-甲基-呋喃 (2.30%)、 α -依兰烯 (2.13%)、反式-乙酸菊花烯酯 (1.82%)。8 种化合物的总含量占有所有化合物的 75.76%。

2.3 色谱指纹图谱分区比较

在 2 个产地石胡荽药材的总离子流色谱图中均选取保留时间在 23.05 min 左右的色谱峰 (8 号峰) 为参考峰, 分别计算其它共有指纹峰的相对保留值 α 及相对峰面积 $S_r^{[8]}$ 。为了便于辨认和分析比较, 可将石胡荽的化学成分分成色谱指纹图谱 I、II、III、IV 共 4 个区。第 I 区的特征峰包括: 马兜铃烯、(E)-4-(2', 4', 4'-三甲基二环[4.1.0]-3'-2'-庚烯基)-3-丁烯-2-酮、2-(2-甲基呋喃基)-5-甲基-呋喃、 α -葎草烯、反式-乙酸菊花烯酯 (保留时间范围 16~28 min)。第 II 区的特征峰包括: 乙酸桃金娘烯酯、1B,4,4-三甲基-二环[3.2.0]-6-庚烯-2B-醇、桃金娘烯醇、2-甲基-5-(1-甲基乙基)-苯酚、石竹烯氧化物 (保留时间范围 28~50 min)。第 III 区的特征峰包括: 麝香草酚 (保留时间范围 50~70 min)。第 IV 区的特征峰包括: 棕榈酸 (保留时间范围 70~90 min), 见图 1。

2 个产地的石胡荽的总离子流色谱图既有相似的特征, 又有差别。广东产石胡荽的挥发性成分的色谱峰较多, 第 I、II、III 区均有较多的峰; 广西产石胡荽的挥发性成分的色谱峰较少, 而且相对百分含量均较小。第 I 区的相似性较大, 特征峰 5、6、8、9 出峰稳定, 并且其相对百分含量差异不大。第 II 区的峰较密集, 而且差异性较大, 特征峰 16、21 在广西产的石胡荽中相对百分含量较大, 但在广东产的石胡荽中相对百分含量较小。第 III 区也是峰密集区, 但是峰的相对百分含量都较小, 差异也不大。特征峰 38 的相对百分含量差异不大。第 IV 区的峰数比较少, 特征峰 49 的相对百分含量差异不大。

表 2 石胡荽挥发性成分相对峰面积的比较
Table 2 Comparison of the relative peak areas for volatile compositions of *C. minima*

Section	Peak No	Compound	α	Sr	
				Guangdong	Guangxi
I	5	Aristolen(马兜铃烯)	0.841	0.590	0.755
	6	4-(2',4',4'-Trimethylbicyclo[4.1.0]hept-2'-en-3'-yl)-3-butene-2-one(4-(2',4',4'-三甲基二环[4.1.0]-3'-2'-庚烯基)-3-丁烯-2-酮)	0.968	1.055	1.165
	8	2-(2-Furanylmethyl)-5-methylfuran(2-(2-甲基呋喃基)-5-甲基-呋喃)	1.000	1.000	1.000
	9	α -Humulene(α -葎草烯)	1.092	0.496	0.691
	11	trans-Chrysanthemyl acetate(反式-乙酸菊花烯酯)	1.114	3.249	0.791
II	16	Mytenyl acetate(乙酸桃金娘烯酯)	1.406	1.154	9.626
	19	1B,4,4-Triethylbicyclo[3.2.0]hept-6-en-2B-ol(1B,4,4-三甲基-二环[3,2,0]-6-庚烯-2B-醇)	1.564	1.356	0.733
	21	Mytenol(桃金娘烯醇)	1.673	3.907	15.376
	25	2-Methyl-5-(1-methylethyl)-phenol(2-甲基-5-(1-甲基乙基)-苯酚)	1.908	2.019	1.376
	28	Caryophyllene oxide(石竹烯氧化物)	2.054	0.596	0.515
III	38	Thymol(麝香草酚)	2.528	3.854	3.304
IV	49	Hexadecanoic acid(棕榈酸)	3.781	1.160	0.728

由表 2 可以看出，在第 I 区中，反式-乙酸菊花烯酯的相对百分含量存在着一定的差异：广东产的石胡荽较高，而广西产的石胡荽较低，其余 4 种化合物的相对百分含量则差异不大。在 II 区中，乙酸桃金娘烯酯和桃金娘烯醇的相对百分含量存在较大差异，在广西产的石胡荽中的百分含量比广东产的石胡荽高得多。在 III 区和 IV 区中，麝香草酚和棕榈酸的相对百分含量的差异不大。根据化学分类学，反式-乙酸菊花烯酯是菊科植物特有的化学成分，而桃金娘烯醇和乙酸桃金娘烯酯则是石胡荽的主要成分。以上分析可以看出，广东产的石胡荽与广西产的石胡荽在品质上存在着一定的差异。

3 结 论

本文采用气相色谱-质谱联用技术 (GC-MS) 对广东和广西 2 个产地石胡荽的挥发性成分进行了研究。其主要成分为桃金娘烯醇、反式-乙酸菊花烯酯、乙酸桃金娘烯酯、棕榈酸、麝香草酚。石胡荽由于产地多，原植物种源复杂，给质量控制带来了一定困难。结合气相色谱指纹图谱研究，分析了 2 个产地石胡荽之间的差异性。这些差异是否会对药效产生显著影响，还需进一步的药理试验证明。色谱特征的“整体性”和“模糊性”是中药色谱指纹图谱分析最基本的属性^[9]。石胡荽指纹图谱研究从药材整体色谱图入手，为药材质量的分析与控制提供了可靠的依据，这比以单一或几个化学对照品作为鉴别标准要全面得多。另一方面，“色谱指纹图谱分区”法能快速、清晰、准确地区分和比较不同产地的石胡荽。实验证明，这种方法简单、快速、有效，为建立石胡荽的色谱指纹图谱提供了一种新的方法。

参考文献:

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部)[M]. 2000年版. 北京: 化学工业出版社, 2000. 285

[2] 褚红芬, 孔德云, 恽英. 石胡荽中的甾醇成分[J]. 中草药, 1994, (11): 612

[3] 曾志, 石建功, 曾和平, 等. 有机质谱学在中药鱼腥草研究中的应用[J]. 分析化学, 2003, 31(4): 399-404

[4] MASADA Y. Analysis of essential oils by gas chromatography and mass spectrometry[M]. New York: John Wiley and Sons Inc. 1976. 48

[5] HELLER S R. EPA/NH Mass Spectral Data Base[M]. Washington, US: Government Printing Office, 1980. 45

[6] 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987. 31

[7] 中国质谱学会有机专业委员会. 香料质谱图集[M]. 北京: 科学出版社, 1992. 76

[8] 曾志, 杨东晖, 宋力飞, 等. 高效液相色谱指纹图谱应用于板蓝根的鉴定[J]. 分析化学, 2002, 30(7): 849-852

[9] 谢培山. 中药制剂色谱指纹图谱(图像)鉴别[J]. 中成药, 2000, 22(6): 391-395