

小毫菊及其硫磺熏制品挥发油成分的 GC-MS 分析

王亚君¹, 郭巧生^{1*}, 杨秀伟^{2*}, 徐文斌¹

(1 南京农业大学 中药材研究所, 江苏 南京 210095;

2 北京大学 药学院 天然药物及仿生药物国家重点实验室, 北京 100083)

[摘要] 目的:分析通风晾干品和硫磺熏制品小毫菊的挥发油成分,为其质量评价提供科学依据。方法:采用水蒸气蒸馏法提取 2 种小毫菊挥发油,用 GC 毛细管色谱柱进行分析,归一化法测定其相对含量,GC-MS 鉴定化学成分。结果:从通风晾干品小毫菊挥发油中检出 216 个色谱峰,鉴定了 50 个化合物,占挥发油总量的 73.21%;从硫磺熏制品小毫菊挥发油中检出 211 个色谱峰,鉴定了 65 个化合物,占挥发油总量的 82.32%。结论:通风干燥晾干品小毫菊挥发油收率为 3.50%,硫磺熏制品小毫菊挥发油收率为 4.22%,两者相差近 1.2 倍;两者挥发油组成皆以单萜类化合物为特征性成分,倍半萜类化合物为次要成分,但所含化合物有很大的差异。菊花的硫磺熏制加工过程应严格控制和规范化。

[关键词] 菊科;菊花;小毫菊;挥发油;毛细管色谱;GC-MS

[中图分类号] R 284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-5302(2007)09-0808-06

药食兼用中药材菊花是菊科植物菊花 *Chrysanthemum morifolium* Ramat 的头状花序^[1],在我国有悠久的药用历史和栽培历史,因产地不同而形成了不同的区域性(道地)药材和商品,《本草纲目》中素有“菊之品九百种”的记载,目前我国商品流通的主要有毫菊、贡菊、滁菊、杭菊、祁菊、济菊、怀菊等,《中国药典》2005 年版收载毫菊、滁菊、贡菊、杭菊等 4 种为法定中药材。《中华大辞典》《中药志》及《中华本草》等载“白菊产安徽亳州,称毫菊,品质最佳”,毫菊一般寒露后采摘,朵大、色白,以花朵较松、容易散瓣为特点。经过长期的栽培选育,在同一产地,亦分化出了不同的栽培类型,如毫菊可分为小毫菊、大毫菊和特种毫菊等^[2-4]。在菊花加工炮制上,传统加工方法有蒸制、硫磺熏制、炒制、麸制、酒制、浆制、阴干、制炭、童便制和药制等,现代加工方法有蒸制、制炭和炒制等。在对菊花及其炮制的系统性研究中^[5-7],作者发现小毫菊与其硫磺熏制品在挥发油组成上有明显的差异,现将结果报道如下。

1 材料

小毫菊样品于 2003 年 10 月采自安徽省亳州市十九里镇,在花大部分开放、花瓣普遍洁白时连茎秆

割(折)下,摊开,于通风干燥处晾干(不能曝晒,否则香气差),至花有八成干时,即将花摘下,为样品 1;摊开,置熏房内用硫磺熏约 10 h,然后于通风干燥处晾干,为样品 2。原植物由南京农业大学中药材研究所郭巧生教授鉴定为 *C. morifolium*,样品保存在南京农业大学中药材研究所。

2 方法

2.1 挥发油的制备

分别称取样品 1 和样品 2 各 200 g,加水 2 L,按 2000 年版《中国药典》一部附录 XD 方法(不加二甲苯)提取挥发油,4℃冷藏,备用。样品 1 挥发油为深绿色,样品 2 挥发油为墨绿色,收率分别为 3.50%和 4.22%(油重/样品干重)。

2.2 挥发油的 GC-MS 联用分析

2.2.1 GC-MS 条件 TRACE MS 气相色谱-质谱联用仪(美国 Finnigan 公司)。DB-5-MS 石英毛细管色谱柱(0.25 mm×30 m,0.25 μm);进样口温度 280℃;程序升温,初始温度为 60℃,以 5℃·min⁻¹升温速率升至 120℃;再以 2℃·min⁻¹升温速率升至 160℃,维持 3 min;然后以 2℃·min⁻¹升温速率升至 250℃,维持 10 min。载气为高纯氮气,流量 1.0 mL·min⁻¹;进样量 0.3 μL;分流比 50:1。EI 电离源 70 eV;离子源温度 200℃;加速电压 200 eV;扫描质量 m/z : 35~590。

2.2.2 挥发油化学成分分析

 对总离子流图中各

[收稿日期] 2006-10-11

[基金项目] 国家科技攻关计划项目(2004BA721A20;99-929-01-16)

[通讯作者] * 郭巧生, Tel: (025) 84395980, E-mail: gqs@herbstimes.com; * 杨秀伟, Tel: (010) 82801569, E-mail: xwyang@bjnu.edu.cn

峰经质谱扫描后得到质谱图,通过 Xcalibur 工作站 NIST 标准质谱图库进行检索,确认各化合物(见图 1 表 1);经 Xcalibur 工作站数据系统处理,按峰面积归一化法计算各化合物在挥发油中的百分含量,结果见表 1。

3 结果和讨论

采用水蒸气蒸馏法分别提取 2 种小毫菊挥发油,通风干燥晾干(样品 1)和硫磺熏制(样品 2)小毫菊挥发油收率分别为 3.50% 和 4.22% (油重/样品干重),2 者相差近 1.2 倍。用 GC 毛细管色谱柱进行分离和分析其挥发油化学成分,归一化法测定其相对含量,GC-MS 法鉴定化学成分。从样品 1 中检出 216 个色谱峰,鉴定了 50 个化合物(表 1),占总挥发油量的 73.21%;从样品 2 中检出 211 个色谱峰,鉴定了 65 个化合物(表 1),占总挥发油量的 82.32%。在检出的挥发油化学成分中,单萜类化合物是主要成分,倍半萜类化合物为次要化学成分,此与红心大白菊^[5]、怀小白菊^[6]和杭白菊^[7]有截然相反的区别,后 3 者挥发油中主要化学成分为倍半萜类化合物。此亦可能是区域性药材质量不同的主要原因之一。在样品 1 和样品 2 中,单萜类化合物分别占总检出成分的 57.63% 和 71.37%;倍半萜类化合物分别占总检出成分的 12.65% 和 10.39%。2 者挥发油组成亦有很大差异,单萜类化合物差异最明显。单萜类化合物在晾干品中含量超过 1% 的有桉叶素(21.33%)、左旋-4-

萜品烯醇(6.78%)、伞形花酮(6.69%)、异麝香草酚(3.39%)、 α -松油醇(2.89%)、侧柏醇(1.94%)、1-(1,3-二甲基-3-环己烯-1-基)乙酮(1.23%)、(E)-2-萜烯-4-醇(1.16%)和 2,4(10) 侧柏二烯(1.05%),桉叶素为最高,其次为伞形花酮和左旋-4-萜品烯醇;在硫磺熏制品中含量超过 1% 的有(1R)樟脑(14.15%)、桉叶素(10.65%)、龙脑(5.05%)、左旋-4-萜品烯醇(4.35%)、 α -松油醇(4.32%)、对位伞花烯(3.46%)、 α -水芹烯(2.85%)、菊油环酮(2.28%)、樟脑烯(2.07%)、伞形花酮(1.94%)、外向-3-甲基丁酸龙脑酯(1.94%)、 α -蒎烯(1.92%)、 β -蒎烯(1.76%)、乙酸龙脑酯(1.65%)、麝香草酚(1.26%)、乙酸马鞭草烯酯(1.15%)和 γ -萜品烯(1.09%), (1R)樟脑为最高,其次为桉叶素、龙脑、左旋-4-萜品烯醇和 α -松油醇。

与晾干品比较,硫磺熏制品中 2,4(10) 侧柏二烯、异麝香草酚、伞形花酮、桉叶素、左旋-4-萜品烯醇和 (E)-2-萜烯-4-醇分别降低了 7.5, 6.5, 3.4, 2.0, 1.6, 1.2 倍;而(1R)樟脑、龙脑、乙酸龙脑酯、对位伞花烯、 α -蒎烯、乙酸马鞭草烯酯、 α -松油醇和麝香草酚分别增加了 18.1, 5.3, 4.3, 4.2, 3.7, 3.5, 1.5, 1.3 倍,增幅最高者为(1R)樟脑。根据化合物的结构特征和含量的增减(表 1),推测可能有以下转化过程(图 1),多数反应可能是游离基反应(free-radical reaction)。

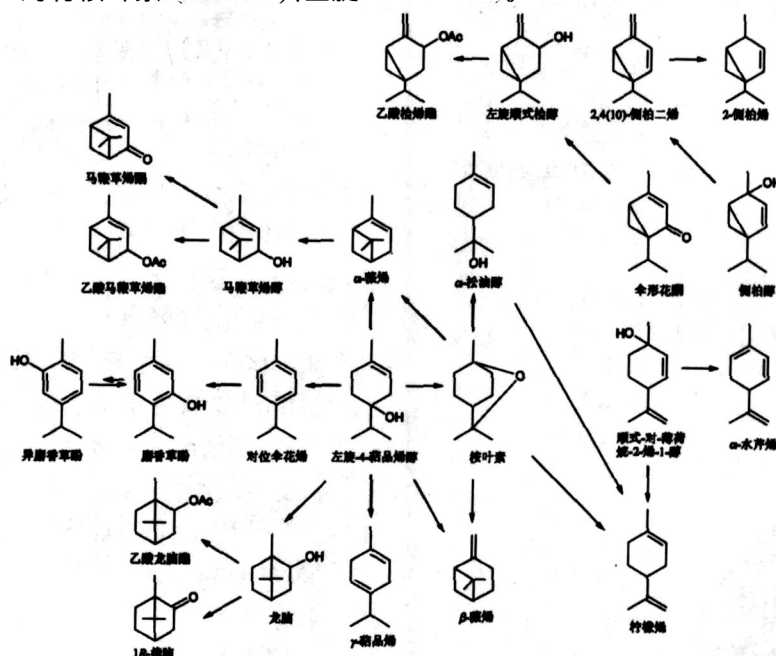


图 1 硫磺熏所致小毫菊挥发油单萜化学成分的可能转化过程

表 1 小毫菊挥发油中单萜类化学成分分析

No	化合物名称	相对 分子 质量	分子式	样品含量	
				/%	
				1	2
1	对位伞花烯 <i>p</i> -cymene	132	C ₁₀ H ₁₂	-	0.12
2	2,4(10) 侧柏二烯 2,4(10)-thujadiene	134	C ₁₀ H ₁₄	1.05	0.14
3	对位伞花烯 <i>p</i> -cymene	134	C ₁₀ H ₁₄	0.83	3.46
4	2 侧柏烯 2-thujene	136	C ₁₀ H ₁₆	0.52	0.91
5	α 蒎烯 α-pinene	136	C ₁₀ H ₁₆	0.53	1.92
6	樟脑 camphene	136	C ₁₀ H ₁₆	-	2.07
7	(+) 桉烯 (+)-sabinene	136	C ₁₀ H ₁₆	0.62	-
8	β 蒎烯 β-pinene	136	C ₁₀ H ₁₆	-	1.76
9	β 月桂烯 β-myrcene	136	C ₁₀ H ₁₆	0.41	-
10	(+)-2 蒎烯 (+)-2-carene	136	C ₁₀ H ₁₆	0.39	0.49
11	α 水芹烯 α-phellandrene	136	C ₁₀ H ₁₆	-	2.85
12	D 柠檬烯 D-limonene	136	C ₁₀ H ₁₆	-	0.37
13	γ 蒎烯 γ-terpinene	136	C ₁₀ H ₁₆	0.90	1.09
14	(+)-4 蒎烯 (+)-4-carene	136	C ₁₀ H ₁₆	-	0.22
15	1,2,3 三甲基 环戊烷-2 烯甲 醛 1,2,3-trimethyl-cyclopent-2- ene carboxaldehyde	138	C ₁₀ H ₁₈	0.66	-
16	4 异丙基 苯甲醛 4-(1-methylethyl)-benzaldehyde	148	C ₁₀ H ₁₂ O	0.21	-
17	菊油环酮 chrysanthenone	150	C ₁₀ H ₁₄ O	-	2.28
18	松香芹酮 pinocarvone	150	C ₁₀ H ₁₄ O	-	0.24
19	伞形花酮 umbellulone	150	C ₁₀ H ₁₄ O	6.69	1.94
20	(S) 异胡薄荷酮 (S)-isopulegone	150	C ₁₀ H ₁₄ O	-	0.64
21	麝香草酚 thymol	150	C ₁₀ H ₁₄ O	-	1.26
22	异麝香草酚 carvacrol	150	C ₁₀ H ₁₄ O	3.39	0.52
23	马鞭草烯酮 verbenone	150	C ₁₀ H ₁₄ O	-	0.55
24	2-亚乙基-6 甲基-3,5 庚二烯 醛 2-ethylidene-6-methyl-3,5- heptadienal	150	C ₁₀ H ₁₄ O	-	0.96
25	鸛尾烷-1,8 二烯-7 醛 irida-1,8-dien-7-al	150	C ₁₀ H ₁₄ O	-	0.09
26	反式香芹醇 trans-carveol	152	C ₁₀ H ₁₆ O	0.35	0.26
27	顺式香芹醇 cis-carveol	152	C ₁₀ H ₁₆ O	-	0.10
28	(E)-3(10) 蒎烯-2 醇 (E)-3(10)-caren-2-ol	152	C ₁₀ H ₁₆ O	0.43	-
29	桉醇 sabinol	152	C ₁₀ H ₁₆ O	-	0.12
30	(S) 香芹酮 (S)-carveone	152	C ₁₀ H ₁₆ O	-	0.20
31	右旋马鞭草烯醇 (+)-verbenol	152	C ₁₀ H ₁₆ O	0.24	-
32	(E,E)-2,4 癸二烯醛 (E,E)-2,4-decadienal	152	C ₁₀ H ₁₆ O	0.17	-
33	反式对-2,8 薄荷二烯-1 醇 trans-p-2,8-menthadien-1-ol	152	C ₁₀ H ₁₆ O	-	0.73
34	4 异丙基-1,4 环己二烯-1 甲 醇 4-(1-methylethyl)-1,4- cyclohexadiene-1-methanol	152	C ₁₀ H ₁₆ O	0.38	-
35	1-(1,3 二甲基-3 环己烯-1 基) 乙酮 1-(1,3-dimethyl-3- cyclohexen-1-yl)-ethanone	152	C ₁₀ H ₁₆ O	1.23	-

续表 1

No	化合物名称	相对 分子 质量	分子式	样品含量	
				/%	
				1	2
36	(±)-1,3,3 三甲基环己烷-1 烯-4 甲醛 (±)-1,3,3- trimethylcyclohex-1-ene-4- carboxaldehyde	152	C ₁₀ H ₁₆ O	-	0.95
37	(E)-2 蒎烯-4 醇 (E)-2-carene-4-ol	152	C ₁₀ H ₁₆ O	1.16	-
38	左旋顺式桉醇 (-)-cis-sabinol	152	C ₁₀ H ₁₆ O	0.36	-
39	左旋马鞭草烯醇 (-)-verbenol	152	C ₁₀ H ₁₆ O	0.17	-
40	(1R) 樟脑 (1R)-camphor	152	C ₁₀ H ₁₆ O	0.78	14.15
41	侧柏醇 thujol	152	C ₁₀ H ₁₆ O	1.94	-
42	(R) 薰衣草醇 (R)-lavandulol	154	C ₁₀ H ₁₈ O	-	0.87
43	龙脑 borneol	154	C ₁₀ H ₁₈ O	0.95	5.05
44	左旋-4 蒎品烯醇 (-)-4-terpineol	154	C ₁₀ H ₁₈ O	6.78	4.35
45	α 松油醇 α-terpineol	154	C ₁₀ H ₁₈ O	2.89	4.32
46	桉叶素 eucalyptol	154	C ₁₀ H ₁₈ O	21.33	10.65
47	Z-β 蒎品烯醇 Z-β-terpineol	154	C ₁₀ H ₁₈ O	0.92	-
48	顺式对-薄荷烷-2 烯-1 醇 cis-pmenth-2-en-1-ol	154	C ₁₀ H ₁₈ O	0.33	-
49	左旋反式芳樟醇氧化物 (-)-trans-linalool oxide	170	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.05	0.11
50	乙酸桉烯酯 sabinyl acetate	194	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	-	0.30
51	乙酸菊油环酯 chrysanthenyl acetate	194	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	-	0.11
52	乙酸桃金娘酯 (-)-myrtenyl acetate	194	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	-	0.04
53	乙酸马鞭草烯酯 verbenol acetate	195	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	0.33	1.15
54	(Z) 乙酸香叶酯 (Z)-geranyl acetate	196	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.26	0.38
55	乙酸龙脑酯 bomyl acetate	196	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.38	1.65
56	内向-丁酸龙脑酯 endo-bomyl butanoate	224	C ₁₅ H ₂₈ O	-	0.06
57	外向-3 甲基丁酸龙脑酯 exo-bomyl 3-methylbutanoate	238	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	-	1.94
合计				57.63	71.37

在倍半萜类化合物,晾干品(样品 1)和硫磺熏制品(样品 2)2 个样品中的总量几乎相同,分别为 12.65%和 10.39%,但在样品 2 降解产物种类更多;在样品 1 仅检出 12 个,而在样品 2 中检出 21 个(表 2)。从化合物结构上看,不仅仅是量的区别,而且有质的区别。在单环倍半萜中,虽然在 2 种样品中皆检出 α 姜黄烯和 α 甜没药萜醇,但在硫磺熏制品中下降;β 倍半水芹烯和 4-(1,5 二甲基己-4 烯基)环己烷-2 烯酮在硫磺熏制品中已检测不到,可能转化为杜松烷(cadinane)型双环倍半萜,如图 2。在桉烷(eudesmane)型双环倍半萜中,有许多在晾干品中未检出,而在硫磺熏制品中存在,如:γ 木香醇、芹子-6 烯-4 醇、4,11 桉烷双烯和桉烷-4(14),11 二烯,可能的转化过程如图 2 所示。7(11) 芹子烯-4-

醇在两种样品中的含量几乎相等。石竹烯氧化物在晾干品中的含量为 2.39%, 仅次于喇叭茶醇 (2.59%), 而在硫磺熏制品中未检出石竹烯氧化物, 却检出其衍生物顺式石竹烯 (1.47%) 和 α 石竹烯 (0.24%), 从含量上看, 以转化为顺式石竹烯为主要途径 (图 2 中黑箭头所示)。在晾干品中检出了香木兰烷 (aromadendrane) 型三环倍半萜喇叭茶醇, 含量最高, 而在硫磺熏制品中仅检出其还原产物异喇叭烯 (表 2 和图 2)。喇叭茶醇在生源上来自金合欢烯, 在硫磺的作用下还原为异喇叭烯 (图 2)。

表 2 小毫菊挥发油中倍半萜类化学成分分析

No	化合物名称	相对分子质量	分子式	样品含量 /%	
				1	2
1	菊头蓝 α -chamazulene	184	C ₁₄ H ₁₆	0.13	0.09
2	α -姜黄烯 α -curcumene	202	C ₁₅ H ₂₂	0.73	0.11
3	2,6,6,9-四甲基-三环 [5.4.0.0 ^{2,8}]十一碳-9-烯 2,6,6,9-tetramethyl-tricyclo [5.4.0.0 ^{2,8}]undec-9-ene	204	C ₁₅ H ₂₄	-	0.49
4	胡椒烯 copaene	204	C ₁₅ H ₂₄	-	0.14
5	1R,3Z,9S-4,11-三甲基-8-亚甲基二环 [7.2.0]十一碳-3-烯 1R,3Z,9S-4,11,11-trimethyl-8-methylene-bicyclo [7.2.0]undec-3-ene	204	C ₁₅ H ₂₄	-	0.24
6	顺式石竹烯 cis-caryophyllene	204	C ₁₅ H ₂₄	0.30	1.47
7	α -佛手柑油烯 α -bergamotene	204	C ₁₅ H ₂₄	0.11	-
8	(E)- β -金合欢烯 (E)- β -farnesene	204	C ₁₅ H ₂₄	0.32	-

续表 2

No	化合物名称	相对分子质量	分子式	样品含量 /%	
				1	2
9	α -石竹烯 α -caryophyllene	204	C ₁₅ H ₂₄	-	0.24
10	γ -紫穗槐二烯 γ -amorphadiene	204	C ₁₅ H ₂₄	-	0.31
11	4,11-桉烷双烯 4,11-eudesmadiene	204	C ₁₅ H ₂₄	-	0.25
12	桉烷-4(14),11-二烯 eudesma-4(14),11-diene	204	C ₁₅ H ₂₄	-	0.26
13	α -紫穗槐烯 α -amophene	204	C ₁₅ H ₂₄	-	0.28
14	异喇叭烯 isolekene	204	C ₁₅ H ₂₄	-	0.20
15	α -杜松烯 α -cadinene	204	C ₁₅ H ₂₄	-	0.51
16	(Z)- β -金合欢烯 (Z)- β -farnesene	204	C ₁₅ H ₂₄	0.52	0.68
17	β -倍半水芹烯 β -sesquiphellandrene	204	C ₁₅ H ₂₄	1.19	-
18	4-(1,5-二甲基-4-烯基)环己烷-2-烯酮 4-(1,5-dimethyl-hex-4-enyl)cyclohex-2-enone	206	C ₁₄ H ₂₂ O	1.91	-
19	长叶松香芹酮 longipinocarvone	218	C ₁₅ H ₂₂ O	-	1.56
20	石竹烯氧化物 caryophyllene oxide	220	C ₁₅ H ₂₄ O	2.39	-
21	γ -木香醇 γ -costol	220	C ₁₅ H ₂₄ O	-	0.17
22	(E)-3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇 (E)-3,7,11-trimethyl-1,6,10-dodecatrien-3-ol	222	C ₁₅ H ₂₆ O	-	0.46
23	α -杜松醇 α -cadinol	222	C ₁₅ H ₂₆ O	-	0.66
24	7(11)-芹子烯-4-醇 7(11)-selinen-4-ol	222	C ₁₅ H ₂₆ O	1.71	1.78
25	芹子-6烯-4-醇 selina-6-en-4-ol	222	C ₁₅ H ₂₆ O	-	0.07
26	喇叭茶醇 ledol	222	C ₁₅ H ₂₆ O	2.59	-
27	α -甜没药萜醇 α -bisabolol	222	C ₁₅ H ₂₆ O	0.75	0.42
合计				12.65	10.39

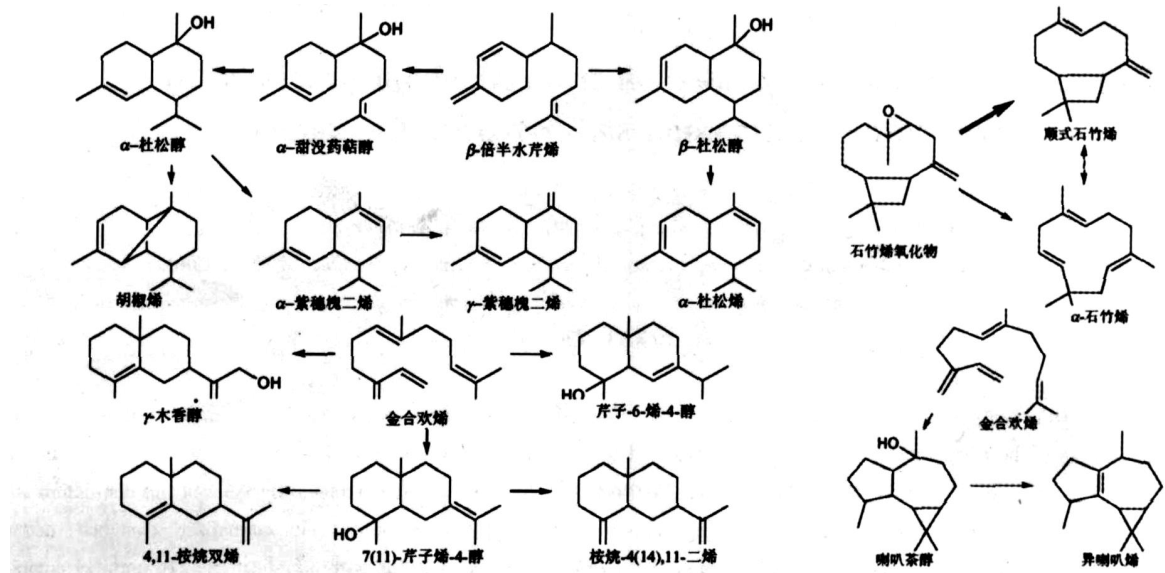


图 2 硫磺熏所致小毫菊挥发油倍半萜化学成分的可能转化过程

在晾干品和硫磺熏制品小毫菊挥发油中检出的其他化学成分如表 3 所示。

表 3 小毫菊挥发油中其他类化学成分分析

No	化合物名称	相对 分子 质量	分子式	样品含量 /%	
				1	2
1	6-甲基-5-庚烯-2-酮 6-methyl-5-hepten-2-one	126	C ₈ H ₁₄ O	0.52	-
2	1-辛烯-3-醇 1-octen-3-ol	127	C ₈ H ₁₆ O	0.27	0.37
3	(Z)-3,7-二甲基-3,6-辛二烯 酸甲酯 (Z)-3,7-dimethyl- 3,6-octadienoic acid methylate	182	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	0.39	-
4	6-甲基-5-异丙烯基-6,8-壬二 烯-2-酮 6-methyl-5-(1-methyle- thylidene)-6,8-nonadien-2-one	192	C ₁₃ H ₂₀ O	0.47	-
5	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮 6,10,14-trimethyl-2- pentadecanone	238	C ₁₈ H ₃₆ O	1.28	0.19
合计				2.93	0.56

在中药材产地加工、储运和商品学上,用硫磺熏制菊花的目的是杀青、防菌防霉和增白等。上述实验结果揭示用硫磺熏制小毫菊已引起化学成分之间的显著转化,包括某些具有生物活性成分的减少(如具有抗菌、消炎作用的枝叶素、伞形花酮、异麝香草酚、石竹烯氧化物和喇叭茶醇^[8]等)和增加(如具有抗菌、消炎、镇静作用的 α -蒎烯、 β -蒎烯、樟脑烯、樟脑、龙脑、 α -松油醇、乙酸马鞭草烯酯、乙酸龙脑酯、顺式石竹烯、长叶松香芹酮等),这种转化的利弊有待今后通过生物效价实验来加以究明。文献报道硫磺熏制可降低芍药苷含量,而产生新成分芍

药苷亚硫酸酯^[9],其为芍药苷在有水条件下与 SO₂ 的反应产物;硫磺熏干白芷能引起欧前胡素和异欧前胡素的含量降低^[10]。有些气味寒凉的中药材,如泽泻、川贝母等在硫磺熏制过程中会有一定数量的升华硫颗粒附着在它的表面,尤其是在其尚未干燥时加工则会附有更多的单质硫。硫磺熏制引起中药材的硫残留已引起了国内外应有的重视^[11]。

【参考文献】

[1] 中国药典[S].一部.2005:218.
[2] 徐文斌,郭巧生,李彦农,等.药用菊花不同栽培类型内在质量的比较研究[J].中国中药杂志,2005,30(21):1645.
[3] 徐文斌,郭巧生,王长林,等.药用菊花遗传多样性的 RAPD 分析[J].中国中药杂志,2006,31(1):18.
[4] 何先元,郭巧生,徐文斌,等.道地药材菊花形成的原因[J].中国中医药信息杂志,2005,12(10):54.
[5] 杨秀伟,王莹,刘玉峰,等.红心大白菊挥发油成分的 GC-MS 分析[J].中国中药杂志,2004,29(12):1151.
[6] 王莹,杨秀伟.不同炮制品怀小白菊挥发油成分的 GC-MS 分析[J].中国中药杂志,2006,31(6):456.
[7] 杨秀伟,韩美华,陶海燕,等.微波加工和蒸制杭白菊挥发油成分的 GC-MS 分析[J].中国中药杂志,2007,32(3):227.
[8] Demetris C, Katerinopoulos H, Kouvarakis A, et al. Composition and antimicrobial activity of the essential oil of *Cistus creticus* subsp. *eriocephalus* [J]. *Planta Med* 1997, 63(5):477.
[9] 王巧,刘荣霞,郭洪祝,等.加工炮制对白芍化学成分的影响[J].中国中药杂志,2006,31(17):1418.
[10] 张志梅,杨太新,翟志席,等.干燥方法对白芷中香豆素类成分含量的影响[J].中国中药杂志,2005,30(21):1703.
[11] 钱忠直.2005 年版《中国药典》中药标准的变化[J].中药研究与信息,2005,7(7):4.

GC-MS analysis of essential oil from Xiaoboju processed by
aeration-desiccation and sulfur-burn in fumigation

WANG Ya-jun¹, GUO Qiao-sheng¹, YANG Xiu-wei², XU Wen-bin¹

(1. Institute of Chinese Medicinal Materials, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China;

2. The State Key Laboratory of Natural and Bioactive Drugs, School of Pharmaceutical Sciences of Peking University, Beijing 100083, China)

[Abstract] **Objective:** Analysis of the constituents of the essential oil extracted from the Xiaoboju, one of commercial breed came from the flowers of the *Chrysanthemum morifolium*, processed by the aeration-desiccation and desiccation after the sulfur-burn in fumigation, and to provide scientific basis for quality control. **Method:** The essential oil was extracted by water-steam distillation and separated by GC capillary column chromatography. The components were quantitatively determined with normalization method, and identified by GC-MS. **Result:** From the aeration dried sample and the dried sample after sulfur-burn in fumigation, 216 and 211 components were detected, among them fifty and six-five components were identified, which were composed of 73.21% and 82.32% of the

total essential oil, respectively. **Conclusion:** The yield of the essential oil extracted from the aeration dried sample was 3.50%, and that from the dried sample after sulfur-bumín fumigation was 4.22%. The latter is 1.2 times higher than the former. The components of the essential oil of both samples are mostly monoterpénoids and secondly sesquiterpénoids compounds, but there are marked differences between the compounds contained in the two samples. Therefore, the processing of flowers of the *C. morifolium* should be strictly controlled and standardized.

[Key words] Compositae; *Chrysanthemum morifolium*; Xiaoboju; essential oil; capillary chromatography; GC-MS

[责任编辑 戴 畅]

菠萝叶中 1,3-二氧咖啡酰甘油酯 HPLC测定方法的建立

申 佳¹, 谢伟东², 王 伟^{1*}, 丁 怡¹, 杜力军¹

(1 清华大学 生物科学与技术系 药物药理研究室, 北京 100084;

2 清华大学 深圳研究生院 生命科学学部, 广东 深圳 518055)

[摘要] 目的:建立新化合物 1,3-二氧咖啡酰甘油酯 HPLC测定方法,测定菠萝叶中 1,3-二氧咖啡酰甘油酯的含量。方法:采用 Kromasil C₁₈色谱柱 (4.6 mm ×150 mm, 5 μm)进行分离,流动相磷酸溶液 (0.1%) 乙腈 (75/25),流速 1.0 mL · min⁻¹,柱温 30℃。结果:1,3-二氧咖啡酰甘油酯与其他组分分离效果较好,在 0.051 6 μg ~ 0.516 μg具有良好的线性 ($r=0.999\ 9$),平均回收率为 97.1% (RSD 1.3%)。经测定 3批菠萝叶中 1,3-二氧咖啡酰甘油酯的平均质量分数分别为 0.033%, 0.034%, 0.031%。结论:该分析方法具有较好的分离效果以及很高的回收率和重复性,可以用于菠萝叶中 1,3-二氧咖啡酰甘油酯的含量分析及质量控制。

[关键词] HPLC; 1,3-二氧咖啡酰甘油酯; 菠萝叶

[中图分类号] R 284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1001-5302(2007)09-0813-03

菠萝 *Ananas comosus* (Linn.) Merr 为凤梨科 Bromeliaceae 凤梨属植物。广泛种植于热带各地,是热带和亚热带最受欢迎的水果之一。分析表明菠萝果实富含有机酸、糖和钾盐^[1,2],菠萝蛋白酶^[3]和鞣花酸^[4]。然而对菠萝叶的化学成分的报道还不是很多。作者对菠萝叶的化学成分进行分离,得到 7 个化合物,其中 1,3-二氧咖啡酰甘油酯为一新化合物 (图 1)^[5]。初步研究表明 1,3-二氧咖啡酰甘油酯具有许多药理活性如抗 LDL 氧化,神经细胞保护,降脂作用等,因此有潜力开发成一种具有心脑血管保护作用的产品。作者最近研究表明菠萝叶提取物具有很好的降糖,降脂和抗氧化作用^[6]。1,3-二氧咖啡酰甘油酯作为新化合物,同时有可能成为菠

萝叶及制剂质量控制的对照品,所以很有必要研究和建立一种能简便、可靠检测其含量的方法。本研究建立了使用高效液相色谱法检测菠萝叶中 1,3-二氧咖啡酰甘油酯含量的方法。结果表明本方法具有很好的分离效果以及很高的回收率和重复性。

1 仪器与试剂

新鲜的菠萝叶采自海南博鳌,室温阴干 (批号 060201, 060301, 060401)。1,3-二氧咖啡酰甘油酯 (纯度 > 98%) 由本研究室提供。甲醇和乙腈为 HPLC 色谱纯 (J T Baker, USA), 磷酸为分析纯国产试剂。水为三蒸水。HPLC 色谱系统由 515 HPLC 泵, 996 光电二极管阵列检测器和 Millennium³² 色谱工作站组成 (Waters)。

2 方法与结果

2.1 色谱条件 色谱柱 Kromasil C₁₈ (4.6 mm ×150 mm, 5 μm); 流动相 磷酸溶液 (0.1%) 乙腈 (75

[收稿日期] 2006-07-13

[通讯作者] * 王伟, Tel: (010) 62796270, E-mail: wangwei6@mail tsinghua. edu. cn