

基于顶空静态进样技术的中药鬼针草挥发性成分 GC-MS 分析

李勇¹, 蒋海强^{2*}, 巩丽丽²

(1. 广东药学院药物研究所, 广州 510006; 2. 山东中医药大学, 济南 250355)

摘要 目的: 建立顶空静态进样快速分析鬼针草低温易挥发性成分的方法。方法: 采用顶空静态加热萃取技术, 提取鬼针草低温易挥发性成分, 进行气相色谱-质谱(GC-MS)分析。结果: 经 GC-MS 分析, 鉴定出鬼针草中 24 个挥发性化学成分, 其中 α -蒎烯、 α -人参烯含量最高, 分别为 25.19%, 12.29%。结论: GC-MS 结合顶空进样技术, 分析鬼针草中的低温易挥发性化学成分信息, 寻求中药气味主观认识的化学成分客观表征, 为中药采集术语和采集经验的客观化研究提供科学依据, 从而有效推进中药现代化的进程。

关键词 鬼针草; 挥发性成分; 顶空静态进样技术; 气相色谱-质谱联用

中图分类号 R284.1 **文献标识码** A **文章编号** 1005-9903(2011)20-0070-03

Gas Chromatography-Mass Spectrometry Analysis for Volatile Compounds in *Bidens biternata* by Headspace Injection

LI Yong¹, JIANG Hai-qiang^{2*}, GONG Li-li²

(1. Institute of Materia Medica, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China;

2. Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Jinan 250355, China)

[Abstract] **Objective:** To establish a rapid analysis of volatile components in *Bidens biternata* by static headspace injection. **Method:** Using head-space injection technology, extract the volatile components, analyzed by gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS). **Result:** By GC-MS, 24 volatile components can be identified, the content of α -pinene and α -panasinsen is the highest up to 30.666 0% and 14.966 5%. **Conclusion:** GC-MS combined with static headspace injection technology can provide the low boiling point volatile components, search the component objective characterization of the smell of traditional Chinese medicine(TCM), the experiment provide a scientific basis for the objective research on collection terminology and experiences of TCM and effectively promote the modernization process of TCM.

[Key words] *Bidens biternata*; volatile compounds; static head-space injection; gas chromatography-mass spectrometry

鬼针草 *Bidens biternata* L. 为菊科鬼针草属一年生草本植物, 始载于《本草拾遗》, “味苦、平、无毒”, 有清热、解毒、散瘀、消肿的功效, 主治咽喉肿痛、腹

泻、疟疾、痢疾、肝炎、急性肾炎、胃痛、跌打损伤及蛇虫咬伤等病症^[1]。

中药挥发性物质是中药复杂分支代谢途径的产物, 具有中药种类的特异性, 即每种中药都有各自挥发性次生物质, 并以一定比例构成该中药的挥发性化学成分指纹图谱^[2-3], 可能是中药不同气味的物质基础。中药采集过程中, 性状和气味是药工辨别的主要依据, 性状和气味一般依靠药工的主观经验, 气味产生的物质基础主要为低温易挥发性成分, 本研究针对低温易挥发性成分, 分析鬼针草中的化学成分

收稿日期 20110427(010)

基金项目 广东省中医局项目(2008358)

第一作者 李勇, 硕士, 助理研究员, 研究方向: 中药新药开发与新剂型, E-mail: ly598@126.com

通讯作者 * 蒋海强, 硕士, 讲师, 研究方向: 中药及复方活性成分分离分析, E-mail: jhq12723@163.com

分及相对含量,寻求药材采集的主观认识的客观化学成分体现,有利于中药采集经验和中药古籍相关术语的客观化研究。

传统分析挥发油的方法是采用水蒸气蒸馏或超临界二氧化碳流体萃取再进行气相色谱分析。水蒸气蒸馏和有机溶剂提取会损失掉一些相对分子质量低的萜类和小相对分子质量的酯类等易挥发的化合物,小分子化合物对挥发油的气味起着重要的作用^[4],超临界提取相对成本较高。顶空分析包括静态顶空分析^[5]、动态顶空分析或者叫吹扫捕集^[6]、顶空-固相微萃取^[7-8]三大类,其中静态顶空分析法具有快速、自动化程度高、样品消耗量少、检测费用

低等优点,并且可以最大程度地避免溶剂提取所带来的分析本底,目前尚未有应用于鬼针草挥发性成分分析方面的报道。

1 仪器和试剂

Agilent 6890-5975B 系列气相色谱仪(包括 GC 6890 气相色谱仪,MS 5975B 质谱仪,7694E 顶空进样器,色谱质谱数据处理系统 MSD Chemstation D. 03.00.611,美国安捷伦公司)。鬼针草干燥地上部分采自济南大佛头地区,经山东中医药大学徐凌川教授鉴定为菊科鬼针草属植物鬼针草 *B. biternata*,样品保存于本实验室。

表 1 鬼针草挥发性化学成分 GC-MS 分析

No.	化合物	分子式	相对分子质量	相对含量/%
1	butanal, 3-methyl-(3-甲基丁醛)	C ₅ H ₁₀ O	86	0.693
2	butanal, 2-methyl-(2-甲基丁醛)	C ₅ H ₁₀ O	86	1.93
3	furan, 2-ethyl-(2-乙基呋喃)	C ₆ H ₈ O	96	0.674
4	hexanal(己醛)	C ₆ H ₁₂ O	100	1.628
5	α -pinene(α -蒎烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	25.19
6	6-octen-1-yn-3-ol, 3,7-dimethyl-(3,7-二甲基-辛烯-1-炔基-3-醇)	C ₆ H ₁₆ O	152	0.659
7	3-carene(3-萜烷)	C ₁₀ H ₁₆	136	0.814
8	β -pinene(β -蒎烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	1.027
9	2-pentadecyn-1-ol(2-炔基-1-十五醇)	C ₁₅ H ₂₈ O	224	0.575
10	7-hexadecenal(Z),(Z-7-十六碳烯醛)	C ₁₆ H ₃₀ O	254	0.457
11	ocimene(罗勒烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	1.355
12	β -phellandrene(β -水芹烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	2.899
13	thujone(侧柏酮)	C ₆ H ₁₆ O	152	0.543
14	tridecanedial(十三烷基二醛)	C ₁₃ H ₂₄ O ₂	212	1.111
15	limonen-6-ol, pivalate(特戊酸-6-柠檬烯)	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	236	4.293
16	cis-Z- π -bisabolene epoxide(顺式-Z- π -没药烯环氧化物)	C ₁₅ H ₂₄ O	220	2.378
17	benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-(1,2,3-三甲氧基-5-甲基-苯)	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	182	7.810
18	3-methyl-2-(2-oxopropyl)furan[3-甲基-2-(2-氧代)呋喃]	C ₈ H ₁₀ O ₂	138	2.938
19	oxalic acid, cyclobutyl heptadecyl ester(环丁基十七烷基乙二酸酯)	C ₁₃ H ₄₂ O ₄	382	3.448
20	α -caryophyllene(α -石竹烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	3.127
21	(-)-tricyclo[6.2.1.0(4,11)]undec-5-ene, 1,5,9,9-tetramethyl-(isocaryophyllene-II) C ₁₅ H ₂₄ 【(-)-三环[6.2.1.0(4,11)]十一-5-烯,1,5,9,9-四甲基联苯胺-1-异石竹烯】	C ₁₅ H ₂₄	204	2.429
22	octadecane, 1-bromo-(1-溴-十八烷)	C ₁₈ H ₃₇ Br	332	2.121
23	naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-4a,8-dimethyl-2-(1-methylethenyl)[1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢-4a,8-二甲基-2-(1-甲基乙烯基)-萘]	C ₁₅ H ₂₄	204	1.751
24	α -panasinsen(α -人参烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	12.29

2 方法

2.1 挥发性成分的提取 鬼针草粉末 0.2 g 准确

称定,置 10 mL 顶空瓶中密封,置顶空进样器中按如下条件进样:样品瓶加热温度 140 ℃,样品环温度

160 ℃, 传输线温度 180 ℃, 样品瓶加热时间 20 min, 样品环平衡时间 0.05 min, 进样时间 1 min。

2.2 GC-MS 分析

2.2.1 色谱条件 色谱柱 Agilent HP-5 MS (0.25 μm × 250 μm × 30 m), 进样口温度 250 ℃, 载气为 He 气, 柱流量 1.0 mL·min⁻¹。程序升温条件: 初始温度 40 ℃, 保持 3 min, 以 8 ℃·min⁻¹ 升至 160 ℃, 保持 10 min, 最后以 12 ℃·min⁻¹ 升到 300 ℃。

2.2.2 质谱条件 调谐方式: 标准谱图调谐, 离子源温度 230 ℃, 四级杆温度 150 ℃, 数据采集扫描模式为全扫描, 溶剂延迟时间 1 min。

3 结果

按 2.2 项下分析条件, 分析鬼针草挥发性成分, 对鬼针草中相关色谱峰经积分、滤噪, 消除基线影响, 得到 35 个峰, 经 NIST 标准谱库检索结合人工谱图解析确认, 结合文献查询^[9-10], 鉴定 24 个化合物结构, 占总成分的 82.14%, 以峰面积归一化法计算挥发油各组分相对含量, 按照化合物保留时间排列, 结果见表 1。

4 讨论

对鬼针草的挥发性成分进行 GC-MS 分析表明: 采用顶空静态进样技术, 可鉴定出鬼针草中 24 个挥发性化学成分, α-蒎烯、α-人参烯含量最高, 分别为 25.19%, 12.29%。与文献相比, 所得成分与白花鬼针草挥发油化学成分有较大差异, 白花鬼针草挥发性成分中棕榈酸的含量最高, 为 17.89%^[9], 除因植物不同这一主要原因外, 还可能与产地和提取方法有关。文献药材采集自海南, 采用水蒸气蒸馏法提取, 而本实验所用药材采集自山东济南, 顶空提取能防止某些热敏性成分的破坏, 所得为低温易挥发性成分, 这些因素造成结果的差异。

本研究采用气相色谱质谱联用结合顶空进样技术, 研究鬼针草低温易挥发性成分, 操作简单且无溶

剂残留, 是一种快速有效的分析方法, 可广泛用于中药材中挥发性成分、特别是低温易挥发、热不稳定的挥发性成分的研究。实验结果表明, 该方法精密度高, 样品消耗量仅为 0.2 g, 全部过程基本实现自动化, 可作为快速检测鬼针草挥发性成分的方法。

参考文献

- [1] 张新娜. 鬼针草黄酮类化合物提取工艺的优化实验研究 [J]. 中国制药信息, 1999, 6(23).
- [2] 樊慧, 金幼菊, 李继泉, 等. 引诱植食性昆虫的植物挥发性信息化合物的研究进展 [J]. 北京林业大学学报, 2004, 26(3): 76.
- [3] 丁红建, 郭予元. 寄主植物他感化合物与害虫行为的关系及其利用 [J]. 植物保护, 1995(5): 33.
- [4] Chialva F, Gabri G, Liddle P A P, et al. Qualitative evaluation of aromatic herbs by direct headspace GC analysis applications of the method and comparison with the traditional analysis of essential oils [J]. J High Resolut Chromatogr, 1982, 5(4): 182.
- [5] Kolb B. Headspace sampling with capillary columns [J]. J Chromatogr A, 1999, 842(1/2): 163.
- [6] Vitenberg A G, Ioffe B V. Basic equations in continuous gas extraction and their application to headspace analysis [J]. J Chromatogr, 1989, 471: 55.
- [7] Mills G A, Walker V. Headspace solid-phase microextraction procedures for gas chromatographic analysis of biological fluids and materials [J]. J Chromatogr A, 2000, 902(1): 267.
- [8] Ulrich S. Solid-phase microextraction in biomedical analysis [J]. J Chromatogr A, 2000, 902(1): 167.
- [9] 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.
- [10] 耿晓萍, 石晋丽, 刘勇, 等. 甘松地上和地下部分挥发油化学成分比较研究 [J]. 2011, 34(1): 56.

责任编辑 邹晓翠