

# HS-SPME-GC-MS联用技术分析杭白菊中挥发性化学成分

江汉美\*,张锐,卢金清,李雨玲,杨小金,郭彧,杨珊(湖北中医药大学湖北省药用植物研发中心,武汉430065)

中图分类号 R284.1;R917 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2013)19-1784-03  
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2013.19.20

**摘要** 目的:对杭白菊药材中挥发性物质进行分析。方法:采用顶空固相微萃取技术萃取杭白菊中挥发性成分;利用气相色谱-质谱联用技术对其进行定性分析。色谱柱为HP-5MS(50 m×0.2 mm,0.33 μm),载气为氮气,流速为1 ml/min,进样口温度为250 ℃,采用程序升温和不分流进样;电离方式为电轰击电离,电子能量为70 eV,离子源温度为230 ℃,四级杆温度为150 ℃,接口温度为280 ℃,质量扫描范围(*m/z*)为35~550 amu;以峰面积归一化法计算各组分的质量分数。结果:共分离出68个峰,确认了其中47个化合物,占挥发油总量的87.11%,其中含量较高的成分有樟脑(10.86%)、菊油环酮(9.03%)、5-(1,1-二甲基乙基)-环戊二烯(8.52%)、 $\alpha$ -蒎烯(7.51%)等。结论:试验结果可为杭白菊的进一步研发和综合利用提供科学依据。

**关键词** 杭白菊;顶空固相微萃取技术;气相色谱-质谱联用技术;挥发性成分

## Analysis of Volatile Chemical Components of *Dendranthema morifolium* by HS-SPME-GC-MS

JIANG Han-mei, ZHANG Rui, LU Jin-qing, LI Yu-ling, YANG Xiao-jin, GUO Yu, YANG Shan (Hubei Medicinal Plants R&D Center, Hubei University of TCM, Wuhan 430065, China)

**ABSTRACT** OBJECTIVE: To analyze the volatile components from *Dendranthema morifolium*. METHODS: The volatile components was extracted by headspace solid phase micro-extraction (HS-SPME) and qualitatively analyzed by GC-MS. HP-5MS(50 m×0.2 mm,0.33 μm) column was used with nitrogen as carrier gas at the flow rate of 1 ml/min. Injector temperature was at 250 ℃ through processing temperature rising using splitless inlet; Mass spectrometer conditions were: ionization mode: EI, electron energy 70 eV, ion source temperature: 230 ℃, quadropole temperature: 150 ℃, interface temperature: 280 ℃, mass scan range: 35-550 amu. The relative contents of each component were calculated with peak area normalization method. RESULTS: A total of 68 peaks were separated and 47 compounds were identified, which accounted for 87.11% of essential oil. The high content of components was as follows: camphor (10.86%), chrysanthenone (9.03%), 5-(1,1-dimethylethyl)-1,3-cyclopentadiene (8.52%) and  $\alpha$ -pinene (7.51%), etc. CONCLUSIONS: The study can provide scientific reference for further R&D and comprehensive utilization of *D. morifolium*.

**KEY WORDS** *Dendranthema morifolium*; Headspace solid phase micro-extraction; GC-MS; Volatile components

得到金丝桃苷,所得图谱中斑点清晰、无干扰。

本课题组考察了菟丝草全草中化学成分的含量,采用HPLC法测定了菟丝草中金丝桃苷、芦丁、木犀草素、木犀草苷、槲皮素、山柰酚、肉桂酸和咖啡酸等成分的含量,其中芦丁、木犀草素、木犀草苷、槲皮素、山柰酚、肉桂酸和咖啡酸<sup>[4-6]</sup>的含量均较低。

对于菟丝草,中药材研究中多以其成熟的种子入药[2010年版《中国药典》(一部)中所载菟丝子药材即为菟丝草的干燥成熟种子],而在维药经典名方中,多采用菟丝草全草(含茎、叶)入药。金丝桃苷和槲皮素是菟丝草的主要有效成分之一。本研究结果表明,菟丝草的茎、叶及种子中均富含金丝桃苷和槲皮素,且不同部位含有的黄酮类成分较相似(如:木犀草苷、山柰酚和芦丁等)。菟丝草在新疆资源丰富,其富含的黄酮类成分将在药品、食品领域拥有广泛的应用价值和前景。本研究所建标准可用于菟丝草的质量控制,并将为今后不同采收期、不同产地、不同批次菟丝草药材的深入研究打

下基础。

## 参考文献

- [1] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:一部[S].2010年版.北京:中国医药科技出版社,2010:290-291、附录34.
- [2] 新疆维吾尔自治区食品药品监督管理局.新疆维吾尔自治区中药维吾尔药材饮片炮制规范:第一册[S].2010年版.乌鲁木齐:新疆人民出版社,2010:91.
- [3] 林慧彬,林建群,路宁,等.菟丝子及南方菟丝子的质量控制研究[J].中药材,2007,11(30):1446.
- [4] 张彦福.维吾尔药材真伪鉴别[M].乌鲁木齐:新疆美术摄影出版社,2007:269-275.
- [5] He XH, Yang WZ, Meng AH, Two new lignan glycosides from the seeds of *Cuscuta chinensis*[J]. *J Asian Nat Prod Res*,2010,12(11):934.
- [6] 李忠思,于海龙,刘振华,等.杞棍颗粒的质量标准研究[J].中国药房,2012,23(27):3175.

(收稿日期:2012-10-08 修回日期:2012-11-14)

\*教授,硕士研究生导师。研究方向:中药及其制剂的有效成分。E-mail:jianghm-666@163.com

菊花系菊科植物菊 *Chrysanthemum morifolium* (Ramat.) 的干燥成熟头状花序<sup>[1]</sup>。杭白菊是菊属的一个种,具有散风清热、平肝明目、清热解毒等功效。现代药理研究表明,杭白菊具有抗菌、抗病毒、抗氧化等多方面的生物活性。挥发油是杭白菊抗菌消炎的主要活性物质之一。目前,有关杭白菊挥发油化学成分的研究报道较多,多采用传统的水蒸气蒸馏法提取,但该方法存在药材用量大、耗费时间长的问题<sup>[2]</sup>。本试验首次采用顶空固相微萃取技术(HS-SPME)萃取杭白菊中的挥发性成分,利用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术对其进行分析,方法快速、高效,避免了长时间加热造成的物质裂解,能较真实地分析挥发性物质的组成信息,为其药效物质基础的研究提供科学依据。

## 1 材料

### 1.1 仪器

手动SPME装置(德国IKA公司);65 μm PDMS/DVB萃取纤维头(美国Supelco公司);6890/5973 GC-MS联用仪(美国HP公司)。

### 1.2 试剂

乙醚(分析纯,上海振兴化工一厂)。

### 1.3 药材

杭白菊药材采自浙江桐乡市,经湖北中医药大学大学生药教研室鉴定来源为杭白菊 *Dendranthema morifolium* (Ramat.) Tzvel.cv.Hangju。

## 2 方法

### 2.1 SPME 条件

称取剪碎的杭白菊0.5 g,置于15 ml专用采样瓶中,插入装有65 μm PDMS/DVB纤维头(经老化)的手动进样器,100 ℃下预平衡10 min,推动手柄伸出萃取头萃取30 min,取出后立即置于GC仪进样口(温度250 ℃),脱附3 min。

### 2.2 GC-MS 分析条件

2.2.1 GC 条件 色谱柱:HP-5MS(50 m×0.2 mm,0.33 μm);程序升温:初始温度为44 ℃,保持4 min,以4 ℃/min升温至120 ℃,保持1 min,再以0.5 ℃/min升温至123 ℃,最后以10 ℃/min升温至170 ℃,保持2 min;载气:氦气(He);流速:1 ml/min;进样口温度:250 ℃;进样方式:不分流进样。

2.2.2 MS 条件 电离方式:电轰击电离(EI)源;电子能量:70 eV;倍增管电压:1.2 kV;离子源温度:230 ℃;四级杆温度:150 ℃;接口温度:280 ℃;质量扫描范围(*m/z*):35~550 amu。

## 3 结果

照上述GC-MS分析条件进行试验,共分离出68个峰,结合MSD化学工作站给出总离子流图(见图1);再对总离子流图中的各峰经MS扫描后得MS图。通过MS数据库检索,并结合有关文献,从基峰、相对丰度等几个方面进行直观比较,确定了杭白菊挥发油中的47个组分,按面积归一化法确定出各挥发性组分的质量分数,结果见表1。

## 4 讨论

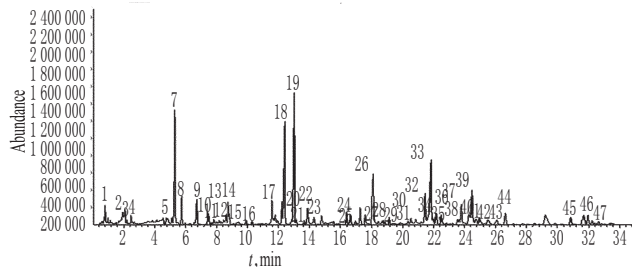


图1 杭白菊挥发性化学成分的总离子流图

Fig 1 Total ion chromatogram of volatile components from *D. morifolium*

表1 杭白菊的挥发性化学成分

Tab 1 Volatile components from *D. morifolium*

峰号	保留时间, min	化合物	分子式	质量分数, %
1	0.82	乙酸 Acetic acid	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	1.33
2	1.93	2,3-丁二醇 2,3-Butanediol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	1.68
3	2.21	2-甲基四氢呋喃-3-酮 3(2H)-Furanone, dihydro-2-methyl-	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	0.20
4	2.50	2-甲基吡嗪 Pyrazine, 2-methyl-	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	0.45
5	4.77	2,6-二甲基吡嗪 Pyrazine, 2,6-dimethyl-	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	1.04
6	5.12	3-侧柏烯 Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene, 2-methyl-5-(1-methylethyl)-	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.47
7	5.30	α-蒎烯 α-Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	7.51
8	5.75	莰烯 Camphene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1.69
9	6.73	桉烯 Bicyclo[3.1.0]hexane, 4-methylene-1-(1-methylethyl)-	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	2.12
10	7.44	1,2,3-三甲苯 Benzene, 1,2,3-trimethyl-	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	1.69
11	7.82	乙酸糠酯 2-Furanmethanol, acetate	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	0.60
12	8.17	异丙烯基甲苯 o-Isopropenyltoluene	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	0.39
13	8.62	邻异丙基甲苯 Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl)-	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	0.78
14	8.75	柠檬烯 D-Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1.99
15	9.91	γ-松油烯 1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.34
16	10.29	顺式-β-松油醇 (E)-β-Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.26
17	11.58	二环[2.2.2]癸烷-2-烯-5-酮 Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-one	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	2.32
18	12.40	5-(1,1-二甲基乙基)-环戊二烯 1,3-Cyclopentadiene, 5-(1,1-dimethylethyl)-	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	8.52
19	13.01	樟脑 Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one, 1,7,7-trimethyl-, (1S)-	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	10.86
20	13.14	2-氨基-(N-硝基)-吡嗪 Pyrazine diazohydroxide	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	0.37
21	13.65	香芹烯酮 Bicyclo[2.2.1]heptan-3-one, 6,6-dimethyl-2-methylene-	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	0.24
22	13.87	龙脑 Borneol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	1.63
23	14.78	右旋香芹酮 2-Cyclohexen-1-one, 2-methyl-5-(1-methylethyl)-, (S)-	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	1.60
24	16.39	2,6,6-三甲基二环[3.1.1]庚烷-2-烯-4-乙酸酯 Bicyclo[3.1.1]hept-2-en-4-yl, 2,6,6-trimethyl-, acetate	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	2.16
25	16.96	胡椒酮 2-Cyclohexen-1-one, 3-methyl-6-(1-methylethyl)-	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	0.24
26	18.11	茴香脑 Benzene, 1-methoxy-4-(1-propenyl)-	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	5.46
27	18.72	神圣亚麻三烯 Santolina triene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.29
28	19.14	5,5-二甲基-1-乙基环戊二烯 1,3-Cyclopentadiene, 5,5-dimethyl-1-ethyl-	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	0.48
29	20.36	(1R)-7,7-二甲基-4-亚甲基二环[4.1.0]庚烷-3-酮 Bicyclo[4.1.0]heptan-3-one, 7,7-dimethyl-4-methylene-, (1R)-	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	0.34
30	20.54	丁香酚 Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)-	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	0.70
31	20.86	α-可巴烯 Copaene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.70
32	21.46	β-榄香烯 Cyclohexane, 1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-, [1S-(1α,2β,4β)]-	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	2.63
33	21.83	菊油环酮 Bicyclo[3.1.1]hept-2-en-6-one, 2,7,7-trimethyl-	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	9.03
34	22.17	丁香烯 Caryophyllene-(11)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.15
35	23.54	金合欢烯 1,6,10-Dodecatriene, 7,11-dimethyl-3-methylene-, (E)-	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.43
36	23.66	顺式-β-金合欢烯 (E)-β-Farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.40

续表 1  
Continued tab 1

峰号	保留时间, min	化合物	分子式	质量分数, %
37	23.80	$\alpha$ -愈创木烯 $\alpha$ -Guaiene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	1.80
38	24.30	1S,2S,5R-1,4,4-三甲基三环[6.3.1.0(2.5)]十二烷-8(9)-烯 1S,2S,5R-1,4,4-Trimethyltricyclo[6.3.1.0(2.5)]dodec-8(9)-ene	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub>	1.42
39	24.49	姜黄烯 Benzene, 1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl-	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub>	3.55
40	24.75	4a-8-二甲基-2-异丙烯基-1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢萘 2-Isopropenyl-4a,8-dimethyl-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydronaphthalene	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub>	0.78
41	24.97	姜烯 $\alpha$ -Zingiberene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.86
42	25.51	3,7,(11)-二烯桉烯 Eudesma-3,7(11)-diene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.89
43	26.08	$\beta$ -倍半水芹烯 $\beta$ -Sesquiphellandrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.66
44	29.21	异青蒿酮 1,5-Heptadien-4-one, 3,3,6-trimethyl-	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O	2.19
45	31.69	10,13-二蒎基三环[6.3.3.0]十四烷-4-烯 Tricyclo[6.3.3.0]tetradec-4-ene, 10,13-dioxo-	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	1.55
46	31.96	$\gamma$ -古芸烯 $\gamma$ -Gurjunene	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub>	0.94
47	32.23	4,4-己二烯环己酮 4,4-Diallyl-cyclohexanone	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O	0.38

本试验首次采用HS-SPME-GC-MS联用技术分析杭白菊中挥发性化学成分,从中分离出了68个色谱峰,确定了其中47个组分,其相对质量分数占挥发油总量的87.11%,鉴定出的化合物在挥发性成分中所占比例普遍高于其他方法<sup>[2-7]</sup>。其中萜类及其含氧衍生物的质量分数为66.68%,明显高于文献<sup>[3]</sup>中报道值,其原因可能是挥发性物质在长时间高温加热下逸散及发生热裂解造成的。SPME技术<sup>[8]</sup>在低温下萃取,有利于热不稳定及易氧化挥发性物质的提取,减少了有效成分的损失,获得的挥发油信息更接近于其物质组成的原貌;集萃取、富集、进样于一体,操作简便,极大地缩短了前处理时间;另外,还具有药材取样量少、无需溶剂、对被测样品选择性高的特点<sup>[9]</sup>,相对于传统的水蒸气蒸馏萃取法优势更明显,是一种理想的样品前处理技术。

由本试验结果可知,杭白菊中质量分数较高的成分有樟脑(10.86%)、菊油环酮(9.03%)、5-(1,1-二甲基乙基)-环戊二烯(8.52%)、 $\alpha$ -蒎烯(7.51%)、茴香脑(5.46%)等。其中,樟脑

和菊油环酮为杭白菊抗菌消炎的主要有效成分;5-(1,1-二甲基乙基)-环戊二烯常作为化工产品合成的中间体; $\alpha$ -蒎烯有明显的镇咳和祛痰功能,并有抗真菌(如白色念珠菌)作用<sup>[3]</sup>;茴香脑能升高中性粒细胞,主要用于治疗因肿瘤化疗、放疗所致的白细胞减少症,以及其他原因所致的白细胞减少等<sup>[5-7]</sup>。另外,本试验首次从杭白菊中鉴定出以往文献中未曾报道的成分——神圣亚麻三烯、异青蒿酮等,可为该植物的进一步研发及综合利用提供科学依据。

### 参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 2010年版. 北京:中国医药科技出版社, 2010:292.
- [2] 吴彩霞,刘红丽,卢素格,等. 固相萃取法与水蒸气蒸馏法提取蜘蛛香挥发油成分的比较[J]. 中国药房, 2008, 19(12):918.
- [3] 殷红,黄越燕,蒋小红,等. 杭白菊挥发油的抗菌抗炎作用及对PGE<sub>2</sub>的影响[J]. 浙江预防医学, 2007, 19(8):8.
- [4] 闫克玉,于静,王冰. 杭白菊挥发油的提取及在卷烟中的应用[J]. 烟草化学, 2008, 246(1):34.
- [5] 鲍忠定,秦志荣,许荣年,等. 杭白菊挥发油化学成分的气相色谱-质谱联用技术分析[J]. 食品科学, 2003, 24(6):120.
- [6] 张迪. 杭白菊挥发油的提取及其在卷烟加香中的应用研究[D]. 郑州:河南农业大学, 2011.
- [7] 张菲菲. 杭白菊挥发油提取鉴定及功效研究[D]. 南京:东南大学, 2008.
- [8] 马晓青,蔡皓,刘晓,等. GC-MS法分析硫磺熏蒸对杭白菊挥发油成分的影响[J]. 质谱学报, 2011, 32(6):374.
- [9] 魏宁漪,段天璇,马长华. 固相微萃取技术及其在天然产物分析中的应用[J]. 中国中药杂志, 2004, 29(3):197.

(收稿日期:2012-06-14 修回日期:2012-09-10)

## 国家食品药品监督管理总局局长张勇部署人感染H7N9禽流感疫情防控有关工作

本刊讯 2013年4月9日,国家食品药品监督管理总局局长张勇主持召开会议,研究部署应对人感染H7N9禽流感疫情有关工作。

他表示,针对近期出现的人感染H7N9禽流感疫情,我局迅速部署、积极应对。一方面,采取早期介入研发、加强沟通与指导等措施,在确保安全有效的前提下,加快相关防控药品的审批和上市。4月5日,已批准了新型抗流感病毒药物帕拉米韦氯化钠注射液。另一方面,加强对防控相关药品、医疗器械的生产、经营重点环节监督检查,对违法违规行为,坚决依法严肃处理。

他强调,下一步,食品药品监管部门要认真贯彻落实疫情防控工作要求,按照联防联控工作机制职责分工,高度重视,积极主动,密切配合,正确引导,依法依规,确保防控用药品和医疗器械质量安全。要加强对科学使用流感预防和治疗药物的宣传,加强对临床用药的不良反应监测;要主动配合有关部门,针对临床使用相关诊断试剂的需求,做好审评审批的准备;要全力配合做好疫苗的研制和临床试验有关工作,加快疫苗上市进程;要协调做好食品安全监管工作;各地食品药品监管部门要确保信息报告渠道畅通,及时报送食品药品监管部门防控流感疫情有关工作的情况。