

HS-SPME-GC-MS 分析藿香蓟花中的挥发性成分

张橡楠¹, 张一冰², 张勇², 康文艺^{2*}

(1. 河南医药技师学院, 河南 开封 475008; 2. 河南大学中药研究所, 河南 开封 475004)

[摘要] 目的:分析藿香蓟花的挥发性成分。方法:采用顶空固相微萃取和气质联用技术(HS-SPME-GC-MS),结合保留指数法并用峰面积归一化法测定相对百分含量。结果:从藿香蓟花中鉴定出了 26 种挥发性成分,占总峰面积的 97.44%。结论:藿香蓟花的主要挥发性成分为萜类化合物。

[关键词] 藿香蓟; 挥发性成分; 固相微萃取; 气质联用

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2014)09-0099-03

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2014090099

Analysis of the Volatile Constituents in *Ageratum conyzoides* Flower
by HS-SPME-GC-MS

ZHANG Xiang-nan¹, ZHANG Yi-bing², ZHANG Yong², KANG Wen-yi^{2*}

(1. Henan Pharmaceutical Technician College, Kaifeng, 475008, China;

2. Institution of Natural Products, Henan University, Kaifeng 475004, China)

[Abstract] **Objective:** To assay the volatile constituents of *Ageratum conyzoides* L. flower. **Method:** The volatiles were analyzed by head-space solid micro-extraction, coupled with GC/MS and Kovats. **Result:** There were 26 different kinds of volatile constituents in *Ageratum conyzoides* L. flower, 97.44% of the total essential constituents respectively. **Conclusion:** The major volatile constituents of *Ageratum conyzoides* L. flower were terpenoid.

[Key words] *Ageratum conyzoides* L.; volatile constituents; SPME; GC-MS

菊科藿香蓟别名胜红蓟、咸虾花、百花臭草、消炎草等,原产于墨西哥,后来人工引种至中国,其生态适应性强,化感效应明显,目前在华南地区已经成为一种危害较为严重的入侵杂草^[1]。藿香蓟具有抗炎杀菌、清热解毒、止血、镇痛的功效,在中国南方民间用其治疗感冒发烧、咽喉肿痛、痈疽疮疖、外伤出血等症^[2-3]。

藿香蓟整株具有较强的驱虫、杀菌和抑草效应,

目前对藿香蓟的研究主要集中在其生物学特性、入侵机制及化感作用等方面^[4-6]。藿香蓟化学成分有黄酮、萜类、挥发油、甾醇和生物碱等^[7-8]。藿香蓟挥发油在抗炎、抑菌、解热和止痛等方面具有很好的活性。近年来,有关藿香蓟全草和叶的挥发油化学成分的研究已有报道^[9-11],但未见对藿香蓟花挥发性成分的报道,本文采用顶空固相微萃取和气质联用的方法首次对藿香蓟花的挥发性成分进行定性分析。

1 材料

美国安捷伦公司 GC 6890 N GC/5975 MS 气相色谱-质谱联用仪,美国 Supelco 公司手动固相微萃取(SPME)装置,萃取头为 100 μm 聚二甲基硅氧烷(PDMS-DVB),C₆-C₂₆正构烷烃(Alfa Aesar)。

藿香蓟花于 2010 年 7 月采自贵州省三都水族自治县尧人山,由黔南州民族师范学院郭治友教授鉴定

[收稿日期] 20131011(003)

[基金项目] 河南省科技厅重点攻关项目(102102310019; 122102310272)

[第一作者] 张橡楠,高级讲师, Tel: 13937800978, E-mail: zhangxiangnan111@163.com

[通讯作者] * 康文艺,教授,从事天然药物活性成分研究及新药开发, Tel: 0378-3880680, E-mail: kangweny@hotmail.com

为菊科藿香蓟属植物藿香蓟 *Ageratum conyzoides* L. 的花,标本存放于河南大学中药研究所。

2 方法

2.1 前处理 将 SPME 的萃取纤维头在气相色谱的进样口老化 10 min,老化温度 250 ℃,载气体积流量为 1.0 mL·min⁻¹。取藿香蓟花 0.7 g,置于 5 mL 样品瓶中,插入 100 μm PDMS-DVB 萃取纤维头,于 50 ℃下顶空取样 30 min 后,取出后立即插入色谱仪进样口(温度 250 ℃)脱附 1 min。

2.2 气相色谱条件 HP-5 MS 石英弹性毛细管柱(0.10 μm × 250 μm × 30.0 m),载气为高纯氦气(99.999%),流速 1.0 mL·min⁻¹,进样口温度 250 ℃;色谱柱初始温度 50 ℃(保持 2 min),以 4 ℃·min⁻¹升温至 120 ℃(保持 2 min),最后以 6 ℃·min⁻¹升温至 230 ℃(保持 10 min)。分流进样,分离比为 10:1。

2.3 质谱条件 电离方式:EI 源,电离能量 70 eV;离子源温度为 230 ℃;四极杆温度 150 ℃;传输线温度为 280 ℃;电子倍增器电压 1 553 V。质量扫描范围 *m/z* 30 ~ 400,谱图检索:采用 RTLPEST3. L 和 NIST05. L 进行检索。

2.4 保留指数测定 按照文献[12-13],将色谱正构烷烃样品(C₆-C₂₆)各取等量混合后,按上述 GC-MS 条件进行色谱分析,测定各正构烷烃的保留时间,再在完全相同的条件下,对样品进行分析,测定各组分的保留时间计算出各组分的 Kovats 保留指数。

3 结果与讨论

采用 HS-SPME-GC-MS 技术,从藿香蓟花中鉴定了 26 个挥发性成分,占总峰面积的 97.44%。具体结果见表 1 和图 1。

表 1 藿香蓟花的挥发性成分

No.	<i>t</i> /min	化学成分	相对百分含量/%	KI
1	4.714	1 <i>R</i> -α.-Pinene 1 <i>R</i> -α-蒎烯	0.35	927
2	5.098	camphene 樟脑烃	1.59	943
3	5.748	β-pinene β-蒎烯	0.19	971
4	6.140	β-myrcene β-月桂烯	0.27	987
5	6.365	(+)-4-carene 4-萜烯	1.79	997
6	6.540	α-phellandrene α-水芹烯	0.12	1 002
7	7.215	<i>D</i> -limonene 柠檬烯	0.93	1 025
8	8.891	terpinolene 异松油烯	0.08	1 080
9	15.535	bornyl acetate 醋酸冰片酯	4.28	1 281
10	17.419	α-cubebene α-葑澄茄烯	0.90	1 340
11	18.294	copaene 胡椒烯	2.04	1 367
12	18.886	<i>D</i> -germacrene <i>D</i> -大根香叶烯	13.78	1 385
13	20.112	caryophyllene 石竹烯	40.70	1 421
14	20.295	α-bergamotene α-佛手柑油烯	0.77	1 427
15	20.545	β-patchoulene β-广藿香烯	0.31	1 434
16	20.662	γ-murolene γ-衣兰油烯	1.00	1437
17	21.070	α-caryophyllene α-石竹烯	7.66	1 448
18	21.520	precocene I 早熟素 I	5.56	1 461
19	22.396	β-farnesene β-麝子油烯	0.89	1 486
20	22.587	(+)-epi-bicyclosquiphellandrene 双环倍半水芹烯	5.27	1 491
21	22.771	α-murolene α-衣兰油烯	1.21	1 496
22	23.363	β-cubebene β-葑澄茄烯	1.52	1 516
23	23.688	β-sesquiphellandrene β-倍半水芹烯	5.11	1 527
24	23.771	cada-1,4-diene 1,4-卡达二烯	0.14	1 529
25	25.030	caryophyllene oxide 石竹烯氧化物	0.86	1 572
26	26.472	10,10-dimethyl-2,6-dimethylenebicyclo[7.2.0]undecan-5β-ol 10,10-二甲基-2,6-二亚甲基-双环[7.2.0]十一碳-5β-醇	0.12	1 626
总计		97.44		

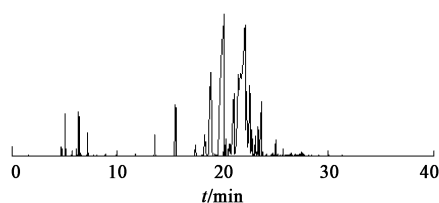


图1 藿香蓟花挥发性成分的总离子流

从表1可以看出,藿香蓟花的主要挥发性成分萜类化合物,特别是倍半萜烯及其含氧衍生物,如石竹烯(40.70%)、*D*-大根香叶烯(13.78%)、 α -石竹烯(7.66%)、早熟素I(5.56%)、双环倍半水芹烯(5.27%)、 β -倍半水芹烯(5.11%)等。这与藿香蓟全草和叶的挥发油化合物组成具有一定相似性,但主要化合物及其相对含量差异较大,曾建伟等报道闽产胜红蓟全草挥发油的主要化学成分是早熟素I(7.61%)、早熟素II(18.59%)和石竹烯(20.64%)等^[9];郭占京等报道桂产藿香蓟地上部分挥发油的主要化学成分是早熟素II(43.29%)、石竹烯(24.48%)、 α -毕澄茄油烯(10.18%)、倍半水芹烯(8.32%)和早熟素I(7.77%)等^[10];朱慧等报道藿香蓟叶的挥发油主要化学成分是石竹烯(23.40%)、早熟素I(17.66%)、(*Z*)-乙酸-3-己烯-1-醇酯(12.14%)、早熟素II(9.51%)等^[11]。石竹烯和早熟素I是共有成分,但含量不同。而郭占京等采用超临界CO₂萃取法分析藿香蓟精油的化学成分,发现其主要成分有对甲氧基肉桂酸乙酯(12.78%)、桉叶油素(11.59%)、 α -蒎烯(8.52%)、樟脑(5.03%)、3-(1-甲醛基-3,4-亚甲二氧基)苯甲酸甲酯(4.24%)、马鞭烯酮(3.52%)、 β -石竹烯(3.33%)、龙脑(3.14%)等,与水蒸气蒸馏法(SD)提取的挥发油成分有非常明显的差别^[14]。

深入研究藿香蓟挥发油化学组成,以探明其物质基础,对进一步研究藿香蓟药理作用,合理综合开发这一资源具有重要意义。

[参考文献]

[1] 郝建华,强胜.外来入侵性杂草-胜红蓟[J].杂草科学,2005,4:54.

- [2] 国家中医药管理局《中华本草》编委会.中华本草[M].上海:上海科学技术出版社,1999.6678.
- [3] 徐诺.藿香蓟的抗炎和镇痛作用[J].国外医学:中医中药分册,1998,20(4):53.
- [4] 胡飞,孔垂华,徐效华,等.胜红蓟黄酮类物质对柑桔园主要病原菌的抑制作用[J].应用生态学报,2002,13(9):1166.
- [5] 孔垂华,胡飞,骆世明.胜红蓟(*Ageratum conyzoides* L.)对作物的化感作用[J].中国农业科学,1997,30(5):95.
- [6] Marngar D, Kharbuli B. Effect of *Ageratum conyzoides* extracts on the larvae of *Metanastria Lattipennis* [J]. Allelopathy J, 2004, 14(1):71.
- [7] Pari K, Rao PJ, Subrahmanyam B, et al. Benzofuran and other constituents of the essential oil of *Ageratum conyzoides* [J]. Phytochemistry, 1998, 49(5):1385.
- [8] Kong C, Hu F, Xu X. Allelopathic potential and chemical constituents of volatiles from *Ageratum conyzoides* under stress [J]. J Chem Ecol, 2002, 28(6):1173.
- [9] 曾建伟,吴锦忠,林忠宁,等.闽产胜红蓟挥发油化学成分 GC-MS 分析[J].福建中医药大学学报,2012,22(2):52.
- [10] 郭占京,黄宏妙,卢汝梅,等.桂产藿香蓟的挥发油化学成分分析[J].广西中医药,2009,32(3):55.
- [11] 朱慧,吴双桃.华南地区入侵杂草藿香蓟叶挥发油的成分鉴定[J].西北林学院学报,2011,26(6):100.
- [12] 田璞玉,顾雪竹,王金梅,等. HS-SPME-GC-MS 分析茸毛木蓝地上部分和根挥发性成分[J].中国实验方剂学杂志,2011,17(6):86.
- [13] 张伟,卢引,李昌勤,等. HS-SPME-GC-MS 分析金钩南瓜雄花挥发性成分[J].中国实验方剂学杂志,2012,18(15):127.
- [14] 郭占京,黄宏妙,刘雄民,等.超临界CO₂萃取藿香蓟精油的化学成分研究[J].中国实验方剂学杂志,2012,18(12):120.

[责任编辑 顾雪竹]