

# 固相微萃取与超临界流体萃取艾叶挥发油的 GC-MS 对比分析

郝鹏飞, 张璨方, 张超云, 黄显章\*  
(南阳理工学院, 河南 南阳 473000)

**[摘要]** **目的:**探讨固相微萃取(SPME)与超临界流体萃取(SFE)所得南阳艾叶挥发油成分的不同,确定其主要成分及含量,并对其进行分析。**方法:**分别以 SPME 与 SFE 提取艾叶挥发油并以 GC-MS 进行对比分析。**结果:**以 SPME 法得到了 38 种化合物,SFE 得到了 26 种化合物,GC-MS 分析分别占其总量的 95.17% 和 95.26%; 通过对比质谱数据库(NIST,NBS)进行鉴别,前者鉴别出 35 个组分,后者鉴别出 25 个;各组分含量均不相同,但最高者均为 1,8-桉树脑(分别为 13.75%,18.26%),其他在 SPME 中依次为 2-蒎醇(11.58%)、异蒿属(甲)酮(7.15%)及对称二甲基脲(5.12%);在 SFE 中依次为异蒿属(甲)酮(12.15%),2-蒎醇(11.38%)及反-罗勒烯(7.03%)。**结论:**SPME 萃取与 SFE 萃取所得的艾叶挥发油成分差异较大,相较而言 SPME 具有较明显的优越性。

**[关键词]** 固相微萃取; 超临界流体; 艾叶; 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(2014)23-0068-04

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2014230068

## Comparative Analysis GC-MS of Artemisiae Argyi Folium Volatile Oil Extracted by SPME and SFE

HAO Peng-fei, ZHANG Li-fang, ZHANG Chao-yun, HUANG Xian-zhang\*  
(Nanyang Institute of Technology, Nanyang 473000, China)

**[Abstract]** **Objective:** The aim of this study was to analyze the ingredients, and to identify the main ingredients and content of the volatile oil, which extracted from Nanyang Artemisiae Argyi Folium volatile oil by two different solid-phase microextraction (SPME) and supercritical fluid extraction (SFE). **Method:** The volatile oil was extracted separately from Artemisiae Argyi Folium by SPME and SFE. Then GC-MS was used to analyze it. **Result:** Thirty-eight components were isolated by SPME, accounting for 95.17% of the total content, Thirty-five components were with 35 identified by comparing with the mass spectrometry database, while 26 components were isolated by SFE, accounting for 95.26% of the total content, with 25 identified by comparing with the mass spectrometry database. The content of each component varied, with eucalyptole as the most (13.75% and 18.26% respectively). The following components isolated from SPME were including borneol (11.58%), isoartemisia ketone (7.15%) and esym-dimethylurea (5.12%); the following components from SFE included isoartemisia ketone (12.15%), borneol (11.38%) and trans-ocimene (7.03%). **Conclusion:** The result verified the superiority of the SPME method, though the components of the volatile oil extracted by two different ways are obviously different.

**[Key words]** solid-phase microextraction; supercritical fluid extraction; Artemisiae Argyi Folium; GC-MS

**[收稿日期]** 20140227(007)

**[基金项目]** 河南省重点科技攻关项目(112102310349);南阳理工学院青年基金项目(NG2013QNJJ05)

**[第一作者]** 郝鹏飞, 硕士, 讲师, 从事中药及其复方中有效部位的研究, Tel:13782063300, E-mail: hpf\_880129@163.com

**[通讯作者]** \*黄显章, 博士, 副教授, 从事中药资源及其物质基础研究, Tel:15670669973, E-mail: hxzgreat@163.com

艾叶气清香味苦;辛温有小毒<sup>[1]</sup>,主含成分为挥发油类物质,具有止咳、平喘、祛痰、消炎等作用,临床常用于治疗慢性支气管炎、肺气肿、支气管哮喘等疾病。

据文献所载,艾叶挥发油所含成分纷繁复杂,由于各地环境和气候条件之差别,不同产地的艾叶挥发油组分有明显的差异,而不同成分的艾叶挥发油其药理活性也有很大差别<sup>[2-3]</sup>。河南南阳以其得天独厚的地理优势,蕴藏优质丰富的艾叶资源,位居全国三大主产地之一,但目前对该产地艾叶所做研究仍处空白阶段。有鉴于此,本研究即针对南阳所产艾叶,拟通过 GC-MS,对比固相微萃取技术与超临界流体萃取所得艾叶挥发性组分的差异,阐明南阳艾叶挥发性成分的组成,以此为契机,有力推动南阳地域药材经济的发展。

## 1 材料

**1.1 药材** 采自河南省南阳市桐柏县山区,经南阳理工学院张仲景国医学院中药教研室主任黄显章副教授鉴定为菊科植物艾 *Artemisia argyi* 的地上部分,取其叶并阴干备用。

**1.2 仪器** 手动固相微萃取 (SPME) 进样器、65  $\mu\text{m}$  聚二甲基硅氧烷 (PDMS-DVB) 萃取头 (美国 Supelco 公司), 6890N 型气相色谱 (GC)-5975 型质谱 (MS) 联用仪、DB-WAX (0.25 mm  $\times$  30 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ ) 弹性石英毛细管柱 (美国安捷伦公司), HA221-50-06 型超临界流体萃取仪 (南通华安超临界萃取有限公司)。

## 2 方法

**2.1 固相微萃取法** 称取备用艾叶样品 1.5 g 置于 15 mL 样品瓶中,于 30  $^{\circ}\text{C}$  水浴中平衡 15 min;期间,将 SPME 的萃取头在 GC 的进样口以 250  $^{\circ}\text{C}$  的温度老化 10 min 后,再将固相微萃取器插在样品瓶上,40 min 后完成,取出并插入气相色谱仪进样口,于 250  $^{\circ}\text{C}$  解析 5 min。

**2.2 超临界流体萃取法** 设定分离釜 I 的压力 7 MPa,温度 50  $^{\circ}\text{C}$ ;分离釜 II 的压力 5 MPa,温度 35  $^{\circ}\text{C}$ ;萃取釜的压力为 12 MPa,温度 35  $^{\circ}\text{C}$ 。取艾叶 100.00 g,精密称定,置于萃取罐内,超临界萃取 2 h,每 20 min 收集提取物即得粗品,在其甲醇溶液中加入适量无水硫酸钠脱水,滤过挥去甲醇,即得。

**2.3 GC-MS 分析条件** 进样口温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ,载气 He,流速 1.0 mL  $\cdot$  min<sup>-1</sup>,色谱柱程序升温(初始温度 50  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 2 min,以 3  $^{\circ}\text{C} \cdot$  min<sup>-1</sup> 升至 180  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 1 min,再以 5  $^{\circ}\text{C} \cdot$  min<sup>-1</sup> 升至 230  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 10 min),

不分流进样。电离方式 EI,电子能量 70 eV,传输线温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ,离子源温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ,四级杆温度 150  $^{\circ}\text{C}$ ,质量扫描范围  $m/z$  35 ~ 440,倍增器电压为 1.5 kV。

## 3 结果

按照 2 项下所描述方法,分别得到 SPME 与 SFE 的总离子流图,见图 1,2;经质谱计算机数据系统检索(质谱数据库 NIST,NBS),并与参考文献核对确认<sup>[4-5]</sup>,按面积归一化法计算各组分含量,SPME,SFE 各鉴定出化合物 35 个,25 个;分别占其总量的 95.17%,95.26%。南阳艾叶挥发性成分主要为单萜类、倍半萜类及其含氧衍生物。其中含量最高者为 1,8-桉树脑 (18.26%,15.35%),其他依次为异蒿属(甲)酮 (12.15%,8.21%),2-蒎醇 (11.38%,11.3%), $\beta$ -蒎烯 (5.25%,15.16%) 等,结果见表 1。

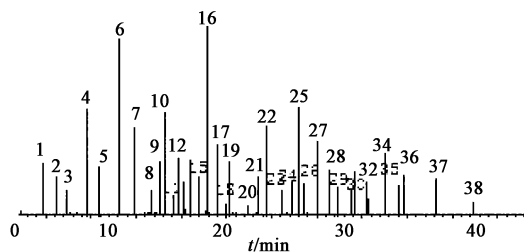


图 1 艾叶挥发油的 SPME 总离子流

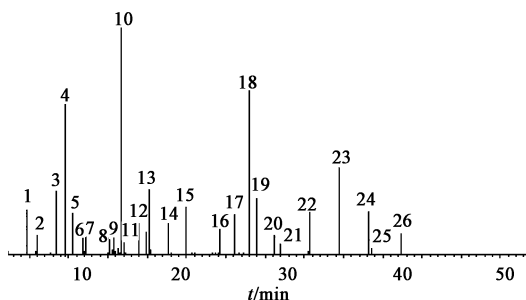


图 2 艾叶挥发油的 SFE 总离子流

据表 1 可知,南阳艾叶挥发油中所含成分与文献<sup>[4-5]</sup>所载大致相同,如 1,8-桉树脑,异蒿属(甲)酮,2-蒎醇, $\alpha$ -蒎烯, $\beta$ -蒎烯等成分,但受萃取手段的影响,SPME 与 SFE 所得艾叶挥发油成分又有较大差异。SPME 萃取所得的艾叶挥发油共得到 38 个成分,通过比对质谱数据库(NIST,NBS)鉴别出其中的 35 个;SFE 萃取所得的艾叶挥发油共得到 26 个成分,鉴别出其中的 25 个;GC-MS 分析分别占其总量的 95.17% 和 95.26%。

两组中含量最高的均为 1,8-桉树脑,其次,在 SPME 中分别为 2-蒎醇 (11.58%)、异蒿属(甲)酮

表 1 SPME 与 SFE 的 GC-MS 分析对比

序号 SPME	名称	相对分子 质量	分子式	SPME 相对量 /%	SFE 相对量 /%	序号 SFE
1	1,2-propanediamine 1,2-丙二胺	74	C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	1.87	3.37	1
2	pentane 戊烷	72	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1.53	-	-
3	3-hexen-1-ol 3-己烯-1-醇	100	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	1.84	-	-
4	sym-dimethylurea 对称二甲基脲	88	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	5.12	1.02	2
5	$\alpha$ -pinene $\alpha$ -蒎烯	136	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	2.78	5.25	3
6	borneol 2-莰醇	154	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	11.58	11.38	4
7	myrcenol 香叶烯醇	154	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	4.93	-	-
8	4-methyl-1-[1-methylethyl]-3-cyclohexen-1-ol 4-甲基-1-[1-甲基·乙基]-3-环己烯-1-醇	138	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	1.75	-	-
9	$\beta$ -pinene $\beta$ -蒎烯	136	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	2.73	5.25	5
10	tetradecane 十四烷	198	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	1.14	1.24	6
11	unidentified 未知物			0.73	0.82	7
12	piperitol 薄荷醇	154	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	2.51	-	-
13	$\alpha$ -phellandrene $\alpha$ -水芹烯	136	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	2.03	2.24	8
14	eugenol 丁香酚	164	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	2.80	0.32	9
15	thujone 侧柏酮	152	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	2.13	-	-
16	eucalyptol 1,8-桉树脑	154	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	13.75	18.26	10
17	3-carene 3-萜烯	136	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	3.14	2.53	11
18	2-cyclohexen-1-ol, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-, trans-反 4-异丙基-1-甲基-1-羟基-2-环己烯	154	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.68	-	-
19	beyerene 贝叶烯	288	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O	2.52	1.46	12
20	camphor 2-莰酮	152	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	0.31	5.41	13
21	carveol 香芹醇	152	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	1.92	2.24	14
22	caryophyllene 石竹烯	204	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	3.76	2.18	15
23	$\alpha$ -bisabolol $\alpha$ -红没药醇	222	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	1.51	-	-
24	$\delta$ -elemene $\delta$ -榄香烯	204	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	2.02	0.26	16
25	spathulenol 斯巴醇	220	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	1.67	5.76	17
26	isoartemisia ketone 异蒿属(甲)酮	152	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	7.15	12.15	18
27	borneol 冰片	154	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	4.23	-	-
28	phytol 叶绿醇	296	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	2.03	2.57	19
29	camphene 蒎烯	136	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1.21	2.01	20
30	1-methyl-4-(1-methylethyl)-1,3-cyclohexadiene 1-甲基-4-(1-甲基)-1,3-环己二烯	136	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.78	2.78	21
31	eugenol 丁香酚	168	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	0.85	-	-
32	unidentified 未知物			0.79	-	-
33	ledol 喇叭醇	222	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	0.21	0.25	22
34	trans-ocimene 反-罗勒烯	136	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	2.12	7.03	23
35	unidentified 未知物			0.34	-	-
36	terpineol 松油醇	154	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	1.05	2.13	24
37	2-cyclohexen-1-ol, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-, cis-顺 4-异丙基-1-甲基-1-羟基-2-环己烯	154	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	2.02	0.36	25
38	juniper camphor 杜松脑	222	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	0.83	1.73	26

## 榄葱茶的 HPLC 指纹图谱分析

郭小媚<sup>1</sup>, 何文彬<sup>2</sup>, 刘广涛<sup>2</sup>, 王岩<sup>1\*</sup>

(1. 广东药学院, 广州 510006; 2. 广东台城制药股份有限公司, 广东 台山 529200)

**[摘要]** 目的:建立榄葱茶的指纹图谱。方法:采用 HPLC 法, Inertsil® RSOD-C<sub>18</sub> 色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm), 流动相甲醇(A)-0.1% 磷酸溶液(B)进行梯度洗脱(0~15 min, 5%~15% A; 15~43 min, 15%~45% A; 43~55 min, 45%~62% A; 55~80 min, 62% A), 检测波长 273 nm, 柱温 25 °C, 流速 1.0 mL·min<sup>-1</sup>, 以没食子酸峰为参照峰。结果:指纹图谱中共有 15 个特征峰, 其中青果有 13 个特征峰, 紫苏叶有 2 个特征峰, 其中 2 号为没食子酸峰, 10 批样品图谱相似度均大于 0.99。结论:建立的指纹图谱稳定可行, 适用于榄葱茶的质量控制。

**[关键词]** 榄葱茶; 指纹图谱; 高效液相色谱

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)23-0071-04

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2014230071

## HPLC Fingerprint Analysis of Lancong Tea

GUO Xiao-mei<sup>1</sup>, HE Wen-bin<sup>2</sup>, LIU Guang-tao<sup>2</sup>, WANG Yan<sup>1\*</sup>

**[收稿日期]** 20140327(006)

**[第一作者]** 郭小媚, 在读硕士, 从事中药制剂研究与开发, E-mail:105304430@qq.com

**[通讯作者]** \* 王岩, 博士, 教授, E-mail:gdpwy@126.com, Tel:020-39352169

(7.15%)及对称二甲基脲(5.12%)。在 SFE 中分别为异蒿属(甲)酮(12.15%), 2-苄醇(11.38%)及反-罗勒烯(7.03%)。

由表 1 可知, 两种提取方法所得的艾叶挥发油主要成分基本相似, 不同点在于 SPME 法所得艾叶挥发油所含组分较 SFE 多 12 个, 分别为冰片、薄荷醇、侧柏醇及 3-己烯-1-醇等以及多出的两种未鉴别组分, 故无论从所得挥发油组分的丰富性和层次性上来看, 固相微萃取技术对于艾叶挥发油的提取较超临界流体萃取均具、有明显的优势。

### 4 讨论

本研究中仅出现于 SPME 中的有冰片、薄荷醇、侧柏醇等 12 种组分, 具有抗菌消炎、抗癌抗肿瘤、促进透皮吸收以及改善区域微循环等药理作用<sup>[6-9]</sup>, 由此角度分析, SPME 法对南阳艾叶挥发性成分生理活性的反应更加全面。

不仅如此, SPME 的优势还体现在其他方面, 如采样方式的扩展, 装置便于携带、操作简单, 无需溶剂的进样, 分析响应速度快等, 未来的发展前景非常广阔, 尤其适于即时、准确的分析药物主要成分, 从

根本上把控药材的质量, 为医院药房、药材进出口的即时检验提供更准确详细的数据支撑。

### [参考文献]

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010:82.
- [2] 刘向前, 陈素珍, 倪娜. 湖南产艾叶挥发油成分的 GC-MS 研究[J]. 中药材, 2005, 12(12):1069.
- [3] 姚发业, 邱琴, 刘廷礼, 等. 艾叶挥发油的化学成分[J]. 分析测试学报, 2001, 20(3):42.
- [4] 姜平川, 李嘉, 梁江昌. 广西产艾叶挥发油成分 GC-MS 研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2009, 15(12):25.
- [5] 兰美兵, 余永莉, 卢巍, 等. 甘肃产艾叶挥发油的化学成分及遗传毒性研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(13):252.
- [6] 江光池, 杨胜华, 冯旭军, 等. 龙脑和异龙脑的抗炎作用[J]. 华西药学杂志, 1990, 5(3):190.
- [7] 蒋继宏, 李晓储, 高雪芹, 等. 侧柏挥发油成分及抗肿瘤活性的研究[J]. 林业科学研究, 2006, 19(3):311.
- [8] 梁庆. 薄荷醇的促透作用及其机制研究[D]. 广州: 广东药学院, 2009.

[责任编辑 顾雪竹]