

顶空固相微萃取-气质色谱联用技术分析海州香薷 与石香薷中挥发性成分

李佳, 刘红燕, 张永清*

(山东中医药大学山东省高校中药资源学重点实验室, 济南 250355)

[摘要] 目的: 对石香薷和海州香薷中挥发性化学成分进行研究。方法: 采用顶空固相微萃取-气质色谱联用技术对 2 种香薷植物挥发性成分进行提取分离和鉴定研究。结果: 从海州香薷和石香薷挥发性成分中分别检出 39, 46 种成分, 分别占挥发性成分总峰面积的 70.50%, 92.44%。结论: 香薷挥发性成分中主要含高级烷烃、烯烃、醇、酮、酚及有机酸等多种化学成分, 具有较高的医药、食品应用价值, 为香薷资源的进一步开发利用提供了科学依据。

[关键词] 顶空固相微萃取法; 气相-质谱联用; 香薷; 挥发性成分

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)16-0118-05

[doi] 10.11653/syfy2013160118

Analysis of Volatile Chemical Constituents from Two Species of Elsholtzia Herb by HS-SPME-GC-MS

LI Jia, LIU Hong-yan, ZHANG Yong-qing*

(Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Key Laboratory of Resources Science of Chinese Medicinal Materials in Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Ji'nan 250355, China)

[Abstract] **Objective:** To study the volatiles from *Elsholtzia splendens* and *Molsa chinese*. **Method:** The volatile chemical constituents from *E. splendens* and *M. chinensis*. were analysed by HS-SPME-GC-MS. **Result:**

[收稿日期] 20121029(009)

[基金项目] 国家“重大新药创制”科技重大专项(2010ZX09401-302-5-12)

[通讯作者] * 张永清, 教授, 博士生导师, 从事中药质量控制与资源研究, Tel: 0531-89628085, E-mail: zyzq622003@126.com

- [9] Mizushina Y, Kamisuki S, Kasai N, et al. Petasiphenol: a dna polymerase λ inhibitor [J]. Biochemistry, 2002, 41:14463.
- [10] Cho H Y, Koh J U, Kwon Y B, et al. Human pi class glutathione s-transferase: anticancer material and functional study [J]. IFMBE Proceedings, 2007, 15:476.
- [11] Bankeu J, Mustafa S, Gojayev A, et al. Ceramide and cerebroside from the stem bark of *Ficus mucoso* (moraceae) [J]. Chem Pharm Bull, 2010, 58(12):1661.
- [12] 姜明, 林生, 郭庆兰, 等. 华南木姜子丽化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(7):1004.
- [13] 李宁, 李宏轩, 孟大利, 等. 蕤仁的化学成分(II) [J]. 沈阳药科大学学报, 2009, 26(11):871.
- [14] 任恒春, 覃日懂, 张庆英, 等. 石油菜化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(17):2581.
- [15] Sugama K, Hayashi K, Mitsuhashi H. Eremophilanolides from *Petasites japonicas* [J]. Phytochemistry, 1985, 24(7):1531.
- [16] Yaoita Y, Kikchi M. Petasiphenone, a Phenolic compound from rhizomes of *Petasites japonicas* [J]. Phytochemistry, 1994, 37:1773.
- [17] 段世廉, 唐生安, 秦楠, 等. 金鸡脚化学成分及其抗氧化活性 [J]. 中国中药杂志, 2012, 37(10):1402.
- [18] 徐成坤, 王建中. 北京石韦的化学成分研究 [J]. 广东药学院学报, 1999, 15(1):21.

[责任编辑 邹晓翠]

Thirty-nine and forty-six components from *E. splendens* and *M. chinense*, which accounted for 70.55% and 92.44% of the peak areas, were separated and identified. **Conclusion:** The volatile chemical constituents have high application value in medicine and chemical industry and mainly consisted of alkane, olefin, alcohol, ketone, phenol, organic acid, etc. The present experiments provide a scientific basis for the further exploitation and utilization of this herb.

[**Key words**] HS-SPME; GC-MS; Elsholtzia Herb; volatile chemical constituents

香薷为我国传统中药材,始载于《名医别录》,全草入药,具有发汗解表、和中利湿等功效,主要用于暑湿感冒、发汗无力、腹痛吐泻等症^[1]。其挥发油具有广谱抗菌、杀菌作用,对流感病毒有特别灭活能力^[2]。石香薷1995年被收录于《中国药典》至今,作为药材香薷的基源植物之一,且国内外对其研究较多,而关于香薷另一基源植物江香薷的化学成分研究的报道较少^[3]。海州香薷在我国被长期定为药材香薷的基源植物,民间应用较广泛,功效类香薷^[4],但关于海州香薷化学成分及药理作用研究鲜有报道,其开发利用价值尚有很大空间。固相微萃取技术是一种新型的无溶剂样品预处理技术,对挥发性化学成分的检测能力大大提高,用于多种植物的挥发性成分提取分析^[5-8]。本文采用顶空固相微萃取-气相质谱联用(HS-SPME-GC-MS)技术对海州香薷、石香薷2种植物的挥发性成分进行了分析测定,对比研究了其挥发性成分的含量和种类,为充分开发利用这一药用资源提供依据。

1 材料

Agilent 7890N-5973N GC-MSD 气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent 公司), GC-MSD 数据分析系统(含有 NIST 05 质谱库、WILEY 275 质谱库,美国 Agilent 公司), 65 μm PDMS/DVB(聚二甲基硅氧烷/二乙烯苯) SPME 萃取头。

药材于2011年9月采于山东蒙山,经山东中医药大学万鹏高级实验师鉴定,分别为唇形科香薷属植物海州香薷 *Elsholtzia splendens* Nakai ex F. Maekawa、唇形科石芥苧属植物石香薷 *Mosla*

chinensis Maxim. 的地上全草。鲜样直接剪碎,待用。

2 方法与结果

2.1 样品制备 将萃取头插入 GC-MS 进样口中,于 250 $^{\circ}\text{C}$ 老化 2 h。各称取 2 g 样品置于 10 mL 样品瓶中,于室温(25 $^{\circ}\text{C}$)顶空萃取 60 min,于 250 $^{\circ}\text{C}$ 解析 2.5 min。

2.2 气相色谱的条件 海州香薷色谱条件:HP-5MS 石英毛细管柱(0.50 μm \times 0.25 mm, 30 m);升温程序:初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,以 4 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 160 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min,然后以 8 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 270 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min;进样方式为不分流进样;载气为高纯氮气,恒流流速 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$ 。

石香薷色谱条件:HP-5MS 石英毛细管柱(0.50 μm \times 0.25 mm, 30 m);升温程序:初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,以 4 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 120 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min,然后以 3 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 160 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min,最后以 8 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 270 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min;进样方式为不分流进样;载气为高纯氮气,恒流流速 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.3 质谱条件 海州香薷和石香薷的电子轰击(EI)离子源,电子能量 70 eV,灯丝发射电流 200 μA ,离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$,接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$,四级杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$,扫描质量范围 m/z 10 ~ 500。

3 结果与分析

应用数据库检索与标准谱图对照,以 90% 的相似度为基础对挥发油成分进行了分离鉴定,并用峰面积归一化法确定了它们的相对含量。结果见表 1。

表 1 海州香薷与石香薷挥发性成分鉴定与含量

分类	t_{R}/min	化合物	含量/%	
			海州香薷	石香薷
共有成分	7.610	3-hexen-1-ol, (Z)-(Z)-顺式 3-己烯-1-醇	0.729	1.045
	14.054	eucalyptol 桉油精	0.800	0.154
	25.108	dehydroelsholtzia ketone	1.156	0.165
	26.408	cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-环己烯 1-甲基-4-(1-甲基乙基)	0.012	0.010
	29.163	1,4,7,-cycloundecatriene, 1,5,9,9-tetramethyl-, Z,Z,Z-	9.070	5.007

续表 1

分类	t_R /min	化合物	含量/%	
			海州香薷	石香薷
共有成分	29.300	1H-cycloprop [e] azulene, decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene-, [1aR-(1a. alpha. ,4a. beta. ,7. alpha. ,7a. beta. ,7b. alpha.)]-4-亚甲基	0.265	1.072
	29.541	(+)-epi-bicyclosesquiphellandrene	0.213	0.077
	30.002	1,6-cyclodecadiene,1-methyl-5-methylene-8-(1-methylethyl)-, [s-(E,E)]-	1.380	0.203
	31.081	naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-1,2,4a,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-异丙基萘	0.445	0.169
	33.103	3-hexen-1-ol benzoate 表-二环倍半水芹烯	0.237	0.304
	33.994	caryophyllene oxide 氧化石竹烯	0.196	0.869
非共有成分	11.141	1-decene, 9-methyl-9-甲基-1-癸烯		0.013
	12.576	3-octanol 3-辛烯	1.001	
	13.006	3-hexen-1-ol, acetate, (Z)-(Z)-顺式-3-己烯-1-醇酯	1.322	
	13.236	acetic acid, hexyl ester 乙酸乙酯		0.224
	14.651	1,3,6-octatriene, 3,7-dimethyl-, (Z)-罗勒烯		0.037
	16.946	octen-1-ol, acetate 1-辛烯-3-醇乙酸酯		0.024
	17.113	phenylethyl Alcohol 苯乙醇		0.008
	18.161	cis-3-hexenyl iso-butyrate		0.340
	20.435	elsholtzia ketone 香薷酮		0.102
	21.294	1-cyclohexene-1-carboxaldehyde, 2,6,6-trimethyl-		0.010
	21.493	2,6-octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, (Z)-		0.717
	21.619	cis-3-hexenyl isovalerate 异戊酸叶醇酯		0.183
	22.080	2,6-octadienal, 3,7-dimethyl-, (Z)-顺式-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛		0.333
	22.667	2,6-octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, (E)-(E)-3,7-二甲基-2,6-亚辛基-1-醇丙酸酯		0.040
	23.159	benzenemethanol, 4-(1-methylethyl)-4-(1-甲基乙基)-苯甲醇	0.524	
	23.819	2-oxecanone, 10-methyl-, (. + .)-		0.068
	24.920	1,5,5-trimethyl-6-methylene-cyclohexene 1,5,5-三甲基-6-亚甲基-环己烯	0.241	
	25.244	5,9,9-trimethyl-spiro[3.5] non-5-1-one	2.985	
	25.538	2,6-octadiene,2,6-dimethyl-2,6-二甲基-2,6-辛二烯	0.038	
	25.632	α -cubebene α -葎澄茄烯	0.037	
	25.800	phenol,2-methoxy-3-(2-propenyl)-2-氧甲基-3-(2-丙烯基苯酚)	0.03	
	25.915	2,6-octadien-1-ol,3,7-dimethyl-, acetate, (Z)-顺式-2,6 辛二烯-1-醇,3,7-二甲基-,乙酸酯	0.251	
	26.083	3a,7-methano-3aH-cyclopentacyclooctene, 1,4,5,6,7,8,9a-octahydro-1,1,7-trimethyl-, [3aRd-(3a. alpha. ,7. alpha. ,9a. beta.)]-	0.052	
	26.502	hexanoic, 3-hexenyl ester, (Z)-(Z)-己酸-3-己烯酯	0.286	
	26.921	cyclobuta [1,2,3,4] dicyclopentene, decahydro-3a-methylene-1-(1-methylethyl)-, [1S-(1. alpha. ,3a. alpha. ,3b. beta. ,6a. beta. ,6b. alpha.)]-	3.206	
	27.057	cyclohexane, 1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-, [1S-(1a, 2 β , 4 β)]-	0.481	
	27.225	2-cyclopenten-1-one, 3-methyl-2-(2-pentenyl)-,(Z)-顺茉莉酮	0.404	
27.424	. alpha. -cubebene		0.030	
27.644	bicyclo [7.2.0] undec-4-ene,4,11,11-trimethyl-8-methyl-8-methylene, [1R-(1R * ,4Z,9S *)]-	0.043		
27.717	eugenol 丁香油酚		0.332	
27.874	1H-cycloprop [e] azulene, decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene, [1aR-(1a. a,4a. β ,7a,7a. β ,7b. a)]	0.166		

续表 1

分类	t_R /min	化合物	含量/%	
			海州香薷	石香薷
非共有成分	28.168	β -caryophyllene β -石竹烯	34.265	
	28.356	1,2,4-metheno-1H-indene, octahydro-1,7a-dimethyl-5-(1-methylethyl)-, [1S-(1a,2a,3a β ,4a,5a,7a β ,8S*)]-		4.017
	28.419	bicyclo[3.1.1]hept-2-ene,2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-	1.821	
	28.692	1H-cycloprop[e]azulene, decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene, [1aR-(1a.alpha.,4a.alpha.,7.alpha.,7a.beta.,7b.alpha.)]-	0.351	
	28.713	α -cubebene α -葎澄茄油萜		13.512
	28.818	naphthalene, 1,2,3,4a,5,6,8a-octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl), (1a,4a.a,8a.a.)-	0.54	
	28.943	1,6,10-dodecatriene, 7,11-dimethyl-3-methylene-, 7,11-二甲基-3-亚甲基-1,6,10-十二碳三烯	0.687	
	28.954	neoisolongifolene		0.034
	29.09	cyclohexane, 1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-, [1S-(1.alpha.,2.beta.,4.beta.)]-		0.079
	29.394	cyclohexane, 1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-, [1S-(1a.,2.beta.,4.beta.)]-		1.289
	29.404	naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-, (1a.,4a. β ,8a.a.)-1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢-7-甲基-4-亚甲基-1-1-异丙基萜	0.265	
	29.645	10S,11S-Himachala-3(12),4-diene		0.057
	30.284	1H-cycloprop[e]azulene,1a,2,3,4,4a,5,6,7b-octahydro-1,1,4,7-tetramethyl-, [1aR-(1a,a,4a,4a β ,7b.a)]-		0.411
	30.882	β -caryophyllene β -石竹烯		30.883
	30.410	bicyclo[4.4.0]dec-1-ene, 2-isopropyl-5-methyl-9-methylene-	2.348	
	30.662	α -farnesene α -法尼烯	3.442	
	30.892	butylated hydroxytoluene 叔丁基对甲酚	0.251	
	32.066	humulen-(v1) 蛇麻烯		0.165
	32.873	bicyclo[7.2.0]undec-4-ene, 4,11,11-trimethyl-8-methylene- β -石竹烯		0.208
	32.883	bicyclo[3.1.1]heptane, 6,6-dimethyl-3-methylene-6,6-二甲基-3-亚甲基-双环[3.1.1]庚烷		0.208
	33.093	2-isopropenyl-4a,8-dimethyl-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydronaphthalene		0.494
	33.114	naphthalene,decahydro-4a-methyl-1-methylene-7-(1-methylethylidene)-, (4aR-trans)-		0.494
	33.554	2,6-octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, acetate, (Z)-橙花醇乙酸酯		2.291
	33.564	1-hydroxy-1,7-dimethyl-4-isopropyl-2,7-cyclodecadiene	0.684	
	33.679	naphthalene, 1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-1,8a-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-, [1S-(1a,7a,8a,a)]-1,2,3,5,6,7,8,8a-八甲基-1,8a-二甲基-7-异丙基萜-[1S-(1a,7a,8a,a)]-		2.341
	34.151	naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1a.4a.a.8a.a.)-1,2,4a,5,6,8a-六甲基-4,7-二甲基-异丙基萜-(1a.4a.a.8a.a.)-		1.284
	34.591	propanoic acid, 2-methyl-, 3,7-dimethyl-2,6-octadienyl ester, (E)-		0.057
	35.22	naphthalene, 1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1S-cis)-1,2,3,5,6,8a-六甲基-4,7-二甲基-1-异丙基萜-(1S-cis)		22.994
	36.624	1,6,10-dodecatrien-3-ol, 3,7,11-trimethyl-3,,7,11-三甲基-1,6,10-十二碳三烯-3 醇		0.101
	36.718	α -cadinol α -葎澄茄醇	0.052	
	37.493	butanoic acid, 3-methyl-, 1-ethenyl-1,5-dimethyl-4-hexenyl ester		0.253
	41.863	morpholine, 4-octadecyl-	0.221	

由表 1 可知,顶空固相微萃取-气相质谱联用技术对海州香薷和石香薷挥发性成分进行分析,分别检出 39,49 种成分,分别占挥发性成分总峰面积的 70.50%,94.22%。2 种植物挥发油中检出成分分别占总成分含量的 70.55%,92.44%,共有成分 11 种,分别是 3-hexen-1-ol, (Z)-(Z)-顺式 3-己烯-1-醇, eucalyptol 桉油精, dehydroelsholtzia ketone, cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-环己烯 1-甲基-4-(1-甲基乙基), 1,4,7,-cycloundecatriene, 1,5,9,9-tetramethyl-, Z, Z, Z-, 1H-cycloprop[e] azulene, decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene-, [1aR-(1a.alpha.,4a.beta.,7.alpha.,7a.beta.,7b.alpha.)]-4-亚甲基, (+)-epi-bicyclosesquiphellandrene, 1,6-cyclodecadiene, 1-methyl-5-methylene-8-(1-methylethyl)-, [s-(E,E)]-, naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-1,2,4a,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-异丙基萘,3-hexen-1-ol benzoate 表-二倍半水芹烯, caryophyllene oxide 氧化石竹烯。

海州香薷挥发性成分中含量最高者为 β -caryophyllene (34.26%), 其次为 1,4,7,-cycloundecatriene, 1,5,9,9-tetramethyl-, Z, Z, Z-(9.070%); 石香薷挥发性成分中最高含量者为 β -caryophyllene (30.883%), 其次为 naphthalene, 1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1S-cis) (22.99%), 实验结果表明, 2 种植物挥发性成分及含量存在一定差异。

4 结论与讨论

2 种香薷中挥发性检出成分主要为高级烷烃、烯烃、醇、酮、酚、有机酸、酯类化合物等, 这些成分具有较高的化工和医药价值, 如 2 种植物中含量最高的 β -caryophyllene 可用于调配食用香精或合成其他香料, 具有芳香气息及清凉辛辣味的桉油精 eucalyptol 类成分可用作调味、祛痰和局部抗菌药。因此香薷在医药、食品、香料工业等领域具有广阔的开发利用前景。

香薷属植物资源丰富, 全世界有 40 种, 在我国有 33 种, 全国均广泛分布, 目前多处在野生状态。研究^[9]发现不同产地的香薷挥发油成分构成和含量有所不同, 海州香薷与石香薷在分类学上被划分为不同属, 其化学成分亦存在一定差异。曾有文献

[10]报道海州香薷挥发油中特征性成分为香薷酮在石香薷中未检出, 但含量较高的 β -石竹烯 (β -caryophyllene) 却在两种植物中均存在, 或许可以说明其功效类似的原因之一, 亦可作为香薷属植物内在质量控制标准的考核指标, 为该属资源的开发利用提供借鉴。

顶空固相微萃取-气相质谱联用技术已广泛应用于食品、医药、生化等领域。该法集采样、萃取、浓缩、进样于一体, 完全消除了有机溶剂, 具有操作简便、快速等优点^[11], 目前这一技术已广泛应用于多种中药、果实、鲜花香气成分的测定。

[参考文献]

[1] 江苏新医学院. 中药大辞典. 下册[M]. 上海: 上海科技出版社, 1985: 2329.
[2] 龚慕辛. 香薷的药理研究概况[J]. 北京中医, 1997(6): 46.
[3] 沈娟娟, 张东明, 刘华, 等. 江香薷两性性成分研究 II [J]. 中国中药杂志, 2011, 36(13): 1779.
[4] 刘华, 张东明, 罗永明. 江西道地药材江香薷的化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 16(3): 56.
[5] 陈青, 张前军, 朱少晖, 等. SPME-GC-MS 分析鱼眼草花、茎叶挥发油成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(8): 92.
[6] 徐丹洋, 陈佩东, 张丽, 等. 黄芩的化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(1): 78.
[7] 张建勋, 杨飞, 王金梅, 等. 固相微萃取-气质联用法分析贵州产贯叶连翘叶挥发性成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(11): 96.
[8] 邢煜君, 常星, 张倩, 等. 固相微萃取-气相色谱-质谱联用分析贵州产杏叶茵苻挥发性成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(4): 93.
[9] 朱甘培. 十种中国香薷属植物挥发油气相色谱-质谱分析[J]. 中国中药杂志, 1990, 15(11): 37.
[10] Luigi Francesco Dicesare, Elisabetta Forni, Daniela Viscardi, et al. Changes in the chemical composition of basil caused by different drying procedures[J]. J Agr Food Chem, 2003, 51(12): 3575.
[11] 褚朝森, 王晓丽, 潘卫东, 等. 海州香薷开发应用价值探讨[J]. 安徽医药, 2012, 16(4): 535.

[责任编辑 邹晓翠]