

Determination of the volatile components from Chengde of *Artemisia argyi* Folium by gas chromatography-mass spectrometry

Xiaoyong Wang^{1,2} Li Ma^{1,2} Lina Zhao^{3*}

1. Chengde Food and Drug Inspection Institute, Chengde, Heibei, 067000, China

2. Hebei Yanshan Daodi Medicinal Materials Testing and Inspection Innovation Center, Chengde, Heibei, 067000, China

3. Chengde Medical College Affiliated Hospital, Chengde, Heibei, 067000, China

Abstract

To explore the constituents of volatile components in *artemisia argyi* folium from different growing environment of Chengde, gas chromatography-mass spectrometry was used to test the volatile components. 5 g *artemisia argyi* sample was extracted by steam distillation, the relative contents of the components in *artemisia argyi* were calculated using peak area normalization method. The result showed that the types of compound in *artemisia argyi* were similar in five habitats, the type of compound in sample No.4 was the lowest. In addition, *artemisia argyi* contains thirty-five components such as alcohols, alkenes, esters, alkanes and ketone. Among the rest, thirty-two kinds were common components and another three kinds were the specific components of the area. The main volatile components of *artemisia argyi* were the eucalyptol, 4-pineterol, α -caryophyllene, decahydrodimethylvinaphthol, camphor and d-bornol. The relative contents of volatile components had obvious differences from various resources. The volatile components of *artemisia argyi* from different areas were analyzed and compared to provide reference for quality control and clinical application of *artemisia argyi*.

Keywords

gas chromatography-mass spectrometry; *artemisia argyi*; volatile components.

气相色谱—串联质谱法测定不同生长环境下艾叶挥发性成分

王小永^{1,2} 马丽^{1,2} 赵丽娜^{3*}

1. 承德市食品药品检验检测中心, 中国·河北承德 067000

2. 河北省燕山道地药材检验检测创新中心, 中国·河北承德 067000

3. 承德医学院附属医院, 中国·河北承德 067000

摘要

为探究承德地区不同生长环境艾叶的挥发性成分, 建立气相色谱-串联质谱法对承德地区艾叶药材挥发性成分进行测定。称取5g艾叶样品, 采用水蒸气蒸馏方法提取艾叶挥发性成分, 利用面积归一化法计算各成分的相对含量。结果表明承德地区5个采收地域艾叶挥发性成分差异较小, 2号艾叶化合物种类最少。采收艾叶中共鉴定醇、烯烃、酯、酮、萜类等35个化合物, 其中32种是共有成分, 3种是非共有成分, 艾叶主要挥发性成分为桉油精、4-品萜醇、 α -石竹烯、十氢二甲基乙烯基萜酚、樟脑、右旋龙脑等, 各挥发性成分相对含量存在一定地域性差异。分析比较承德地区艾叶金挥发性成分差异, 为艾叶药材的质量控制和临床应用提供参考。

关键词

气相色谱—串联质谱; 艾叶; 挥发性成分

1 引言

艾叶为菊科植物艾的干燥叶, 现收载于《中国药典》

【基金项目】承德市科技局项目, 项目编号: 202402A106。

【作者简介】王小永(1982-), 男, 中国河北承德人, 本科, 高级工程师, 从事食品药品检验研究。

【通讯作者】赵丽娜(1984-), 女, 中国辽宁铁岭人, 本科, 药师, 从事药品管理研究。

艾叶用于吐血, 衄血, 崩漏, 月经过多, 胎漏下血, 少腹冷痛, 经寒不调, 宫冷不孕等症^[1]。

现代研究表明, 艾叶的化学成分可以分为挥发性成分和非挥发性成分, 非挥发性成分主要含绿原酸、二咖啡酰奎宁酸、异泽兰黄素等, 具有抗氧化、抗炎和抗真菌等作用^[2-3]。挥发性成分是艾叶的主要药理活性成分和质量控制指标之一, 艾草生长范围极为广泛, 主产于山东、安徽、湖北、河北, 其中以湖北蕪州艾草药性最佳^[4]。河北承德地区多为野生艾草, 为了进一步研究采摘于承德同一季节不同地域的艾叶挥

发性成分,本文采用水蒸气蒸馏法提取承德地区艾叶中挥发性成分,利用气相色谱-串联质谱技术(GC-MS)测定,采用峰面积归一化法计算各成分的相对含量,为承德地区艾叶进一步开发利用提供基础研究数据。

2 仪器与试剂

2.1 仪器

GC2030/TQ8040 型气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司);XS105 型电子分析天平(梅特勒-托利多公司,感量为 0.01mg)。

2.2 试剂

收集承德市不同县区野生艾叶药材样品:共 5 批,经鉴定为菊科植物艾的干燥叶。样品编号为 S1~S5。

3 方法

3.1 实验条件

3.1.1 气相色谱条件

色谱柱:岛津 HP-5MS 型毛细管柱(30m×0.25mm, 0.25μm);载气:高纯氦气(纯度≥99.999%);流速:1.0mL/min;进样口温度:250℃;进样体积:1μl;进样方式:分流比 20:1;升温程序:起始温度 60℃、保持 5min,以 2℃/min 的速率升至 130℃、保持 5min,以 5℃/min 的速率升至 180℃、保持 10min。

3.1.2 质谱条件

接口温度:220℃;电离方式:电子轰击源(EI);电离能量:70eV;离子源温度:220℃;溶剂延迟:4min;数据扫描模式:全扫描;扫描范围质荷比(m/z):55~550。

3.2 溶液制备

取艾叶适量,剪碎成约 0.5cm 的碎片,取约 5g,精密称定,置圆底烧瓶中,加水 500ml,静置过夜,连接挥发油提取器,从测定器上端加水使充满刻度部分,并溢流入烧瓶时为止,再加乙酸乙酯 2ml,连接回流冷凝管。加热至沸腾,保持微沸 2 小时,放冷,分取乙酸乙酯液,加入少量无水硫酸钠,静置,然后精密量取乙酸乙酯液 1ml 置 10ml 量瓶中,用乙酸乙酯稀释至刻度,摇匀,0.22μm 滤膜滤过。

4 结果与讨论

4.1 气相色谱条件优化

升温程序的优化以 60℃为起始温度,首先,比较两种升温程序对分离度的影响,第一组以 5℃/min 速率升高到 180℃,第二组以 2℃/min 速率升高到 130℃,保持 5min 后再 5℃/min 速率升高到 180℃,测定的艾叶样品中低沸点挥发性化合物较多,以 5℃/min 升温速率升温时,低沸点的挥发性成分出峰较快,但是分离度较差,将升温速率降至 2℃/min,各组分分离度提高,各成分干扰较小,满足面积

归一化定量方法的要求,因此确定升温程序为以 2℃/min 速率升高到 130℃,保持 5min 后再 5℃/min 速率升高到 180℃。其次,确定升温程序的最高使用温度,比较在 180℃和 270℃下色谱图中峰的种类和分离度,随着温度的升高,色谱峰数量未明显增多,考虑分析时间等综合因素,确定最高使用温度为 180℃。

4.2 样品溶液制备方法的优化

在艾叶样品溶液制备中,考查加热回流 1h、2h、3h、4h 的提取效果,结果发现 2h 提取挥发性成分种类多于 1h,再增加回流时间,色谱峰的数量不再增加,确定回流提取时间为 2h。在分取的乙酸乙酯液加少量无水硫酸钠除去水分,减小仪器分析时干扰。

4.3 艾叶挥发性成分定量方法

艾叶样品溶液总离子流色谱图,利用 NIST20 谱库检索,共鉴定出 35 种挥发性成分,主要为醇类、单萜烯类、倍半萜烯类等,由于市场未全部提供已知成分的对照品,为分析承德地区艾叶挥发性成分,采用面积归一化法计算各挥发性成分的相对百分含量。

4.4 不同县区艾叶挥发性成分对比分析

采用气相色谱-串联质谱法对艾叶药材挥发性成分进行测定,图 1 为艾叶样品挥发油总离子流色谱图,5 个批次艾叶药材共鉴定出挥发性成分 35 种,其中 S1~S5 中分别鉴定出 34、33、34、34、34 个化合物,相对百分含量总和分别为 96.9%、97.2%、98.2%、98.5% 和 97.7%。

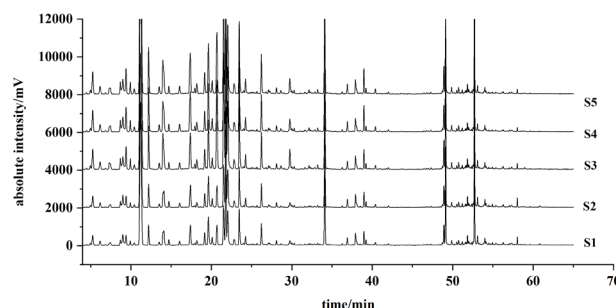


图 1 承德地区艾叶样品挥发油总离子流图

表 1 为 5 批次艾叶挥发性成分相对含量测定结果,艾叶中相对含量较高的挥发性成分为桉油精、4-品萜醇、α-石竹烯、十氢二甲基乙烯基萘酚、樟脑和右旋龙脑,35 种挥发性成分中,有 32 种是艾叶共有成分,挥发性成分种类差异不明显,但挥发性组分的相对百分含量有一定差异性,其中酚类、酮类和酯类化合物相对百分含量综合差异较大,醇类化合物和单萜类化合物相对含量差异较小。艾叶挥发性成分中,单萜化合物相对含量最大,其次是醇类和倍半萜类,酯类最小。

表 1 5 个艾叶挥发性成分鉴定及相对含量测定结果

序号	保留时间 /min	化合物名称	分子式	相对含量 /%					分类
				S1	S2	S3	S4	S5	
1	5.24	α - 蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	1.10	1.19	1.29	1.46	1.44	单萜
2	6.16	坎烯	C ₁₀ H ₁₆	0.63	0.58	0.61	0.52	0.62	单萜
3	8.69	蘑菇醇	C ₈ H ₁₆ O	0.28	0.30	0.34	0.37	0.37	醇类
4	8.99	蒿属酮	C ₁₀ H ₁₈ O	0.88	0.96	0.44	0.59	0.54	酮类
5	9.39	异松油烯	C ₁₀ H ₁₆	0.75	0.84	1.08	1.22	1.21	单萜
6	9.93	柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	0.27	0.34	0.45	0.53	0.53	单萜
7	11.18	桉油精	C ₁₀ H ₁₈ O	25.88	26.92	28.43	29.32	28.79	单萜
8	12.20	γ - 松油烯	C ₁₀ H ₁₈ O	1.90	2.04	2.27	2.41	2.37	单萜
9	14.08	蒿属醇	C ₁₀ H ₁₈ O	2.88	3.00	3.12	3.19	3.13	醇类
10	16.05	水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	0.48	0.52	0.46	0.54	0.51	单萜
11	17.39	侧柏醇	C ₁₀ H ₁₈ O	2.40	2.51	2.66	3.18	3.07	醇类
12	18.19	菊烯酮	C ₁₀ H ₁₄ O	0.49	0.54	0.52	0.61	0.63	酮类
13	19.16	香桉烯	C ₁₀ H ₁₆	1.23	1.28	1.10	1.18	1.17	单萜
14	19.62	乙酸松油酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	3.38	3.39	3.11	3.28	3.28	酯类
15	20.10	马鞭烯醇	C ₁₀ H ₁₆ O	0.91	0.80	0.62	0.85	0.81	醇类
16	20.69	香韦烯酮	C ₁₀ H ₁₄ O	2.32	2.34	5.75	3.65	4.27	酮类
17	21.52	右旋龙脑	C ₁₀ H ₁₈ O	4.88	4.99	8.63	4.80	5.92	单萜
18	21.79	4- 品萜醇	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	9.02	8.99	8.88	9.30	9.15	醇类
19	22.03	樟脑	C ₁₀ H ₁₆ O	4.59	4.38	5.00	4.95	4.85	单萜
20	23.46	α - 松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	3.72	3.78	3.97	4.15	4.10	醇类
21	24.24	薄荷醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.75	0.73	0.76	0.74	0.69	醇类
22	26.22	香芹醇	C ₁₀ H ₁₆ O	2.00	2.01	1.92	2.01	1.99	醇类
23	28.09	马鞭草烯酮	C ₁₀ H ₁₄ O	0.43	0.37	0.27	0.31	0.38	酮类
24	29.75	桉醇酸异丁酯	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	-	-	1.03	0.69	0.81	酯类
25	34.10	α - 石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	7.46	7.53	4.28	5.76	5.28	倍半萜
26	36.90	红没药烯	C ₁₅ H ₂₄	0.70	0.67	0.41	0.55	0.51	倍半萜
27	37.92	丁香酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1.11	0.76	0.52	0.72	0.71	酚类
28	38.07	长叶烯	C ₁₅ H ₂₄	0.26	-	-	1.35	1.25	倍半萜
29	38.96	香树烯	C ₁₅ H ₂₄	1.22	1.22	0.96	--	-	倍半萜
30	39.22	葎草烯	C ₁₅ H ₂₄	0.41	0.42	0.25	0.23	0.29	倍半萜
31	40.39	α - 榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	0.22	0.23	0.18	0.23	0.21	倍半萜
32	48.90	桉油烯醇	C ₁₅ H ₂₄ O	1.54	1.43	1.11	1.07	1.12	醇类
33	49.11	石竹素	C ₁₅ H ₂₄ O	4.40	4.10	3.30	3.27	3.55	倍半萜
34	52.71	十氢二甲基乙烯基萘酚	C ₁₅ H ₂₆ O	7.92	7.52	4.48	4.34	4.17	酚类
35	53.08	桉木醇	C ₁₅ H ₂₄ O	0.57	0.55	0.96	0.27	0.21	醇类

注：“-”表示未检出

5 结语

本文建立气相色谱 - 串联质谱法对承德地区野生艾叶挥发性成分进行测定，采用水蒸气蒸馏方法制备样品溶液，消耗有机试剂较少，定量方法采用面积归一化法计算各种挥发性成分的相对百分含量，并结合谱库检索结果，分析化合物种类，结果承德地区野生艾叶主要挥发性成分种类差异较小，相对含量存在一定差异性。对承德地区野生艾叶挥发性成分的测定，可为承德地区艾叶进一步开发利用和质量控制提供参考方法。

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, 2020:91.

[2] 曾维艳,陈肖,王洋,等.基于指纹图谱及非挥发性成分定量结合化学模式识别法评价不同产地艾叶质量[J].中草药, 2023, 54(18): 6084-6091.

[3] 李皓翔,吴梦奇,范卫锋,等.艾叶挥发性成分与非挥发性成分指纹图谱分析[J].中国药师, 2022, 25(11):1952-1957.

[4] 梅全喜. 蕲艾的研究与应用[M].北京:中国中医药出版社, 2020:1-342.