GC-MS 和 UPLC-Q-TOF-MS 法测定工业大麻花叶中的化学成分

孙 静，周 靖，罗嘉嘉，徐云辉，华茉莉*

（中国医药工业研究总院上海医药工业研究院有限公司，创新药物与制药工艺国家重点实验室，上海 201203）

摘要：收集了 2019 年和 2020 年云南、黑龙江两地合法种植的 9 批工业大麻花叶原料，采用 GC-MS 法研究其中挥发性成分的组成，共指认出 64 个组分，其中共有组分 21 个，并通过对照品比对确认其中的 β- 蒎烯（**8**）、氧化石竹烯（**9**）、葎草烯（**10**）、柠檬烯（**11**）和 β- 石竹烯（**12**）；采用 UPLC-Q-TOF-MS 法研究其中非挥发性成分的组成，共指认出 49 个组分，包括 27 个植物大麻素类、13 个黄酮类、5 个大麻螺烷类、2 个脂肪酸类、1 个二氢菲类和 1 个酚类化合物，其中共有组分 21 个，涉及 12 种大麻素，并以市售或自制对照品比对确认 7 种大麻素为 Δ^9- 四氢大麻酚（**1**）、大麻二酚（**2**）、大麻二酚酸（**3**）、次大麻二酚（**4**）、大麻酚（**5**）、大麻环萜酚（**6**）和大麻环酚（**7**），为国内工业大麻的医药应用开发提供了参考。

关键词：工业大麻；化学成分；植物大麻素；四氢大麻酚；UPLC-Q-TOF-MS；GC-MS

中图分类号：R917 **文献标志码**：A **文章编号**：1001-8255(2022)10-1465-17

DOI：10.16522/j.cnki.cjph.2022.10.013

Determination of Chemical Constituents in Flowers and Leaves of Hemp by GC-MS and UPLC-Q-TOF-MS

SUN Jing, ZHOU Jing, LUO Jiajia, XU Yunhui, HUA Moli*

(*State Key Lab. of New Drug and Pharmaceutical Process, Shanghai Institute of Pharmaceutical Industry Co., Ltd., China State Institute of Pharmaceutical Industry, Shanghai 201203*)

ABSTRACT: Nine batches of hemp flowers and leaves collected from two domestic legally hemp planting bases in Yunnan and Heilongjiang provinces in 2019 and 2020 were used as the test materials. A GC-MS method was used to determine the composition of volatile components. The results showed that sixty-four components were identified by GC-MS, of which twenty-one components were found in all nine batches. And β-pinene(**8**), caryophyllene oxide(**9**), humulene(**10**), limonene(**11**) and β-caryophyllene(**12**) were confirmed by comparison with the reference substances. The UPLC-Q-TOF-MS method was used to determine the composition of non-volatile components. The results showed that forty-nine components were identified by UPLC-Q-TOF-MS, including twenty-seven phytocannabinoids, thirteen flavonoids, five spiro-components, two fatty acids, one dihydrophenanthrene and one phenolic component. Twenty-one components were found in all nine batches, involving twelve cannabinoids. The Δ^9-tetrahydrocannabinol(**1**), cannabidiol(**2**), cannabidiolic acid(**3**), cannabidivarin(**4**), cannabinol(**5**), cannabichromene(**6**) and cannabicyclol(**7**) were confirmed by comparison with the commercially available or self-made reference substances. This study can provide a reference for the development of medical applications of domestic hemp.

Key Words: hemp; chemical composition; phytocannabinoids; tetrahydrocannabinol; UPLC-Q-TOF-MS; GC-MS

大麻（*Cannabis sativa* L.）为一年生桑科大麻属植物，在世界各地均有野生大麻或栽培大麻[1]。目前国际通行的大麻分类方法的主要依据是开花期雌性植株顶部嫩叶和花序中精神活性成分 Δ^9- 四氢大麻酚（Δ^9-THC，**1**）的干重含量，若干重含量大于

收稿日期：2022-03-21

作者简介：孙 静(1997—)，女，硕士研究生，专业方向：中药质量研究。

通信作者：华茉莉(1972—)，女，研究员，博士生导师，从事中药天然药物的新药研究与开发。

E-mail：huamoli@sinopharm.com

0.5%，则为医用大麻、毒品大麻或娱乐大麻；若干重含量小于 0.3%，则称为工业大麻或汉麻 [2]。我国云南省和黑龙江省先后通过地方立法，允许在公安部门监管下开展工业大麻的培育、种植、销售和加工。

自 20 世纪 60 年代首次分离鉴定 **1**，国外学者持续开展大麻的化学成分研究，已从不同来源大麻中分离鉴定出 500 余种化学成分 [3]，其中大麻素 120 余种 [4]。植物大麻素多存在大麻花叶中，具有显著且独特的生物活性，已有相关药物陆续在欧美获得批准上市，主要用于治疗恶性肿瘤、艾滋病等重大疾病，以及多发性硬化、儿童期严重癫痫发作等罕见病。除大麻素外，大麻花叶中还含有挥发油、黄酮、生物碱和脂肪油等 [5]，它们也具有不同生物活性，部分甚至可与大麻素产生协同增效的作用 [6]，是大麻医药应用中不可忽视的药效物质组成。然而，在国内，由于长期受法规所限，相关系统研究仍较少。相比于毒品大麻，工业大麻的药物滥用风险相对较低，可为非 **1** 的大麻生物活性物质研究应用提供丰富的植物资源。因此，对我国现有工业大麻资源开展全面的质量研究尤为必要。

本实验室所在机构是中国麻醉药品协会成员单位，并已建立精麻药物试验研究相关安全措施和管理制度，所有试验研究均在严格监控下开展，所用工业大麻花叶样品均来源于云南和黑龙江的合法种植。本研究收集云南、黑龙江两地通过品种认定且种植于大田的工业大麻花叶，前期研究已建立 **1**、大麻二酚（cannabidiol，CBD，**2**）和大麻二酚酸（cannabidiolic acid，**3**）的含量测定方法 [7]，本研究联合采用 GC-MS 和 UPLC-Q-TOF-MS 法进一步研究明确其中的化学物质组成，以期为国内工业大麻的进一步医药研究应用开发提供参考依据。

1　仪器与试药

Acquity™ UPLC 色谱仪串联 Xevo G2-XS Q-TOF 质谱仪（美国 Waters 公司）；7890B GC-5977A MS 型气相色谱质谱联用仪（美国 Agilent 公司）；B-100 型旋转蒸发仪（瑞士 Buchi 公司）；SHZ-D（Ⅲ）型循环水式多用真空泵（中国河南省予华仪器有限公司）；MS204TS 型分析天平（上海梅特勒 - 托利多仪器有限公司）；0.22 μm 针头式微孔滤器（上海泰坦科技股份有限公司）。

9 批工业大麻花叶样品（云南翰谷生物科技有限公司，批号 DM-20190916、DM-20190909、DM-Y-001 和 DM-Y-011；黑龙江省黑河市孙吴县汉麻协会农业技术推广中心，批号 DM-20190925、DM-20191114、DM-20191018-1、DM-20191018-2 和 DM-20191018-3）；**1** 对照品（美国 Sigma-Aldrich 公司，规格 1 mg/ml，批号 FE08221804，溶剂为甲醇）；**2**、**3**、次大麻二酚（cannabidivarin，**4**）、大麻酚（cannabinol，CBN，**5**）、大麻环萜酚（cannabichromene，CBC，**6**）和大麻环酚（cannabicyclol，CBL，**7**）对照品均为自制，含量均大于 95%；β- 蒎烯（β-pinene，**8**）对照品（含量 98%，批号 ST06510181）、氧化石竹烯（caryophyllene oxide，**9**）对照品（含量 98%，批号 ST57910120）和葎草烯（humulene，**10**）对照品（含量 90%，批号 ST58290381）均购于中国上海施丹德生物技术有限公司；柠檬烯（limonene，**11**）对照品（含量 96%，批号 5N74-UBH5）和 β- 石竹烯（β-caryophyllene，**12**）对照品（含量 98%，批号 XQY7-JESV）均购于中国食品药品检定研究院；乙醇、甲醇均为分析纯。

2　方法与结果

2.1　GC-MS 分析

2.1.1　检测条件

色谱条件：色谱柱 HP-5MS UI 柱（0.25 mm×30 m×0.25 μm）；载气 高纯氦气；顶空进样；进样口温度 220 ℃；流速 1 ml/min；分流比 10 ∶ 1；样品瓶平衡温度 85 ℃；平衡时间 30 min；进样持续时间 1 min；GC 循环时间 63 min；柱温 程序升温，初始温度 60 ℃，保持 4 min 后，以 7 ℃/min 的速率升温至 130 ℃，再以 5 ℃/min 的速率升温至 145 ℃，保持 2 min，以 5 ℃/min 的速率升温至 160 ℃，最后以 15 ℃/min 的速率升温至 250 ℃保持 2 min。

质谱条件：离子源 电子轰击离子源；全谱图扫描模式；质量扫描范围 40 ～ 500；离子源温度 230 ℃；四极杆温度 150 ℃；溶剂延迟时间 4 min。

2.1.2　样品制备

对照品：用毛细管取 **8**、**9**、**10**、**11** 和 **12** 的对照品，分别置 10 ml 顶空进样瓶中，密封，即得。

供试品：称取工业大麻花叶样品粉末适量（约 1.5 g），置 10 ml 顶空进样瓶中，密封，即得。

2.2 UPLC-Q-TOF-MS 分析

2.2.1 检测条件

色谱条件：色谱柱 Waters HSS T_3 柱（2.1 mm×150 mm，1.7 μm）；流动相 A 为 0.1 % 甲酸溶液，B 为乙腈，洗脱梯度（0—30 min，A 90 %—78 %；30—70 min，A 78 %—40 %；70—90 min，A 40 %—10 %；90—95 min，A 10 %—5 %；95—100 min，A 5 %；100—102 min，A 5 %—90 %；102—108 min，A 90 %）；流速 0.3 ml/min；进样量 1 μl；检测波长 220、254、275 和 324 nm（其中 254、324 nm 主要针对黄酮类化合物，220、275 nm 主要针对大麻素类成分）。

质谱条件：离子源 电喷雾离子源（ESI）；毛细管电压 3.5 kV；锥孔电压 40 V；氮气流速 500 L/h；质量轴校正采用亮氨酸 - 脑啡肽溶液在线校正，扫描范围 *m*/*z* 50 ～ 1 500；MS^E 模式下，低能量扫描时传输碰撞能量为 6 eV，高能量扫描时传输碰撞能量为 25 ～ 60 eV。

2.2.2 溶液配制

对照品溶液：精密称取 **2**、**3**、**4**、**5**、**6** 和 **7** 的对照品各 1 mg，分别置 10 ml 量瓶中，加入甲醇定容，超声至完全溶解，经 0.22 μm 微孔滤膜过滤，即得 **2** ～ **7** 对照品溶液。精密量取 **1** 对照品 0.5 ml，置 5 ml 量瓶中，加入甲醇定容，超声至完全溶解，经 0.22 μm 微孔滤膜过滤，即得 **1** 对照品溶液。

供试品溶液：称取工业大麻花叶样品 5.0 g，置 100 ml 茄形瓶中，加入 60 % 乙醇溶液 50 ml，回流 60 min，过滤，滤渣加入 60 % 乙醇溶液 50 ml，继续回流 60 min，过滤后将 2 次滤液合并浓缩至 10 ml，经 0.22 μm 微孔滤膜过滤，即得供试品溶液。

2.3 GC-MS 法测定工业大麻花叶中的挥发性成分

取 9 批工业大麻花叶样品，按“**2.1.2**”项下方法制备供试品和对照品，按“**2.1.1**”项下色谱质谱条件进样测定，结合美国国家标准与技术研究院（NIST）数据库（https://webbook.nist.gov/）检索，并与文献值进行比对以解析各批次样品中挥发性成分的组成[6]。

结果见图 1（其中红色数字代表共有峰，黑色数字代表非共有峰）和表 1，9 批工业大麻花叶样品中共指认出 64 个组分，其中包括 58 个萜类化合物（26 个单萜类成分和 32 个倍半萜类成分），其中共有峰共 21 个，共有组分中 **9**、**10**、**11**、**12**、β- 月桂烯（**13**）、α- 蒎烯（**14**）、5,5- 二甲基 -1- 乙烯基双环 [2.1.1] 己烷（**15**）和对薄荷 -2,8- 二烯 -1- 醇（**16**）的峰面积占比相对较高，采用对照品比对确认其中的 **8**、**9**、**10**、**11** 和 **12**。

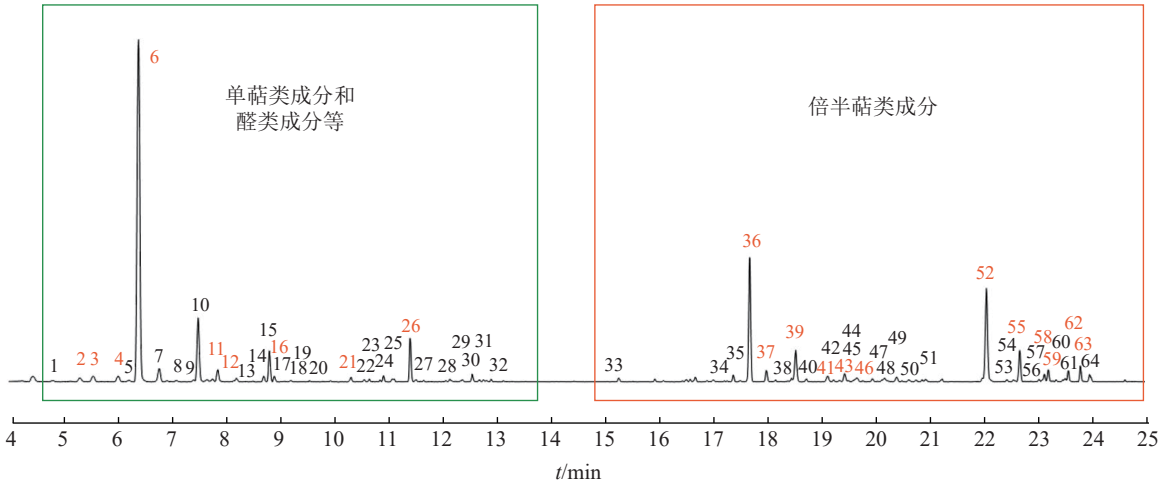


图 1 工业大麻花叶中不同组分在 GC-MS 色谱图中的大致分布

Fig.1 Distribution of Different Components in Hemp Flowers and Leaves in GC-MS Chromatogram

表 1　9 批工业大麻花叶原料的 GC-MS 分析结果

Tab.1　GC-MS Identification Results of Main Components in Flowers and Leaves of Hemp

峰号	保留时间/min	名称	分子式	相对分子质量	种类	9批样品中不同组分的峰面积占比/%								
						批次1	批次2	批次3	批次4	批次5	批次6	批次7	批次8	批次9
1	4.8	1-己醇	$C_6H_{14}O$	102	醇类	0.12	0.48	—	0.02	0.18	0.25	0.51	0.23	0.20
2	5.3	2-庚酮	$C_7H_{14}O$	114	酮类	0.47	1.44	0.08	0.04	0.65	0.44	1.15	0.47	0.43
3	5.5	庚醛	$C_7H_{14}O$	114	醛类	0.71	1.65	0.26	0.09	0.91	1.31	2.04	1.66	1.36
4	6.0	5,5-二甲基-1-乙烯基-双环[2.1.1]己烷	$C_{10}H_{16}$	136	单萜类	0.63	0.38	0.29	0.44	0.82	8.96	0.42	11.02	4.41
5	6.2	侧柏烯	$C_{10}H_{16}$	136	单萜类	0.15	—	0.02	—	0.40	0.53	1.14	0.64	0.39
6	6.4	(+)-α-蒎烯	$C_{10}H_{16}$	136	单萜类	39.29	10.26	53.66	37.57	35.58	38.98	27.57	39.76	40.84
7	6.7	茨烯	$C_{10}H_{16}$	136	单萜类	1.45	—	1.38	1.04	0.56	1.18	—	1.30	0.98
8	7.1	苯甲醛	$C_7H_{16}O$	106	醛类	0.11	1.04	0.09	0.10	0.14	0.06	—	0.07	—
9	7.4	桧烯	$C_{10}H_{16}$	136	单萜类	—	—	—	—	0.66	0.37	1.89	—	0.33
10	7.5	β-蒎烯	$C_{10}H_{16}$	136	单萜类	5.92	—	9.09	7.90	3.47	5.36	3.24	5.68	5.75
11	7.8	β-月桂烯	$C_{10}H_{16}$	136	单萜类	1.02	2.69	1.03	0.31	3.27	3.08	3.38	3.12	4.06
12	8.2	α-苯丙二烯	$C_{10}H_{16}$	136	单萜类	0.35	1.16	0.14	0.06	0.43	0.38	0.83	0.48	0.34
13	8.3	(+)-3-蒈烯	$C_{10}H_{16}$	136	单萜类	—	—	—	—	—	0.20	—	0.30	0.37
14	8.5	异萜	$C_{10}H_{16}$	136	单萜类	—	—	0.03	—	0.19	0.14	0.47	0.16	0.13
15	8.7	对-曼塔三烯	$C_{10}H_{14}$	134	单萜类	—	1.69	0.10	0.04	0.41	1.50	1.08	1.88	0.94
16	8.8	D-柠檬烯	$C_{10}H_{16}$	136	单萜类	2.44	1.30	7.23	4.55	1.33	1.73	0.55	1.56	2.01
17	8.9	桉醇	$C_{10}H_{18}O$	154	单萜类	0.41	—	0.28	0.16	0.75	0.94	1.39	0.88	1.13
18	9.0	反式-β-环烯	$C_{10}H_{16}$	136	单萜类	—	—	0.14	0.15	0.37	0.31	—	0.25	0.43
19	9.3	β-环烯	$C_{10}H_{16}$	136	单萜类	—	—	0.26	0.14	0.52	0.37	—	0.38	0.67
20	9.5	γ-松油烯	$C_{10}H_{16}$	136	单萜类	0.10	0.27	0.03	—	0.18	0.16	0.64	0.21	0.16
21	10.3	异松油烯	$C_{10}H_{16}$	136	单萜类	0.34	0.48	0.24	0.05	0.58	0.49	0.54	0.46	0.52
22	10.5	芳樟醇	$C_{10}H_{18}O$	154	单萜类	0.14	0.30	0.12	0.11	—	0.25	0.29	0.10	0.08
23	10.6	1-壬醛	$C_9H_{18}O$	142	醛类	0.15	0.16	0.06	—	0.15	0.26	0.37	0.30	0.22
24	10.9	小茴香醇	$C_{10}H_{18}O$	154	单萜类	0.39	0.36	0.21	0.18	—	0.10	—	—	—
25	11.1	蒎烷醇	$C_{10}H_{18}O$	154	单萜类	0.34	1.04	0.14	0.12	—	0.16	—	—	—
26	11.4	对薄荷-2,8-二烯-1-醇	$C_{10}H_{16}O$	152	单萜类	3.10	14.23	0.89	0.23	1.85	1.45	4.73	2.00	2.13
27	11.5	(－)-反式一松香芹醇	$C_{10}H_{16}O$	152	单萜类	0.16	0.28	0.06	0.05	—	0.29	—	0.27	0.19
28	12.1	内龙脑	$C_{10}H_{18}O$	154	单萜类	0.21	0.21	0.08	0.04	0.11	0.05	—	0.07	—
29	12.4	(－)-香芹酚	$C_{10}H_{16}O$	152	单萜类	0.19	0.83	0.03	—	0.10	0.38	0.85	0.35	0.26
30	12.5	三甲基苯甲醇	$C_{10}H_{14}O$	150	单萜类	0.50	2.24	0.09	—	0.12	0.52	1.34	0.65	0.52
31	12.7	α-松油醇	$C_{10}H_{18}O$	154	单萜类	0.12	0.44	0.07	0.04	—	0.16	—	0.08	—
32	13.1	乙酸	$C_{10}H_{20}O_2$	172	脂类	—	—	—	—	—	0.06	—	0.10	0.05
33	15.2	dactylol	$C_{15}H_{26}O$	222	倍半萜类	0.29	0.54	0.02	—	0.11	0.14	1.02	0.25	0.11
34	17.4	异芳基苯	$C_{15}H_{24}$	204	倍半萜类	0.46	—	0.19	0.62	0.37	0.48	—	0.36	0.42
35	17.5	α-香柠檬烯	$C_{15}H_{24}$	204	倍半萜类	0.09	—	0.08	0.21	0.37	0.20	—	0.17	0.21
36	17.7	石竹烯	$C_{15}H_{24}$	204	倍半萜类	10.18	4.19	9.76	23.69	22.51	10.02	6.96	7.06	10.41

（续表 1）

峰号	保留时间/min	名称	分子式	相对分子质量	种类	9批样品中不同组分的峰面积占比/%								
						批次1	批次2	批次3	批次4	批次5	批次6	批次7	批次8	批次9
37	18.0	α-香柑油烯	$C_{15}H_{24}$	204	倍半萜类	0.91	1.00	0.76	1.63	2.53	1.34	1.25	1.08	1.44
38	18.4	β-金合欢烯	$C_{15}H_{24}$	204	倍半萜类	0.29	0.37	—	—	1.41	0.65	—	0.50	0.60
39	18.5	葎草烯	$C_{15}H_{24}$	204	倍半萜类	2.84	1.69	2.70	6.45	5.81	2.77	2.27	1.76	2.64
40	18.7	别香橙烯	$C_{15}H_{24}$	204	倍半萜类	0.22	—	0.11	0.25	0.51	0.28	–	0.29	0.44
41	19.1	α-古芸烯	$C_{15}H_{24}$	204	倍半萜类	0.58	0.33	0.43	0.83	0.51	0.09	0.31	0.06	0.08
42	19.2	大牛儿烯D	$C_{15}H_{24}$	204	倍半萜类	0.08	0.38	0.08	0.12	—	0.08	0.37	0.08	0.10
43	19.4	芹烷二烯酮	$C_{15}H_{24}$	204	倍半萜类	0.61	0.88	0.46	0.70	0.66	0.91	0.99	0.82	1.02
44	19.5	香木兰烷	$C_{15}H_{24}$	204	倍半萜类	—	—	0.04	0.05	—	—	—	—	—
45	19.7	α-芹子烯	$C_{15}H_{24}$	204	倍半萜类	—	0.43	0.05	0.10	0.53	—	—	—	—
46	19.9	甜没药烯	$C_{15}H_{24}$	204	倍半萜类	0.22	0.26	0.32	0.57	0.19	0.63	0.29	0.08	0.12
47	20.0	β-姜黄素	$C_{15}H_{24}$	204	倍半萜类	—	—	0.03	0.16	—	—	—	—	—
48	20.1	倍半辛烯醚	$C_{15}H_{26}O$	222	倍半萜类	—	—	0.31	0.72	—	0.05	0.27	—	—
49	20.4	白菖烯	$C_{15}H_{24}$	204	倍半萜类	0.42	0.35	0.49	0.95	0.17	0.09	—	0.06	0.07
50	20.8	α-没药烯	$C_{15}H_{24}$	204	倍半萜类	0.11	—	0.22	0.49	—	0.46	—	0.06	—
51	20.9	selina-3,7(11)-diene	$C_{15}H_{24}$	204	倍半萜类	0.23	0.29	0.27	0.36	0.73	—	—	0.09	0.11
52	22.0	氧化石竹烯	$C_{15}H_{24}O$	220	倍半萜类	9.02	13.30	2.06	1.50	3.36	3.61	18.81	4.49	6.19
53	22.3	愈创木酚	$C_{15}H_{26}O$	222	倍半萜类	—	—	—	0.02	—	0.17	—	—	—
54	22.5	α-epi-7-epi-5-eudesmol	$C_{15}H_{26}O$	222	倍半萜类	0.14	—	0.08	0.07	—	—	—	—	—
55	22.6	氧化葎草烯 II	$C_{15}H_{24}O$	220	倍半萜类	2.46	0.37	0.62	0.40	1.04	1.08	5.19	1.33	1.81
56	22.7	α-桉叶醇	$C_{15}H_{26}O$	222	倍半萜类	—	4.73	—	—	—	—	—	—	—
57	22.9	γ-桉叶醇	$C_{15}H_{26}O$	222	倍半萜类	—	—	0.06	0.04	—	0.18	—	—	—
58	23.1	凤蝶醇	$C_{15}H_{26}O$	222	倍半萜类	0.59	1.32	0.22	0.20	0.37	0.57	0.63	0.60	0.59
59	23.2	沉香螺醇	$C_{15}H_{26}O$	222	倍半萜类	0.86	1.35	0.19	0.22	0.37	0.67	0.73	0.75	0.68
60	23.3	愈创木烯	$C_{15}H_{24}$	204	倍半萜类	0.09	0.22	0.02	—	—	0.05	—	—	—
61	23.5	α-桉醇	$C_{15}H_{26}O$	222	倍半萜类	0.34	1.22	0.12	0.09	—	0.24	—	0.08	—
62	23.6	4(15),5,10(14)-大根香叶三烯-1-醇	$C_{15}H_{24}O$	220	倍半萜类	0.80	2.02	0.25	0.20	0.47	0.80	0.88	0.91	0.80
63	23.8	石竹烯醇 II	$C_{15}H_{24}O$	220	倍半萜类	1.09	1.78	0.20	0.16	0.42	0.61	0.73	0.74	0.70
64	23.9	红没药醇	$C_{15}H_{26}O$	222	倍半萜类	0.66	3.99	0.35	0.41	—	0.28	—	—	—

注：“—”表示未检出；批次 1：DM-20190909；批次 2：DM-20190916；批次 3：DM-Y-001；批次 4：DM-Y-011；批次 5：DM-20190925；批次 6：DM-20191114；批次 7：DM-20191018-1；批次 8：DM-20191018-2；批次 9：DM-20191018-3。

峰 1 ～ 64 对应的化合物名称见表 1。

2.4　UPLC-Q-TOF-MS 法测定工业大麻花叶中的非挥发性成分

取 9 批工业大麻花叶样品，按“**2.2.2**”项下方法制备供试品溶液和对照品溶液，按“**2.2.1**”项下色谱质谱条件进样测定，结合 UNIFI 天然产物筛查平台分析，并与文献比对以解析各批次样品中非挥发性成分的组成[4]。

结果见图 2（红色数字代表共有峰，黑色数字代表非共有峰）和表 2，9 批工业大麻花叶样品中共指认出 49 个组分，包括 27 个大麻素类、13 个黄酮类、5 个大麻螺烷类、2 个脂肪酸类、1 个二氢菲类和 1 个酚类成分；其中共有峰 21 个，共有组分中有 12 种大麻素，分别为 **1**、**2**、**3**、**4**、cannabielsoin-C_3（CBE-C_3，**17**）、cannabielsoic acid A（CBEA A，**18**）、cannabitriol（CBT-C_5，**19**）、cannabigerovarinic acid（CBGVA，**20**）、cannabidivarinic acid（CBDV，**21**）、大麻萜酚单甲醚（cannabigerol monomethyl ether，CBGM，**22**）、大麻环萜酚酸（cannabichromenic acid，CBCA，**23**）和大麻萜酚酸（cannabigerolic acid，CBGA，**24**）。采用市售或自制对照品比对，确认其中 7 种大麻素，即 **1**、**2**、**3**、**4**、**5**、**6** 和 **7**。

峰 1 ～ 49 对应的化合物名称见表 2。

2.4.1　植物大麻素类组分的指认及其裂解规律

大麻中含有多种化学结构类型的大麻素，如 Δ^9-THC 型、Δ^8-THC 型、CBD 型、CBC 型、CBE 型、大麻萜酚（cannabigerol，CBG）型、CBL 型、CBN 型、CBT 型和杂型等，其结构的多样性主要是源于分子中异戊烯基残基、间苯二酚基团和侧链的差异。已有研究表明，植物大麻素的主要生源合成途径是通过橄榄酸与二磷酸香叶基之间的 C- 异戊二烯基化生成 **24**，之后转化为 **3** 或四氢大麻酚酸（tetrahydrocannabinolic acid，**25**），直至生成大麻酚酸 A（cannabinolic acid A，**26**）[8]。此外，含羧基的酸性大麻素在生物体内可连续脱羧生成对应的中性大麻素，如 **1** 和 **2**。**4** 等侧链为丙基的植物大麻素则有独立的生物合成途径，而非植物或污染真菌组织对戊基侧链的酶促缩短反应[8]。因此，植物大麻素的质谱裂解具有一定规律，并显示有一些特征性碎片离子，下面将以几种代表性成分为例予以简要阐述。

大多数植物大麻素会生成特征性的碎片离子，如 *m/z* 259、*m/z* 193、*m/z* 135、*m/z* 123，主要是来自 **11** 部分开环和橄榄醇侧链部分裂解。

酸性大麻素（如 **3**）多为其对应中性大麻素（如 **2**）的生物合成前体，故母核质谱裂解规律基本相似，

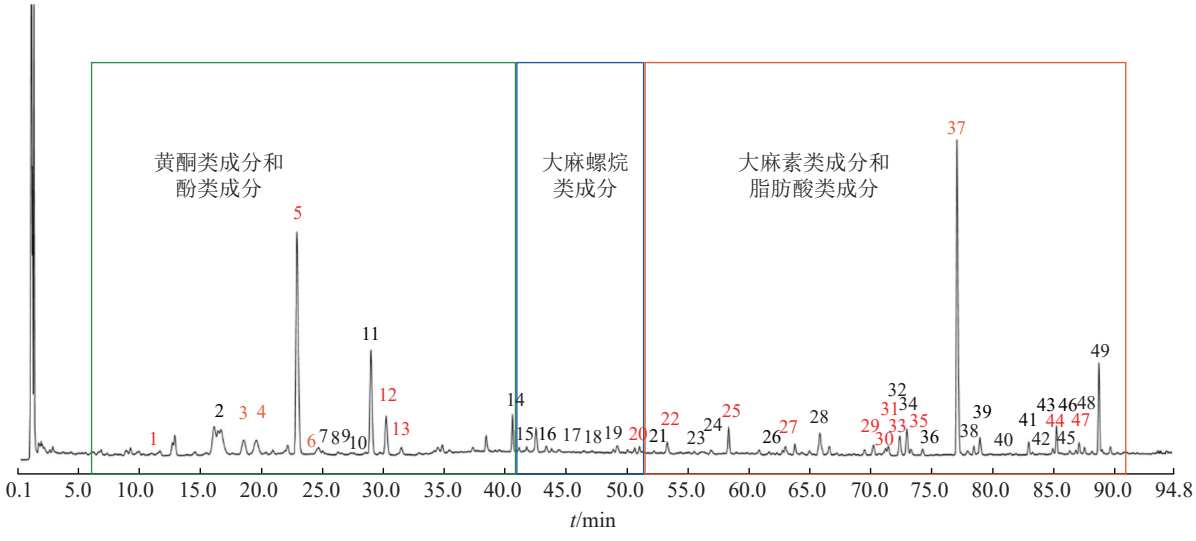


图 2　工业大麻花叶中不同组分在 **UPLC-Q-TOF-MS** 色谱图中的大致分布

Fig.2　Distribution of Different Components in Hemp Flowers and Leaves in UPLC-Q-TOF-MS Chromatogram

表 2 UPLC-Q-TOF-MS 对工业大麻花叶中不同组分的指认组分及其主要特征碎片离子

Tab.2 Identification of Different Components in Flowers and Leaves of Hemp by UPLC-Q-TOF-MS and Their Main Characteristic Fragment Ions

峰号	保留时间/min	名称	分子式	相对分子质量	种类	准分子离子峰	正离子模式碎片	负离子模式碎片
1	11.03	木犀草素-C-芦丁糖苷	$C_{27}H_{30}O_{15}$	594	黄酮类	595.188 0[M+H]$^+$, 593.140 7[M－H]$^-$	557.180 5[M+H－H_2O]$^+$,	377.176 7, 357.114 0
2	16.60	牡荆素-4'-*O*-葡萄糖苷	$C_{27}H_{30}O_{15}$	594	黄酮类	595.168 0[M+H]$^+$, 593.130 7[M－H]$^-$	449.142 3[M+H－Rhm]$^+$,	447.077 8[M－H－Rhm]$^-$, 295.033 5, 173.003 4
3	18.60	牡荆素-7-*O*-葡萄糖苷	$C_{27}H_{30}O_{15}$	594	黄酮类	595.168 0[M+H]$^+$, 593.150 6[M－H]$^-$	433.164 1[M+H－Glu]$^+$, 313.136 1	639.151 1[M+HCOO]$^-$, 413.082 3[M－H－Glu－H_2O]$^-$, 401.176 3, 293.042 6
4	19.65	牡荆素-2″-*O*-鼠李糖苷	$C_{27}H_{30}O_{14}$	578	黄酮类	579.173 2[M+H]$^+$, 577.152 2[M－H]$^-$	433.142 8[M+H－Rhm]$^+$, 415.153 9, 313.121 6, 283.115 2	431.091 5[M－H－Rhm]$^-$, 311.051 0, 295.040 5, 173.006 1
5	22.89	木犀草素-7-*O*-葡萄糖醛酸	$C_{21}H_{18}O_{12}$	462	黄酮类	463.117 4[M+H]$^+$, 461.057 3[M－H]$^-$	925.084 7[2M+H]$^+$, 312.177 3, 287.112 6[M+H－Glu]$^+$,	923.119 9[2M－H]$^-$, 285.029 2[M－H－Glu]$^-$, 145.079 8
6	24.67	金圣草素-8-C-葡萄糖苷	$C_{21}H_{18}O_{13}$	462	黄酮类	463.170 2[M+H]$^+$, 461.101 2[M－H]$^-$	343.144 1	419.223 6, 341.062 2, 261.129 0
7	25.07	鼠尾草酚	$C_{20}H_{26}O_4$	330	酚类	331.181 7[M+H]$^+$, 329.098 4[M－H]$^-$	285.136 3, 197.183 4, 146.127 2	239.119 9, 231.113 9, 169.080 3
8	26.34	香叶木素	$C_{16}H_{12}O_6$	300	黄酮类	301.197 7[M+H]$^+$, 299.106 1[M－H]$^-$	163.111 8	287.145 3, 173.116 5
9	27.58	金合欢素-C-二葡萄糖苷	$C_{28}H_{32}O_{15}$	608	黄酮类	609.202 0[M+H]$^+$, 607.160 9[M－H]$^-$	—	243.119 7
10	28.60	芹菜素-7-葡萄糖醛酸	$C_{21}H_{18}O_{12}$	446	黄酮类	447.128 1[M+H]$^+$, 445.062 5[M－H]$^-$	271.122 5[M+H－GluA]$^+$	269.036 6[M－H－GluA]$^-$, 243.113 3
11	29.78	金合欢素-7-芦丁糖苷	$C_{28}H_{32}O_{14}$	592	黄酮类	593.207 8[M+H]$^+$, 591.167 5[M－H]$^-$	535.285 3, 517.279 4, 373.258 8, 355.249 3	551.245 1, 425.176 9
12	30.35	金圣草素-*O*-葡糖苷酸异构体	$C_{22}H_{20}O_{12}$	476	黄酮类	477.132 2[M+H]$^+$, 475.073 4[M－H]$^-$	353.223 6, 301.127 3, 243.167 2	475.073 4, 449.128 0
13	31.53	金合欢素-8-C-葡萄糖苷	$C_{21}H_{18}O_{12}$	446	黄酮类	447.175 8[M+H]$^+$, 445.108 5[M－H]$^-$	—	325.065 6
14	40.64	金合欢素-*O*-葡萄糖醛酸	$C_{22}H_{20}O_{11}$	460	黄酮类	461.142 4[M+H]$^+$, 459.076 5[M－H]$^-$	308.227 8, 285.132 8, 242.121 7	407.285 7, 347.101 3, 343.198 3, 283.048 3
15	41.16	7-hydroxy-5-methoxyindan-1-spirocyclohexan 4'-*O*-β-D-glucopyranoside	$C_{21}H_{30}O_8$	410	螺烷类	411.235 9[M+H]$^+$, 455.169 6[M+HCOO]$^-$	433.228 0[M+NA]$^+$, 249.209 3[M+H－Glu]$^+$, 231.199 6[M+H-Glu－H_2O]$^+$, 189.158 4	247.130 2[M－H－Glu]$^-$
16	43.87	1,3-benzenediol,5-[2-[4-hydroxy-3-(3-methyl-2-buten-1-yl) phenyl]ethyl]-2-methoxy	$C_{20}H_{24}O_4$	328	二苯乙烯类	351.272 7[M+Na]$^+$, 327.217 8[M－H]$^-$	293.275 2, 275.265 4	—
17	45.02	cannabispireone	$C_{15}H_{16}O_3$	244	螺烷类	245.184 7[M+H]$^+$, 243.097 3[M－H]$^-$	—	—
18	47.30	cannabispiran	$C_{15}H_{20}O_3$	246	螺烷类	247.200 9[M+H]$^+$, 245.112 8[M－H]$^-$	229.191 0[M+H－H_2O]$^+$, 189.161 2[M+H－$C_2H_2O_2$]$^+$	—

（续表 2）

峰号	保留时间/min	名称	分子式	相对分子质量	种类	准分子离子峰	正离子模式碎片	负离子模式碎片
19	48.36	cannabispirol	$C_{15}H_{18}O_3$	248	螺烷类	249.215 7[M+H]$^+$, 247.126 9[M－H]$^-$	231.208 9[M+H－H_2O]$^+$, 189.161 2[M+H－$C_2H_4O_2$]$^+$, 163.145 8	—
20	51.20	7'-hydroxy-5'-methoxy-6'-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2',3'-dihydrospiro[cyclohexane-1,1'-indene]-2,5-dien-4-one	$C_{20}H_{22}O_3$	310	螺烷类	333.259 0[M+Na]$^+$, 309.201 2[M－H]$^-$	293.271 7, 275.265 4, 235.236 8	—
21	52.27	DCBF-C5	$C_{21}H_{24}O_2$	308	大麻素类	331.241 3[M+Na]$^+$, 307.188 1[M－H]$^-$	291.260 3, 273.249 2	235.128 1
22	53.35	CBE-C3	$C_{21}H_{22}O_2$	302	大麻素类	303.183 1[M+H]$^+$, 301.099 7[M－H]$^-$	321.262 6[M+H+H_2O]$^+$, 271.159 5	319.185 6[M－H+H_2O]$^-$, 286.077 6, 223.091 3
23	56.09	CBX	$C_{21}H_{22}O_2$	306	大麻素类	329.229 6[M+Na]$^+$, 305.171 0[M－H]$^-$	289.238 4, 271.230 3, 261.175 2	327.154 8, 206.090 2
24	56.96	cannabistilbene Ⅰ	$C_{20}H_{24}O_3$	312	大麻素类	335.275 5[M+Na]$^+$, 311.191 9[M－H]$^-$	295.286 5, 277.285 6, 259.267 4	309.201 2
25	58.40	CBEA	$C_{22}H_{30}O_5$	374	大麻素类	375.265 8[M+H]$^+$, 373.198 6[M－H]$^-$	357.253 8[M+H－H_2O]$^-$, 339.247 3, 275.187 3	329.206 1, 299.159 3
26	61.70	CBR	$C_{21}H_{32}O_4$	348	大麻素类	349.285 2[M+H]$^+$, 347.215 8[M－H]$^-$	331.278 5[M+H－H_2O]$^+$, 313.273 7	329.206 1[M－H－H_2O]$^-$
27	62.30	CBT-C_5	$C_{21}H_{30}O_4$	346	大麻素类	347.237 8[M+H]$^+$, 345.200 3[M－H]$^-$	329.263 0[M+H－H_2O]$^+$, 291.253 3, 277.275 5	311.217 1, 307.184 5
28	65.96	(－)-trans-CBT-Oet-C_5	$C_{23}H_{34}O_4$	374	大麻素类	373.198 6[M－H]$^-$	347.269 0, 329.263 0, 277.275 5	345.200 3, 293.207 4, 275.197 5
29	70.28	CBGVA	$C_{20}H_{26}O_4$	332	大麻素类	331.219 1[M+H]$^+$	315.283 3[M+H－H_2O]$^+$, 279.296 2, 261.281 0	296.227 0, 277.212 0
30	71.28	CBDVA	$C_{20}H_{26}O_4$	330	大麻素类	331.241 3[M+H]$^+$, 329.135 6[M-H]$^-$	313.241 1[M+H－H_2O]$^+$, 191.136 3	285.177 9, 217.119 0
31	72.49	CBDV	$C_{19}H_{26}O_2$	286	大麻素类	287.258 2[M+H]$^+$	287.258 2, 277.282 3, 179.209 4	—
32	72.81	CBGAM	$C_{23}H_{34}O_4$	374	大麻素类	375.257 9[M+H]$^+$, 373.170 9[M－H]$^-$	357.249 9[M+H－H_2O]$^+$, 277.272 0, 249.170 5	329.206 1, 325.176 4, 293.203 9
33	73.01	polyunsaturated hydroxyl-C_{18} 1	$C_{18}H_{30}O_3$	294	脂肪酸类	295.275 5[M+Na]$^+$, 293.214 4[M－H]$^-$	317.259 2[M+Na]$^+$, 277.278 8[M+H－H_2O]$^+$, 249.280 3	—
34	73.42	polyunsaturated hydroxyl-C_{18} 2	$C_{18}H_{30}O_3$	294	脂肪酸类	277.272 0[M+H－H_2O]$^+$, 293.172 4[M－H]$^-$	611[2M+Na]$^+$	—
35	74.29	CBGM	$C_{22}H_{34}O_2$	330	大麻素类	331.278 5[M+H]$^+$	317.259 2[M+H－H_2O]$^+$, 277.272 0, 205.187 6	297.239 3, 293.207 4
36	75.16	CBN-C4	$C_{20}H_{24}O_2$	296	大麻素类	319.274 3[M+Na]$^+$, 295.223 4[M－H]$^-$	279.285 9, 245.197 5	116.924 6
37	77.08	CBDA	$C_{22}H_{30}O_4$	358	大麻素类	357.396 5[M－H]$^-$	341.259 1[M+H－H_2O]$^+$, 315.127 1, 219.167 3	313.201 7, 245.148 1
38	78.52	CBGA	$C_{22}H_{32}O_4$	360	大麻素类	343.269 2[M+H－H_2O]$^+$, 359.214 4[M－H]$^-$	287.254 8, 219.134 0	339.192 9
39	79.00	CBD	$C_{21}H_{30}O_2$	314	大麻素类	315.279 7[M+H]$^+$, 313.203 5[M－H]$^-$	259.227 8[M+H－C_4H_8]$^+$, 193.187 0[M+H－C_9H_{14}]$^+$	271.220 7, 245.148 1

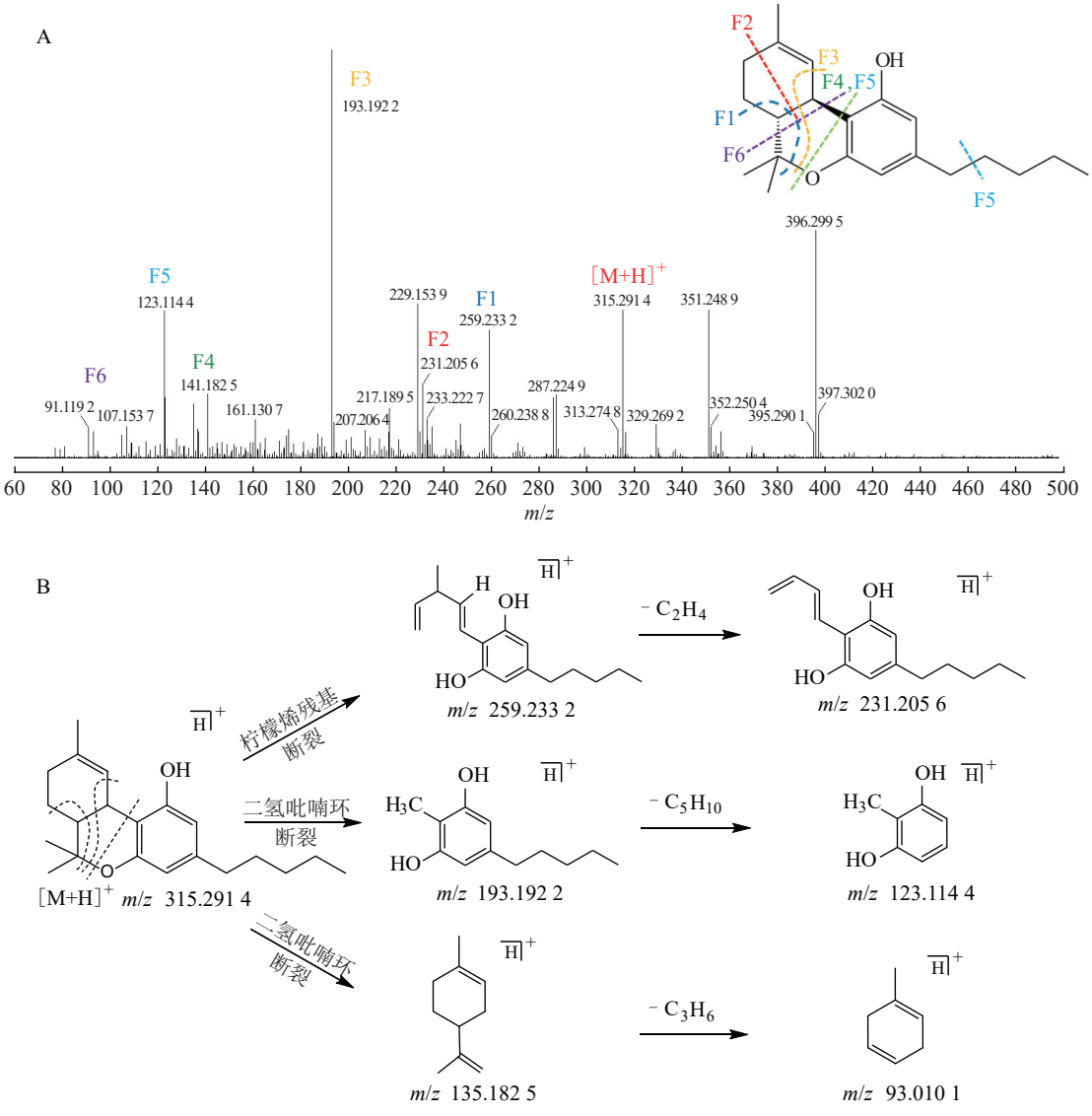
（续表 2）

峰号	保留时间/min	名称	分子式	相对分子质量	种类	准分子离子峰	正离子模式碎片	负离子模式碎片
40	81.41	CBCV	$C_{19}H_{26}O_2$	286	大麻素类	287.254 8[M+H]$^+$, 285.181 3[M－H]$^-$	231.199 6, 165.156 6	267.128 9[M－H－H_2O]$^-$, 248.956 1, 177.088 6
41	83.27	CBN	$C_{21}H_{26}O_2$	310	大麻素类	311.169 1[M+H]$^+$	241.115 4, 223.109 4	277.205 2, 116.922 4
42	83.77	THCVA	$C_{20}H_{26}O_4$	330	大麻素类	331.237 5[M+H]$^+$, 329.172 7[M-H]$^-$	313.230 3[M+H－H_2O]$^+$, 279.285 9, 195.128 7	277.212 0
43	84.97	Δ^8-THC	$C_{21}H_{30}O_2$	314	大麻素类	315.279 7[M+H]$^+$	263.292 5, 235.227 4	279.210 0
44	85.17	Δ^9-THC	$C_{21}H_{30}O_2$	314	大麻素类	315.291 4[M+H]$^+$	259.233 2, 193.192 2	279.230 5
45	86.32	CBL	$C_{21}H_{30}O_2$	314	大麻素类	315.279 7[M+H]$^+$, 313.210 7[M－H]$^-$	259.224 5, 193.184 2	279.223 7, 205.118 4, 116.924 6
46	86.60	CBC	$C_{21}H_{30}O_2$	314	大麻素类	315.279 7[M+H]$^+$, 313.210 7[M－H]$^-$	—	331.219 1[M－H+H_2O]$^-$, 279.223 7, 253.212 3, 205.115 3
47	87.12	CBCA	$C_{22}H_{30}O_4$	358	大麻素类	359.263 8[M+H]$^+$, 357.199 2[M－H]$^-$	341.255 3[M+H－H_2O]$^+$, 283.218 4	313.210 7
48	87.58	THCA	$C_{22}H_{30}O_4$	358	大麻素类	359.259 9[M+H]$^+$, 357.175 9[M－H]$^-$	341.251 5[M+H－H_2O]$^+$, 277.272 0	313.210 7
49	89.68	CBND-C_3	$C_{19}H_{22}O_2$	282	大麻素类	281.242 6[M－H]$^-$	—	116.924 6

差异在于酸性大麻素在正离子模式下，没有 $[M+H]^+$ 准分子离子峰，但明显有脱去 -COO 或 H_2O 的碎片离子；在负离子模式下，则会产生 $[M-H]^-$ 准分子离子峰；而中性大麻素在正负离子模式下均会出现明显的准分子离子峰。

THC 型分子结构中的二氢吡喃环会开环生成特征碎片离子 *m/z* 259 和 *m/z* 231。其质谱图及裂解规律如图 3 所示。正离子模式下，**1** 的准分子离子峰 $[M+H]^+$ *m/z* 315.291 4，二氢吡喃环基团于不同位置开环则会分别产生碎片离子 *m/z* 259.233 2、*m/z* 231.205 6、*m/z* 193.192 2、*m/z* 135.182 5 和 *m/z* 93.010 1，其中碎片离子 *m/z* 135.182 5 还可能会进一步脱去间苯二酚侧链形成碎片离子 *m/z* 123.114 4。负离子模式下的裂解规律大致相似。

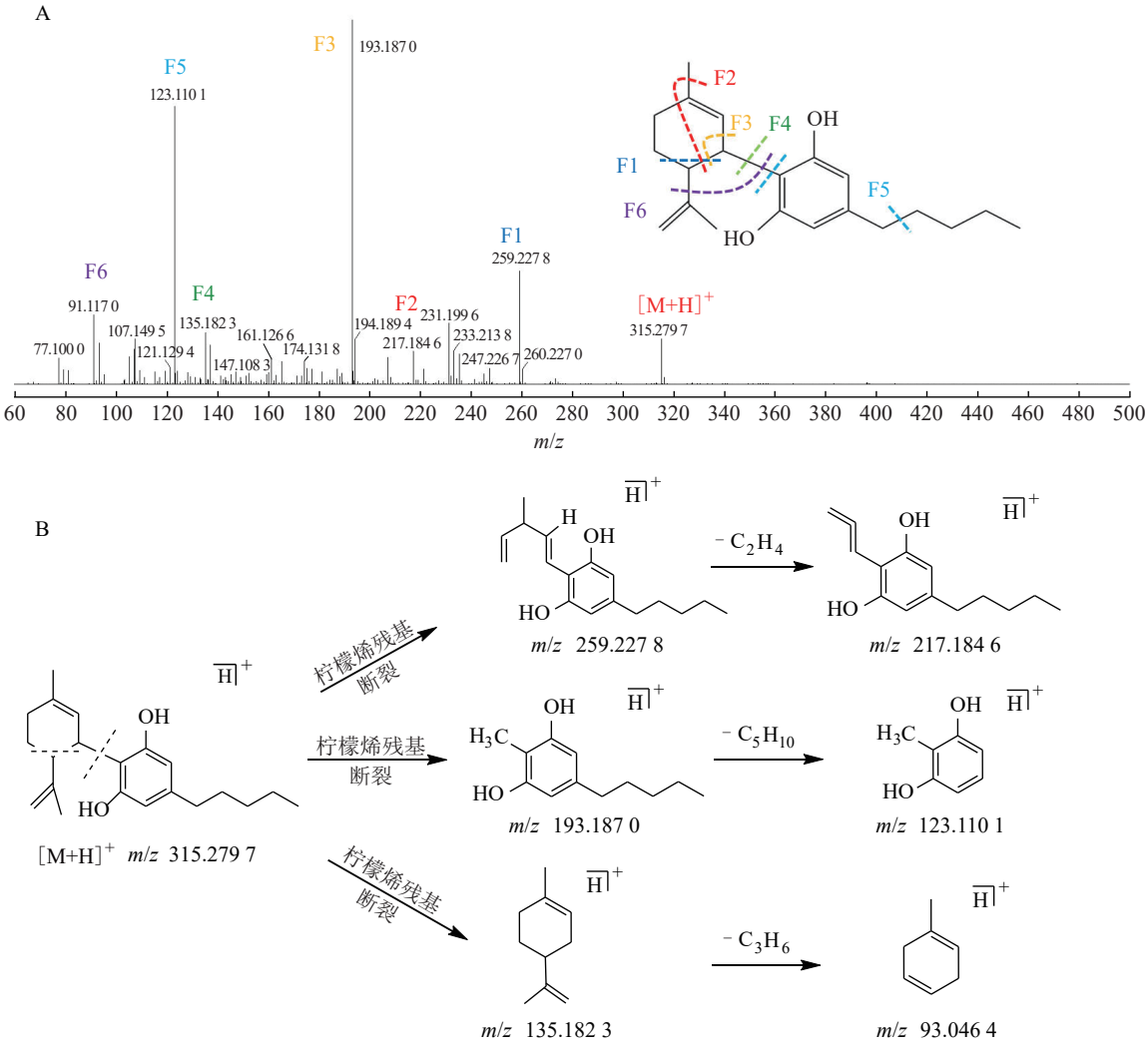
CBD 型分子结构中的柠檬烯基团可裂解开环，**2** 与 **3** 的质谱裂解途径如图 4 和图 5 所示。正离子模式下，**2** 的准分子离子峰 $[M+H]^+$ *m/z* 315.279 7，柠檬烯残基开环会产生大麻素类特征碎片离子



A：正离子模式下 **1** 的质谱图，B：**1** 质谱裂解规律图。

图 3　1 的质谱裂解规律途径

Fig.3　Mass Spectrum Fragmentation Pattern of Compound **1**



A：正离子模式下 **2** 的质谱图，B：**2** 质谱裂解规律图。

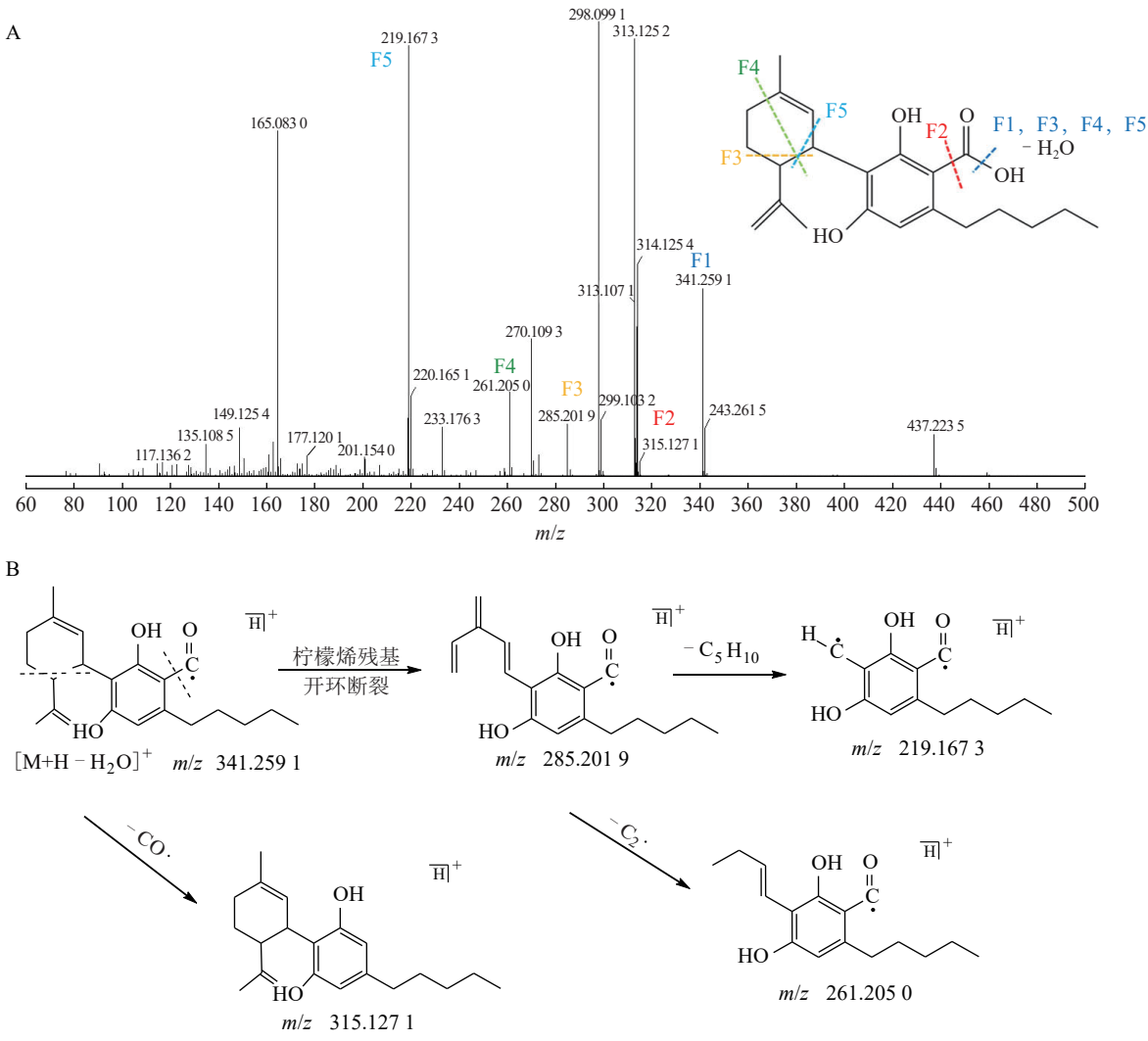
图 4　2 的质谱裂解规律途径

Fig.4　Mass Spectrum Fragmentation Pattern of Compound **2**

m/*z* 259.227 8、*m*/*z* 193.187 0，若直接将柠檬烯残基脱去，则会产生碎片离子 *m*/*z* 135.182 3，进一步裂解脱去侧链丙烯基部分则会产生子离子碎片 *m*/*z* 93.046 4。**3** 在正离子模式下易形成碎片离子 $[M+H-COOH]^+$(*m*/*z* 315.127 1)，也可能脱去 H_2O 分子形成碎片 *m*/*z* 341.259 1，若柠檬烯残基开环裂解则会产生酸性大麻素特征碎片离子 *m*/*z* 285.201 9 和 *m*/*z* 261.205 0。

CBG 型具有线性异戊二烯残基，可发生氧化、双键异构和酰化，而间苯二酚基团会发生羟基化和氧化脱氢；此类化合物会发生较为特殊的异戊二烯残基断裂，即在负离子模式下有特征碎片离子 *m*/*z* 96。**24** 的异戊二烯残基不含氧，提示其可能是生物体内植物大麻素最早的生物合成前体，其质谱裂解途径见图 6，正离子模式下显示特征碎片离子 *m*/*z* 219.134 0，负离子模式下则会产生特征碎片离子 *m*/*z* 96.965 5。

CBN 型分子中的异戊二烯基已转为稳定的苯环结构，故其质谱碎片离子多源于间苯二酚基团失去羟基或侧链，负离子模式下会产生特征碎片离子



A：正离子模式下 **3** 的质谱图，B：**3** 质谱裂解规律图。

图 5　3 的质谱裂解规律途径

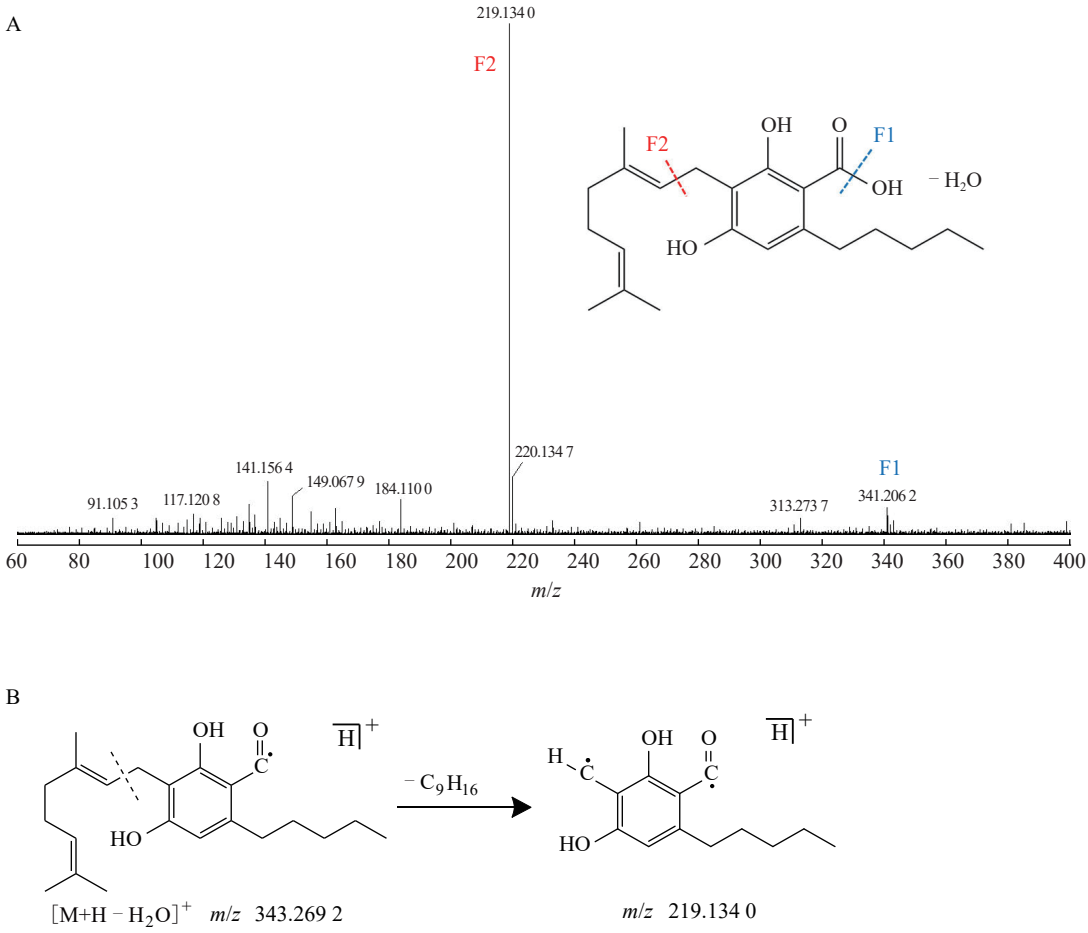
Fig.5　Mass Spectrum Fragmentation Pattern of Compound **3**

m/z 223，其质谱图及裂解规律如图 7 所示。**5** 在正离子模式下，会产生侧链丢失的离子碎片 *m/z* 241.115 4，酚羟基进一步丢失后会产生 *m/z* 223.109 4。

2.4.2　非大麻素类成分指认

2.4.2.1　黄酮类组分

已有研究从我国云南产工业大麻中分离得到多种黄酮苷类成分[9]，多以 C- 或 O- 键连接糖苷配基，在质谱图中可能显示为木犀草素、牡荆素、金合欢素和芹菜素等黄酮苷元的碎片离子（*m/z* 286、*m/z* 432、*m/z* 284 和 *m/z* 270），且在正离子模式下显示有黄酮苷的［M+H－146］$^+$、［M+H－162］$^+$ 和［M+H－176］$^+$ 碎片离子，提示黄酮类成分可能脱去一分子鼠李糖、葡萄糖或葡萄糖醛酸；由于缺少对照品比对，本研究主要依据文献数据推定苷元与糖基的连接位置[10]。图 8 展示了牡荆素 -2″-*O*- 鼠李糖苷（**27**）的裂解碎片，正离子模式下 **27** 准分子离子峰［M+H］$^+$ *m/z* 579.172 3，随后产生了一系列糖残基交叉环断裂或脱除水分子的碎片离子：先脱掉一分子鼠李糖（146，$C_6H_{10}H_4$）产生碎片离子 *m/z* 433.142 8，进而丢失一分子水（18，H_2O）产生



A：正离子模式下 **24** 的质谱图，B：**24** 质谱裂解规律图。

图 6 24 的质谱裂解规律途径

Fig.6 Mass Spectrum Fragmentation Pattern of Compound **24**

碎片离子 *m/z* 415.153 9 或丢失 $C_4H_8O_4$(120) 产生 *m/z* 313.121 6 的基峰，进一步丢失 30 则会产生碎片离子 *m/z* 283.115 2。

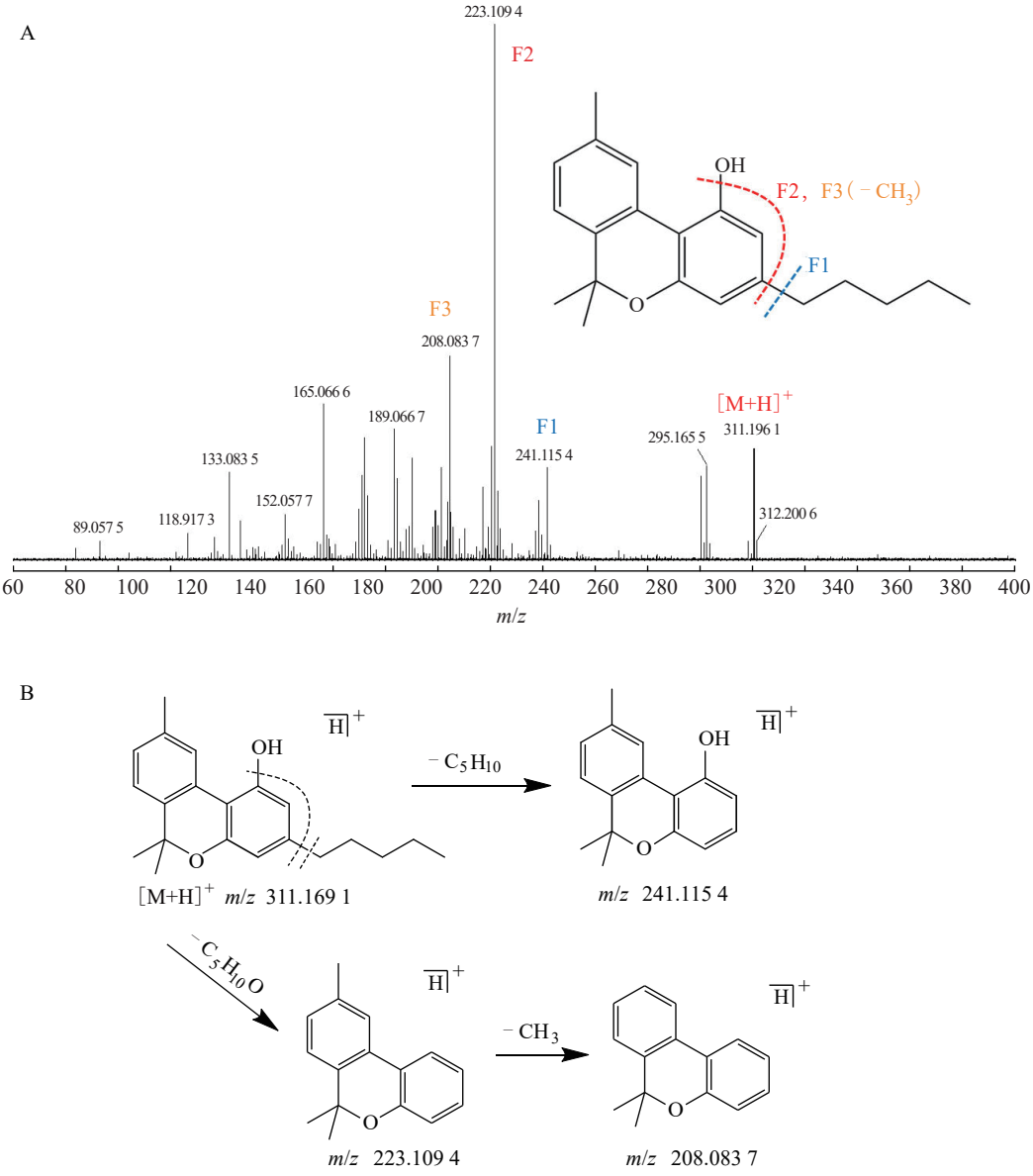
2.4.2.2 大麻螺烷类组分

本研究在工业大麻中发现 5 种大麻螺烷类化学成分，其易开环形成特征碎片离子 *m/z* 189；如 cannabispirol(**28**)，正离子模式下其准分子离子峰易脱去一分子水，且螺烷环会进一步裂解，开环时失去侧链甲氧基产生特征碎片离子 *m/z* 189.158 4。此外，大麻中还存在大麻螺烷类糖苷，如 **28** 与葡萄糖形成的糖苷 7-hydroxy-5-methoxyindan-1-spirocyclohexan 4′-*O*-β-*D*-glucopyranoside(**29**)，在正离子和负离子模式下其氧苷键均较易断裂，脱去糖基生成相应的大麻螺烷苷元碎片离子，之后进一步裂解规律同上（图 9）。

3 讨论

3.1 研究方法的选择依据

大麻花叶因其含有较丰富的挥发油，具有特殊的香气，已有研究证实其中的 **12** 可选择性结合大麻素 2 型受体（CB_2 受体），但不激活大麻素 1 型受体（CB_1 受体），是一种无精神活性的药效物质，且与大麻素有协同作用[11]。由于大麻中的挥发油多为极性较小的萜类，故本研究采用 GC-MS 法明确其挥发性成分的基本组成，并采用顶空进样法取代直接进样方法，有效排除大麻中非挥发性组分的干扰。



A：正离子模式下 **5** 的质谱图，B：**5** 质谱裂解规律图。

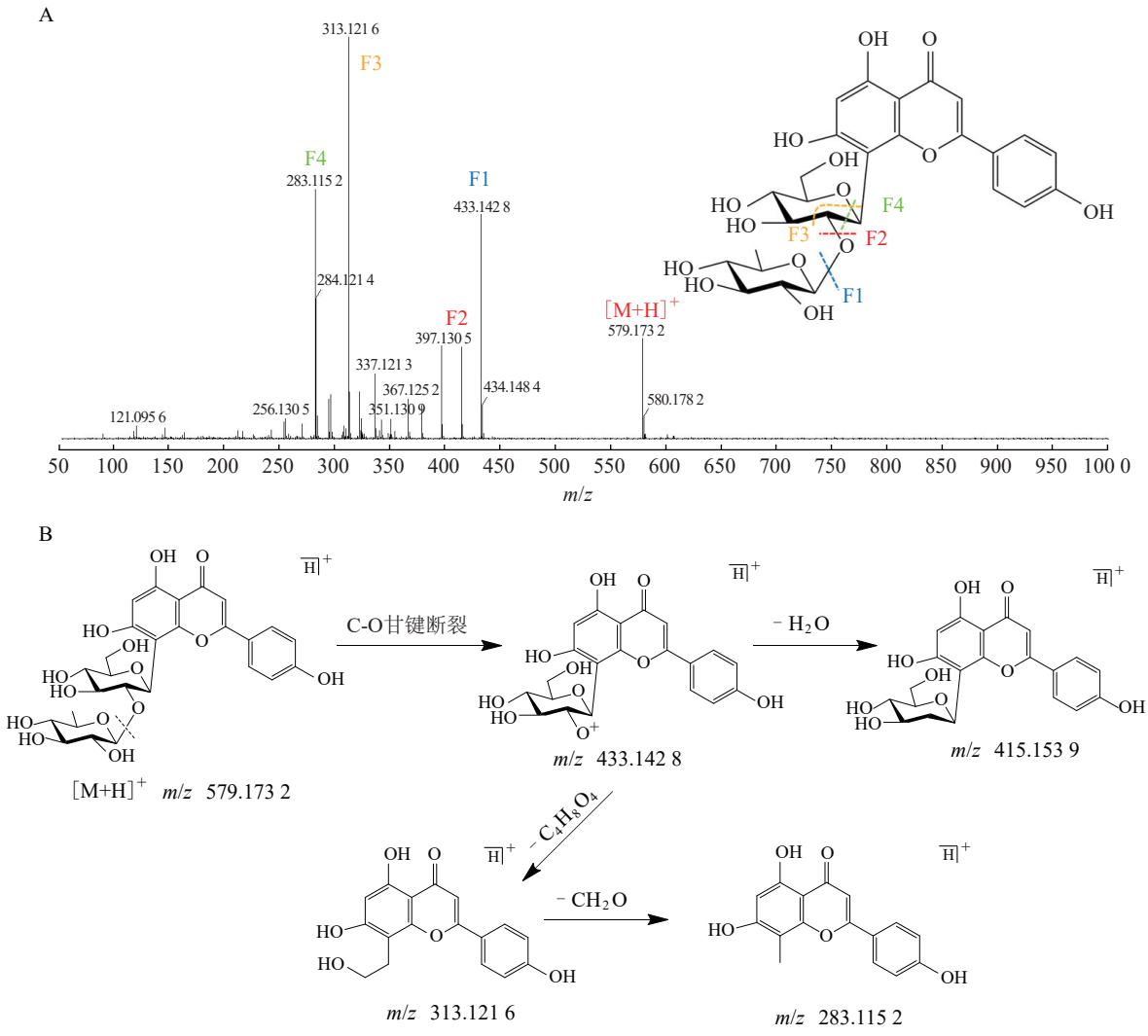
图 7　5 的质谱裂解规律途径

Fig.7　Mass Spectrum Fragmentation Pattern of Compound **5**

对于大麻花叶中的非挥发性成分，则采用 UPLC-Q-TOF-MS 法明确其组成[12]。此外，考虑到工业大麻花叶中可能含有脂肪类成分，极性极小，UPLC 色谱分离效果不甚理想，故实验室前期参考国家标准（食品安全国家标准　食品中脂肪酸的测定：GB 5009.168—2016）方法研究其丙酮提取物中的脂肪酸组成[13]，确认含有 13 种脂肪酸，分别为十二烷酸、十三烷酸、十四烷酸、十六烷酸、棕榈油酸、十八烷酸、油酸、亚油酸、二十烷酸、亚麻酸、α- 亚油酸、二十二烷酸、顺 -5,8,11,14,17- 二十碳五烯酸。

3.2　工业大麻花叶的化学成分组成

本研究首次对国产工业大麻花叶开展了较为系统的化学组成分析，通过 GC-MS 和 UPLC-Q-TOF-



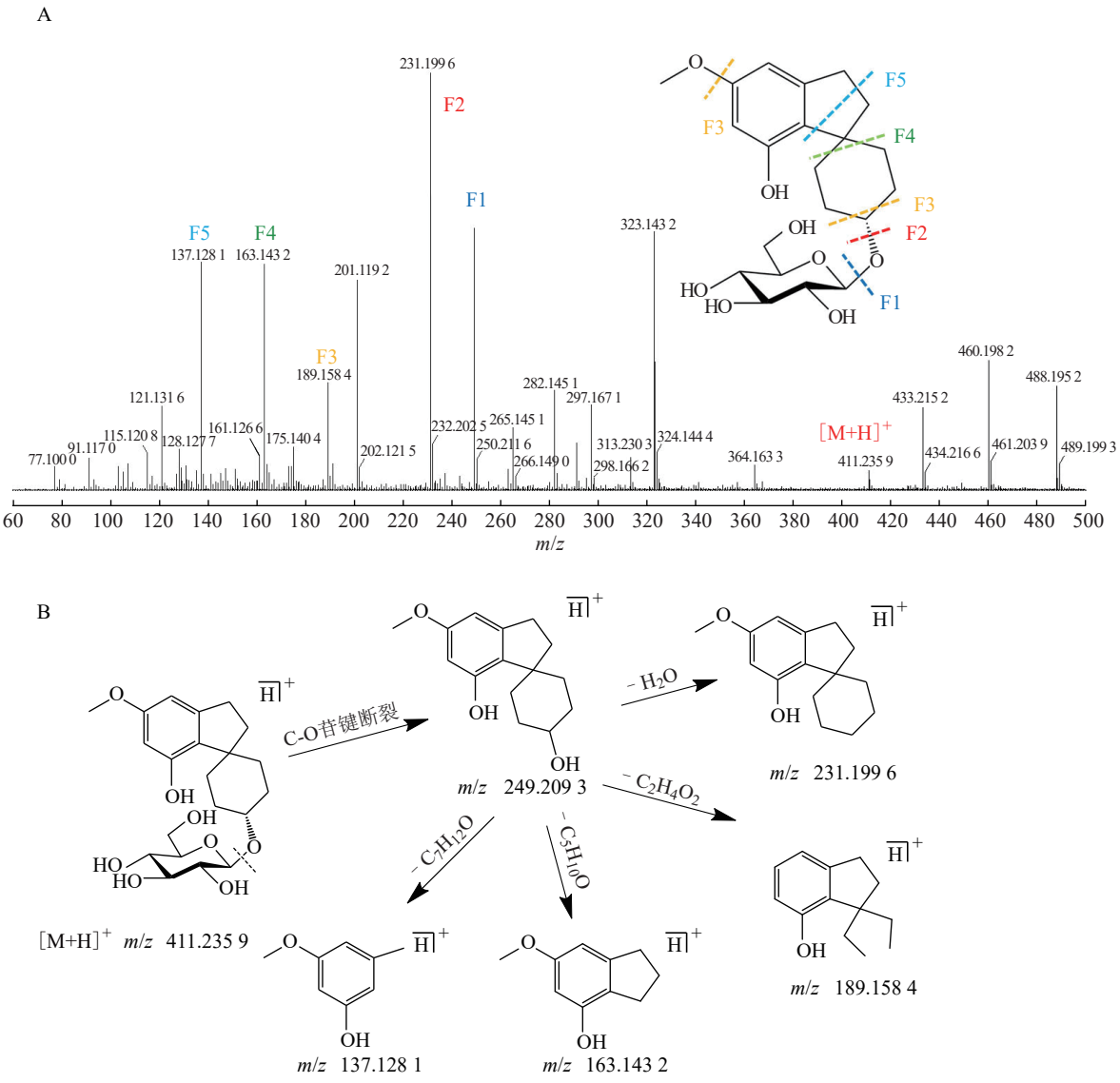
A：正离子模式下 **27** 的质谱图，B：**27** 质谱裂解规律图。

图 8 27 的质谱裂解规律途径

Fig.8 Mass Spectrum Fragmentation Pattern of Compound **27**

MS 联用的方法初步表征了工业大麻花叶的基本化学组成。从收集的 9 批原料样品中共指认各类化学成分 113 个，基本构成详见图 10，其中共有化学组分 42 个，涉及 21 种挥发性成分和 21 种非挥发性成分，共有的植物大麻素组分包括 **1**、**2**、**3**、**4**、**17**、**18**、**19**、**20**、**21**、**22**、**23** 和 **24**；并采用对照品比对确认了其中 5 种挥发性成分 **8**、**9**、**10**、**11** 和 **12** 和 7 种植物大麻素 **1**、**2**、**3**、**4**、**5**、**6** 和 **7**。

植物所含化学成分受品种、生长环境影响较大。受法规所限，国内对于可供医药用的工业大麻资源研究开发刚刚起步，本研究仅收集到 2019 年和 2020 年产于云南和黑龙江两地的已通过品种认定的工业大麻花叶原料，批次有限。从本实验室已开展的研究来看，目前国内合法种植的工业大麻，其花叶中 **1** 干重含量均小于 0.3%，符合法规要求；花叶中所含化学成分的组成及相对含量存在一定差异，但植物大麻素和芳香精油的主要组成大体相似。



A：正离子模式下 **29** 的质谱图，B：**29** 质谱裂解规律图。

图 9　29 的质谱裂解规律途径

Fig.9　Mass Spectrum Fragmentation Pattern of Compound **29**

参考文献：

[1]　中国科学院中国植物志编辑委员会．中国植物志[M]．北京: 科学出版社, 1998: 223.

[2]　卢延旭, 董　鹏, 崔晓光, 等．工业大麻与毒品大麻的区别及其可利用价值[J]．中国药理学通报, 2007, **23**(8): 1112-1114.

[3]　RADWAN M M, CHANDRA S, GUL S, *et al*. Cannabinoids, phenolics, terpenes and alkaloids of cannabis [J]. *Molecules*, 2021, **26**(9): 2774-2808.

[4]　ELSOHLY M A, RADWAN M M, GUL W, *et al*. Phytochemistry of *Cannabis sativa* L [J]. *Prog Chem Org Nat Prod*, 2017, **103**(1): 1-36.

[5]　成　亮, 孔德云, 胡　光, 等．工业大麻研究．Ⅰ．甲醇提取物的石油醚萃取和正丁醇萃取部分的化学成分[J]．中国医药工业杂志, 2008, **39**(1): 18-21.

[6]　PORTO C D A, DECORTI D, NATOLINO A. Separation of aroma compounds from industrial hemp inflorescences (*Cannabis sativa* L.) by supercritical CO_2 extraction and on-line fractionation [J]. *Ind Crops Prod*, 2014, **58**(7): 99.

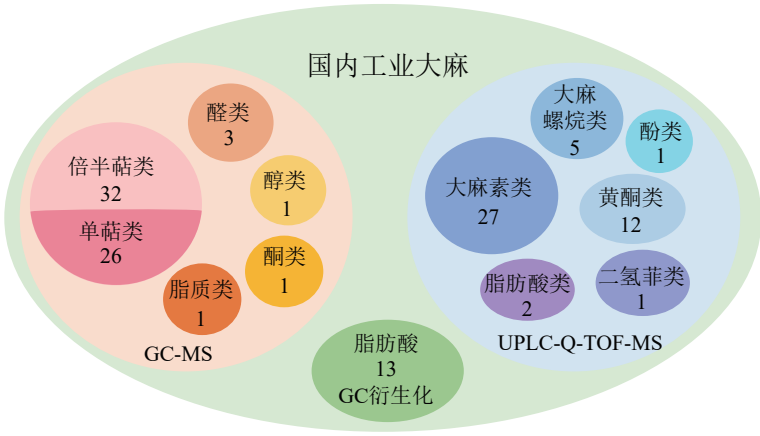


图 10 工业大麻花叶中化学成分的基本构成

Fig.10 Basic Composition of Chemical Constituents in Hemp Flowers and Leaves

[7] 朱敏航, 周 靖, 徐云辉, 等. HPLC法测定国内工业大麻花叶原料中四氢大麻酚、大麻二酚和大麻二酚酸的含量[J]. 中国医药工业杂志, 2022, **53**(1): 95-100.

[8] ONDEJONDEJ L, HANUHAN U, MEYER S M, *et al*. Phytocannabinoids: a unified critical inventory [J]. *Nat Prod Rep*, 2016, **33**(12): 1357-1392.

[9] LI C, YANG L, GUO Z, *et al*. Industrial crops & products LC-MS-based untargeted metabolomics reveals chemical differences of *Cannabis* leaves from different regions of China [J]. *Ind Crops Prod*, 2022, **176**(12): 114411.

[10] WOJAKOWSKA A, PIASECKA A, GARCÍA-LÓPEZ P M, *et al*. Phytochemistry structural analysis and profiling of phenolic secondary metabolites of Mexican lupine species using LC-MS techniques [J]. *Phytochemistry*, 2013, **92**(8): 71-86.

[11] GERTSCH J, LEONTI M, RADUNER S, *et al*. Beta-caryophyllene is a dietary cannabinoid [J]. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2008, **105**(26): 9099-9104.

[12] GUO T, ZHANG J, ZHANG H, *et al*. Bioactive spirans and other constituents from the leaves of *Cannabis sativa* L. Sativa [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2017, **19**(8): 793-802.

[13] 国家标准化管理委员会. 食品安全国家标准 食品中脂肪酸的测定: GB 5009 168-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.