

杜成智,冯旭,王卉,等. 不同产地金银花挥发性成分的 GC-MS 分析[J]. 江苏农业科学,2014,42(7):313-315.

不同产地金银花挥发性成分的 GC-MS 分析

杜成智,冯旭,王卉,吴玲,李盼

(广西中医药大学,广西南宁 530001)

摘要:比较与分析不同产地金银花挥发油的化学成分。采用 HP-5MS 弹性石英毛细管柱,程序升温,以 EI 离子源和四极杆质量分析器进行分析,质谱图用 NIST02 和 Wiley275 谱库检索,鉴定金银花挥发油的各种成分,并用色谱峰面积归一化法测定各成分的相对百分含量。结果表明:广西产金银花挥发油中鉴定出 35 种化学成分,主要成分为亚麻酸甲酯、软脂酸、 ζ -依兰油烯等;湖南产金银花挥发油中鉴定出 18 种化学成分,主要成分为软脂酸、亚油酸、 α -姜黄烯等;可见不同产地金银花挥发油的主要成分存在差异。

关键词:金银花;挥发性成分;气相色谱-质谱;不同产地

中图分类号: R284.1;O657.63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)07-0313-03

金银花(*Lonicera Japonica*)又名忍冬、金银藤、银藤、二色花藤等,为忍冬科(Caprifoliaceae)多年生草本植物金银花的干燥花蕾,原产于我国各省,目前在我国广西、湖南等地有栽培^[1],其主要化学成分为绿原酸、异绿原酸、软脂酸、 ζ -依兰油烯、亚油酸等^[2]。金银花味甘,性寒,具有清热解毒、疏散风热、消暑除烦的作用,并具有止血、抗溃疡等多种药理作用^[3],可治疗暑热症、泻痢、流感、疮疖肿毒、急慢性扁桃腺炎、牙周炎等病。本试验采用气相色谱-质谱联用方法对广西、湖南产的金银花挥发油的化学成分进行了分析研究,以期金银花挥发油的开发利用提供重要依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

金银花(产地广西)购自广西南宁老百姓大药房;金银花(产地湖南)购自广西南宁康全药业有限公司。试验所用的金银花样品均被广西中医药大学药用植物教研室李斌副教授鉴定为忍冬科植物金银花的干燥花蕾。

1.2 仪器与试剂

6890N-5973N 气相色谱-质谱联用仪,美国 Agilent 公司;HP-5MS 弹性石英毛细管柱(30 m × 250 μ m × 0.25 μ m);G1701DA MSD 化学工作站;挥发油提取器;LG16-W 离心机,北京医用离心机厂;农残级正己烷,批号:HA-1721,美国天地公司;分析纯无水硫酸钠,国药集团化学试剂有限公司,批号:HW6586701。

1.3 试验方法

1.3.1 挥发油的提取 参照 2010 版《中华人民共和国药典》附录 XD 的“挥发油测定法”甲法^[4],先取适量药材捣碎,称取 100 g 置于 2 000 mL 圆底烧瓶中,加 1 000 mL 水振摇均

匀,浸泡 1 h;连接挥发油提取器与回流冷凝管,保持回流 5 h,冷却 1 h;开启挥发油提取器下端活塞,将水缓缓放出,至油层上端到达刻度 0 线以上 5 mm 处为止,读取挥发油量;将挥发油用正己烷溶解后,置于冰箱密封保存备用。

1.3.2 样品处理 取 1 mL 挥发油的正己烷溶液于离心管中,加入适量无水硫酸钠脱水,然后于离心机中以 1 000 r/min 的速度离心 20 min,取上清液为供试品溶液。

1.3.3 气相色谱-质谱联用分析 气相色谱条件:进样量:1 μ L;分流进样,分流比:10:1;载气:氦气;流速:1.0 mL/min;柱温:100~240 $^{\circ}$ C。升温程序:初始温度 100 $^{\circ}$ C,保留 3 min;以 10 $^{\circ}$ C/min 升温至 150 $^{\circ}$ C;再以 5 $^{\circ}$ C/min 升温至 200 $^{\circ}$ C,最后以 10 $^{\circ}$ C/min 升温至 240 $^{\circ}$ C,保持 3 min。

质谱条件:电离方式:EI;电子能量:70 eV;接口温度:250 $^{\circ}$ C;离子源温度:230 $^{\circ}$ C;四极杆温度:150 $^{\circ}$ C;倍增电压:1 482 V;发射电流:34.6 μ A;扫描质量范围:50~550 amu。

2 结果与分析

2.1 GC-MS 试验结果

将 2 个产地的金银花所提取的挥发油分别按照上述试验条件进行 GC-MS 分析,测得总离子流图后,结合质谱数据库(Nist 02 和 Wiley 275)检索,同时用峰面积归一法确定样品中各组分的相对含量。挥发油总离子流色谱图见图 1、图 2,其成分分析结果见表 1、表 2。

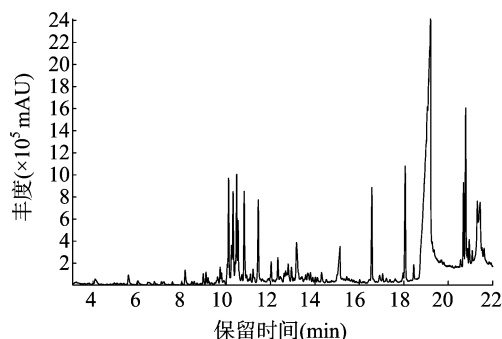


图1 广西产金银花挥发油总离子流图

收稿日期:2013-10-06

基金项目:广西省自然科学基金(编号:2011GXNSFF018006)

作者简介:杜成智(1980—),男,广西宾阳人,硕士,讲师,从事药物分析研究。E-mail:276561774@qq.com。

通信作者:冯旭,男,副教授,研究方向为中药、天然药物及其制剂的成分分析。Tel:(0771)-2219877;E-mail:gxnnfx@gmail.com。

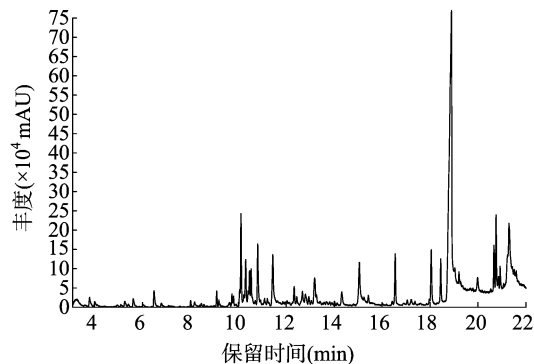


图2 湖南产金银花挥发油总离子流图

2.2 不同产地金银花挥发油的共有成分

通过以上 GC - MS 总离子流图分析可见,广西产金银花挥发油分离出 54 个色谱峰,鉴定出 35 种化学成分,占挥发油总量的 84. 63%。其主要成分有软脂酸(占挥发油总量 29. 79%)、 ζ - 依兰油烯(5. 33%)、亚麻酸甲酯(4. 51%)等。湖南产金银花挥发油分离出 29 个色谱峰,鉴定出 18 种化学成分,占挥发油总量的 86. 49%。其主要成分有 α - 姜黄烯(4. 99%)、亚油酸(11. 00%)、软脂酸(38. 42%)等。在 2 个产地金银花的挥发油化学成分中,有 13 种成分是两者的共有成分,具体见表 3。

表 1 广西产金银花挥发油化学成分

编号	保留时间 (min)	化合物名称	分子式	相对含量 (%)
1	5. 59	α - 松油醇(α - terpineol)	$C_{10}H_{18}O$	0. 52
2	8. 14	丁香酚(eugenol)	$C_{10}H_{12}O_2$	0. 60
3	8. 96	异丁子香烯(isocaryophyllene)	$C_{15}H_{24}$	0. 32
4	9. 17	反式石竹烯(caryophyllene)	$C_{15}H_{24}$	0. 12
5	9. 61	(E)- β - 金合欢烯[(E)- beta- farnesene]	$C_{15}H_{24}$	0. 35
6	9. 72	(Z, Z, Z)- 1, 5, 9, 9 四- 甲基- 1, 4, 7 环- 十一碳三烯[1, 4, 7, - cycloundecatriene, 1, 5, 9, 9- tetramethyl- , Z, Z, Z -]	$C_{15}H_{24}$	0. 47
7	9. 79	花柏烯[spiro[5. 5] undec- 2- ene, 3, 7, 7- trimethyl- 11- methylene- , (—)-]	$C_{15}H_{24}$	0. 27
8	10. 05	α - 姜黄烯(α - curcumene)	$C_{15}H_{22}$	0. 61
9	10. 11	(Z, E)- α - 金合欢烯[1, 3, 6, 10- dodecatetraene, 3, 7, 11- trimethyl- , (Z, E)-]	$C_{15}H_{24}$	3. 27
10	10. 24	薑萜{ 1, 3- Cyclohexadiene, 5- (1, 5- dimethyl- 4- hexenyl)- 2- methyl- , [S - (R * , S *)]- }	$C_{15}H_{24}$	1. 13
11	10. 31	α - 法呢烯(α - farnesene)	$C_{15}H_{24}$	3. 35
12	10. 41	β - 甜没药烯(β - bisabolene)	$C_{15}H_{24}$	0. 67
13	10. 47	ζ - 依兰油烯(ζ - muurolene)	$C_{15}H_{24}$	5. 33
14	10. 53	β - 倍半水芹烯(β - sesquiphellandrene)	$C_{15}H_{24}$	2. 27
15	11. 81	橙花叔醇(nerolidol)	$C_{15}H_{26}O$	3. 15
16	11. 09	柏木脑(cedrol)	$C_{15}H_{26}O$	0. 30
17	11. 44	[1 S - (1 A , 4 A , 7 A)]- 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8- 八氢化- 1, 4- 二甲基- 7- (1- 甲基乙烯基) 奥[azulene, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8- octahydro- 1, 4- dimethyl- 7- (1- methylethenyl)- , [1 S - (1. α . , 4. α . , 7. α .)]- }	$C_{15}H_{24}$	2. 75
18	12. 33	新异长叶烯(neoisolongifolene)	$C_{15}H_{24}$	0. 95
19	12. 60	白菖烯(calarene)	$C_{15}H_{24}$	0. 30
20	12. 68	α - 榄香烯(α - elemene)	$C_{15}H_{24}$	0. 41
21	12. 79	β - 马来烯(beta- maaliene)	$C_{15}H_{24}$	0. 78
22	13. 17	β - 桉叶醇(beta- eudesmol)	$C_{15}H_{26}O$	3. 15
23	13. 94	卡达烯(cadalene)	$C_{15}H_{18}$	2. 50
24	15. 58	肉豆蔻酸(tetradecanoic acid)	$C_{14}H_{28}O_2$	0. 35
25	13. 80	植酮(2- pentadecanone, 6, 10, 14- trimethyl—)	$C_{18}H_{36}O$	0. 31
26	15. 12	14- 甲基十五烷酸甲酯(pentadecanoic acid, 14- methyl- , methyl ester)	$C_{17}H_{34}O_2$	2. 02
27	16. 56	异植物醇(isophytol)	$C_{20}H_{40}O$	3. 18
28	16. 91	软脂酸(n - hexadecanoic acid)	$C_{16}H_{32}O_2$	29. 79
29	18. 06	硬脂酸(octadecanoic acid)	$C_{18}H_{36}O_2$	1. 51
30	18. 45	棕榈酸(palmitic acid)	$C_{16}H_{32}O_2$	0. 28
31	19. 06	8, 11- 十八碳二烯酸甲酯(8, 11- octadecadienoic acid, methyl ester)	$C_{19}H_{34}O_2$	2. 31
32	23. 98	亚麻酸甲酯(methyl linolenate)	$C_{19}H_{32}O_2$	4. 51
33	19. 20	硬酯酸甲酯(octadecanoic acid, methyl ester)	$C_{19}H_{32}O_2$	0. 34
34	20. 55	十八烷- 9, 12- 二烯酸(9, 12- octadecadienoic acid(Z, Z)-)	$C_{18}H_{32}O_2$	3. 54
35	20. 69	亚油酸(linoleic acid)	$C_{18}H_{32}O_2$	2. 92

表 2 湖南产金银花挥发油化学成分

编号	保留时间 (min)	化合物名称	分子式	相对含量 (%)
1	6.48	2-丁酰呋喃[1-Butanone,1-(2-furanyl)-]	C ₈ H ₁₀ O ₂	1.01
2	10.11	α-姜黄烯(α-curcumen)	C ₁₅ H ₂₂	4.99
3	10.31	薑萜{1,3-cyclohexadiene,5-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-2-methyl-,[S-(R*,S*)]-}	C ₁₅ H ₂₄	2.53
4	10.47	ζ-依兰油烯(ζ-murolene)	C ₁₅ H ₂₄	2.31
5	10.53	β-甜没药烯(β-bisabolene)	C ₁₅ H ₂₄	1.90
6	10.81	β-倍半水芹烯(β-sesquiphellandrene)	C ₁₅ H ₂₄	3.10
7	12.68	α-榄香烯(α-elemene)	C ₁₅ H ₂₄	1.17
8	14.32	里哪醇(linalool)	C ₁₅ H ₂₆ O	1.03
9	15.05	肉豆蔻酸(tetradecanoic acid)	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	3.50
10	16.55	植酮(2-pentadecanone,6,10,14-trimethyl-)	C ₁₈ H ₃₆ O	2.69
11	18.05	棕榈酸甲酯(hexadecanoic acid,methyl ester)	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	3.18
12	18.45	异植物醇(isophytol)	C ₂₀ H ₄₀ O	2.22
13	18.89	软脂酸(n-hexadecanoic acid)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	38.42
14	19.03	棕榈酸(palmitic acid)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	1.57
15	19.21	十六酸(palmitinsäure)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0.43
16	20.67	反亚油酸甲酯[(E,E)-methyl linoleate]	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	2.03
17	20.76	亚麻酸甲酯(methyl linolenate)	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	3.41
18	21.30	亚油酸(linoleic acid)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	11.00

表 3 不同产地金银花挥发油共有成分相对百分含量(%)

编号	化学名称	相对含量(%)	
		广西产地	湖南产地
1	棕榈酸	0.28	1.57
2	亚油酸	2.92	11.00
3	ζ-依兰油烯	5.33	2.31
4	β-甜没药烯	0.67	1.90
5	β-倍半水芹烯	2.27	3.10
6	薑萜	1.13	2.53
7	亚麻酸甲酯	4.51	3.41
8	α-姜黄烯	0.61	4.99
9	肉豆蔻酸	0.35	3.50
10	植酮	0.31	2.69
11	软脂酸	29.79	38.42
12	α-榄香烯	0.41	1.17
13	异植物醇	3.18	2.22
	合计	51.76	78.81

3 结论与讨论

通过以上 GC-MS 总离子流图分析可以看出,2 个产地

的金银花挥发油主要种类和含量比较接近,但各自又有特有的成分,如广西产金银花挥发油中有 22 种特有成分,主要为十八烷-9,12-二烯酸(3.54%)、α-法呢烯(3.35%)、(Z,E)-α-金合欢烯(3.27%)、橙花叔醇(3.15%)、β-桉叶醇(3.15%)等,其余成分含量均不超过 3%;湖南产金银花挥发油中有 5 种特有成分,主要为棕榈酸甲酯,占金银花挥发油总量的 3.18%,其余成分均不超过 2.5%。试验结果表明,虽然 2 个产地的金银花挥发油主要组成比较接近,但各自的成分含量均有不同。

参考文献:

[1] 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,1999:529-536.

[2] 毕跃峰,田野,裴姗姗,等. 金银花化学成分分析[J]. 郑州大学学报:理学版,2007,39(2):184-186.

[3] 何显忠,兰荣德. 金银花的药理作用与临床应用[J]. 时珍国医国药,2004,15(12):865-867.

[4] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京:化学工业出版社,2009:57-58.