

# 贯叶金丝桃挥发油成分的 GC-MS 分析

肖炳坤, 杨建云, 黄荣清\*, 董俊兴

(军事医学科学院放射与辐射医学研究所, 北京 100850)

**[摘要]** 目的:分析河北产贯叶金丝桃挥发性成分。方法:采用水蒸气蒸馏法提取挥发油,通过 GC-MS 技术分析鉴定其化学成分。结果:从贯叶金丝桃挥发油中鉴定了 58 种化合物,占挥发油总量的 90.0%,其中含量较高的是芳樟醇 14.66%,其次为 4-甲氧基丙烯基苯 6.89%,苯乙醛 4.66%,蘑菇醇 4.41%,绿花白千层醇 4.38%。结论:河北产贯叶金丝桃挥发油成分与其他地区产挥发油在成分类型和含量很大不同,影响因素主要是地域、气候环境和加工炮制工艺不同,为合理开发利用该植物资源奠定基础。

**[关键词]** 贯叶金丝桃;挥发油;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(2016)11-0064-04

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2016110064

## GC-MS Analysis on Chemical Constituents of Volatile Oil in *Hypericum perforatum*

XIAO Bing-kun, YANG Jian-yun, HUANG Rong-qing\*, DONG Jun-xing

(Institute of Radiation Medicine, Academy of Military Medical Sciences, Beijing 100850, China)

**[Abstract]** **Objective:** To analyze the volatile components in *Hypericum perforatum* from Hebei province. **Method:** The volatile oil was extracted by steam distillation method and its chemical constituents were analyzed and identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) technology. **Result:** The 58 compounds were isolated and identified from the volatile oil of *H. perforatum*, representing 90.0% of the total amount of volatile oil. The main constituents were identified as linalool (14.66%), 4-methoxypropenylbenzene (6.89%), benzeneacetaldehyde (4.66%), mushroom alcohol (4.41%), and viridiflorol (4.38%). **Conclusion:** The volatile oil of *H. perforatum* from Hebei province was significantly different from that grown in other areas, indicating that the chemical constituents could be greatly influenced by various geographical locations and environmental conditions. It provides foundation for the rational development and utilization of this plant.

**[Key words]** *Hypericum perforatum*; volatile; GC-MS

贯叶金丝桃又名贯叶连翘,在欧美称圣约翰草(St. John's Wort),是 2005 年版《中国药典》新增国际研究热点品种,具有疏肝解郁、清热利湿功效、消肿止痛,用于情志不畅、气滞郁闷、关节肿痛<sup>[1]</sup>。目前,贯叶连翘提取物在欧洲广泛用于治疗轻、中度抑郁已有二十多年的历史,未发现有明显的不良反应,被誉为“天然氟西汀”,已成为治疗抑郁症首选药,

并被德国、美国等国药典收录<sup>[2]</sup>。其挥发油有很强抗菌作用,对真菌有轻微抑制作用,可外用治疗创伤、烧伤和烫伤<sup>[3]</sup>。贯叶金丝桃主要分布在我国河北、陕西、甘肃、新疆等地,由于植物生物环境、采收部位和炮制工艺不同,各地品种质量和化学成分均有差异。本试验通过水蒸气蒸馏法提取河北保定产的贯叶金丝桃挥发油,采用气相色谱-质谱(GC-MS)

**[收稿日期]** 20150324(029)

**[基金项目]** 国家自然科学基金项目(21375147);北京自然科学基金项目(7142125);综合性新药研究开发技术大平台项目(2012ZX09301003-001-010)

**[第一作者]** 肖炳坤,博士,助理研究员,从事药物分析研究,Tel:010-66930217,E-mail:xiaobk@sohu.com

**[通讯作者]** \*黄荣清,硕士,研究员,从事药物分析和新药开发研究,Tel:010-66931341,E-mail:hrongqing@163.com

联用技术分离鉴定其化学成分,为开发利用植物资源奠定基础。

## 1 材料

QP2010 SE 型 GC-MS 气质联用仪(日本岛津)。药材于 2011 年 9 月采自河北保定,经军事医学科学院李彬副研究员鉴定为藤黄科贯叶金丝桃 *Hypericum perforatum* 的全草。

## 2 方法

**2.1 贯叶金丝桃挥发油的提取** 取药材全草 100 g,粉碎,加 9 倍量水,按 2010 年版《中国药典》(附录 XD)中方法提取挥发油,得淡黄色油状物约 0.2 mL,产率 0.2% ( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ),测定时取乙酸乙酯 2 mL 溶解挥发油 0.1 mL,供 GC-MS 分析用。

### 2.2 贯叶金丝桃挥发油定性、定量分析

**2.2.1 色谱条件** Rxi-5ms 石英毛细管柱(0.25 mm  $\times$  30 m, 0.25  $\mu\text{m}$ ),进样口温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ,载气高纯氦气,柱前压 53.5 kPa,升温程序为初始温度 50  $^{\circ}\text{C}$ ,以 3.0  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  速率至 140  $^{\circ}\text{C}$ ,再以 10.0  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  速率至 280  $^{\circ}\text{C}$ 。流速 1.0  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,分流比 50:1。

**2.2.2 质谱条件** 离子源 EI 源(70 eV),离子源温

度 200  $^{\circ}\text{C}$ ,接口温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ,质量扫描范围  $m/z$  50 ~ 500,溶剂切除时间 3.0 min。

**2.2.3 定性分析** 采用 GC-MS Solution 质谱工作站通过计算机检索 NIST08 和 NIST08s 标准质谱图库,结合文献[4-5]分析,确认贯叶金丝桃挥发油中的主要化学成分。

**2.2.4 定量分析** 按峰面积归一化法计算相对百分含量。

## 3 结果

对样本进行 GC-MS 分析,总离子流(TIC)见图 1,共鉴定出 58 种化学成分,分析结果见表 1。

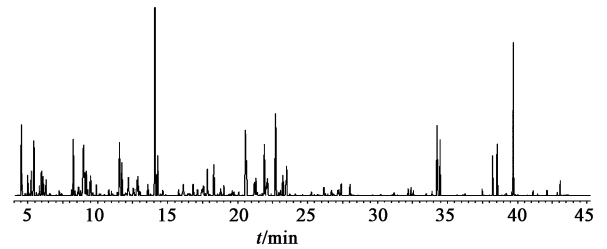


图 1 贯叶金丝桃挥发油 GC-MS 总离子流

Fig. 1 TIC chromatogram of essential oil in *Hypericum perforatum*

表 1 贯叶金丝桃挥发油化学成分分析

Table 1 Chemical constituents of essential oil in *Hypericum perforatum*

No.	$t_R/\text{min}$	化合物	分子式	相对分子质量	相对质量分数/%	相似度/%	参考
1	4.37	糠醛 furfural	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$	96	2.93	97	DB
2	4.42	乙基环己烷 ethylcyclohexane	$\text{C}_8\text{H}_{16}$	112	0.82	96	DB
3	4.82	2-己烯醛 2-hexenal	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	98	0.83	92	DB, [5]
4	5.21	正己醇 <i>n</i> -hexanol	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	102	1.07	96	DB, [5]
5	5.63	环己醇 cyclohexanol	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	100	0.61	87	DB, [5]
6	5.79	苯并环丁烯 benzocyclobutene	$\text{C}_8\text{H}_8$	104	2.01	90	DB
7	6.10	庚醛 heptanal	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	114	0.78	92	DB, [5]
8	7.16	$\alpha$ -蒎烯 $\alpha$ -pinene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	0.11	91	DB, [4-5]
9	7.89	2-庚烯醛 ( <i>E</i> )-2-heptenal	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$	112	0.48	89	DB
10	8.01	苯甲醛 benzaldehyde	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$	106	3.53	98	DB, [5]
11	8.14	5-甲基-2-呋喃醛 5-methyl-2-furaldehyde	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	110	0.26	91	DB
12	8.31	3-乙基吡啶 3-ethenylpyridine	$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$	105	0.25	88	DB
13	8.39	正庚醇 <i>n</i> -heptanol	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$	116	0.57	94	DB, [5]
14	8.53	3,5,5-三甲基-1-己烯 3,5,5-trimethyl-1-hexene	$\text{C}_9\text{H}_{18}$	126	0.32	86	DB
15	8.73	蘑菇醇 mushroom alcohol	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	128	4.41	90	DB
16	8.85	己酸 hexanoic acid	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	116	2.03	95	DB
17	8.93	3-乙基环己酮 3-vinylcyclohexanone	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$	124	1.73	91	DB
18	9.03	6-甲基-5-庚烯-2-酮 6-methyl-5-hepten-2-one	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$	126	0.48	93	DB
19	9.22	2-戊基呋喃 2-pentylfuran	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$	138	2.19	88	DB

续表 1

No.	$t_R$ /min	化合物	分子式	相对分子质量	相对质量分数/%	相似度/%	参考
20	9.64	正辛醛 <i>n</i> -octanal	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128	0.68	90	DB, [5]
21	10.52	叔丁基苯 <i>tert</i> -butylbenzene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	0.47	90	DB, [5]
22	11.12	丙烯酸烯丙酯 allyl acrylate	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	112	0.32	92	DB
23	11.26	苯乙醛 benzeneacetaldehyde	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	120	4.66	98	DB
24	11.44	7-甲酰基双环[4.1.0]庚烷 7-formylbicyclo[4.1.0]heptane	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	124	2.36	88	DB
25	11.90	反式-2-辛烯醛 <i>trans</i> -2-octenal	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	126	1.45	93	DB
26	12.23	苯乙酮 acetophenone	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	120	0.61	91	DB, [5]
27	12.50	正辛醇 <i>n</i> -octanol	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	130	0.97	95	DB
28	12.57	芳樟醇顺式氧化物 <i>cis</i> -linaloloxide	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	170	1.52	88	DB
29	12.75	正庚酸 heptanoic acid	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130	0.47	86	DB, [5]
30	13.27	芳樟醇反式氧化物 <i>trans</i> -linaloloxide	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	170	0.93	87	DB
31	13.78	芳樟醇 linalool	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	14.66	98	DB, [4-5]
32	13.98	壬醛 <i>n</i> -nonanal	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142	3.04	92	DB, [5]
33	14.33	苯乙醇 phenethyl alcohol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	122	0.45	93	DB
34	15.44	诺菟酮 norinone	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	138	0.47	93	DB
35	15.79	樟脑 camphor	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	1.46	86	DB, [4-5]
36	16.50	反式-2-壬烯醛 <i>trans</i> -2-nonenal	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	140	1.02	92	DB
37	17.27	辛酸 octanoic acid	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	144	1.37	91	DB
38	17.48	萘 naphthalene	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128	2.15	95	DB, [5]
39	17.95	$\alpha$ -松油醇 $\alpha$ -terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	2.58	93	DB, [4-5]
40	18.45	<i>n</i> -十一烷 <i>n</i> -undecane	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	156	0.55	88	DB
41	18.67	癸醛 <i>n</i> -decanal	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	156	0.76	92	DB, [5]
42	20.19	异亚丙基环己烷 isopropylidencyclohexane	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>	124	0.57	88	DB
43	20.27	1,9-任二醇 1,9-nonanediol	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	160	2.49	91	DB
44	20.82	对甲氧基苯甲醛 <i>p</i> -methoxybenzaldehyde	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	136	1.12	89	DB
45	20.94	香橙醇 nerol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	1.72	93	DB, [4-5]
46	21.82	壬酸 nonanoic acid	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	158	1.76	89	DB, [5]
47	22.35	4-甲氧基丙烯基苯 4-methoxypropenylbenzene	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	148	6.89	97	DB
48	22.59	1-甲基萘 $\alpha$ -methylnaphthalene	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142	0.35	90	DB, [5]
49	22.85	2,4-癸二烯-1-醇 2,4-decadien-1-ol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	1.73	85	DB
50	23.14	脱氢香薷酮 dehydroelsholtzia ketone	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	164	2.54	90	DB, [4]
51	25.79	5-丙基戊内酯 5-propylpentylolactone	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	128	0.69	90	DB
52	26.32	异丁酸丁酯 butylisobutyrate	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	144	0.50	87	DB
53	27.63	丁香酚 syringol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	154	1.02	93	DB
54	32.25	二苯并[b,d]呋喃 dibenzo[b,d]furan	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O	168	0.55	88	DB
55	35.65	绿花白千层醇 viridiflorol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	4.38	94	DB
56	36.02	$\alpha$ -雪松醇 $\alpha$ -cedrol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	3.23	93	DB
57	42.08	9-亚甲基芴 9-methylene-fluorene	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	0.36	92	DB
58	43.69	六氢金合欢基丙酮 hexahydrofarnesyl acetone	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	268	1.72	93	DB

注:DB 为 NIST08 和 NIST08s 标准质谱图库。

#### 4 讨论

本实验从河北产贯叶金丝桃全草挥发油中共鉴定出58种化学成分,占挥发油总量的90.5%,其中萜类化合物9种,占总量31.8%;醛类化合物11种,占19.6%;烯烴类化合物10种,占13.2%;脂肪酸和醇类化合物14种,占14.7%。其中含量较高的是芳樟醇14.7%,具有抗菌、抗病毒、镇静作用,其次是4-甲氧基丙基苯6.9%,苯乙醛4.7%,蘑菇醇和绿花白千层醇都为4.4%。

湖南产贯叶连翘中的挥发油化学成分主要含石竹烯和大根香叶烯<sup>[3]</sup>;新疆产贯叶金丝桃挥发油主要含 $\alpha$ -蒎烯和2-甲基辛烷<sup>[6]</sup>;从西北和山东产贯叶连翘主要为氧化石竹烯、环十二烷<sup>[7-8]</sup>;贵州产贯叶连翘叶挥发性油主要含 $\gamma$ -衣兰油烯和 $\alpha$ -姜黄烯<sup>[9]</sup>,法国东南部产贯叶连翘中主要含 $\beta$ -丁香烯, $\alpha$ -姜黄烯, $\delta$ -杜松烯<sup>[10]</sup>,而本试验分析河北产贯叶金丝桃则主要含芳樟醇和4-甲氧基丙基苯。影响化学成分组成的原因一方面由于植物生存环境、采收季节、部位不同;另一方面原药材在炮制过程中挥发油可能损失部分成分,或在储存过程中发生化学变化,或与原药材的提取、分析条件有关。本文对河北产的贯叶金丝桃进行挥发油成分分析,为合理开发利用该植物资源奠定基础。

#### [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,2010:215.

- [2] Linde K. St John's Wort for depression-an overview and meta-analysis of randomized clinical trials[J]. Brit Med J,1996,313(7052):253-258.
- [3] 曾虹燕,周朴华. 贯叶连翘挥发性成分分析[J]. 中药材,2000,23(12):752-753.
- [4] 丛浦珠,李笋玉. 天然有机质谱学[M]. 北京:中国医药科技出版社,2003:86.
- [5] 丛浦珠,苏克曼. 分析化学手册. 质谱分析[M]. 北京:化学工业出版社,2000:110-115.
- [6] 伊利亚斯·卡斯木,解成喜,熊元君,等. 新疆贯叶金丝桃挥发油化学成分分析[J]. 中成药,2007,29(3):441-442.
- [7] 李惠成,张兵. 西北产贯叶连翘挥发性化学成分研究[J]. 宝鸡文理学院学报:自然科学版,2006,26(3):200-203.
- [8] 吕英刚,刘世安,吴敏菊,等. 山东贯叶连翘挥发油成分分析[J]. 中国中医药信息杂志,2007,14(8):42-43.
- [9] 孙建勋,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):96-99.
- [10] Schwoba I, Bessièreb J M, Vianoa J. Composition of the essential oils of *Hypericum perforatum* L. from southeastern France[J]. C R Biologies,2002,325(7):781-785.

[责任编辑 顾雪竹]