

冰糖草挥发油化学成分的 GC-MS 分析

姚亮¹, 黄健军^{2*}

(1. 衡阳市中心医院药剂科, 湖南 衡阳 421001; 2. 广西中医学院, 南宁 530001)

[摘要] **目的:** 研究广西产冰糖草挥发油的化学组成及相对含量。**方法:** 采用水蒸气蒸馏法提取黄杞叶中的挥发油, 并通过气相色谱-质谱(GC-MS)联用仪对其化学成分进行分析和鉴定, 用色谱峰面积归一化法计算各组分相对百分含量。**结果:** 从冰糖草挥发油中共分离出 49 个组分, 鉴定了其中 30 个化合物, 占总量的 93.97%, 主要成分为植酮(2-Pentadecanone, 6, 10, 14-trimethyl-, 19.75%)、石竹烯(caryophyllene, 15.33%)、 α -石竹烯(α -caryophyllene, 10.14%)、1S-(1, 3a, 3b, 6a, 6b)-十氢-3a-甲基-6-亚甲基-1-异丙基-环丁烷-[1, 2, 3, 4]并二环戊烯、(cyclobuta [1, 2: 3, 4] dicyclopentene, decahydro-3a-methyl-6-methylene-1-(1-methylethyl)-, [1S-(1. alpha., 3a. alpha., 3b. beta., 6a. beta., 6b. alpha.)], 6.53%)、氧化石竹烯(Caryophyllene oxide, 4.90%)、表双环倍半水芹烯[(+)-Epi-bicyclosesquiphellandrene, 4.69%]、芳姜黄酮(Ar-tumerone, 4.57%)、十七烷(heptadecane, 4.13%)、肉豆蔻醛(tetradecanal, 2.33%)、邻苯二甲酸异丁基十一烷酯(phthalic acid, isobutyl undecyl ester, 2.11%)等。**结论:** 广西产冰糖草挥发油中含脂肪酸、酯类、醇类、醛类、炔类等多种化学成分; 分析结果可为冰糖草的质量控制提供依据, 并为提高冰糖草的进一步开发利用提供了科学依据。

[关键词] 冰糖草; 挥发油; 水蒸气蒸馏; 气相质谱-质谱(GC-MS)

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)05-0101-03

GC-MS Analysis of Chemical Components of Volatile Oil from Sweet Broomwort Herb

YAO Liang¹, HUANG Jian-jun^{2*}

(1. Hengyang Municipal Center Hospital Pharmacy Department, Hengyang 421001, China;

2 Guangxi Traditional Chinese Medical University, Nanning 530001, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze the chemical constituents of the volatile oil from Sweet Broomwort Herb in Guangxi and determine their contents. **Method:** The volatile oil was extracted from Sweet Broomwort Herb by steam distillation, the amount of the components from the volatile oil was separated and identified by GC-MS, and the relative content of each component was calculated by area normalization method. **Result:** Forty nine compounds were separated by GC and 30 of them were identified, which accounted for 93.97% of volatile oil. The major components were 2-pentadecanone, 6, 10, 14-trimethyl- (19.75%), caryophyllene (15.33%), α -caryophyllene (10.14%), (cyclobuta [1, 2: 3, 4] dicyclopentene, decahydro-3a-methyl-6-methylene-1-(1-methylethyl)-, [1S-(1. alpha., 3a. alpha., 3b. beta., 6a. beta., 6b. alpha.)] (6.53%), caryophyllene oxide (4.90%), (+)-epi-bicyclosesquiphellandrene (4.69%), Ar-tumerone (4.57%), heptadecane (4.13%), tetradecanal (2.33%), phthalic acid, isobutyl undecyl ester (2.11%) et al. **Conclusion:** The volatile oils mainly consisted of fatty acid, esters, alcohols, aldehydes, hydrocarbons; the analytic results can provided evidence for quality control and further exploitation of Sweet Broomwort Herb.

[Key words] Sweet Broomwort Herb; volatile oil; steam distillation; GC-MS

[收稿日期] 20111031(016)

[第一作者] 姚亮, 主管药师, 从事药事管理以及药物制剂研究, E-mail: hengyangyaoliang@126.com

[通讯作者] * 黄健军, 硕士, 讲师, 从事中药活性成分的研究, E-mail: hjj198110@163.com

冰糖草为玄参科植物野甘草,以全株用药,又名野甘草,假甘草,假枸杞,通花草,米碎草等。该植物为多年生草本植物,我国主要分布在广西、广东、福建、台湾等地,其叶甘,性凉;能疏风止咳,清热利湿,主治肺热咳嗽、暑热吐泻、脚气浮肿、咽喉肿痛、湿疹、热痱等^[1-2]。在印度,野甘草用于治疗牙痛、淋病、糖尿病和胃疾病;在巴拉圭,用于治疗胃疾病和肝功能障碍等^[3]。查阅国内外文献,未见对冰糖草挥发油化学成分的相关报道,为进一步开发利用该民间习用草药,本文首次对新鲜采集的黄杞叶(采自广西北海市)以水蒸气蒸馏法提取挥发油,气相色谱联用技术(GC-MS)鉴定冰糖草挥发油成分,归一化法测定各成分相对含量^[4-6],为冰糖草的综合开发利用提供理论依据。

1 仪器与试剂

Agilent7890A /5975C 气质联用仪(美国, Agilent); LG16-W 高速微量离心机(北京医用离心机厂);无水硫酸钠为分析纯;冰糖草药材于 2011 年 10 月采自广西北海市,经鉴定为玄参科植物野甘草的新鲜全株。

2 方法

2.1 冰糖草挥发油提取 取新鲜的冰糖草 100 g, 剪碎,加水 1 L,浸泡 12 h,按《中国药典》中挥发油测定法甲法水蒸气蒸馏法,经水蒸气蒸馏得到具有芳香气味的透明油状液体,得油率 0.47%。提取的挥发油用适量乙酸乙酯溶解,经无水硫酸钠干燥,离心后取上清液,待分析。

2.2 气相色谱-质谱分析条件

2.2.1 气相色谱 石英毛细管色谱柱(0.25 μm × 250 μm × 30 m)。程序升温条件柱温 80 ℃,

保留 1 min,以 50 ℃·min⁻¹升至 180 ℃,保留 1 min,以 25 ℃·min⁻¹升至 250 ℃,保留 1 min,进样温度 250 ℃,载气 He(1.0 mL·min⁻¹),柱前压 12 030 KPa,分流比 20:1,进样量 2.0 μL。

2.2.2 质谱条件 电离方式 EI,电子能量 70 eV,离子源温度 230 ℃,加速电压 1 612 eV,质谱接口温度 280 ℃,质量扫描范围 m/z 50 ~ 550,扫描间歇 2.94 次/s。

2.2.3 检测方法 取所得挥发油(乙酸乙酯溶液)进行 GC-MS 检测,得到样品的总离子流图(图 1)。鉴定各种成分,并用峰面积归一化法计算各成分在挥发油的相对含量。

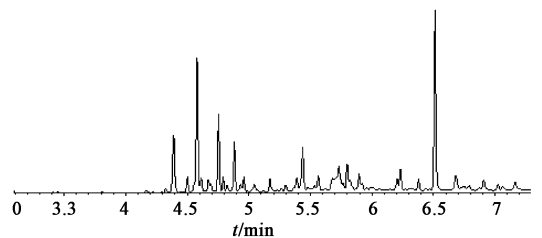


图 1 冰糖草挥发油成分总离子流图

3 结果

对总离子流图中各峰经质谱扫描,本次试验共分离出 49 个峰,得到的成分质谱经 HPMSD 化学工作站 NIST08、WILEY 标准谱图库检索,人工谱图解析和查对相关资料,鉴定出 30 种成分,占其挥发油总相对含量的 93.97%,冰糖草水蒸气蒸馏的挥发油以植酮(2-pentadecanone, 6, 10, 14-trimethyl-, 19.75%)为主成分,以石竹烯(caryophyllene, 15.33%)、α-石竹烯(alpha.-caryophyllene, 10.14%)为次主成分,结果见表 1。

表 1 冰糖草挥发油化学成分分析

No.	保留时间 <i>t_R</i> /min	化合物	相对分子 质量	分子式	相对含量 /%	符合度 /%
1	3.81	正十三烷 tridecane	184.36	C ₁₃ H ₂₈	0.11	95
2	4.17	2-甲氧基-3-(2-丙稀基)-苯酚 phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)-	164.20	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.28	97
3	4.33	蒾烯 copaene	204.35	C ₁₅ H ₂₄	0.43	99
4	4.39	1S-(1,3a,3b,6a,6b)-十氢-3a-甲基-6-亚甲基-1-异丙基-环丁烷-[1,2,3,4]并二环戊烯 cyclobuta[1,2:3,4]dicyclopentene, decahydro-3a-methyl-6-methylene-1-(1-methylethyl)-, [1S-(1.alpha., 3a.alpha., 3b.beta., 6a.beta., 6b.alpha.)]-	204.35	C ₁₅ H ₂₄	6.53	95
5	4.50	[1R-(1R*, 4Z, 9S*)]-4,11,11-三甲基-8-亚甲基-二环[7.2.0]4-十一烯 bicyclo[7.2.0]undec-4-ene, 4,11,11-trimethyl-8-methylene-, (1R, 4Z, 9S)-	204.35	C ₁₅ H ₂₄	1.41	98
6	4.58	石竹烯 caryophyllene	204.35	C ₁₅ H ₂₂	15.33	99

续表 1

No.	保留时间 t_R /min	化合物	相对分子 质量	分子式	相对含量 /%	符合度 /%
7	4.61	2-异丙基-5-甲基-9-甲烯基-双环[4.4.0]癸-1-烯 bicyclo[4.4.0]dec-1-en,2-isopropyl-5-methyl-9-methylene	204.35	C ₁₅ H ₂₄	1.32	96
8	4.67	环十二烷 cyclododecane	168.32	C ₁₂ H ₂₄	2.03	96
9	4.75	α -石竹烯 alpha.-caryophyllene	204.35	C ₁₅ H ₂₄	10.14	96
10	4.79	十五烷 Pentadecane	212.41	C ₁₅ H ₃₂	1.32	97
11	4.82	[s-(E,E)]-1-甲基-5-亚甲基-8-异丙基-1,6-环癸二烯 1,6-cyclodecadiene,1-methyl-5-methylene-8-(1-methylethyl)-, [s-(E,E)]-	204.35	C ₁₅ H ₂₄	0.74	99
12	4.88	表双环倍半水芹烯(+)-epi-bicyclosquiphellandrene	204.35	C ₁₅ H ₂₄	4.69	95
13	4.94	α -衣兰油烯 alpha.-muurolene	204.35	C ₁₅ H ₂₄	0.92	98
14	4.96	γ -榄香烯 gamma.-elemene	218.39	C ₁₆ H ₂₆	1.23	87
15	5.04	4,7-二甲基-1-(1-甲基)-1,2,3,5,6,8a-六氢-(1S-顺式)-萘 naphthalene,1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1S-cis)-	204.35	C ₁₅ H ₂₄	1.31	99
16	5.17	(6E)-3,7,11-三甲基十二碳-1,6,10-三烯-3-醇 nerolidol	222.37	C ₁₅ H ₂₆ O	1.40	83
17	5.30	十六烷 hexadecane	226.44	C ₁₆ H ₃₄	0.57	96
18	5.39	匙桉醇 espatulenol	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	1.76	99
19	5.44	氧化石竹烯 caryophyllene oxide	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	4.90	99
20	5.73	芳姜黄酮 ar-tumerone	216.32	C ₁₅ H ₂₀ O	4.57	94
21	5.80	十七烷 heptadecane	240.47	C ₁₇ H ₃₆	4.13	99
22	5.90	肉豆蔻醛 tetradecanal	212.37	C ₁₄ H ₂₈ O	2.33	91
23	6.20	1,2-环氧十八烷 oxirane, hexadecyl-	268.48	C ₁₈ H ₃₆ O	1.22	93
24	6.38	十六醛 hexadecanal	240.42	C ₁₆ H ₃₂ O	1.10	94
25	6.43	菲 phenanthrene	178.23	C ₁₄ H ₁₀	0.32	93
26	6.51	植酮 2-pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-	268.48	C ₁₈ H ₃₆ O	19.75	97
27	6.68	邻苯二甲酸异丁基十一烷酯 phthalic acid, isobutyl undecyl ester	320.42	C ₁₉ H ₂₈ O ₄	2.11	90
28	6.88	正十五碳醛 tetradecanal	226.40	C ₁₅ H ₃₀ O	0.38	86
29	7.06	棕榈酸 n-hexadecanoic acid	256.42	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0.48	94
30	7.17	丁基异丁基邻苯二甲酸酯 1,2-benzenedicarboxylic acid, butyl 2-methylpropyl ester	278.34	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	1.16	95

4 讨论

本文首次对冰糖草挥发油化学成分进行研究,共分离出 49 个峰,通过 GC-MS 解析,鉴定出 30 种化合物,其主要成分为植酮(2-pentadecanone, 6, 10, 14-trimethyl-, 19.75%)、石竹烯(caryophyllene, 15.33%)、 α -石竹烯(alpha.-caryophyllene, 10.14%)等。

玄参科的许多植物都含有丰富的挥发油,其中的化学成分特别是萜类有广泛的生理活性,因此冰糖草挥发油的药理作用值得深入研究。另外,本研究为民间常用草药冰糖草的应用提供了理论参考依据,为冰糖草资源进一步开发利用提供科学依据。

[参考文献]

[1] 江苏新医学院. 中药大辞典. 下册[M]. 上海:上海人

民出版社,1977; 2132.

- [2] 国家中医药管理局. 中华本草. 第7册[M]. 上海:上海科学技术出版社,1999; 389.
- [3] 李宗友,倪慕云. 野甘草的化学、药理[J]. 国外医学:中医中药分册,1994, 16(2): 11.
- [4] 黄燕,吴怀恩,韦志英,等. 大头陈挥发油的化学成分分析及其抗菌活性[J]. 中国实验方剂学杂志,2011, 17(12): 79.
- [5] 李海军,明磊,卢丹,等. 林下参挥发性成分的 GC-MS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2010, 16(14): 91.
- [6] 孙慧玲,王俊霞,顾雪竹,等. 山胡椒叶及果实挥发性成分分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2011, 17(7): 94.

[责任编辑 蔡仲德]