

夜合花挥发油化学成分的 GC-MS 分析

朱小勇, 邵敏敏, 张宏建, 卢汝梅*
(广西中医学院, 南宁 530001)

[摘要] 目的: 研究夜合花挥发油的化学成分。方法: 利用水蒸气蒸馏法及超临界 CO₂ 萃取法提取桂产夜合花挥发油, 用 GC-MS 联用技术对其化学成分进行分离鉴定, 用面积归一化法确定各成分的相对含量。结果: 水蒸气蒸馏法提取的挥发油鉴定 56 个化合物, 占挥发油总量的 87.46%, 超临界 CO₂ 萃取法提取的挥发油鉴定 25 个化合物, 占总量的 95.86%。结论: 桂产夜合花挥发油主要成分是 α -蒎烯、橙花叔醇、石竹烯、吉玛烯 D、双环吉玛烯, 与文献报道其他产地的夜合花挥发油成分有明显差异。

[关键词] 夜合花; 挥发油; CO₂ 超临界萃取; 水蒸气蒸馏; 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(2011)08-0125-03

Analysis of Chemical Constituents of Essential Oils from *Magnolia coco* by GC-MS

ZHU Xiao-yong, SHAO Min-min, ZHANG Hong-jian, LU Ru-mei*
(Guangxi Traditional Chinese Medical University, Nanning 530001, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of the essential oils from *Magnolia coco*. **Method:** The essential oils were extracted by steam distillation (SD) and supercritical carbon dioxide extraction (SFE), and then the constituents were separated and identified by GC-MS. **Result:** Fifty six compounds were isolated and identified by SD that composed about 87.46% of the total essential oils; and 25 compounds were isolated and identified by SFE that composed about 95.86% of the total essential oils. **Conclusion:** The principal constituents of essential oils in *M. coco* from Guangxi are α -pinene, nerolidol, caryophyllene, germacrene D, bicyclogermacrene, which are very different from the other origin.

[Key words] *Magnolia coco*; essential oils; steam distillation; supercritical carbon dioxide extraction; GC-MS

夜合花为木兰科木兰属植物 *Magnolia coco* (Lour.) DC. 的干燥花, 主产于广东、广西、福建、台湾、云南等地, 在广东、广西等地习惯作“合欢花”使用。其性味甘、平, 归心、肝经, 有行气祛瘀、止咳止带之功, 主治胁肋胀痛、乳房胀痛、疝气痛、癥瘕及跌

打损伤、失眠、咳嗽气喘、白带过多^[1-2]。研究表明其茎含氧黄心树碱, 木兰花碱, 夜合花碱, 10-羟基番荔枝碱等多种生物碱, 其花及叶含挥发油^[3], 广东合欢花油主要成分是橙花叔醇、十六酸、亚油酸等^[4]。但桂产夜合花挥发油的研究未见报道, 我们采用水蒸气蒸馏提取法 (SD) 及超临界 CO₂ 萃取法 (SFE) 提取夜合花挥发油, 采用 GC-MS 方法对其化学成分进行了分离鉴定, 对比不同产地和不同方法提取夜合花挥发油的化学成分, 为桂产夜合花的进一步开发利用提供科学依据。

1 材料

美国 Agilent5973N 气相色谱-质谱联用仪; 华黎

[收稿日期] 20101228(006)

[第一作者] 朱小勇, 工程师, 在职研究生学历, 从事中药提取及制剂工艺研究, Tel: 13978849718, E-mail: zhxy69@163.com

[通讯作者] * 卢汝梅, 教授, 博士, 从事中药化学成分和质量标准研究, Tel: 13507714262, E-mail: lrm1969@163.com

HL-(5 + 1)L/50 MPa-II AQ 型超临界流体(CO₂)萃取装置;夜合花采自广西中医学院校园,经广西中医学院药用植物园朱意麟工程师鉴定为木兰科木兰属植物 *M. coco*(lour.) DC。

2 方法与结果

2.1 挥发油的提取

2.1.1 水蒸气蒸馏法(SD 法) 鲜夜合花切碎,称取 80 g,用挥发油提取器按常规方法水蒸气蒸馏提取至挥发油量不再增加,得到有清香气味的微黄色油状液体 0.25 g,得率为 0.31%。

2.1.2 超临界 CO₂ 萃取法(SFE 法) 鲜夜合花切碎,称取 100 g,用 CO₂ 超临界萃取装置提取,提取条件萃取釜 28 MPa,54 ℃,分离釜 I 4.5 MPa,40 ℃,分离釜 II 5 MPa,34 ℃,萃取 1 h,得黄绿色黏稠油状物 2.93 g,收率为 2.93%。

2.2 气相色谱-质谱测定条件

2.2.1 气相色谱条件 色谱柱 HP-5MS 毛细管柱(0.25 μm × 0.25 μm × 30 m);载气氮气,流速 1.0 mL·min⁻¹,进样量 0.2 μL,倍增器电压 1 294 V,接口温度 280 ℃。

2.2.2 SD 法挥发油升温程序 柱初温 70 ℃,保持 3 min;以 5 ℃·min⁻¹ 上升至 90 ℃,保持 5 min;再以 5 ℃·min⁻¹ 上升至 120 ℃,保持 5 min;再以 5 ℃·

min⁻¹ 上升至 150 ℃,保持 3 min;再以 5 ℃·min⁻¹ 上升至 180 ℃,保持 2 min。

2.2.3 SFE 法挥发油升温程序 柱初温 70 ℃,保持 3 min;以 5 ℃·min⁻¹ 上升至 90 ℃,保持 2 min;再以 5 ℃·min⁻¹ 上升至 115 ℃,保持 7 min;再以 3 ℃·min⁻¹ 上升至 125 ℃,保持 6 min;再以 3 ℃·min⁻¹ 上升至 150 ℃,保持 3 min。

2.2.4 质谱条件 电离方式 EI,电子能量 70 eV,离子源温度 230 ℃,扫描质量范围 *m/z* 40 ~ 550。

2.3 化学成分分析 样品用重蒸乙醚稀释后进样,按上述条件进行 GC-MS 分析,所得色谱和质谱信息经计算机数据处理系统进行自动检索和谱库(Nist02.1, Wiley275. L)对照,结合有关资料进行人工检索与解析,鉴定夜合花挥发油中的化学成分,用面积归一化法确定了各成分的质量分数。

3 结果

挥发油 GC-MS 分析结果见表 1 和表 2,由此可知 SD 法提取的挥发油中分离出 100 个色谱峰,鉴定其中 56 个化合物,占挥发油总量的 87.46%。SFE 法提取的挥发油中分离出 37 个色谱峰,鉴定其中 25 个化合物,占挥发油总量的 95.86%。2 种方法提取的挥发油主要成分都是 α-蒎烯、橙花叔醇、石竹烯、吉玛烯 D、双环吉玛烯。

表 1 水蒸气蒸馏法提取夜合花挥发油的化学成分分析

No.	<i>t_R</i> /min	化合物	相对含量 /%	No.	<i>t_R</i> /min	化合物	相对含量 /%
1	4.54	α-蒎烯	20.23	30	24.49	β-人参烯	0.98
2	4.80	蒎烯	1.02	31	24.72	α-石竹烯	2.24
3	5.32	β-水芹烯	0.63	32	25.03	别香橙烯	0.56
4	5.45	β-蒎烯	5.86	33	25.68	异喇叭烯	0.19
5	5.71	β-月桂烯	2.69	34	25.84	γ-依兰油烯	0.36
6	6.66	3-蒎烯	0.87	35	26.05	吉玛烯 D	6.90
7	6.73	桉叶油素	1.07	36	26.70	双环吉玛烯	6.60
8	7.14	β-罗勒烯	0.43	37	26.82	α-依兰油烯	0.35
9	8.38	异松油烯	0.08	38	27.07	β-杜松烯	0.27
10	8.80	芳樟醇	0.55	39	27.20	α-金合欢烯	0.19
11	9.39	(<i>E</i>)-4,8-二甲基-1,3,7-壬三烯	0.06	40	27.32	4,7 二甲基-1-异丙基-1,2,4a,5,6,8a-六氢萘	0.15
12	12.31	L-4-松油醇	0.05	41	27.71	δ-杜松烯	1.18
13	13.03	松油醇	0.20	42	28.00	1,6 二甲基-4-异丙基-1,2,3,4,4a,7-六氢萘	0.18
14	13.30	桃金娘醇	0.04	43	28.18	γ-杜松烯	0.10
15	15.96	香叶醇甲酸酯	0.03	44	28.68	α-古芸烯	0.24
16	19.02	α-松油烯	0.38				
17	19.52	α-葑烯	0.17				

续表 1

No.	t_R /min	化合物	相对含量 /%	No.	保留时间 /min	化合物	相对含量 /%
18	20.26	(+)-cycloisotavene	0.04	45	28.85	elixene	2.10
19	20.47	依兰烯	0.32	46	29.40	橙花叔醇	12.23
20	20.69	胡椒烯	0.74	47	29.70	(-)-匙叶桉油烯醇	0.20
21	21.41	β -葑澄茄油烯	0.85	48	29.78	氧化石竹烯	0.41
22	21.55	α -榄香烯	1.54	49	29.99	白菖油萜	0.86
23	22.24	异石竹烯	0.40	50	30.18	新丁香烯	0.39
24	23.08	石竹烯	10.18	51	30.56	喇叭茶醇	0.37
25	23.33	吉玛烯 B	0.03	52	31.27	α -紫穗槐烯	0.28
25	23.46	(+)-表二倍半水芹烯	0.09	53	32.06	异匙叶桉油烯醇	0.16
27	23.76	γ -榄香烯	0.51	54	33.92	石竹烯(I1)	0.09
28	23.88	α -姜烯	0.41	55	35.06	缬草萜烯醛	0.13
29	24.22	α -杜松烯	0.22	56	39.10	vatirene	0.06

表 2 超临界 CO₂ 萃取法提取夜合花挥发油的化学成分分析

No.	t_R /min	化合物	相对含量 /%	No.	t_R /min	化合物	相对含量 /%
1	4.62	α -蒎烯	9.87	14	21.97	石竹烯	22.55
2	5.51	β -蒎烯	1.14	15	22.57	(+)-表二倍半水芹烯	0.36
3	6.61	1,4-二甲基-2-乙基苯	0.11	16	22.90	γ -榄香烯	3.26
4	13.75	对枯茗醛	2.13	17	23.72	β -人参烯	1.63
5	15.03	十二烷	0.16	18	23.96	α -石竹烯	3.84
6	15.79	十三烷	0.21	19	24.38	别香橙烯	1.75
7	17.41	茨烯	5.43	20	25.60	吉玛烯 D	13.76
8	19.12	胡椒烯	0.54	21	25.89	4a,8-二甲基-2-烯丙基-1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢萘	0.40
9	19.37	α -葑澄茄油烯	2.45	22	26.59	双环吉玛烯	8.62
10	20.22	β -葑澄茄油烯	2.24	23	27.15	十六烷	1.93
11	20.36	α -榄香烯	3.02	24	32.13	橙花叔醇	7.48
12	20.91	十五烷	0.29	25	34.72	二十烷	0.49
13	21.21	异石竹烯	2.20				

4 讨论

夜合花挥发油化学成分以萜烯及其含氧衍生物为主,SD法和SFE法提取的挥发油主要成分基本相同,但是相对含量有所差别。据文献报道广东产夜合花挥发性的主要成分是橙花叔醇(51.69%)、十六酸(11.13%)、亚油酸(4.54%)^[4];而昆明产夜合花叶精油的主要成分是松油烯(37.570%)、松油醇(6.504%)、 α -蒎烯(3.499%)^[5],可见产地及用药部位不同,夜合花挥发油化学成分有明显差异,今后应该对其化学成分与药理作用的相关性进行研究,为夜合花药材的开发利用提供必要的科学依据。

[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,1999:1533.
- [2] 广东中药志编辑委员会. 广东中药志. 第一卷[M]. 广州:广东科技出版社,1994:400.
- [3] 黄海媚,罗集鹏. 广东合欢花的本草考证与紫外光谱鉴别[M]. 中药材,2005,28(3):186.
- [4] 赵敏华. 广东合欢花挥发油化学成分气相色谱-质谱联用分析[M]. 时珍国医国药,2000,11(7):585.
- [5] 芮和恺,季伟良,张茂钦,等. 夜合花叶的精油成份研究[M]. 天然产物研究与开发,1991,3(2):39.

[责任编辑 蔡仲德]