

金花葵花挥发油的气质联用成分分析

王刚*, 姚佳

(遵义医学院 药物化学教研室, 贵州 遵义 563003)

[摘要] 目的:分析金花葵花挥发油的化学成分。方法:采用微波萃取法与水蒸气蒸馏法从金花葵花中提取挥发油,用归一化法测定其百分含量。用气相色谱-质谱法对化学成分进行鉴定。结果:微波萃取法提取的挥发油共鉴定了 34 种成分,占挥发油总成分的 99.35% 左右,水蒸气蒸馏法提取挥发油共鉴定了 37 种成分,占挥发油总成分的 94.81% 左右。结论:所用方法为金花葵花的合理利用提供了科学依据。

[关键词] 金花葵花;挥发油;气相色谱-质谱

[中图分类号] R 284.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-9903(2010)06-0116-04

GC-MS Analysis of Chemical Constituents of the Essential Oil in Flower of *Hibiscus manihot* L.

WANG Gang*, YAO Jia

(Department of Medicinal Chemistry, Zunyi Medical College, Zunyi 563003, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze the main chemical constituents of the essential oil in flower of *H. manihot*. **Method:** The essential oils were extracted from flower of *Hibiscus manihot* L. by microwave-assisted extraction (MAE) and steam distillation (SD). The amount of the components from the essential oil were determined by normalization method. The components separated were identified by GC-MS. **Result:** There were 34 components from *Toona sinensis* Roem. by MAE that composed of about 99.35% of the total essential oil were separated and identified; There were 37 components from *Toona sinensis* Roem. by SD that composed of about 94.81% of the total essential oil were separated and identified. **Conclusion:** The present study provide scientific bases for exploitation of flower of *H. manihot* in reason.

[Key words] flower of *Hibiscus manihot* L.; supercritical fluid extraction; steam distillation; GC-MS

金花葵又名金芙蓉、菜芙蓉、野芙蓉 *Hibiscus manihot* L., 为锦葵科秋葵属一年生草本植物,是濒于灭绝的珍稀植物,其花具食用、药用、保健功能,有较高的利用价值^[1]。能清热、凉血、解毒,其花无毒,具有清利湿热、消炎镇痛之功效,内服主治五淋、水肿,外用治疗汤水烫伤^[2]。金花葵挥发油有报道,但其花挥发油的化学成分尚未见报道^[3]。本文首次采用微波萃取法(MAE法)、水蒸气蒸馏法(SD法)结合GC-MS对金花葵花进行挥发性成分的研究。

1 仪器与试剂

HP 6890/HP 5973NGC-MS 联用仪(美国惠普公司); XH-100A 微波萃取器(北京祥鹤科技公司); R-210 型旋转薄膜蒸发仪(瑞士 Buchi 公司)。

金花葵花,于 2009 年 3 月采购自江西渝水地区,经遵义医学院药学院杨建文副教授鉴定为锦葵科植物 *H. manihot* 干燥的花蕾。正己烷、无水硫酸钠均为分析纯。

2 方法

2.1 花葵花挥发油提取 MAE 法:称取新鲜金花葵花 50 g,粉碎置于挥发油提取器中,加水适量,浸泡过夜,在辐射时间 3 h、微波功率为 600 W 的条件下进行微波萃取 2 次,金花葵子挥发油得油率为 1.34%,提取的挥发油用适量正己烷溶解,经无水硫酸钠干燥后得无色油状物,具有芳香气味。

SD 法:称取新鲜金花葵花 50 g,粉碎置于挥发

[收稿日期] 2009-12-21

[通讯作者] * 王刚,讲师,主要从事药理学教学、科研工作, Tel: (0852) 8609461, E-mail: wg8855350@163.com

油提取器中,加水适量,浸泡过夜,蒸馏时间为 6 h,萃取 2 次,金花葵花挥发油得油率为 0.78%,提取的挥发油用适量正己烷溶解,经无水硫酸钠干燥后得无色油状物,具有芳香气味。

2.2 金花葵花挥发油成分定性定量分析

取金花葵花提取物适量,采用 GC-MS 仪器进行分离测定。

气相色谱条件 HP-5MS(0.25 mm × 30 m, 0.25 μm)弹性石英毛细管柱;采用程序升温 50 °C 保持 5 min,以 7 °C · min⁻¹升至 200 °C,恒温 10 min,又以 3 °C · min⁻¹升至 250 °C,恒温 20 min;气化室温度 260 °C;载气为高纯氦气(99.999%);载气流量 1.0 mL · min⁻¹;进样量 1 μL(正己烷溶液);分流比 20:1。

质谱条件 离子源为 EI 源;离子源温度 230

°C;四极杆温度 150 °C;电子能量 70 eV;发射电流 34.6 μA;倍增器电压 1 994 kV;接口温度 250 °C;溶剂延迟 4 min;质量范围 *m/z* 10 ~ 550。

3 结果

取 MAE 法、SD 法所得挥发油各 1 μL(正己烷溶液),用 GC-MS 分析鉴定,分别分离出 36 种成分和 41 种成分,见图 1、2,通过 HPMSD 化学工作站检索 Nist05 标准质谱图库和 WileyNist05 质谱图库,并结合有关文献谱图解析^[4],鉴定出其中 34 个(MAE 法)和 37 个(SD 法)化合物,其相对峰面积分别占总峰面积的 99.35% 和 94.81%。通过 HPMSD 化学工作站数据处理系统,按峰面积归一化法计算求得各化学成分在挥发油中的相对含量(表 1)。

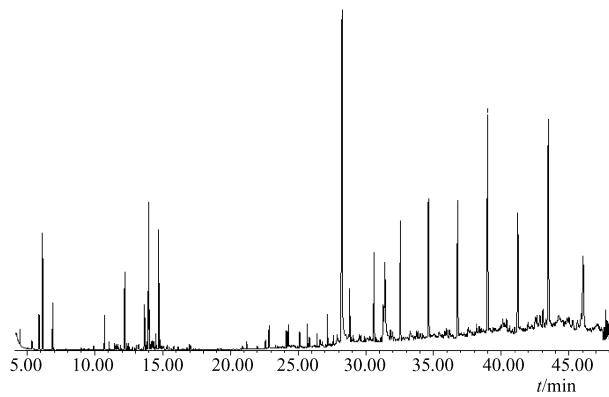


图 1 金花葵花 SD 法提取挥发油成分 GC-MS 总离子流色谱图

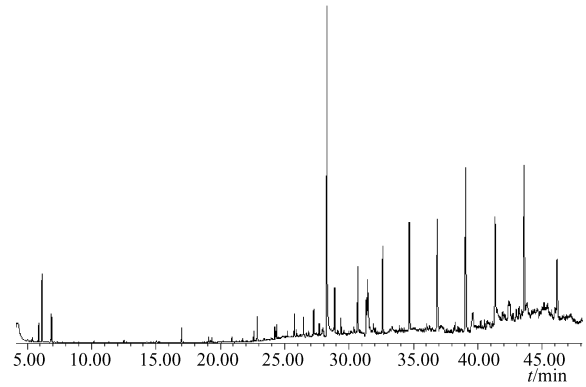


图 2 金花葵花 MAE 法提取挥发油成分 GC-MS 总离子流色谱图

表 1 金花葵花挥发油的化学成分

No.	<i>t</i> /min	化合物	相对分子质量	分子式	相对峰面积/%	
					SD	MAE
1	4.476	乙酸丁酯(acetic acid, butyl ester)	116.16	C ₆ H ₁₂ O ₂	0.45	—
2	5.356	4-羟基-4-甲基-2-戊酮(2-pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-)	116.16	C ₆ H ₁₂ O ₂	0.36	—
3	5.389	氯苯(benzene, chloro-)	112.56	C ₆ H ₅ Cl	—	0.24
4	5.875	乙苯(ethylbenzene)	106.17	C ₈ H ₁₀	1.04	0.96
5	6.129	对二甲苯(<i>p</i> -xylene)	106.17	C ₈ H ₁₀	3.78	3.81
6	6.874	间二甲苯(benzene, 1,3-dimethyl-)	106.17	C ₈ H ₁₀	1.33	1.35
7	10.715	1,2,3-三甲苯(benzene, 1,2,3-trimethyl-)	120.19	C ₉ H ₁₂	0.90	—
8	11.061	苯丙烯(allylbenzene)	118.18	C ₉ H ₁₀	0.21	—
9	12.168	1,2-二甲苯-4-乙基-苯(benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-)	138.25	C ₁₀ H ₁₈	1.50	—
10	12.206	1-甲基-3-(1-甲基-乙基)苯(benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-)	138.25	C ₁₀ H ₁₈	1.89	—
11	12.503	N,N-二甲基-苯胺(benzenamine, N,N-dimethyl-)	121.18	C ₈ H ₁₁ N	—	0.15
12	13.670	2,3-二氢-5-甲基-1H-茚(1H-indene, 2,3-dihydro-5-methyl-)	133.21	C ₁₀ H ₁₃	1.32	—

续表 1

No	t/min	化合物	相对分子质量	分子式	相对峰面积/%	
					SD	MAE
13	13.929	2,3-二氢-4-甲基-1H-茚(1H-indene, 2,3-dihydro-4-methyl-)	133.21	C ₁₀ H ₁₃	1.44	—
14	13.983	1,2,3,5-四甲苯(benzene, 1,2,3,5-tetramethyl-)	134.22	C ₁₀ H ₁₄	3.64	—
15	14.707	萘(naphthalene)	128.17	C ₁₀ H ₈	3.22	—
16	16.981	5-(2-丙烯基)-1,3-苯并噁唑(1,3-benzodioxazole, 5-(2-propenyl)-)	160.19	C ₁₀ H ₁₀ NO	0.22	0.68
17	19.072	十四烷(tetradecane)	198.39	C ₁₄ H ₃₀	—	0.23
18	19.202	二苯醚(diphenyl ether; Benzene, 1,1'-oxyb)	170.21	C ₁₂ H ₁₀ O	—	0.20
19	19.337	2-噻吩基-乙酸-2-甲基-十二烷酯(2-thiopheneacetic acid, tridec-2-ynyl ester)	324.52	C ₁₉ H ₃₂ O ₂ S	—	0.22
20	20.887	十五烷(pentadecane)	212.42	C ₁₅ H ₃₂	—	0.24
21	21.206	丁羟甲苯(butylated hydroxytoluene)	196.33	C ₁₃ H ₂₄ O	0.21	—
22	21.708	斑蝥素(cantharidin)	196.33	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	—	0.17
23	22.594	十六烷(hexadecane)	226.44	C ₁₆ H ₃₄	0.26	0.43
24	22.853	柏木脑(cedrol)	222.37	C ₁₅ H ₂₆ O	0.62	1.12
25	24.209	十七烷(heptadecane)	240.47	C ₁₇ H ₃₆	0.42	0.52
26	24.301	2,6-二甲基十七烷(heptadecane, 2,6-dimethyl-)	268.53	C ₁₉ H ₄₀	—	0.16
27	24.306	2,6,10,14-四甲基十五烷(pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl)	268.53	C ₁₉ H ₄₀	0.30	—
28	24.355	1-甲基-1-乙基-环己烷(cyclohexane, 1-ethyl-1-methyl-)	126.24	C ₉ H ₁₈	0.55	0.58
29	25.182	豆蔻酸(tetradecanoic acid)	228.37	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0.52	0.37
30	25.749	十八烷(octadecane)	254.50	C ₁₈ H ₃₈	0.53	0.91
31	25.889	2,6,10,14-四甲基-十六烷(hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-)	282.55	C ₂₀ H ₄₂	0.31	0.42
32	26.451	6,10,14-三甲基-十五烷-2-酮(2-pentadecanone, 6,10,14-trimethyl)	268.48	C ₁₅ H ₃₆ O	0.33	0.67
33	27.245	十九烷(nonadecane)	268.53	C ₁₉ H ₄₀	0.83	1.03
34	27.672	十六烷酸甲酯(hexadecanoic acid, methyl ester)	270.45	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.24	0.54
35	28.309	软脂酸(n-hexadecanoic acid)	256.43	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	16.09	21.96
36	28.871	二十烷(eicosane)	282.55	C ₂₀ H ₄₂	1.55	2.31
37	29.363	2,2-二甲基-3-反式-(3-甲基-2-丁烯)-6-烯-环己醛(1-formyl-2,2-dimethyl-3-trans-(3-methyl-but-2-enyl)-6-methylidene-cyclohexane)	205.32	C ₁₄ H ₂₁ O	—	0.71
38	30.665	二十一烷(heneicosane)	296.57	C ₂₁ H ₄₄	2.57	2.93
39	31.351	亚油酸(cis-7-dodecen-1-yl acetate)	254.50	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0.75	2.46
40	31.469	顺-9-烯-十八烷酸(oleic-9-enoic Acid)	280.45	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	4.22	2.80
41	32.609	二十二烷(docosane)	310.61	C ₂₂ H ₄₆	4.38	5.40
42	34.684	二十三烷(tricosane)	324.64	C ₂₂ H ₄₅	5.95	6.58
43	36.844	二十四烷(lignocerane)	338.65	C ₂₄ H ₅₀	6.06	7.64
44	39.059	二十五烷(pentacosane)	352.69	C ₂₅ H ₅₂	10.39	12.35
45	41.290	1-碘基十六烷(hexadecane, 1-iodo-)	352.34	C ₁₆ H ₃₃ I	5.60	7.23
46	43.532	二十六烷(hexacosane)	366.71	C ₂₆ H ₅₄	10.83	12.49

4 讨论

金花葵含有多种具有生物活性的化学成分,其挥发油部分主要含有不饱和和脂肪酸成分,不饱和脂肪酸具有多种生理功能,能降低血中胆固醇和甘油三酯,调节心脏功能,降低血液黏稠度,改善血液微循环,提高脑细胞的活性,增强记忆力和思维能力,

增强人体防御系统的功能等^[5]。

表 1 显示出 2 种提取方式所得的挥发油中的化合物及其相对峰面积的差别,如 5-(2-丙烯基)1,3-苯并呋喃(MAE:0.68%, SD:0.18%)、2-噻吩-乙酸-2-甲基-十二烷酯(MAE: 0.22%, SD:-)、软脂酸(下转第 121 页)

标,绘制标准曲线。线性回归方程为: $Y = 1.10 \times 10^5 X + 1.67 \times 10^3$ ($r = 0.9996$)。结果表明阿魏酸对照品在进样量 $0.0605 \sim 0.605 \mu\text{g}$ 线形关系良好。

3.7 稳定性试验 精密吸取同一供试品溶液 $10 \mu\text{L}$,在 24 h 内每隔一段时间进样 1 次,测定阿魏酸含量,表明供试品溶液在 24 h 内基本稳定。RSD 1.05%。

3.8 重复性试验 取同一批号样品(批号 090701)平行 6 份,按 3.3 项下的方法制备成供试品溶液,再按 3.1 项下的色谱条件分别进样 $10 \mu\text{L}$ 测定,计算 RSD 1.96%。

3.9 精密度试验 取同一供试品溶液,连续进样 5 次,分别记录峰面积积分值,RSD 0.97%。

3.10 加样回收率试验 取已知含量的样品 5 份,每份约 0.5 g,精密称定,按 3.3 项下的方法制备成供试品溶液 5 份,分别加入等量的阿魏酸对照品溶液,按 3.1 项下的色谱条件进样测定,计算回收率,结果平均回收率 99.45%,RSD 1.16%。结果见表 1。

表 1 阿魏酸加样回收率试验

称样量 /g	样品中 含量/mg	测得量 /mg	回收率 /%	平均值 /%	RSD /%
0.5300	0.1131	0.2181	100.00		
0.4831	0.1031	0.2061	98.10		
0.4995	0.1066	0.2126	100.95	99.45	1.16
0.4953	0.1057	0.2091	98.48		
0.4822	0.1029	0.2076	99.71		

注:份量均为 0.1050 mg。

3.5.5 样品含量测定 精密称取 4 个不同批号的样品 1 g,按 3.3 项下的方法制备成供试品溶液,分

别按 3.1 项下的色谱条件进样测定,得出质量分数 $0.2134 \sim 0.2321 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,平均值为 $0.2246 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

通过实验测出 4 批样品的含量。平均含量为 $0.2246 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,结合厂方工艺提取率以及药材质量的差异,限度暂拟定为每 1 g 含阿魏酸计算,不得少于 0.22 mg。

4 讨论

本文对当归调经片进行了质量控制标准研究,建立了甘草、黄芪、白芍的薄层鉴别,建立了采用高效液相色谱法测定处方中当归、川芎的有效成分阿魏酸含量的方法。样品处理方法简单,薄层色谱图清晰,含量测定结果准确,重复性良好,可用于该制剂的质量控制。

含量测定用供试溶液的制备过程中,为了保证样品中阿魏酸充分提取,考虑过用甲醇超声 0.5 h 及 1 h,回流提取 0.5 h 及 1 h,阿魏酸转移率低杂质较多,基线和杂质峰有干扰。而用索氏提取器提取,加甲醇适量,浸渍 24 h,回流提取 8 h 可以有效的分离出阿魏酸的峰,而且样品溶液中阿魏酸的损失少。

[参考文献]

- [1] 卫生部药品标准. 中药成方制剂[S]. 第 10 册,1995: 55.
- [2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[S]. 一部. 北京:化学工业出版社,2005:59,附录 1,68,212.
- [3] 张健,金樑,杨传敏,等. 高效液相色谱测定小儿运脾剂中阿魏酸的含量[J]. 中国药房,2005,16(24):1895.

[责任编辑 全燕]

(上接第 118 页)

(MAE: 21.96%, SD: 12.87%)、斑蝥素(MAE: 0.17%, SD:-)、亚油酸(MAE: 2.46%, SD: 0.60%)、1-碘十六烷(MAE: 7.22%, SD:4.48);二十六烷(MAE: 12.49%, SD:8.67%)。MAE 法提取时间短,与 SD 法提取的化学成分有较大差别,能提取出 SD 提取方法无法提取出来的高沸点的化学成分。2 种方法结合可以使挥发性成分的种类和量提取完全。

[参考文献]

- [1] 易剑峰. HPLC 法测定金花葵花中金丝桃苷的含量[J]. 宜春学院学报:自然科学版,2007,29(4):72.
- [2] 吴名全. 珍稀植物——金花葵[J]. 现代园艺,2008,13(10):99.
- [3] 仇燕. 菜芙蓉花中总黄酮微波提取的研究[J]. 中药材,2006,29(4):387.
- [4] 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用[M]. 北京:科学出版社,1987:251.
- [5] 王萍,张银波,江木兰. 多不饱和脂肪酸的研究进展[J]. 中国油脂,2008,33(12):42.

[责任编辑 全燕]