

# 银花泌炎灵片挥发油化学成分的 GC-MS 分析

张庆贺, 刘海宇, 林美好, 李平亚, 刘金平\*

(吉林大学再生医学科学研究所, 长春 130021)

**[摘要]** **目的:**采用气相色谱-质谱联用法对银花泌炎灵片的挥发油成分进行分析,以丰富该制剂的化学成分研究,并为其质量控制提供理论基础。**方法:**采用《中国药典》一部(2010年版)附录 XD 挥发油测定法对银花泌炎灵片的挥发油进行提取,用气相色谱-质谱法对化学成分进行鉴定,以毛细管柱进行分析,面积归一化法测定其相对含量。色谱柱为 Agilent 19091M-436 弹性石英毛细管色谱柱(0.25 mm×30 m,0.25 μm);程序升温,起始温度为 60℃,以 10℃·min<sup>-1</sup>升温至 280℃,保持 12 min;进样口温度为 280℃。质谱条件:电子轰击(EI)离子源,电离电压 70 eV,离子源温度 230℃,扫描范围 *m/z* 20~500。**结果:**共分离出 30 个化学成分,鉴定出其中的 21 种成分,相对含量超过 5% 的成分有棕榈酸(34.15%)、棕榈酸乙酯(21.01%)、1,5,9-三甲基-12-异丙烯基-1,5,9-十四烷环三烯(10.82%)、(Z,Z,Z)-9,12,15-亚油酸乙酯(7.71%)。**结论:**银花泌炎灵片中挥发油成分主要包含棕榈酸,棕榈酸乙酯,亚油酸乙酯类成分等。

**[关键词]** 银花泌炎灵片;挥发油;化学成分;气相色谱-质谱联用仪

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)15-0099-03

## GC-MS Analysis of Volatile Oil Constituents of Yinhuo Miyanling Tablet

ZHANG Qing-he, LIU Hai-yu, LIN Mei-yu, LI Ping-ya, LIU Jin-ping\*

(Institute of Frontier Medical Science of Jilin University, Changchun 130021, China)

**[Abstract]** **Objective:** GC-MS was used to analyze the volatile oil components in Yinhuo Miyanling tablet to enrich the study of chemical composition and provide a theoretical basis for quality control. **Method:** The volatile

**[收稿日期]** 20111201(005)

**[第一作者]** 张庆贺,硕士研究生,从事药物化学研究,E-mail:zhangqh10@mails.jlu.edu.cn,Tel:15043026122

**[通讯作者]** \*刘金平,副教授,从事天然药物化学成分及生物活性的研究,E-mail:liujp@jlu.edu.cn,Tel:0431-85619803

为禹州漏芦药材的特征指纹图谱。但是 14 批药材的共有峰相对峰面积的比值存在差异,表明不同产地禹州漏芦成分含量也存在一定的差异性,其原因可能是受气候或土壤等因素的影响,有必要对禹州漏芦的生长环境进行考察,建立禹州漏芦的 GAP 基地,从源头上保证禹州漏芦药材的质量。

**3.2 检测波长的选择** 采用光电二极管阵列检测器(DAD)对禹州漏芦药材的供试品溶液在 200 nm~400 nm 进行全波长扫描,发现在 280 nm 处的色谱峰基线平稳,能体现较多的吸收峰且强度较大,故选择 280 nm 作为检测波长。

**3.3 梯度洗脱的优化** 通过对不同比例乙腈-0.1% 醋酸水溶液的流动相进行反复试验,尝试了等度洗脱以及多种梯度洗脱的比例,最后确定以乙腈-0.1% 醋酸水溶液(5:95)洗脱至乙腈-0.1% 醋酸水

溶液(85:15)为最佳,各色谱峰分离度好,峰型尖锐,保留时间适中。

### [参考文献]

- [1] 中国药典.一部[S].2010:244.
- [2] 汪毅,李洗,张鹏.禹州漏芦化学成分及药理活性的研究进展[J].中草药,2005,36(2):309.
- [3] 石铸编著.中国植物志.78卷[M].北京:科学出版社,1987:1.
- [4] 詹雪艳,史新元,段天璇,等.色谱指纹图谱相似度方法的研究进展[J].中国实验方剂学杂志,2011,17(2):248.
- [5] 周锐.现代中药质量标准体系与中药指纹图谱[J].中医中药,2007,4(7):221.

[责任编辑 顾雪竹]

oil were extracted with steam distillation method according to ChP (2010). The chemical compositions were separated by GC capillary column chromatography, and the relative content of constituents were determined by area normalization method. The GC-MS analysis was performed on an Agilent 19091M- 436 capillary column (0.25 mm × 30 m, 0.25 μm). The inlet temperature was maintained at 280 °C. The column oven was begun at 60 °C, then programmed from 60 to 280 °C at 10 °C · min<sup>-1</sup>, held for 12 min. Mass spectrometer conditions were: ionization mode, EI electron; energy 70 eV; ion source temperature 230 °C. The mass selective detector was operated in the TIC mode, mass scan range, 20-500 amu. **Result:** Thirty compounds were detected and 21 compounds of them were identified. And the compounds that the relative content was more than 5% were palmitic acid (34.15%), ethyl palmitate (21.01%) and 1, 5, 9-trimethyl-12- (1-methylethenyl) -1, 5, 9-cyclotetradecatriene (10.81%), (Z, Z, Z) -9, 12, 15 -ethyl linoleate (7.71%). **Conclusion:** The main components in the oil were palmitic acid, ethyl palmitate, ethyl linoleate ingredient.

**[Key words]** Yinhua Miyanling tablet; volatile oil; chemical constituents; GC-MS

银花泌炎灵片由金银花、半枝莲、篇蓄、淡竹叶、灯心草、石韦、桑寄生等 10 味中药材组成,具有清热解毒、利湿通淋之功效。用于治疗急性肾盂肾炎、急性膀胱炎等下焦湿热证。临床主要用于急性肾盂肾炎、急性膀胱炎、下焦湿热证,证见发热恶寒、尿频急、尿道刺痛或尿血、腰痛等症<sup>[1]</sup>。目前已有文献就其治疗急性尿路感染<sup>[2]</sup>、急性肾盂肾炎<sup>[3]</sup>、慢性前列腺炎<sup>[4]</sup>等进行了报道,证实其具有良好的药效。对于组方中单味药的药效成分已有相关报道,如金银花中绿原酸的清热解毒之功效<sup>[5]</sup>,石韦中绿原酸和咖啡酸的抗菌消炎、抗氧化作用等<sup>[6]</sup>,未见组方挥发性成分的研究报道,为了全面阐明银花泌炎灵片的化学成分和更好的控制制剂质量,本文对其挥发性成分进行了研究。

## 1 材料与方法

**1.1 材料** AGILENT 5975/6890N 型气相色谱-质谱联用仪(Agilent 公司,美国);挥发油提取器(成都长征化玻有限公司)。银花泌炎灵片(吉林华康药业股份有限公司生产,批号 100315);乙醚、无水硫酸钠为分析纯试剂。

**1.2 挥发油的提取** 取银花泌炎灵片适量,除去包衣,研碎,过 60 目筛后,精密称取 20 g,置于 500 mL 圆底烧瓶中,加入 300 mL 超纯水浸泡 12 h,按《中国药典》<sup>[7]</sup>2010 年版附录方法提取其挥发油,读取挥发油容积后,将上层液体取出,乙醚萃取,加入活化过的无水硫酸钠干燥后置真空干燥箱中室温除去溶剂,得到有特殊气味的浅黄色油状物,得油率为 0.44%。

**1.3 GC-MS 条件** 气相色谱:Agilent 19091M-436 型弹性石英毛细管色谱柱(0.25 mm × 30 m, 0.25 μm),载气为高纯度氦气,体积流量 1 mL · min<sup>-1</sup>,分

流比 50.2:1;进样口温度 280 °C;程序升温,起始温度 60 °C (3 min),10 °C · min<sup>-1</sup>升至 280 °C,保持 12 min。进样量 1 μL,溶剂延迟 1.5 min,气化室温度为 280 °C,倍增器电压 1 952.9 V。

质谱分析条件:电子轰击(EI)离子源,电离电压 70 eV,离子源温度 230 °C,扫描范围 *m/z* 20 ~ 500。质谱检索标准库 NIST 08。

## 2 结果

样品经 GC-MS 分析,得到总离子流(TIC)图,见图 1。所得谱图数据,经 NIST08. L 谱图库自动检索,与标准谱图对照、人工谱图解析等方法确认各化合物,并采用面积归一化法确定各组分的相对百分含量,结果见表 1。

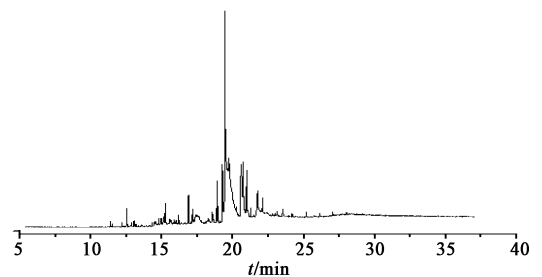


图 1 银花泌炎灵片挥发油的 GC-MS 测定总离子流图

## 3 结论

根据图 1 和表 1 的结果,水蒸汽蒸馏法所得的银花泌炎灵片挥发油中共分离出 30 个峰,鉴定出 21 个成分,占挥发油相对含量的 93.2%。已鉴定的化合物主要包括酸、酯、醇、酮、烯烃、饱和烃和吡啶等 7 类化合物。相对含量超过 5% 的成分有棕榈酸(34.15%)、棕榈酸乙酯(21.01%)、1,5,9-三甲基-12-异丙烯基-1,5,9-十四烷环三烯(10.82%)、(Z,Z,Z)-9,12,15-亚油酸乙酯(7.71%)。参考相

关文献<sup>[8-11]</sup>,发现金银花中的棕榈酸乙酯、棕榈酸甲酯、亚油酸甲酯;半枝莲中的棕榈酸、亚油酸、亚油酸脂类;瞿麦中的植酮;淡竹叶中的植物醇、异植物醇在复方总离子流图中均可检出。

表 1 银花泌炎灵片挥发油的化学成分及相对含量

No.	t/min	化合物	化学式	相对含量/%
1	17.210	十四烷酸乙酯 tetradecanoic acid ethyl ester	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0.22
2	17.657	十四烷酸 tetradecanoic acid	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	2.38
3	17.802	3,7,11,15-四甲基-2-十六烯-1-醇 3,7,11,15-tetramethyl-2-hexadecen-1-ol	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	0.50
4	17.893	植酮 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	1.65
5	18.612	6,10-二甲基十一烷-2-酮 6,10-dimethyl-2-undecanone	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	0.39
6	18.896	棕榈酸甲酯 palmitic acid methyl ester	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	1.49
7	19.228	异植醇 isophytol	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	1.43
8	19.433	棕榈酸 palmitic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	34.15
9	19.560	1,5,9-三甲基-12-异丙烯基-1,5,9-环十四烷三烯 [1,5,9-trimethyl-12-(1-methylethenyl)-1,5,9-cyclotetradecatriene]	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub>	10.81
10	19.723	棕榈酸乙酯 palmitic acid ethyl ester	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	21.01
11	20.243	[1R-(1R,3E,7E,11R,12R)]-4,8,12,15,15-五甲基二环[9.3.1]十五烷-3,7-二烯-12-醇 [1R-(1R,3E,7E,11R,12R)]-4,8,12,15,15-pentamethyl-bicyclo[9.3.1]pentadeca-3,7-dien-12-ol	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O	2.85
12	20.932	9,12-亚油酸甲酯 9,12-menthyl linoleate	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	1.17
13	21.010	(Z,Z,Z)-9,12,15-亚油酸甲酯 (Z,Z,Z)-9,12,15-menthyl linoleate	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	1.44
14	21.693	9,12-亚油酸乙酯 (9,12-ethyl linoleate)	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	4.56
15	21.772	(Z,Z,Z)-9,12,15-亚油酸乙酯 (Z,Z,Z)-9,12,15-ethyl linoleate	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	7.71
16	22.019	亚油酸乙酯 (ethyl linoleate)	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	1.67
17	22.098	1-丁氧基-2,4-二甲基-2-戊烯 1-butoxy-2,4-dimethyl-2-pentene	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	2.40
18	22.309	植物醇 phytol	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	1.06
19	23.143	二十三烷 tricosane	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	1.10
20	25.161	十八烷 octadecane	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0.61
21	29.125	5-甲基-2-苯基吡啶 5-methyl-2-phenylindolizine	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N	0.84

本实验采用 GC-MS 对银花泌炎灵片中挥发性成分进行分析研究,确定其化学成分,可进一步提高对药效物质基础的认识,并为质量控制提供依据。

### [参考文献]

- [1] 吉林华康药业股份有限公司. 银花泌炎灵片介绍[J]. 现代泌尿外科杂志, 2009(5): 440.
- [2] 王冬梅,陈立军,王晓婷. 银花泌炎灵片治疗急性尿路感染 30 例临床观察[J]. 中医药信息, 2006, 23(3): 28.
- [3] 王晓婷,许晶,王冬梅. 银花泌炎灵片治疗急性肾盂肾炎 45 例临床观察[J]. 中医药信息, 2006, 23(2): 39.
- [4] 张福军,刘晓芳. 银花泌炎灵片治疗湿热下注型慢性前列腺炎的临床观察[J]. 临床医药实践, 2010, 19(5B): 599.
- [5] 杨欣,李洪波,陈诚,等. 金银花药性与功效的文献考

- 证[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(18): 220.
- [6] 吴怀恩,劳深,王雯慧,等. HPLC 测定石韦配方颗粒中绿原酸、咖啡酸及芒果苷的含量[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(16): 54.
- [7] 中国药典. 一部[S]. 2010.
- [8] 吉力,潘炯光,徐植灵. 忍冬花挥发油的 GC-MS 分析[J]. 中国中药杂志, 1990, 15(11): 40.
- [9] 王兆玉,汪铁林,成飞龙,等. 半枝莲全草挥发油的 GC-MS 分析[J]. 南方医科大学学报, 2009, 29(7): 1482.
- [10] 余建清,廖志雄,蔡小强,等. 瞿麦挥发油化学成分的气相色谱-质谱分析[J]. 中国医院药学杂志, 2008, 28(2): 157.
- [11] 何跃军. 竹叶挥发油化学成分及其生物活性研究[D]. 北京:中国林业科学研究院, 2009.

[责任编辑 顾雪竹]