

质量 170, 分子式 $C_7H_6O_5$ 。 1H -NMR 数据与文献报道的一致^[5], 鉴定化合物 V 为没食子酸。

化合物 VI: 白色针晶(甲醇), mp 203~205 °C; ESI-MS 正离子检测: 169[M+H]⁺, 负离子检测: 167[M-H]⁻, 相对分子质量为 168。 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据与文献报道的一致^[6], 鉴定化合物 VI 为香草酸。

化合物 VII: 黄色粉末(甲醇), mp 274.0~276.0 °C, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 示为黄酮类化合物。ESI-MS 正离子检测: 287[M+H]⁺, 负离子检测: 285[M-H]⁻, 相对分子质量 286, 分子式 $C_{15}H_{10}O_6$ 。 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 数据与文献报道的一致^[7,8], 鉴定化合物 VII 为山柰酚。

化合物 VIII: 黄色粉末, mp 234~236 °C, 盐酸-镁粉反应显红色。ESI-MS 正离子检测: 617[M+Na]⁺, 负离子检测: 593[M-H]⁻, 相对分子质量 594, 分子式 $C_{30}H_{26}O_{13}$ 。 1H -NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 12.59(1H, s, 5-OH), 10.87(1H, s, 7-OH), 10.18(1H, s, 4-OH), 10.04(1H, s, 7''-OH), 8.01(2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.86(2H, d, $J=8.9$ Hz, H-3', 5'), 6.4(1H, d, $J=1.9$ Hz, H-8), 6.16(1H, d, $J=1.9$ Hz, H-6), 5.46(1H, d, $J=7.5$ Hz, glu H-1), 6.13(1H, d, $J=16.0$ Hz, p -OH-Cir H-2''), 6.80(2H, d, $J=8.3$ Hz, p -OH-Cin H-5'', 9''), 7.38(2H, d, p -OH-Cin, H-6'', 8'', 23''), 7.35(1H, d, H-3''); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 156.2(C-2), 132.9(C-3), 177.3(C-4), 161.0(C-5), 98.7(C-6), 164.0(C-7), 93.6(C-8), 156.3(C-9), 103.8(C-10), 120.6(C-1'), 130.7(C-2'), 115.0(C-3'), 159.7(C-4'), 115.0(C-5'), 130.7(C-6'), 100.8(glu C-1), 74.0(C-2), 76.1(C-3), 69.8(C-4), 74.1(C-

5), 62.8(C-6), 166.1(p -OH-Cin C-1''), 113.5(C-2''), 144.5(C-3''), 124.8(C-4''), 130.0(C-5''), 115.6(C-6''), 159.7(C-7''), 115.6(C-8''), 130.0(C-9'')。 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 数据与文献报道的一致^[9], 鉴定化合物 VIII 为山柰酚-3-O- β -D-6-D-(对羟基桂皮酰基)-吡喃葡萄糖苷。

化合物 IX: 白色块状结晶, mp 203~205 °C。 1H -NMR 数据与文献报道一致^[10], 鉴定化合物 IX 为甲基肌醇。

化合物 X: 白色粉末(氯仿-甲醇), mp 300~302 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。与胡萝卜苷对照品薄层色谱 Rf 值及显色行为一致, 且混合熔点不下降。化合物 X 鉴定为胡萝卜苷。

致谢: 核磁共振数据由山东大学药学院任建、马斌老师代测, 质谱数据由山东省医学科学院药物所刘拥军老师协助测定。

参考文献:

- [1] Sholichin M, Yamasaki K, Kasai R, et al. ^{13}C -NMR Nuclear magnetic resonance of lupine-type triterpenes, lupeol, betulin and betulinic acid [J]. *Chem Pharm Bull*, 1980, 28(3): 1006-1008.
- [2] 袁久志, 孙启时. 蒙古栎化学成分的研究 [J]. *中国中药杂志*, 1998, 23(9): 548-549.
- [3] 毛士龙, 桑圣民, 劳爱娜, 等. 宝兴茅莓体成分研究 [J]. *天然产物研究与开发*, 2000, 12(5): 14-16.
- [4] 周伯庭, 李新中, 徐平声, 等. 广东紫珠地上部位化学成分研究(I) [J]. *中南药学*, 2004, 2(4): 238-239.
- [5] 尹凯, 高慧媛, 李行诺, 等. 皱皮木瓜的化学成分 [J]. *沈阳药科大学学报*, 2006, 23(12): 760-763.
- [6] 邹建华, 杨峻山. 短瓣金莲的化学成分研究 [J]. *中国药学杂志*, 2005, 40(10): 733-735.
- [7] 周应军, 孙启时. 巴东栎化学成分研究 [J]. *沈阳药科大学学报*, 1999, 16(3): 194-197.
- [8] 李宁, 李锐, 杨世林, 等. 过山藤总黄酮的化学成分研究(I) [J]. *沈阳药科大学学报*, 2004, 21(2): 105-108.
- [9] 钟海军, 陈纪军, 王惠英, 等. 翻白叶的化学成分 [J]. *中草药*, 2000, 31(7): 488-490.
- [10] 王明安, 王明奎, 彭树林, 等. 青檀树皮中的化学成分 [J]. *天然产物研究与开发*, 2001, 13(6): 5-8.

金银花与山银花挥发性成分 GC-MS 的研究

王振中^{1,2}, 毕宇安², 尚强², 肖伟², 段金康¹

(1. 南京中医药大学, 江苏 南京 210029; 2. 江苏康缘药业股份有限公司, 江苏 连云港 222001)

金银花和山银花均属忍冬科植物, 分别收载于《中国药典》2005 年一部。金银花为忍冬科植物忍冬 *Lonicera japonica* Thunb. 的干燥花蕾或初开的花, 山银花为忍冬科植物灰毡毛忍冬 *L. macranthoides*

Hand. -Mazz.、红腺忍冬 *L. hypoglauca* Miq. 或华南忍冬 *L. confusa* DC. 的干燥花蕾或初开的花。两种药材均具有清热解毒、凉散风热之功效, 临床主要用于痈肿疔疮、喉痹、丹毒、热毒血痢、风热感冒、温

热发病等。其主要成分均含有有机酸类、黄酮类和挥发油类等成分,质量标准中记载了绿原酸薄层色谱鉴别和绿原酸、木犀草苷的定量测定等,但两种药材挥发性成分的差异未见报道。本实验采用 GC-MS 技术对金银花、山银花各品种的挥发油成分进行了分析,得到了分离度、重现性好的图谱,且通过 GC-MS 也对两者的峰进行了初步的归属^[1,2],比较了两者之间的差异,为金银花和山银花各品种的使用、挥发油成分及活性的研究提供参考。

1 材料与仪器

1.1 材料:金银花药材购于山东省平邑县,产地平邑县;山银花(灰毡毛忍冬、红腺忍冬、华南忍冬)药材购买于湖南,产地隆回县。经江苏省药品检验所胡浩斌主任药师鉴定分别为:金银花 *Lonicera japonica* Thunb.、灰毡毛忍冬 *Lonicera macranthoides* Hand. -Mazz.、红腺忍冬 *Lonicera hypoglauca* Miq. 及华南忍冬 *Lonicera confusa* DC. 的干燥花蕾。所用试剂均为分析纯。

1.2 仪器:HP-6890 GC/5973 MS 气质联用系统(美国安捷伦公司)。

2 方法与结果

2.1 挥发油的提取:取金银花、山银花各不同种药材适量,参照《中国药典》2005 年版一部水蒸气蒸馏法提取挥发油,提取时间 5 h,分取挥发油,进行 GC-MS 分析。

2.2 供试品溶液的制备:取挥发油 50 mg,置 50 mL 量瓶中,加乙醚溶解,摇匀,供 GC-MS 分析用。

2.3 色谱条件:色谱柱 HP-5MS 5% Phenyl Methyl Syloxane,柱长 30 m,液膜厚度:0.25 μm,内径:0.25 mm;载气:氦气;体积流量:0.8 mL/min;柱温:程序升温:50 °C 保持 5 min,以 10 °C/min 升温至 80 °C 保持 6 min,再以 10 °C/min 升温至 130 °C 保持 10 min,再以 5 °C/min 升温至 250 °C 保持 10 min;质谱条件:分流模式进样,分流比 50:1,进样口温度:200 °C,辅助线温度:280 °C,离子源温度:230 °C,四级杆温度:150 °C;电离方式:EI;电子能量:70 eV。电子倍增管电压:1 347 kV,扫描范围:50~500 amu。

2.4 实验结果:取上述挥发油按上述测试条件进行 GC-MS 分析,对每个色谱峰的化合物给出特定的 MS 峰,经计算机贮存信号的检索及质谱图进行解析确定化合物^[3],并用峰面积归一化法测定各成分相对质量分数,结果见表 1。

由实验结果可以看出,从金银花、山银花中共分

表 1 金银花、山银花(灰毡毛忍冬、红腺忍冬和 华南忍冬)中挥发油化学成分分析

Table 1 Analysis of volatile oil in *L. japonica*, *L. macranthoides*, *L. hypoglauca*, and *L. confusa*

编号	化合物	质量分数/%			
		金银花	灰毡毛忍冬	红腺忍冬	华南忍冬
1	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	6.71	6.33	6.59	6.29
2	3-环己烯-1-甲醇	0.32	0.79	0.78	0.69
3	萘酚	3.93	—	—	—
4	1,2-二氢-1,1,6-三甲基-萘	—	0.90	0.89	0.59
5	α-古巴烯	—	1.30	1.29	0.91
6	茴香脑	—	7.62	7.26	7.59
7	苯甲酸苯酯	1.04	3.03	3.02	3.07
8	石竹烯	—	1.97	1.09	1.59
9	十氢-4a-甲基-萘	—	4.43	3.19	—
10	蒽	0.90	—	0.01	—
11	金合欢二醇	—	1.20	1.06	1.09
12	2,6,10-三甲基-2-十四烷	1.57	0.34	0.31	0.32
13	十四酸甲酯	—	0.73	0.59	—
14	邻苯二甲酸二丁酯	2.57	1.01	1.08	1.08
15	棕榈酸	12.06	13.52	12.59	15.29
16	棕榈酸甲酯	21.28	20.07	20.48	20.59
17	十五酸	—	9.03	8.09	5.97
18	8,11-十八酸-甲酯	4.91	3.56	2.94	2.67
19	9,12,15-十八酸-甲酯	9.88	6.21	7.29	7.29
20	9,12-十八酸(Z,Z)-甲酯	—	3.67	—	3.75
21	叶绿醇	0.81	—	0.10	0.24
22	二十烷	2.81	—	—	2.01
23	十八烷	4.45	—	—	—
24	3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇	—	4.29	4.05	4.29
25	2,3,4,7,8,8a-六氢-3,6,8,8-四甲基,1H-3a,7-亚甲基奥	—	1.91	1.89	1.85
26	α-萜荜醇	3.33	—	—	—

离鉴定了 26 种成分,化学组成为烷烃、烯烃、醇醛、酮、酸、酯等。其中从金银花中鉴定出 15 种,从 3 种山银花中分别鉴定了 20 种、21 种、20 种,其中 4 种药材共有成分 9 种,分别占各自挥发油的 81.92%、59.69%、65.11%、65.72%。金银花和 3 种山银花中的量较高的化合物均为棕榈酸和棕榈酸甲酯。

3 讨论

3.1 金银花和 3 种山银花的挥发油在成分和量上存在一定的差异,但 3 种山银花之间的挥发性成分差别不大,进一步验证了《中国药典》2005 年版一部将金银花和山银花药材标准单列,并将灰毡毛忍冬、红腺忍冬和华南忍冬列入山银花品种项下的依据。

3.2 金银花和山银花的水溶性成分虽然差别不大,均含有有机酸类和黄酮类化合物,但挥发性成分差

别较大,建议两种药材在使用过程中不能替代。

参考文献:

[1] 张玲,彭芳芳,于宗渊,等.山东金银花主品种挥发油成分比较研究[J].中国药科大学学报,1994,25(3):184-

187.

[2] 刘家欣,谷宜洁.湘西金银花挥发油化学成分研究[J].分析科学学报,1999,15(1):66-68.

[3] 刘云,张重义,李萍,等.不同产地金银花挥发油 GC/MS 比较分析[J].中草药,2002,33(9):784-785.

GC-MS 对罗汉果提取物挥发性成分的分析及其对提高卷烟吸食品质的作用

刘绍华¹,黄泰松¹,邹克兴¹,李桂湘¹,潘艳坤²,孟冬玲¹,蒋宏霖¹,周俊¹

(1. 广西中烟工业公司技术中心,广西柳州 545005; 2. 广西测试分析中心,广西南宁 530022)

罗汉果 *Siraitia grosvenorii* (Swingle) C. Jeffrey *exluct* Z. Y. Zhang 是广西桂北地区的著名特产,是我国独有的植物、传统的出口产品,在东南亚、欧美等地深受消费者青睐。罗汉果在广西民间已有 300 余年的药用历史,性凉味甘,无毒,具有润肺、滑肠、通便、保肝等功效,主要用于祛痰剂,在治疗肺炎、百日咳、慢性气管炎、咽喉炎、胃肠疾病、便秘和增强免疫功能等方面具有疗效,被收载于 1977 年后历版《中国药典》,被国家卫生部、中医药管理局列入第一批“既是食品又是药品的品种名单”^[1]。罗汉果苷(mogrosides)是罗汉果的甜味成分,主要含有罗汉果苷 III (mogroside III)、罗汉果苷 IV (mogroside IV)、罗汉果苷 V (mogrosidie V)、11-氧-罗汉果苷 V (11-oxo-mogrosides V)、罗汉果苷 VI (mogroside VI) 和翅子罗汉果苷 I (siamenoside I)。其中罗汉果苷 V 是罗汉果苷中的主要活性成分,其甜度约为蔗糖的 350 倍^[2~6]。研究报道罗汉果苷 V 具有抑制肿瘤的作用;98% 罗汉果苷有止咳、祛痰等作用^[7];罗汉果苷 V 对羟基自由基和超氧阴离子自由基有较强的清除能力^[8]。

罗汉果烟用添加剂具有显著地增加卷烟香气量、提升香韵、衬托自然烟香,降低烟气干燥感、增强烟气清凉回甜的生津感、提高卷烟舒适度的功效^[9],笔者曾利用高效液相色谱-电喷雾质谱联用法对罗汉果烟用添加剂卷烟在烟气粒相物中的有效成分罗汉果苷 V 进行了结构研究,并利用高效液相色谱-电喷雾质谱对罗汉果烟用添加剂卷烟在烟气粒相物中罗汉果苷 V 的量进行了测定(另文报道)。笔者利用气相色谱-

质谱联用仪对罗汉果提取物中的挥发性成分进行研究,探索罗汉果提取物中挥发性成分对提高卷烟吸食品质的作用,为开发罗汉果提取物在卷烟中提高卷烟吸食品质的应用提供可靠的科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料:罗汉果(干果,广西柳州市医药公司购置),无水乙醇(分析纯,广州化学试剂厂),呼吸实验烟叶(本公司真龙娇子叶组配方)。

HP6890/5973N GC-MS 联用仪(美国 AGILENT 公司),AG204 型分析天平(感量 0.000 1 g,瑞士 METTLER TOLEDO 公司),旋转薄膜蒸发仪(BUCH 公司),同时蒸馏萃取装置。

1.2 方法

1.2.1 罗汉果提取物的制备与分析:将购置的罗汉果在 75 °C 烘箱中烘烤 2 h,粉碎,过 40 目筛。准确称取 60.00 g 罗汉果粉,用滤纸包好装入索氏提取器,用 300 mL 无水乙醇回流 2 h。滤液减压浓缩至无乙醇,即得罗汉果提取物 36.22 g。准确称取 1.00 g 罗汉果浸膏用二氯甲烷进行同时蒸馏萃取 2 h,萃取液在 45 °C 和常压下浓缩至 1 mL,待测。

1.2.2 罗汉果挥发性成分的分析:将罗汉果提取物的挥发性萃取物,用 GC-MS 分析。分析条件:色谱柱为 HP-5(30 m × 0.32 mm, 0.25 μm)毛细管柱;进样温度:280 °C;检测器(FID)温度:280 °C;升温程序:起始温度 60 °C,最终温度 250 °C,升温速度 4 °C/min,载气:He,体积流量 1 mL/min,进样量:5.0 μL,分流比 20:1,接口温度 280 °C;电离方式:EI;电离能量:70 eV;离子源温度 230 °C;四极杆温度:

收稿日期:2007-10-17

基金项目:广西壮族自治区 2007 年度科技攻关重点项目(合同号:桂科攻 0718002-2-19)

作者简介:刘绍华(1962-),博士后,广西中烟工业公司技术中心高级工程师,主要从事天然产物在卷烟中应用的研究工作。

Tel:(0772)3980999-8431 E-mail:lshahua18@yahoo.com.cn

金银花与山银花挥发性成分GC-MS的研究

作者: [王振中](#), [毕宇安](#), [尚强](#), [肖伟](#), [段金廛](#)

作者单位: [王振中\(南京中医药大学, 江苏南京210029;江苏康缘药业股份有限公司, 江苏, 连云港222001\)](#), [毕宇安, 尚强, 肖伟\(江苏康缘药业股份有限公司, 江苏, 连云港222001\)](#), [段金廛\(南京中医药大学, 江苏南京, 210029\)](#)

刊名: [中草药](#) [ISTIC](#) [PKU](#)

英文刊名: [CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS](#)

年, 卷(期): 2008, 39(5)

被引用次数: 3次

参考文献(3条)

1. [张玲;彭广芳;于宗渊](#) [山东金银花主品种挥发油成分比较研究](#)[期刊论文]-[中国药科大学学报](#) 1994(03)
2. [刘家欣;谷宜洁](#) [湘西金银花挥发油化学成分研究](#) 1999(01)
3. [刘云;张重义;李萍](#) [不同产地金银花挥发油GC/MS比较分析](#)[期刊论文]-[中草药](#) 2002(09)

本文读者也读过(10条)

1. [汪治. 肖聪颖. 田兰. 郑钦方](#) [金银花新兴品种——灰毡毛忍冬](#)[会议论文]-2009
2. [雷志钧. 周日宝. 贺又舜. 曾嵘](#) [灰毡毛忍冬与正品金银花体内抗菌作用的比较](#)[期刊论文]-[中医药导报](#)2005, 11(9)
3. [贾晓东. 冯煦. 赵兴增. 王鸣. 孙浩. 董云发](#) [灰毡毛忍冬的化学成分研究](#)[期刊论文]-[中草药](#)2008, 39(11)
4. [童巧珍. 周日宝. 贺又舜. 曲伟红. 高进. 罗目和](#) [灰毡毛忍冬花蕾中绿原酸和咖啡酸的含量测定](#)[期刊论文]-[世界科学技术-中医药现代化](#)2004, 6(2)
5. [杨福炎. 童巧珍](#) [湖南省金银花主流品种绿原酸含量的考察](#)[期刊论文]-[中国药师](#)2005, 8(11)
6. [高见](#) [忍冬的开发利用及栽培技术](#)[期刊论文]-[林业实用技术](#)2003(5)
7. [马春亮. 程令梅. 张华](#) [忍冬藤汤治疗抗精子抗体所致免疫性不孕47例](#)[期刊论文]-[山东中医杂志](#)2003, 22(7)
8. [蒋娜. 李群. JIANG Na. LI Qun](#) [灰毡毛忍冬愈伤组织诱导和增殖的研究](#)[期刊论文]-[西南农业学报](#)2008, 21(6)
9. [汪治. 文惠玲. 梅树模. 肖聪颖. 郑丽](#) [灰毡毛忍冬应作为正品金银花的植物来源](#)[会议论文]-2007
10. [王芳. 王俊. 彭锋. 冯文宇](#) [川产灰毡毛忍冬金银花气相色谱指纹图谱研究](#)[期刊论文]-[泸州医学院学报](#) 2008, 31(2)

引证文献(3条)

1. [张湘东. 宋伟峰. 钟鸣. 罗淑媛](#) [高效液相色谱串联质谱法鉴定山银花水提取液的化学成分](#)[期刊论文]-[中国医药导报](#) 2012(24)
2. [陈永新. 李峰. 周正礼. 冯帅. 王文炳](#) [金银花脂溶性成分的气相色谱-质谱分析](#)[期刊论文]-[中国中医药信息杂志](#) 2010(9)
3. [莫爱琼. 耿世磊](#) [药用植物华南忍冬的研究进展](#)[期刊论文]-[仲恺农业工程学院学报](#) 2009(2)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200805012.aspx