

中药水半夏挥发油化学成分分析*

Analysis of Chemical Constituents in Volatile Oil from *Typhonium flagelliforme* (Lodd.) Blume

刘布鸣 梁凯妮 黄平

Liu Buming Liang Kaini Huang Ping

(广西中医药研究所 南宁市东葛路 530022)

(Guangxi Institute of Traditional Medical and Pharmaceutical Sciences, Donggelu, Nanning, Guangxi, 530022, China)

摘要 用乙醚加热回流从中药水半夏中提取挥发油,采用毛细管气相色谱、气相色谱-质谱-计算机分析技术对挥发油化学成分进行分析鉴定,确认了其中的5种成分,占挥发油色谱总馏出峰面积的80%以上。结果显示水半夏挥发油主要化学成分为脂肪烃类和脂肪酸类。

关键词 水半夏 挥发油 成分分析 毛细管色谱 色谱-质谱法

中图法分类号 R284.1

Abstract The volatile oil was extracted with refluxing ethylether from *Typhonium flagelliforme* (Lodd.) Blume, and analysed with capillary gas chromatography. The content of compositions in volatile oil was determined by area normalization, and the constituents were identified by GC-MS. As a result, 54 components were separated and identified, which accounted for over 80% of total volatile oil. The main constituents in the volatile oils from *Typhonium flagelliforme* (Lodd.) Blume are fatty hydrocarbons and fatty acids.

Key words *Typhonium flagelliforme* (Lodd.) Blume, volatile oil, analysis of chemical constituents, capillary gas chromatography, GC-MS

水半夏为天南星科植物鞭檐犁头尖 [*Typhonium flagelliforme* (Lodd.) Blume] 的干燥块茎,具有燥湿、化痰作用,用于咳嗽痰多,支气管炎等症^[1]。水半夏是广西民间习用药材,文献 [2] 报道水半夏中含有氨基酸和无机元素,对水半夏挥发油化学成分的分析研究,目前国内外均未见报道。我们采用乙醚提取水半夏挥发油,用 GC-MS 对水半夏的挥发油化学成分进行分析研究,用毛细管色谱从水半夏挥发油中分离出多个的组分,并确认了其中的5种成分,占挥发油色谱总馏出峰面积的80%以上,为水半夏的进一步开发利用提供科学资料。

1 仪器及分析条件

日本岛津 GC-14B 气相色谱仪;美国 HP 6890 气相色谱-5973 质谱联用仪。

2003-07-08 收稿。

* 广西自然科学基金(桂科自9811009)、广西大型仪器协作共用专项资金资助项目(02020014)。

气相色谱测试条件 HP-5MS 弹性石英毛细管柱, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm; 柱温: 程序升温 60~240°C, 初始温度 60°C, 保留 4 min, 升温速率 10°C/min, 终止温度 240°C, 保留 10 min; 载气 N₂, 流量 60 ml/min, 分流比 60:1, 燃烧气 He 45 ml/min, 助燃气 Air 450 ml/min; 进样口温度 260°C; 火焰电离检测器温度 260°C; 进样量 1 μl; 色谱峰面积归一化法计算相对百分含量。

气相色谱-质谱测试条件 HP-5MS 弹性石英毛细管柱, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm; 柱温: 程序升温 60~240°C, 初始温度 60°C, 保留 4 min, 升温速率 10°C/min, 终止温度 240°C, 保留 10 min; 载气 He, 柱流量 1.0 ml/min, 分流比 60:1; 进样口温度 260°C, EI 电离方式, 离子源温度 260°C; 电离能量 70 eV; 扫描质量范围 35~450 u; 进样量 1 μl。

2 样品及挥发油的提取与制备

水半夏采自广西贵港,经本所赖茂祥副研究员确

认为天南星科植物鞭檐犁头尖 [*Typhonium flagelliforme* (Lodd.) Blume] 取水半夏捣碎, 称取 150 g, 加乙醚 250 ml 回流提取 1 h, 过滤, 蒸去乙醚后得淡黄色液体, 即得水半夏挥发油样品。取一部分挥发油, 用重氮甲烷烷基化。分别取挥发油样品和烷基化后的挥发油样品, 用无水 Na_2SO_4 干燥后, 待测。

3 结果与讨论

所测成分的质谱图经计算机质谱数据库检索, 并

表 1 水半夏挥发油化学成分分析结果

Table 1 Analysis of chemical constituent in volatile oil from *Typhonium flagelliforme* (Lodd.) Blume

编号 No.	化合物 Compound	分子量 M.	相对含量 Content(%)
1	N-甲基-氨基甲酸 N-methyl-carbamio acid	75	0.81
2	4-羟基-3-戊烯-2-酮 4-hydroxy 1-3-pentene-2-ketone	98	1.12
3	4-羟基-4-甲基-2-戊酮 4-hydroxy 1-4-methyl-2-pentanone	116	5.70
4	3-甲氧基-1-异丙烯基苯 3-methoxy-1-isopropylene benzene	146	1.08
5	2-羟基-4-甲氧基-苯乙酮 2-hydroxy-4-methoxy-ethanonebenzene	166	0.14
6	4-羟基-3-甲氧基-苯乙酮 4-hydroxy-3-methoxy-ethanonebenzene	166	0.15
7	十五烷 Pentadecane	212	0.19
8	十六烷 Hexadecane	226	0.28
9	雪松醇 CEDROL	222	0.12
10	十七烷 Heptadecane	240	0.13
11	十六烷醛 Hexadecanal	240	0.11
12	十八烷 Octadecane	254	0.31
13	十六碳酸 Hexadecanoic acid	256	4.04
14	2,6,10,14-四甲基-十五烷 2,6,10,14-tetramethyl-1-pentadecane	268	0.14
15	十七碳酸 Heptadecanoic acid	270	1.07
16	十六碳酸乙酯 Hexadecanoic acid, methyl ester	284	0.97
17	十九烷 Nonadecane	268	0.13
18	十八碳酸 Octadecanoic acid	284	1.04
19	二十烷 Eicosane	282	0.84
20	15-十七碳烯醛 15-heptadecenal	252	0.15
21	9-十八碳烯酸 9-octadecenoic acid	282	1.92
22	3-甲基-十九烷 3-methyl-nonadecane	282	0.94
23	十八碳烯 Octadecene	252	0.21
24	11-十八碳烯酸 11-octadecenoic acid	282	1.05
25	2-甲基-十九烷 2-methyl-nonadecane	282	0.87
26	3-二十碳烯 3-eicosene	280	0.23
27	十八碳烯酸 Octadecenoic acid	282	1.07
28	9-十八碳烯酸乙酯 9-octadecenoic acid, methyl ester	310	2.04
29	8,11-十八碳二烯酸 8,11-octadecadienoic acid	280	3.90
30	9,12-十八碳二烯酸 9,12-octadecadienoic acid	280	1.12
31	9,12-十八碳二烯酸乙酯 9,12-octadecadienoic acid, methyl ester	308	1.45

按各色谱峰的质谱裂片图与文献 [3~8] 核对, 对基峰质荷比和相对丰度等进行比较, 从而鉴定出水半夏挥发油中部分化学成分 (表 1)。分析结果从水半夏挥发油中分离出多个组分, 并确认了其中的 5 种成分, 所鉴定的组分占挥发油色谱总馏出峰面积的 80% 以上。分析结果表明, 水半夏挥发油主要化学成分为脂肪烃类和脂肪酸类等。

水半夏挥发油主要化学成分为脂肪烃类化合物, 因此, 未采用通常的水蒸汽蒸馏的方法, 而是采用乙

续表 1

编号 No.	化合物 Compound	分子量 M.	相对含量 Content(%)
32	13-十四碳烯-1-醇乙酸酯 13-tetradecene-1-ol-acetate	254	0.22
33	14-甲基-十五碳酸 14-methyl-pentaadeceteroic acid	270	0.18
34	9, 12, 15-十八碳三烯酸 9, 12, 15-octadeceteroic acid	278	7.18
35	9, 17-十八碳二烯醛 9, 17-octadecadienal	264	1.66
36	二十碳烯 Eicosene	280	0.31
37	二十一烷 Heneicosane	296	0.59
38	3-二十一碳烯 3-heneicosane	294	0.63
39	7, 10, 13-十六碳三烯酸 7, 10, 13-hexadeceteroic acid	264	1.60
40	十九碳酸 Nonadecanoic acid	298	1.31
41	二十碳酸 Eicosane acid	312	1.24
42	亚麻酸乙酯 Linoleic acid	308	4.04
43	Citromyctin 酸 Citromyctin acid	290	2.77
44	二十二烷 Docosane	310	0.82
45	二十三烷 Tricosane	324	1.37
46	二十四烷 Tetracosane	338	0.80
47	8, 11-二十碳二烯酸 8, 11-eicosadienoic acid	318	1.46
48	2-羟基-1-羟甲基-十六酸乙酯 2-hydroxy-1-hydroxymethyl-hexadecanoic acid	330	5.31
49	二十五烷 Pentacosane	352	0.93
50	二十六烷 Hexacosane	366	0.71
51	9, 12-十八碳二烯酸-2-羟基-1-(羟甲基)-乙酯 9, 12-octadecadienoic acid-2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)-ethyl ester	354	8.41
52	9-十八碳烯酸-2-羟基-1-羟甲基-乙酯 9-octadecenoic acid-2-hydroxy-1-hydroxymethyl-ethyl ester	356	5.75
53	二十七烷 Heptacosane	380	1.44
54	二十八烷 Octacosane	394	0.51

醚提取,水半夏挥发油中含部分脂肪酸类化合物,而脂肪酸类化合物不易直接用 GC-MS 进行检测,因此取部分水半夏挥发油先用重氮甲烷烷基化,使成为脂肪酸甲酯类,再分别取挥发油样品和烷基化的挥发油样品进行 GC-MS 检测,应用毛细管色谱进行分离鉴定,分离效果较好。

本试验所鉴定出的化学成分为首次在水半夏挥发油中鉴定出,为水半夏挥发油的进一步开发和利用提供了科学的资料。

参考文献

- 1 中华人民共和国卫生部药品标准.中药材.第一册.1992, 23
- 2 李先端,胡世林,杨连菊,等.半夏类药材氨基酸与无机元素分析.中国中药杂志,1990,15(10): 37.
- 3 中国质谱学会有机专业委员会.香料质谱图集.1992.1~

261.

- 4 Heller S R, Milne G W A. EPA/NIH Mass Spectral Data Base, Vol Washington, US Government Printingoffice, 1987. 307~ 528.
- 5 Heller S R, Milne G W A. EPA/NIH Mass Spectral Data Base, Vol 2 Washington, US Government Printingoffice, 1988. 1196~ 1466.
- 6 Heller S R, Milne G W A. EPA/NIH Mass Spectral Data Base, Suppl 1. Washington, US Government Printingoffice, 1988. 4088~ 4527.
- 7 Masaday. Analysis of Essential Oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry, New York John Wiley and Sons Inc, 1976. 1~ 286.
- 8 丛浦珠.质谱学在天然有机化学中的应用.北京:科学出版社,1987. 597~ 648.

(责任编辑:邓大玉)