

· 实验研究 ·

doi:10.3969/j.issn.1006-4931.2019.09.007

不同方法提取颍半夏挥发油化学成分的气相色谱-质谱联用法分析*

彭加兵, 严安定[△], 陈昆鹏, 张治静, 沙曼琪, 崔斌

(安徽医科大学附属阜阳医院药剂科, 安徽 阜阳 236000)

摘要:目的 比较不同方法提取颍半夏挥发油成分的差异,为颍半夏的开发利用提供科学依据。方法 采用水蒸气蒸馏法、同时蒸馏萃取法和乙醚提取法提取颍半夏中的挥发油,采用气相色谱-质谱联用法(GC-MS)对挥发油成分进行分析,采用峰面积归一化法计算各成分的相对含量。结果 水蒸气蒸馏法未得到挥发油。同时蒸馏萃取法提取颍半夏挥发油共鉴定出13个化学成分,主要为酯类,挥发油得率为1.33%,占66.41%。乙醚提取法提取颍半夏挥发油共确定11个化学成分,主要为烃类,挥发油得率为1.67%,占55.36%。同时蒸馏萃取法和乙醚提取法提取的相同化学成分有7个,但相对含量不同。结论 乙醚提取法挥发油得率略高于同时蒸馏萃取法,2种方法提取的颍半夏成分有差异。不建议使用水蒸气蒸馏法提取颍半夏挥发油。

关键词:颍半夏;挥发油;气相色谱-质谱法;化学成分;蒸馏萃取法;乙醚提取法

中图分类号:R932;R284.2

文献标识码:A

文章编号:1006-4931(2019)09-0025-03

GC-MS Analysis of Chemical Constituents of Extracting Volatile Oil from *Pinelliae Ternata* in Yingshang by Different Methods

PENG Jiabing, YAN Anding, CHEN Kunpeng, ZHANG Zhijing, SHA Manqi, CUI Bin

(Department of Pharmacy, Fuyang Hospital Affiliated to Anhui Medical University, Fuyang, Anhui, China 236000)

Abstract: Objective To compare the volatile oil from *Pinelliae ternata* in Yingshang by different extraction methods, so as to provide scientific basis for the development and utilization of *Pinelliae ternata* in Yingshang. **Methods** The volatile oil from *Pinelliae ternata* in Yingshang were extracted by steam distillation, simultaneous distillation extraction method and ether extraction. The components of the volatile oil were analyzed and identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The relative percentage content of each component was calculated by the chromatographic peak area normalization method. **Results** The volatile oil couldn't be obtained by steam distillation, and 13 chemical constituents were identified from the volatile oil extracted by simultaneous distillation extraction method, accounting for 66.41%, mainly esters, the yield of volatile oil was 1.33%. Totally 11 chemical constituents were identified from the volatile oil extracted by ether extraction, accounting for 55.36%, mainly hydrocarbons, the yield of volatile oil was 1.67%. At the same time, 7 chemical constituents were extracted by distillation extraction and ether extraction, but their relative contents were different. **Conclusion** The yield of volatile oil extracted by ether extraction is slightly higher than that by simultaneous distillation extraction. There are differences between the two methods for extracting the constituents of *Pinelliae ternata* in Yingshang. It is not recommended to extract volatile oil from *Pinelliae ternata* in Yingshang by steam distillation.

Key words: *Pinelliae ternata* in Yingshang; volatile oil; gas chromatography-mass spectrometry; chemical constituents; steam distillation; ether extraction

半夏 *Pinelliae ternata* (Thunb.) Breit. 属天南星科,块茎入药,具有燥湿化痰、降逆止呕、消痞散结功效,用于湿痰寒痰、咳嗽痰多、痰饮眩悸、风痰眩晕、痰厥头痛、呕吐反胃、胸脘痞闷、梅核气,外治肺肿痰核^[1]。半夏具有抗炎、抗菌、抗肿瘤作用,以及平喘、镇咳、祛痰、止呕、抗溃疡、抗腹泻、抑制胰蛋白酶、调节胃肠功能、调血脂、镇静催眠、护肝等作用^[2-4]。其主要化学成分有挥发油、生物碱、淀粉、氨基酸、甾醇类、芳香族成分、有机酸类、蛋白、鞣质、核苷、黄酮类及多种微量元素等^[5-8]。颍半夏因产于安徽古颍州府(现阜阳地区阜南县、颍上县)一带而得名,为半夏的道地品种。目前,有关颍半夏的研究集中在药理作用、质量评价、产地加工方面^[9-12],其挥发油化学成分的相关研究尚未见报道。本研究中采用水蒸

气蒸馏法、同时蒸馏萃取法和乙醚提取法提取颍半夏挥发油及其成分,并比较其差异,为进一步认识和利用该植物资源提供依据。现报道如下。

1 仪器与试剂

仪器:7890A-5975C型气相色谱-质谱联用仪(美国Agilent公司);NHW型电热套(河南博爱科技有限公司);MP31001型电子天平(上海舜宇恒平科技仪器有限公司)。

试剂:颍半夏块茎,2017年12月采集于安徽省颍上县夏桥镇,由安徽医科大学附属阜阳医院严安定副主任中药师鉴定为正品;乙醚、无水硫酸钠、丙酮均为分析纯,均购于西陇化工股份有限公司;水为超纯水。

*基金项目:安徽省阜阳市级中医药学科课题[FY20170117]。

第一作者:彭加兵,男,硕士研究生,主管药师,研究方向为临床药学和中药活性成分,(电子信箱)275926339@qq.com。

[△]通信作者:严安定,男,大学本科,副主任中药师,研究方向为中药质量控制与评价,(电子信箱)yanad@139.com。

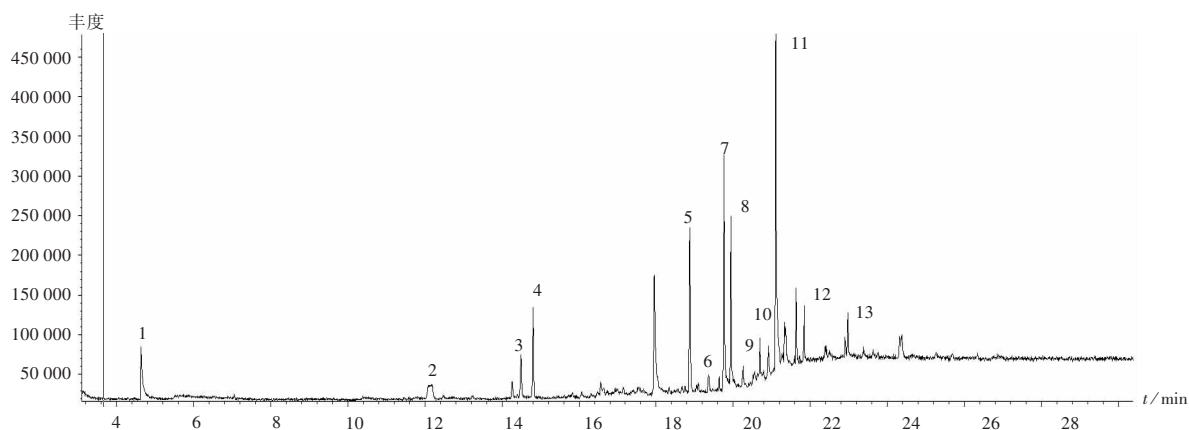


图1 同时蒸馏萃取法提取挥发油成分总离子流色谱图

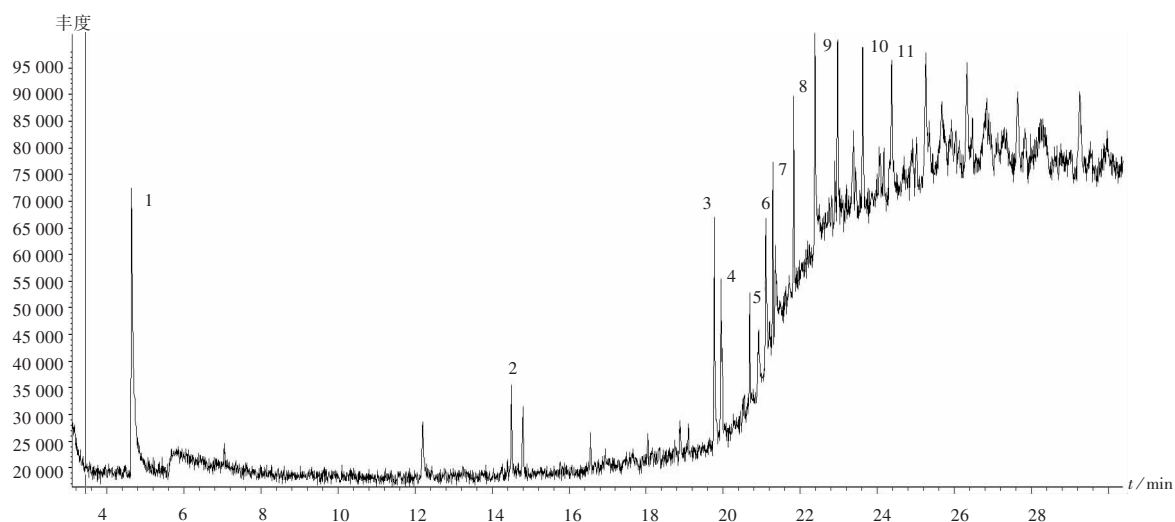


图2 乙醚提取法提取挥发油成分总离子流色谱图

2 方法与结果

2.1 挥发油提取

水蒸气蒸馏法:称取捣碎颍半夏干燥块茎 300 g,置 1 000 mL 烧瓶中,加入超纯水 500 mL,加热蒸馏 10 h,索氏提取器中未见油状液体。

同时蒸馏萃取法:称取捣碎颍半夏干燥块茎 300 g,置 1 000 mL 烧瓶中,加入超纯水 500 mL,用同时蒸馏萃取装置,即水蒸气蒸馏、乙醚萃取 10 h,乙醚蒸去后得淡黄色透明液体,有香味,即为挥发油。用无水硫酸钠干燥后,称定质量 4.0 g,挥发油得率为 1.33%,加丙酮定容,用 0.22 μm 有机滤膜过滤,置 2 mL 容量瓶中,待测。

乙醚提取法:称取捣碎颍半夏干燥块茎 300 g,置 1 000 mL 烧瓶中,加乙醚 500 mL,反复蒸馏提取 1 h,将提取液再减压蒸馏,蒸去乙醚后得淡黄色透明液体,有香味,符合挥发油外观性状,即为挥发油。取挥发油,用无水硫酸钠干燥后,称定质量 5.0 g,挥发油得率为 1.67%,加丙酮定容,用 0.22 μm 有机滤膜过滤,置 2 mL 容量瓶中,待测。

2.2 分析条件

2.2.1 气相色谱条件

色谱柱:DB-5 型石英毛细管柱(250 μm $\times$ 0.25 μm ,

30.0 m);载气:高纯氦气(99.999%);柱流量:1.0 mL/min;汽化室温度:250 $^{\circ}\text{C}$ 。升温程序:从 40 $^{\circ}\text{C}$ 开始,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 250 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min;分流比:40:1;进样量:1.0 μL 。

2.2.2 质谱条件

电离方式:电子轰击(EI);电子能量:70 eV;离子源温度:230 $^{\circ}\text{C}$;四级杆温度:150 $^{\circ}\text{C}$;进样口温度:250 $^{\circ}\text{C}$;质量扫描范围(m/z):40~350 amu,全扫描方式,NIST11 质谱库。

2.3 总离子流图和各化学成分相对含量测定

在拟订条件下,对颍半夏挥发油进行 GC-MS 联用法分析,获得总离子流图,详见图 1 和图 2。结合总离子流色谱图、保留时间、NIST 11 库和相关文献,鉴定颍半夏挥发油化学成分;通过峰面积归一化法计算各化学成分的相对含量。结果见表 1 和表 2。

2.4 化学成分分析

由图 1 和表 1 可知,采用同时蒸馏萃取法提取颍半夏挥发油共鉴定出 13 个化学成分,占颍半夏挥发油总量的 66.41%,相对含量最高的为 9,12-十八碳二烯酸乙酯。由图 2 和表 2 可知,采用乙醚提取法提取挥发油确认了其中的 11 种化学成分,所鉴定的组分占总挥发

表1 同时蒸馏萃取法提取颍半夏挥发油化学成分及相对含量

编号	保留时间(min)	化学成分	分子式	相对含量(%)
1	4.638	4-羟基-4-甲基-2-戊酮	C ₆ H ₁₂ O ₂	4.31
2	12.173	十二甲基环己硅氧烷	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆	3.02
3	14.495	十四甲基环七硅氧烷	C ₁₄ H ₄₂ O ₇ Si ₇	2.74
4	14.810	2,6-二叔丁基对甲酚	C ₁₅ H ₂₄ O	3.98
5	18.875	邻苯二甲酸异丁基辛酯	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	7.13
6	19.364	十六烷酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	1.12
7	19.766	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	11.17
8	19.944	十六烷酸乙酯	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	7.46
9	20.255	γ-榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	1.30
10	20.696	反-10,顺-12-十八碳二烯酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	2.39
11	21.111	9,12-十八碳二烯酸乙酯	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	16.93
12	21.841	二十烷	C ₂₀ H ₄₂	2.68
13	22.979	二十五烷	C ₂₅ H ₅₂	2.18

表2 乙醚提取法提取颍半夏挥发油化学成分及相对含量

编号	保留时间(min)	化学成分	分子式	相对含量(%)
1	4.643	4-羟基-4-甲基-2-戊酮	C ₆ H ₁₂ O ₂	9.57
2	14.504	十四甲基环七硅氧烷	C ₁₄ H ₄₂ O ₇ Si ₇	2.52
3	19.773	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	4.95
4	19.949	十六烷酸乙酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	5.29
5	20.692	十八烷	C ₁₈ H ₃₈	2.50
6	21.115	9,12-十八碳二烯酸乙酯	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	3.55
7	21.295	十九烷	C ₁₉ H ₄₀	2.35
8	21.838	二十烷	C ₂₀ H ₄₂	3.67
9	22.391	二十四烷	C ₂₄ H ₅₀	10.98
10	22.975	二十五烷	C ₂₅ H ₅₂	5.24
11	23.627	二十六烷	C ₂₆ H ₅₄	4.74

油的55.36%,其中相对含量最高的为二十四烷。

2.5 化学成分种类分析

由表1可知,采用同时蒸馏萃取法共鉴定出13个化学成分,包括6个酯类(46.20%)、3个烷烃类(6.16%)、2个杂硅氧类(5.76%)、1个酚类(3.98%)、1个酮类(4.31%)。由表2可知,采用乙醚提取法提取挥发油共确认11个化学成分,包括6个烷烃类(29.48%)、3个酯类(13.79%)、1个酮类(9.57%)、1个杂硅氧类(2.52%)。从化学结构类型来看,同时蒸馏萃取法提取鉴定的化学成分主要为酯类,乙醚提取法提取确定的化学成分主要为烃类。

2.6 相同化学成分分析

由表1和表2可知,2种提取方法提取的相同化学成分为7个,但相对含量不同。相同化学成分分别为4-羟基-4-甲基-2-戊酮、十四甲基环七硅氧烷、邻苯二甲酸二丁酯、十六烷酸乙酯、9,12-十八碳二烯酸乙酯、二十烷和二十五烷。

2.7 特有化学成分分析

由表1和表2可知,同时蒸馏萃取法提取的特有化

学成分有6个,即十二甲基环己硅氧烷、2,6-二叔丁基对甲酚、邻苯二甲酸异丁基辛酯、十六烷酸甲酯、γ-榄香烯和反-10,顺-12-十八碳二烯酸甲酯。乙醚提取法提取的特有化学成分有4个,即十八烷、十九烷、二十四烷和二十六烷。

3 讨论

按2015年版《中国药典(一部)》提取植物挥发油的方法,常用水蒸气蒸馏法提取颍半夏的挥发油,提取10h后,索氏提取器中未见油状液体,可能是因为提取的温度太高,挥发油溶于水中而无法得到,蒸馏萃取法和乙醚提取法均得到颍半夏挥发油。故不建议使用水蒸气蒸馏法提取颍半夏的挥发油。

同时蒸馏萃取法挥发油得率为1.33%,乙醚提取法挥发油得率为1.67%,后者得率略高于前者。同时蒸馏萃取法提取鉴定的化学成分主要为酯类,相对含量最高的为9,12-十八碳二烯酸乙酯;乙醚提取法提取确定的化学成分主要为烃类,相对含量最高的为二十四烷。2种方法提取颍半夏的挥发油成分有差异,实际应用中应综合考虑挥发油得率、相对含量、有效成分、工业成本和操作难度等因素选择合适的提取方法。

参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社,2015:119.
- [2] 张明发,沈雅琴. 半夏提取物对呼吸和消化系统药理作用的研究进展[J]. 抗感染药学,2017,14(8):1457-1462.
- [3] 李鹏英,俞年军,李勇,等. 半夏在神经系统疾病中应用的研究进展[J]. 中国现代中药,2016,18(3):390-395.
- [4] 肖琦,阳文武,张德伟,等. 半夏总生物碱含量影响因素及药理作用研究进展[J]. 中国药业,2016,25(3):123-126.
- [5] 胡文斌,王瀚,张少飞,等. 半夏的化学成分及其药性、毒性研究进展[J]. 中国资源综合利用,2016,34(10):57-59.
- [6] 王朋展,相美容,李灿,等. HPLC法同时测定不同来源半夏及其伪品中9种核苷类成分的含量[J]. 药物分析杂志,2017,37(2):212-218.
- [7] 魏来,罗志勇,周强,等. 湖南产半夏及其炮制品中尿苷和鸟苷含量对比分析[J]. 时珍国医国药,2017,28(1):116-118.
- [8] 许宏亮,常建平,梁宗锁,等. 半夏皮与块茎中4类成分的比较[J]. 中成药,2016,38(9):1998-2002.
- [9] 薛建海,肖统海,王晓华,等. 颍半夏的药理作用研究[J]. 时珍国医研究,1991,2(4):153-154.
- [10] 薛建海,肖统海,王晓华,等. 安徽颍半夏的质量研究[J]. 中药材,1991,14(5):38-40.
- [11] 薛建海,刘子贵. 颍半夏的产地加工[J]. 中国中药杂志,1990,15(5):29-31.
- [12] 姜钦华. 颍半夏的产地加工[J]. 科学通报,1994,39(12):727-730.

(收稿日期:2018-09-17)