

GC-MS 法测定余杭栝楼根块的挥发油成分*



HU H J

胡合姣, 王 鸿, 潘远江*

(浙江大学 化学系, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 用 95% 乙醇提取栝楼根块, 然后用石油醚萃取得石油醚部分, 采用常规水蒸气蒸馏法提取其挥发油, 采用毛细管 GC-MS 法分离出 128 个峰, 确认了其中 45 种成分, 所鉴定的组分占总峰面积的 82.75%。

关键词: 栝楼; 挥发油

中图分类号: TQ91; Q949.782 文献标识码: A 文章编号: 0253-2417(2005)01-0109-03

GC-MS ANALYSIS OF VOLATILE OIL COMPONENTS OF ROOTS OF *TRICHOSANTHES KIRILOVII* MAX MO.

HU H e-jiao, WANG Hong, PAN Yuan-jiang

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract The root of *Trichosanthes kirilovii* Maximow was extracted by 95% ethanol, then the thickened solution was extracted with petroleum ether. The essential oil was obtained by steam distillation, then separated by capillary gas chromatography, and 128 components were separated. Among them, 45 compounds were identified and their relative contents account for 82.75% of the total peak area.

Key words *Trichosanthes kirilovii* Maximow; volatile oil

栝楼 (*Trichosanthes kirilovii* Maximow) 属葫芦科多年生草质藤本, 通常以果实入药, 具有清热涤痰、宽胸散结、润燥滑肠之功效, 多用于肺热咳嗽、痰浊黄稠、胸痹心痛、结胸痞满、乳痛、肺痛、肠痛肿痛、大便秘结等。药理研究表明, 栝楼及其制剂具有扩张冠状动脉、增加冠脉流量、保护心肌缺血、提高耐缺氧能力、降低胆固醇和扩张微血管等作用, 是治疗心血管系统疾病特别是冠心病的常用中药^[1]。栝楼分布在江西、湖北、湖南、广西、广东、四川、贵州、云南等省。关于余杭地区所产栝楼根块挥发油化学成分的研究尚未见报道, 为此, 作者采用毛细管 GC-MS 联用法分离和鉴定了其挥发油化学成分, 并用气相色谱面积归一化法测定了各组分的相对百分含量, 为合理开发及综合利用栝楼资源提供了科学依据。

1 实验部分

1.1 原料和仪器

TRACE 2000 GC-MS (美国 TRACE 公司), 栝楼根块采自浙江余杭, 由浙江大学潘远江教授鉴定, 其余试剂均为分析纯。

1.2 样品制备

用 95% 乙醇提取干燥的栝楼根块粉末, 经浓缩后用石油醚萃取浸膏, 得石油醚部分, 采用常规水蒸气蒸馏法提取石油醚部分挥发油, 经过干燥得白色油状液体, 具有特殊香味。

1.3 分析条件

* 收稿日期: 2004-02-18

作者简介: 胡合姣 (1979-), 女, 硕士生, 从事天然产物分离分析研究

* 通讯作者: 潘远江, 博士生导师。

色谱: 石英毛细管柱 DB-5MS(30 mm × 0.25 mm, 0.25 μm), 载气为高纯氦气, 柱流量 1.0 μm/min, 汽化室温度为 260 °C, 程序升温 40 °C $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 260 °C; 质谱: 电离源为 EI 电离能量 70 eV, 离子源温度 230 °C, 质量扫描范围 (m/z): 30~450 u 进样量 1 μL, 分流比 20:1。

2 结果与讨论

按上述实验条件, 对栝楼根块挥发油进行了分析, 共分离出 128 个组分。化合物的定量按峰面积归一化法计算。成分分析是根据 GC-MS 联用所得质谱信息数据库检索与标准谱图对照、分析, 初步确认了其中的部分化学成分, 结果见表 1。

表 1 栝楼根块挥发油的化学成分分析

Table 1 Chemical constituents of volatile oil in roots of *T. kirilowii* Maxim

序号 No	保留时间 /min retention time	化合物名称 compounds	分子式 molecular formula	相对含量 /% relative content	相似度 MF	反相似度 RMF
1	4.99	庚醛 heptanal	C ₇ H ₁₄ O	0.39	918	919
2	5.15	2,4-二烯己醛 hexa-2,4-dienal	C ₆ H ₈	0.17	909	919
3	6.07	1,1-二乙氧-3-甲基丁烷 1,1-diehoxy-3-methylbutane	C ₉ H ₂₀ O	0.94	885	914
4	6.70	2-戊基呋喃 2-pentylfuran	C ₉ H ₁₆ O	0.93	872	878
5	6.82	丁酸丁酯 butyl butyrate	C ₈ H ₁₆ O ₂	0.5	854	924
6	6.88	己酸乙酯 ethyl caproate	C ₈ H ₁₆ O ₂	2.47	930	936
7	7.00	庚酸 enanthic acid	C ₇ H ₁₄ O ₂	0.12	839	851
8	7.98	甲基苯基酮 1-phenylethanone	C ₇ H ₆ O ₂	0.12	882	930
9	8.08	3,5-二烯-2-辛酮 octa-3,5-dien-2-one	C ₈ H ₁₂ O	0.16	917	927
10	8.44	3,5-二烯-6-辛酮 octa-3,5-dien-6-one	C ₈ H ₁₂ O	1.76	906	916
11	9.23	1,7,7-三甲基-[2,2,1]-二环-2-庚酮 1,7,7-trimethylbicyclo[2,2,1]heptan-2-one	C ₁₀ H ₁₆ O	0.60	912	918
12	9.84	丁二酸二乙酯 succinic acid diethyl ester	C ₈ H ₁₄ O ₄	7.6	953	954
13	10.08	辛酸乙酯 ethyl octanoate	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	0.61	911	918
14	10.75	苯乙酸乙酯 phenylacetic acid ethyl ester	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.48	843	878
15	11.07	2-二乙氧基-3-甲基-丁醛 2-diehoxy-3-methylbutyraldehyde	C ₁₀ H ₂₀ O ₃	1.37	868	856
16	11.33	1-甲氧基-4-丙烯基苯 1-methoxy-4-propenylbenzene	C ₁₀ H ₁₂ O	0.27	919	926
17	11.49	壬酸乙酯 nonanoic acid ethyl ester	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	0.38	838	856
18	11.75	2,4-二烯-癸醛 deca-2,4-dienal	C ₁₀ H ₁₆ O	0.20	848	874
19	12.19	苯丙酸乙酯 3-phenylpropionic acid ethyl ester	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	2.20	889	920
20	12.37	5-戊基二氢呋喃-2-酮 5-pentyl-dihydro-furan-2-one	C ₉ H ₁₆ O ₂	0.15	900	931
21	12.80	癸酸乙酯 decanoic acid ethyl ester	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	0.71		
22	12.84	十四烷 tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	0.91	942	943
23	13.28	(+)-表-双环倍半水芹烯 (+)-epibicyclosesquiphellandrene	C ₁₅ H ₂₄		856	879
24	13.53	6,10-二甲基-5,9-二烯-十一-2-酮 6,10-dimethylundeca-5,9-dien-2-one	C ₁₃ H ₂₂ O	0.17	802	862
25	13.69	3-苯基-丙烯酸乙酯 3-phenylacrylic acid ethyl ester	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	0.27	912	934
26	13.97	7-异丙烯基-4-甲基-1-亚甲基-十氢萘 7-isopropenyl-4-methyl-1-methylene-decahydro-naphthalene	C ₁₅ H ₂₄	0.63	878	913
27	14.19	9-羧基-壬酸乙酯 9-oxo-nonanoic acid ethyl ester	C ₁₁ H ₂₀ O ₃	0.67	889	893
28	14.29	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol	C ₁₅ H ₂₄ O	1.52	919	925
29	14.34	2,4-二叔丁基-苯酚 2,4-di-tert-butylphenol	C ₁₄ H ₂₂ O	0.20	890	893
30	14.90	3,3,7-三甲基-1,6,10-三烯-3-十三醇 3,3,7-trimethyltrideca-1,6,10-triene	C ₁₆ H ₂₈	0.32	867	919
31	15.23	十二烷酸乙酯 dodecanoic acid ethyl ester	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	2.81	915	949

续表 1

序号 No	保留时间 /min retention time	化合物名称 compounds	分子式 molecular formula	相对含量 /% relative content	相似度 MF	反相似度 RMF
32	15.40	3, 6, 8, 8-四甲基-3 α , 7-甲基-甘菊环-6-八氢醇 3, 6, 8, 8-tetramethyl-octahydro-3 α , 7-methano-azulen-6-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.43	894	901
33	17.43	十四酸乙酯 tetradecanoic acid ethyl ester	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	2.97	924	924
34	17.29	7-烯十四酸 tetradec-7-enoic acid	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	0.11	834	859
35	17.95	6, 10, 14-三甲基-十五烷-2-酮 6, 10, 14-trimethylpentadecan-2-one	C ₁₈ H ₃₆ O	0.09	898	911
36	18.44	十五酸 pentadecanoic acid	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0.68	927	927
37	18.76	十六烷酸甲酯 hexadecanoic acid methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.30	935	935
38	19.14	十六烷酸 hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0.53	845	863
39	19.24	9-烯十六酸乙酯 hexadec-9-enoic acid ethyl ester	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	1.18	926	942
40	19.46	十六酸乙酯 hexadecanoic acid ethyl ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	24.49	945	958
41	20.76	十七酸乙酯 heptadecanoic acid ethyl ester	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	0.32	889	910
42	21.27	3, 7, 11, 15-四甲基-1, 6, 10, 14-四烯-3-十六醇 3, 7, 11, 15-tetramethylhexadeca-1, 6, 10, 14-tetraen-3-ol	C ₂₀ H ₃₄ O	0.09	889	887
43	21.90	9, 12-二烯十八酸乙酯 octadeca-9, 12-dienoic acid ethyl ester	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	11.7	902	915
44	22.01	9-烯十八酸乙酯 octadec-9-enoic acid ethyl ester	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	9.45	882	886
45	22.53	十八酸乙酯 octadecanoic acid ethyl ester	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	0.88	875	875

由表 1 可知, 已鉴定的成分占色谱总馏出峰面积的 82.75%, 相对含量在 2% 以上的主要有十六酸乙酯 (24.49%)、9, 12-二烯十八酸乙酯 (11.7%)、丁二酸二乙酯 (7.6%)、十二烷酸乙酯 (2.81%)、己酸乙酯 (2.47%)、十四烷酸乙酯 (2.97%)、苯丙酸乙酯 (2.2%)。

以上主要是脂肪族化合物, 赋予栝楼以独特的香味。从表 1 可以看出, 长链脂肪酸酯含量颇高, 其总量超过 50%, 长链脂肪酸酯一般用作润滑剂、防水剂和增塑剂, 具有广泛的工业用途^[2], 比如, 一元醇酯中的脂肪酸因其低粘度和良好的生物降解性可用于化妆品行业^[3]。天然植物油还能为某些菌种提供培养基原料, 获得比较理想的菌落^[4]。水解后所得长链脂肪酸经过改性, 用处也很多, 例如由长链脂肪酸、葡萄糖和聚乙二醇, 制得的聚乙二醇葡萄糖苷脂肪酸酯, 是一种新型非离子表面活性剂^[5], 还有环保材料生物可降解塑料——聚羟基脂肪酸酯 (PHA) 的生产也需要长链脂肪酸作原料^[6]。美国 Crompton 公司最近新推出植物系脂肪酸酯类衍生物滑爽剂, 让人看到栝楼这一药用植物挥发油部分的可能经济市场^[7]。总之, 栝楼挥发油中脂肪酸酯含量较高, 作者认为有进一步研究和开发的價值。

3 结论

采用毛细管 GC-MS 法分离和鉴定了栝楼的挥发油化学成分, 共分离出 128 个峰, 确认了其中 45 种成分, 并用气相色谱面积归一化法测定了各组分的相对百分含量, 为合理开发及综合利用丰富的栝楼这一药用资源提供了科学依据。

参考文献:

- [1] 何祥久, 印峰, 姚新生, 等. 栝楼属植物化学成分 [J]. 国外医药·植物药分册, 2002, 17(1): 11-13.
- [2] 中国化工商品大全编委会. 中国化工商品大全 (下册) [M]. 北京: 中国物资出版社, 1988.
- [3] 常致成. 脂肪酸酯的技术与市场发展动向 [J]. 日用化学品科学, 2002, 25(2): 17-20.
- [4] 许谦, 冯明光. 植物油对虫霉菌液体培养与保存的作用 [J]. 菌物系统, 2001, 20(1): 79-86.
- [5] 金欣, 张淑芬, 杨锦宗, 等. 聚乙二醇葡萄糖苷脂肪酸酯合成及性质研究 [J]. 大连理工大学学报, 2003, 43(1): 37-41.
- [6] 陈国强, 吴琼. 生物可降解塑料——聚羟基脂肪酸酯 (PHA) 的生产技术研究 [J]. 精细与专用化学品, 2001, 18: 22-25.
- [7] 唐伟家. NPE2003 上展示的塑料助剂新产品 [J]. 塑料助剂, 2003, (6): 29.