

## 黔产射干挥发油化学成分的 GC-MS 分析

杨胜杰, 刘明川, 梁娜, 刘敏洁, 薛伟, 杨松\*

(绿色农药与农业生物工程国家重点实验室培育基地, 教育部绿色农药与农业生物工程重点实验室,  
贵州大学精细化工研究开发中心, 贵阳 550025)

[摘要] 目的: 研究黔产射干 *Bellamcanda chinensis* 块茎部分挥发油的化学成分。方法: 采用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法, 得到射干块茎中的挥发油, 并通过气相色谱-质谱联用法 (GC-MS) 分析其化学成分, 用色谱峰面积归一法计算各组分相对百分含量。结果: 从超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法提取得到的挥发油中分离鉴定了 32 个化学成分, 已鉴定出的组分占挥发油总量的 93.87%。结论: 射干的块茎部分挥发油化学成分包含有机酸、烷烃、萜类及衍生物等, 主要成分为肉豆蔻酸乙酯 (tetradecanoic acid, ethyl ester, 17.38%)、豆蔻酸 (tetradecanoic acid, 14.63%)、棕榈酸乙酯 (hexadecanoic acid, ethyl ester, 11.80%) 等, 分析结果可为射干的质量控制提供依据, 并为提高射干的进一步开发利用提供参考。

[关键词] 射干; 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取; 挥发油; 气相色谱-质谱联用

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2013)07-0136-04

[doi] 10.11653/zgsyfyjzz2013070136

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20130123.1526.002.html>

[网络出版时间] 2013-01-23 15:26

## GC-MS Analysis of Chemical Constituents of Essential Oil from *Bellamcanda chinensis* by SFE-CO<sub>2</sub>

YANG Sheng-jie, LIU Ming-chuan, LIANG Na, LIU Min-jie, XUE Wei, YANG Song\*

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Pesticide and Agricultural Bioengineering, Key Laboratory  
of Green Pesticide and Agricultural Bioengineering, Ministry of Education, Center for R&D  
of Fine Chemicals, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of the essential oil from the rhizomes of *Bellamcanda chinensis*. **Method:** The essential oil was extracted by supercritical carbon dioxide extraction assay (SFE-CO<sub>2</sub>), and was separated and identified by gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS). The relative content of each component was calculated by area normalization method. **Result:** Thirty-two compounds were identified, accounted for 93.87%. **Conclusion:** The major components were tetradecanoic acid, ethyl ester (17.38%), tetradecanoic acid (14.63%), hexadecanoic acid, ethyl ester (11.80%), et al. The study can provide quality control evidence and further exploitation of *B. chinensis*.

[Key words] *Bellamcanda chinensis*; supercritical carbon dioxide extraction; essential oil; gas chromatography-mass spectrometer

[收稿日期] 20120813(003)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(21172048); 贵州省社会发展攻关计划项目(20103052)

[第一作者] 杨胜杰, 博士, 从事天然有机化学研究, Tel: 0851-8292171, E-mail: yangsj2003@gmail.com

[通讯作者] \* 杨松, 教授, 博士, 从事农药学及生物新能源利用研究, Tel: 0851-8292171, E-mail: jhzx\_msm@gmail.com

射干鸢尾科射干属射干的根茎, 别名为乌扇、乌吹、扁竹、山蒲扇、蝴蝶花等, 主产于湖北、江苏、贵州、云南等地<sup>[1-2]</sup>, 具有清热解毒、利咽消炎散血消肿的功效, 用于治疗咽喉肺癆, 痰咳气喘等症, 为治疗喉痹咽痛之要药<sup>[3-5]</sup>。目前已报道射干中分离得到的异黄酮类化合物为其主要的成分<sup>[6-10]</sup>。药理研究表明, 射干具有抗炎<sup>[11-13]</sup>、抗菌<sup>[14-15]</sup>、清除自由

基<sup>[16]</sup>、抗肿瘤等生物活性<sup>[17-18]</sup>,贵州民间用射干根茎来驱虫<sup>[19]</sup>。但目前仍缺乏对射干根茎部分挥发油化学成分的系统研究<sup>[20]</sup>。本文采用超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取的方法提取其挥发性成分<sup>[21-24]</sup>,并应用气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术对其化学成分进行分析<sup>[25-27]</sup>,使用面积归一法确定各成分的相对含量,为射干的质量控制提供依据,同时也为提高射干的进一步开发利用提供了参考。

## 1 材料

HA231-50-013 型超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取仪(江苏省南通市华安超临界 CO<sub>2</sub> 萃取仪有限公司),6890/5973 型气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent 公司),射干根茎采自贵州省龙里县,由贵阳医学院药学院药用植物与生药学教研室主任龙庆德教授鉴定为鸢尾科射干属植物射干 *Bellamcanda chinensis* (L.) DC 的干燥根茎。

## 2 方法

**2.1 挥发油的提取** 称取射干根茎 250 g,采用超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取的方法提取其挥发成分,萃取条件为萃取压力 33 MPa,温度 42 °C,萃取时间 60 min,流量为 30 L·h<sup>-1</sup>。获得具有特殊气味的黄色油状液体,得油率为 1.90%。

### 2.2 气相色谱-质谱条件

**2.2.1 气相色谱** HP-5 MS 5% Phenyl Methyl Siloxane (0.25 μm × 0.25 mm × 30 m) 弹性石英毛细管柱,柱温 50 °C (保留 2 min),以 5 °C·min<sup>-1</sup> 升

温至 290 °C,保持 2 min;汽化室温度 250 °C,载气为高纯 He (99.999%),柱前压 7.60 psi,载气流量 1.0 mL·min<sup>-1</sup>,进样量 1 μL (用正己烷将样品稀释的溶液),分流比 20:1。

**2.2.2 质谱** 离子源为 EI 源,离子源温度 230 °C,电子能量 70 eV,接口温度 280 °C,溶剂延迟 3 min,质量范围 *m/z* 10 ~ 550。

## 3 结果与讨论

挥发油样品用正己烷稀释后进样,按上述条件进行 GC-MS 分析鉴定,通过 HPMSD 化学工作站,结合 Nist 5 标准质谱图库,与有关文献进行人工检索解析,对射干根茎挥发油中的化学成分进行鉴定,并使用面积归一法确定了各成分的质量分数,得到挥发油总离子流图,见图 1。按峰面积归一化法进行计算求得各化学成分在挥发油中的相对含量,结果见表 1。

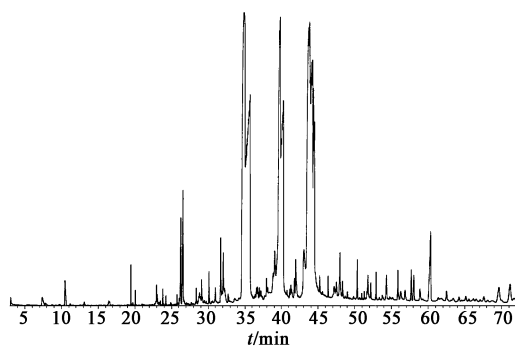


图 1 射干根茎挥发油总离子流

表 1 射干根茎挥发油化学成分

No.	<i>t<sub>R</sub></i> /min	化合物	相对分子质量	分子式	相对含量 /%	符合度 /%
1	7.38	蒎烯(1 <i>R</i> )-(+) - $\alpha$ -pinene	136	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.26	96
2	7.83	莰烯 camphene	136	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.21	97
3	10.49	<i>D</i> -柠檬烯 <i>D</i> -limonene	136	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.47	95
4	11.19	( <i>Z</i> )-3,7-二甲基辛-1,3,6-三烯 ( <i>Z</i> )-3,7-dimethylocta-1,3,6-triene	136	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.25	91
5	19.47	乙酸冰片酯 bornyl acetate	196	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	0.30	96
6	19.78	2-十一烷醇 2-undecanol	172	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> O	0.11	90
7	20.27	癸酸 <i>n</i> -decanoic acid	172	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	0.32	91
8	23.83	石竹烯 caryophyllene	204	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.11	99
9	24.26	十三烷-2-酮 2-tridecanone	198	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	1.03	98
10	26.56	2-十三醇 2-tridecanol	200	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> O	1.71	90
11	29.11	十二烷酸乙酯 ethyl dodecanoate	228	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	0.27	93
12	30.12	2-十四醇乙酸酯 2-acetoxytridecanol	256	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0.31	91
13	31.71	顺-9-十四碳烯醇 <i>cis</i> -9-Tetradecen-1-ol	212	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	0.73	96

续表 1

No.	$t_R$ /min	化合物	相对分 子质量	分子式	相对含量 /%	符合度 /%
14	32.06	2-十五烷酮 2-pentadecanone	226	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	0.49	91
15	34.92	肉豆蔻酸乙酯 tetradecanoic acid, ethyl ester	256	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	17.38	94
16	35.70	肉豆蔻酸 tetradecanoic acid	228	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	14.63	99
17	37.96	棕榈酸甲酯 hexadecanoic acid, methyl ester	270	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0.32	95
18	39.83	棕榈酸乙酯 hexadecanoic acid, ethyl ester	284	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	11.80	93
19	40.24	棕榈酸 n-hexadecanoic acid	256	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	8.55	98
20	41.95	(10E,13E)-甲基十八碳-10,13-二烯酸 (10E,13E)-methyl octadeca-10,13-dienoate	294	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0.69	95
21	43.85	2-[(9Z,12Z)-十八碳-9,12-二烯氧基]乙醇 2-[(9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienyloxy] ethanol	310	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	17.45	96
22	44.14	2-氯乙基亚油酸 2-chloroethyl linoleate	342	C <sub>20</sub> H <sub>35</sub> ClO <sub>2</sub>	8.76	93
23	44.48	十八烷酸 octadecanoic acid	284	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	2.56	99
24	46.37	二十八烷 octacosane	394	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>	0.19	95
25	47.98	花生酸 eicosanoic acid	312	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	0.75	99
26	50.34	十八烷 octadecane	254	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0.38	97
27	51.78	山俞酸 docosanoic acid	340	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	0.45	99
28	52.89	二十二碳-1,21-二烯 docosa-1,21-diene	306	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub>	0.29	99
29	54.31	二十烷 eicosane	282	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0.41	96
30	57.70	角鲨烯 squalene	410	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	0.42	99
31	58.04	二十碳-1,19-二烯 icoso-1,19-diene	278	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub>	0.44	98
32	60.33	二十九烷 nonacosane	408	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>	1.83	99

本文使用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取的方法从新鲜的射干根茎中提取挥发油,并对其进行化学成分分析。通过气相色谱-质谱联用方法,从中共分离得到 41 个峰,鉴定了 32 个化合物,已鉴定出的组分占挥发油总量的 93.87%,其主要成分为肉豆蔻酸乙酯 (tetradecanoic acid, ethyl ester, 17.38%)、豆蔻酸 (tetradecanoic acid, 14.63%)、棕榈酸乙酯 (hexadecanoic acid, ethyl ester, 11.80%) 等有机酸或有机酸酯类的物质。

射干根茎的挥发油化学成分较复杂,含有大量的有机酸、酯、萜、烯等,还含有少量的酮类化合物,从而构成其特有的药用价值,对这些化学成分的提取分离和纯化以及利用还有待于深入研究,从而实现射干的深层次开发利用。

[参考文献]

[1] 王姣,刘学杰,仲英.射干的现代研究概况[J].齐鲁药事,2007,26(3):168.  
[2] 孟军华,刘合刚.射干的研究进展[J].湖北中医学

院学报,2004,6(3):49.  
[3] 齐建红,李宏卫.射干的化学成分、药理作用及临床应用[J].国外医药:植物药分册,2006,21(3):111.  
[4] 陈照南,惠萍,宋天云,等.射干麻黄汤治疗小儿咳嗽变异性哮喘的系统评价及 Meta 分析[J].中国实验方剂学杂志,2012,18(19):1.  
[5] 甘雨,乔敏,张宏,等.射干提取物含药血清对豚鼠离体气管平滑肌收缩功能的影响[J].中国实验方剂学杂志,2012,18(7):164.  
[6] Liu M C, Yang S J, Jin L H, et al. Chemical constituents of the ethyl acetate extract of *Belamcanda chinensis* (L.) DC roots and their antitumor activities [J]. Molecules, 2012, 17: 6156.  
[7] 邱鹰昆,高玉白,徐碧霞,等.射干异黄酮类化合物的分离与结构鉴定[J].中国药物化学杂志,2006,16(3):175.  
[8] 胡晓兰,徐溢,黄天霞,等.射干化学成分的分离与鉴定[J].中药通报,1982,1(7):29.  
[9] Yamaki K, Kim D H, Ryu N. Effects of naturally occurring isoflavones on prostaglandin E<sub>2</sub> production

- [J]. *Planta Med*, 2002, 68 (2): 97.
- [10] 刘杰, 陈海生, 王建娇. 射干的化学成分研究[J]. *中药材*, 2005, 28 (1): 29.
- [11] 吴泽芳. 射干与鸢尾抗炎作用的比较[J]. *药物分析杂志*, 1985, 5 (3): 167.
- [12] 王红珊, 李国豪, 曹毅敏, 等. 射干麻黄汤联合孟鲁司特治疗咳嗽变异型哮喘 86 例[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2012, 18(15): 273.
- [13] 刘鑫, 邹中兰, 梅全慧, 等. 射干麻黄汤对慢性哮喘大鼠缺氧诱导因子-1 $\alpha$ 、血管内皮生长因子表达及气道重塑的影响[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2012, 18 (8): 190.
- [14] 刘春平, 王凤荣, 南国荣, 等. 中药射干提取物对皮肤癣抑菌作用研究[J]. *中华皮肤科杂志*, 1998, 31 (5): 310.
- [15] 秦文艳, 赵金明, 齐越, 等. 射干提取物体内体外抑菌作用的研究[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2011, 17 (4): 147.
- [16] 秦民坚, 刘俊, 吉文亮, 等. 生物化学发光法测定射干类中药清除自由基的作用[J]. *药学实践杂志*, 2000(5):3.
- [17] Jung S H, Lee Y S, Lim S S, et al. Antioxidant activities of isoflavones from the rhizomes of *Belamcanda chinensis* on carbon tetrachloride induced hepatic injury in rats [J]. *Arch Pharm Res*, 2004, 27 (2): 184.
- [18] Jung S H, Lee Y S, Lee S. Anti-angiogenic and anti-tumor activities of isoflavonoids from the rhizomes of *Belamcanda chinensis* [J]. *Planta Med*, 2003, 69 (7): 617.
- [19] 田永辉, 张道贵, 刘明. 贵州省湄潭地区杀虫杀菌植物资源调查研究[J]. *中国农学通报*, 2003, 19 (5): 131.
- [20] 秦民坚, 王强, 徐珞珊. 射干和鸢尾的挥发性成分[J]. *植物资源与环境*, 1997, 6 (2): 54.
- [21] 杨碧仙, 胡奇志, 胡馨, 等. 苗药走马胎超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取物中挥发性成分的 GC-MS 分析[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2012, 18 (22): 127.
- [22] 蒋顶云, 蒋长兴, 熊清平, 等. 皱皮木瓜中齐墩果酸的超临界 CO<sub>2</sub> 提取工艺优选[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2012, 18 (17): 20.
- [23] 郭占京, 黄宏妙, 刘雄民, 等. 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取藿香薷精油的化学成分研究[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2012, 18 (12): 120.
- [24] 黄鹤归, 叶晓川, 田连起, 等. 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法与水蒸气蒸馏法提取桂枝-干姜药对的化学成分比较[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2011, 17 (24): 85.
- [25] 邹登峰, 邱玉婷, 谢爱泽, 等. 金花茶叶乙醚部位的 GC-MS 分析[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2012, 18 (20): 129.
- [26] 方小平, 卢永书, 吴琼, 等. 贵州省不同地区的凹叶厚朴挥发油成分 GC-MS 分析[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2012, 18 (17): 142.
- [27] 刘金平, 明磊, 刘海宇, 等. 血栓心脉宁片挥发油化学成分的 GC-MS 分析[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2012, 18 (15): 93.

[责任编辑 邹晓翠]

## 欢迎订阅 2013 年《中国中医药信息杂志》

《中国中医药信息杂志》是由国家中医药管理局主管、中国中医科学院中医药信息研究所主办的中医药学术期刊。本刊立足于行业报道的前沿,关注相关的政策动态,跟踪报道中医药重大课题,及时分析报道中医药的新政策、新技术、新发明、新成果、新疗法,努力使信息的选择与表达方式能够充分体现中医药发展水平,为广大读者提供一流的信息服务。

《中国中医药信息杂志》1994 年创刊,2002 年,被中国科学技术信息研究所的“中国科技论文统计源期刊”收录,成为中国科技核心期刊。随着期刊影响力的不断提升,已被波兰《哥白尼索引》、美国《化学文摘》、美国《乌利希期刊指南》、《世界卫生组织西太平洋地区医学索引》及英国《农业与生物科学研究中心文摘》、英国《全球健康》等国际检索系统收录。

《中国中医药信息杂志》是中医药行业一本独具特色的学术期刊,其内容较全面地反映了我国中医药发展水平。主要栏目有:中医动态、中医药发展论坛、专题论坛、改革与管理、中医药信息学、研究与进展、论著、实验研究、流行病学调查、质量标准研究、制剂与工艺、中药研究与开发、临床报道、专家经验、临证心得、思路与方法、中医教育、医院药学等。

《中国中医药信息杂志》为月刊,大 16 开国际开本,112 页,国内外公开发行,每册定价 10 元,全年 120 元。国内邮发代号:82-670;国外代号:M4564。也可直接汇款至本刊编辑部订阅。地址:北京市东直门内南小街 16 号《中国中医药信息杂志》编辑部 邮编:100700 电话:010-64014411-3278 E-mail:Lxx@mail.cintcm.ac.cn