

## 半枝莲挥发性化学成分分析

张福维, 回瑞华, 侯冬岩

(鞍山师范学院化学系, 辽宁 鞍山 114007)

**摘要:**通过分析半枝莲挥发性化学成分,为半枝莲的开发利用提供实验依据。采用同时蒸馏-萃取法提取半枝莲挥发性化学成分,用气相色谱法分离,质谱法鉴定其结构。结果表明,半枝莲挥发油的含量为 1.84%,鉴定出 35 种化学成分,其中呋喃甲醛、麝香草酚和十六烷酸含量较高。

**关键词:**半枝莲;挥发性成分;同时蒸馏-萃取;气相色谱-质谱

**中图分类号:**O 657.63 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-2997(2009)03-0175-04

## Analysis of Volatile Components in *Scutellaria barbata* D. Don

ZHANG Fu-wei, HUI Rui-hua, HOU Dong-yan

(Department of Chemistry, Anshan Normal University, Anshan 114007, China)

**Abstract:** To provide the foundation for reasonable utilization, the volatile oil in *Scutellaria barbata* D. Don was analyzed. The volatile oil of *Scutellaria barbata* D. Don was extracted by simultaneous distillation extraction. The components were separated by gas chromatography, and identified by mass spectrometry. The result shows that the content of volatile oil of *Scutellaria barbata* D. Don is 1.84%. 35 compounds in the volatile oil of *Scutellaria barbata* D. Don are identified by GC/MS. The higher chemical components in the volatile oil are furfural, phenol, 5-methyl-2-(1-methylethyl) and hexadecanoic acid.

**Key words:** *Scutellaria barbata* D. Don; volatile components; simultaneous distillation extraction; GC/MS

半枝莲(*Scutellaria barbata* D. Don)为唇形科黄芩属植物,别名并头草、小韩信草、牙刷草、四方草等,全草可入药。半枝莲性辛、平,具有清热解毒、散瘀、止血定痛等功效,用于治疗痄腮、肝炎、咽喉肿痛、痢疾、尿道炎等疾病<sup>[1-3]</sup>。近年来,国内外对半枝莲的有效成分及应用进行了研究,特别是对半枝莲中黄酮、生物碱、多糖、有机酸、甾醇等报道较多<sup>[4-7]</sup>,但关于半枝莲中挥发油化学成分及应用的研究少见报道。本工作对

半枝莲挥发油化学成分进行分析研究,为进一步开发利用半枝莲提供科学依据。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

HP 6890-5973 型气相色谱-质谱联用仪:美国 Hewlett Packard 公司产品;同时蒸馏-萃取装置(自制);R22201 型旋转蒸发器:上海中科机械研究所产品。

半枝莲:购自沈阳东北大药房,并鉴定为 *Scutellaria barbata* D. Don,粉碎后备用;无水硫酸钠:分析纯。

## 1.2 实验条件与方法

**1.2.1 样品的制备** 采用同时蒸馏-萃取法提取半枝莲挥发油<sup>[8]</sup>。称取 60 g 半枝莲 3 份,分别置于 1 000 mL 单颈烧瓶中,加入 200 mL 水,连接在同时蒸馏-萃取装置的一端,控制温度保持沸腾。另取 60 mL 乙醚于 250 mL 单颈萃取烧瓶中,连接在同时蒸馏-萃取装置的另一端,以恒温水浴加热萃取烧瓶,在 45 °C 下连续萃取 5 h。用旋转蒸发器除去乙醚,半枝莲挥发性成分的乙醚萃取液用活化过的无水硫酸钠脱水,得到淡黄色透明液体,平均收率为 1.84%。

**1.2.2 气相色谱-质谱测定条件** 色谱条件:色谱柱为 HP-5 弹性石英毛细管(25 m × 0.20 mm × 0.33 μm);升温程序为柱温 50 °C,以 5 °C · min<sup>-1</sup> 升温至 220 °C;汽化室温度 250 °C;溶剂延迟 3 min;进样量 0.4 μL;载气(He)流量 2 mL · min<sup>-1</sup>;分流比为 10:1。

质谱条件:EI 离子源,离子源温度 220 °C,接口温度 220 °C,四极杆温度 150 °C,电子能量 70 eV,发射电流 34.6 μA,电子倍增器电压 1 988 V,质量扫描范围  $m/z$  20~500。

**1.2.3 测定方法** 取 0.4 μL 半枝莲挥发油样品,用气相色谱-质谱联用仪进行分析鉴定。通过 G170LBA 化学工作站数据处理系统,检索 Nist 98 谱图库,并分别与八峰索引及 EPA/NIH 质谱图集的标准谱图进行对照,复合,再结合有关文献进行人工谱图解析<sup>[9]</sup>,确认其挥发油

的各个化学成分。再通过 G170LBA 化学工作站数据处理系统,按面积归一化法进行定量分析,分别求得各化学成分在挥发油中的相对百分含量。

## 2 结果与结论

### 2.1 实验结果

按上述实验方法得到的实验数据,由化学工作站给出半枝莲挥发油的总离子流图,示于图 1。将确认的半枝莲挥发油中的化学成分及求得各化学成分在挥发油中质量百分数列入表 1。

由表 1 可知,在半枝莲挥发油中鉴定出 35 种化合物,占挥发油总量的 87.45%。其中酮类化合物 8 种,占 10.29%;醛类化合物 7 种,占 24.06%;醇类化合物 5 种,占 3.13%;酚类化合物 1 种,占 24.10%;酸类化合物 3 种,占 20.27%;烯烃类化合物 2 种,占 1.41%;烷烃类化合物 6 种,占 2.64%;其他化合物 3 种,占 1.55%。在已鉴定出的半枝莲挥发油组分中,相对含量较高的有:呋喃甲醛(占 20.53%)、麝香草酚(占 24.10%)和十六烷酸(占 16.56%)。呋喃甲醛是制备多种药物和工业产品的原料,由呋喃甲醛制得的呋喃经电解还原,可制成丁二醛,丁二醛为生产药物阿托品的原料。此外,呋喃甲醛的衍生物具有很强的杀菌能力。麝香草酚是一种单萜酚,是伞花烃的衍生物,与香芹酚是同分异构体,具有宜人香气和很强的杀菌作用,可以杀死霉菌的孢子,是制造药物和香料的重要原料。

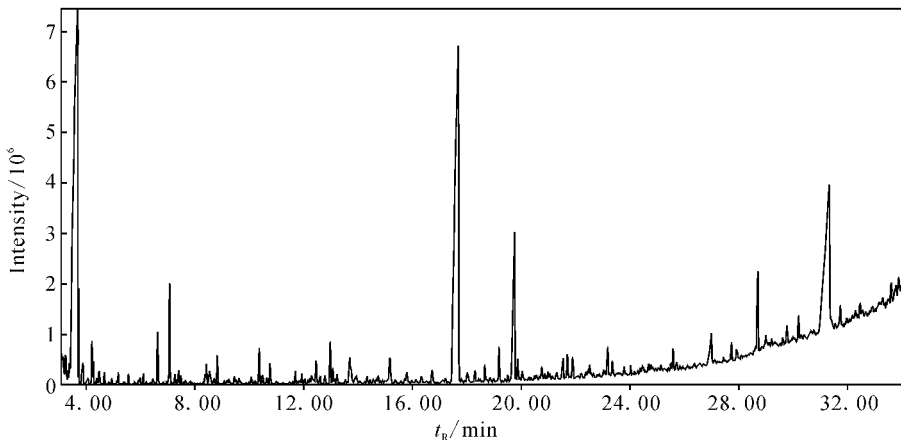


图 1 半枝莲挥发油的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of volatile oil in *Scutellaria barbata* D. Don

表 1 半枝莲中挥发油化学成分鉴定结果

Table 1 Identified components of the volatile oils in *Scutellaria barbata* D. Don

序号	保留时间/ min	化合物名称	相对分子 质量	质量百分 数/%	相似度/%
1	3.24	己醛 Hexanal	100	0.32	87
2	3.88	呋喃甲醛 Furfural	96	20.53	94
3	4.22	2-己烯醛 2-Hexenal	98	0.71	96
4	4.27	3-己烯-1-醇 3-Hexen-1-ol	100	0.26	97
5	4.49	1-己醇 1-Hexanol	102	0.34	83
6	6.63	苯甲醛 Benzaldehyde	106	1.87	96
7	7.08	1-辛烯-3-醇 1-Octen-3-ol	128	1.84	80
8	7.40	2-戊基呋喃 2-Pentyl-furan,	138	0.22	90
9	8.42	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-环己酮 1-Methyl-4-(1-methylethyl)-cyclohexene	154	0.34	94
10	8.54	苯甲醇 Benzyl alcohol	108	0.31	96
11	8.82	苯乙醛 Benzeneacetaldehyde	120	0.48	94
12	10.76	苯乙醇 Phenylethyl alcohol	122	0.38	95
13	11.69	1,7,7-三甲基双环[2.2.1]庚酮-2-酮 1,7,7-Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one	152	0.21	97
14	12.46	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-环己酮 1-Methyl-4-(1-methylethyl)-cyclohexane	154	0.35	90
15	13.07	3-甲基-6-(1-甲基乙基)-环己酮 3-Methyl-6-(1-methylethyl)-cyclohexene	154	1.03	90
16	13.70	2,3-二氢苯并呋喃 2,3-Dihydro benzofuran	120	0.95	83
17	15.17	3-苯基-2-丙烯醛 3-Phenyl-2-propenal	132	0.73	97
18	16.72	2-羟基-4-甲氧基苯甲醛 2-Hydroxy-4-methoxy benzaldehyde	152	0.42	97
19	17.69	麝香草酚 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol	150	24.10	98
20	18.66	二甲氧基-4-(2-丙烯基)苯 1,2-Dimethoxy-4-(2-propenyl) benzene	178	0.38	96
21	19.18	丁香烯 Caryophyllene	204	0.72	99
22	19.75	2-羟基-4-甲氧基苯乙酮 1-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-ethanone	166	5.46	91
23	19.87	6,10-二甲基-5,9-十一碳二烯-2-酮 6,10-Dimethy-5,9-undecadien-2-one	194	0.40	83
24	21.89	5,6,7,7-四氢-3,6-二甲基-2(4H)-苯呋喃酮 5,6,7,7-Tetrahydro-3,6-dimethyl-2(4H)-benzofuranone	166	0.52	96
25	22.52	十二酸 Dodecanoic acid	200	0.49	93
26	23.18	氧化石竹烯 Caryophyllene oxide	220	0.69	98
27	25.59	十七烷 Heptadecane	240	0.39	96
28	27.00	十四酸 Tetradecanoic acid	228	3.22	97
29	27.73	十八烷 Octadecane	254	0.36	93
30	27.93	2,6,10,14-四甲基十六烷 2,6,10,14-Tetramethyl-hexadecane	286	0.30	96
31	28.70	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮 6,10,14-Trimethyl-2-pentadecanone	268	1.98	90
32	29.77	2,6,11-三甲基-十二烷 2,6,11-Trimethyl-dodecane	211	0.45	86
33	31.33	十六酸 Hexadecanoic acid	256	16.56	98
34	31.74	二十烷 Eicosane	282	0.56	86
35	33.16	2,6,10,15-四甲基十七烷 2,6,10,15-Tetramethyl-heptadecane	300	0.58	95

在同属植物的黄芩(根)中,有人鉴定出了相对百分含量大于 1% 的挥发性成分 19 种,占检出成分的 88.49%,包括萜类化合物(半萜、单萜和倍半萜) 10 种,占鉴定成分的 45.07%;其他挥发性碳水化合物 9 种,占 43.42%。在这些成分中,只有乙酰苯和抗氧化剂 BHA 是 Fukuhara 在黄芩根中报道的挥发性成分<sup>[10]</sup>,其他 17 种均为首次发现的已知化合物。一些本应存在于植物挥发油的香味成分,如薄荷酮(1.08%)、异薄荷酮(1.24%)、 $\beta$ -广藿香烯(14.54%)、 $\alpha$ -/ $\beta$ -愈创木烯(总 8.48%)和  $\beta$ -芹子烯(1.98%)等,也存在于该植物中。其中含量达 10.52% 的异戊二烯是植物次生代谢过程中合成萜类化合物的基本单位。一般来说,在植物体内很难发现其存在,另外,其他两种成分,如抗氧化剂 BHA 是食品和精细化工工业常用的添加剂,而邻苯二酸酯(26.1%)则是赛璐璐和化妆品工业常用的活性物质<sup>[11]</sup>。

由实验结果可知:唇形科黄芩属植物大多都含有黄酮类化合物、酚酸类化合物等,也含有较多的挥发性成分,从同属的两种植物挥发性物质的组成和含量上看有较大的差异,这些成分的鉴定为鉴别黄芩、半枝莲等同属植物以及它们的深入研究与开发应用提供了理论依据。

#### 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:化学工业出版社,2005:77.

- [2] 谭永红,王诗华,梁容梅. 中药半枝莲的研究进展[J]. 西南国防医药,2002,12(2):152-153.
- [1] 彭伟文,吴惠妃,曾聪彦. 半枝莲的药理及临床应用研究概况[J]. 时珍国医国药,2003,14(7):428-429.
- [4] 王文蜀,周亚伟,叶蕴华. 半枝莲中黄酮类化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2004,29(10):957-959.
- [5] 许益民,郭立伟,陈建伟. 半枝莲多糖的分离、纯化及其理化性质[J]. 天然产物研究与开发,1992,4(1):1-5.
- [6] 叶健,徐锡坤,周建伟. 复方半枝莲体外抗癌作用及其机理的实验研究[J]. 江苏医药,1999,25(8):604.
- [7] 蒋小岗. 半枝莲的化学成分和药理作用[J]. 中国野生植物资源,2004,23(1):3-6.
- [8] 回瑞华,侯冬岩,李铁纯,等. 黄柏挥发性化学成分分析[J]. 分析化学,2001,29(3):361-364.
- [9] HELLER S R, MILNE G W A. EPA/NIH mass spectral data base[M]. Washington: US Government Printing Office, 1978.
- [10] FUKUHARA K, FUJIMORI T, SHIGEMATSU H, et al. Essential oil of *Scutellaria baicalensis* G [J]. Agricultural and Biological Chemistry, 1987, 51(5):1449-1451.
- [11] 杨得坡,张小莉. 中药黄芩挥发性化学成分的研究[J]. 中药新药与临床药理,1999,7(10):234-236.

=====  
(上接第 170 页)

#### 参考文献:

- [1] PETER B O, CATHERINE E C, WILLIAM E E. A high voltage RF oscillator for driving multipole ion guides[J]. J Am Soc Mass Spectrom, 2002, 13: 1370-1375.
- [2] 郭长娟,黄正旭,高伟,等. 大气压离子源真空接口的研制及其在电喷雾电离飞行时间质谱仪上的应用[J]. 分析仪器,2007,2:17-21.
- [3] 粘慧青,黄正旭,郭长娟,等. 大气压基质辅助激光解析离子源高分辨飞行时间质谱仪的研制[J]. 现代科学仪器,2007,5:46-50.
- [4] 高伟,黄正旭,郭长娟,等. 电子轰击源垂直加速式飞行时间质谱仪的研制[J]. 质谱学报,2008,29(4):209-212.
- [5] JURGEN H G. Mass spectrometry: a textbook [M]. Germany: Springer Springer-Verlag Berlin

Heidelberg, 2004: 145-154.

- [6] DOUGLAS D J, FRENCH J B. Collisional focusing effects in radio frequency quadrupoles[J]. J Am Soc Mass Spectrom, 1992, 3: 398-408.
- [7] ZHEN Z. A high mass resolving power time-of-flight mass spectrometer with orthogonal extraction and a gas-filled radio frequency quadrupole interface [D]. Giessen: Giessen University, 2000: 28-29.
- [8] 程明,陈莹,赵恒. 一种基于 DDS 芯片 AD9835 的信号源[J]. 自动化与仪器仪表,2005,6:25-27.
- [9] 金斗焕,王少军. 采用 MAX038 制作的函数信号发生器[J]. 电子元器件应用,2001,3(1/2):33-35.