

# 掌叶半夏脂溶性成分 GC-MS 研究

栾阳, 张慧\*, 康廷国\*

(辽宁中医药大学药学院, 辽宁 大连 116600)

**[摘要]** 目的:分析掌叶半夏脂溶性成分的化学成分。方法:对乙醇提取后氯仿萃取得到的脂溶性成分进行了 GC-MS 分析。HP-5MS 色谱柱(0.25 mm×0.25 mm×30 m);程序升温,进样口温度 280 ℃,进样量 1.0 μL,分流比 10:1。结果:共分离鉴定出三氯乙酸 1.86%,顺式-1,2-环己二醇 3.56%,庚基氢过氧化物 1.66%,Z 型-2-十一碳烯 5.54%,1-丁氧基-2-乙基己烯 4.13%,吡咯并[1,2-A]吡嗪-1,4-二酮 6.36%,棕榈酸 23.32%,10-十一碳炔酸 33.81%,环戊烷十一酸 1.11%,2,5-咪唑,3-苄基-6-异丙基 2.95%,2-溴(正)壬烷 1.04%,吡咯并[1,2-A]吡嗪-1,4-二酮,六氢-3(苯)5.73%,4-乙基四氢-2H-噻喃 1.77%,1,2,2-溴二十二烷 1.26%,1,1-二氯-2,2,3,3-四甲基环丙烷 2.31%,(Z,Z,Z)-6,9,12-十八三烯苯基甲基酯等 19 种成分。结论:进一步确定了掌叶半夏脂溶性部分的化学成分,为掌叶半夏的抗肿瘤作用深入研究提供参考。

**[关键词]** 掌叶半夏;脂溶性成分;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)02-0052-03

**[网络出版地址]** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20121107.1340.009.html>

**[网络出版时间]** 2012-11-7 13:40

**[收稿日期]** 20120804(007)

**[基金项目]** 辽宁省教育厅创新团队基金项目(2009T006)

**[第一作者]** 栾阳,在读硕士,从事中药质量标准与创新药物研究, Tel:15604086649, E-mail:Luan1987yang@163.com

**[通讯作者]** \*张慧,副教授, Tel:13998541994, E-mail:syyyes@163.com; \*康廷国,教授, Tel:13386858833, E-mail:syyyes2000@sina.com

- [4] 宝国章. 牛黄解毒片引起血小板减少 1 例 [J]. 中医杂志, 1983, 24(3):56.
- [5] 张力, 高思华, 周超凡, 等. 从牛黄解毒片(丸)看含砷中成药的安全性问题 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(23):2010.
- [6] 史宇翔. 牛黄解毒丸过量致严重不良反应 1 例 [J]. 医药导报, 2001, 20(7):440.
- [7] 李振鲁, 李建国, 张守民, 等. 医源性慢性砷中毒 2 例 [J]. 临床皮肤科杂志, 2006, 35(1):34.
- [8] 伍健芝, 陈丽琨, 郑红. 长期服用牛黄解毒片致慢性砷中毒 1 例的护理体会 [J]. 职业与健康, 2006, 22(19):1643.
- [9] 陈宪平, 赵武生, 陈进. 雄黄雌黄的电镜-能谱仪分析 [J]. 中草药, 1999, 30(6):435.
- [10] 梁国刚, 张启伟. 朱砂、雄黄中各成分的溶解度对其药效、毒副作用的影响 [J]. 中国中药杂志, 2002, 27(5):391.
- [11] 张娟, 刘启德, 汤毅珊. 雄黄中砷的毒副作用研究进展 [J]. 中国药房, 2007, 18(15):1178.
- [12] 叶祖光, 王智民, 王跃生, 等. 安宫牛黄丸中朱砂和雄黄的药理作用特点与安全性评价研究 [J]. 医学研究通报, 2005, 34(9):35.
- [13] 原思通, 张广强, 田圣志, 等. 雄黄炮制新工艺的探索 [J]. 中药通报, 1988, 13(8):17.
- [14] 裴月梅, 杨士友, 顾家华, 等. 牛黄解毒颗粒剂制备工艺中雄黄的炮制方法及其可溶性砷盐的含量测定 [J]. 中国中药杂志, 1995, 20(10):599.
- [15] 钟萌. 雄黄炮制降毒方法的研究进展 [J]. 中国药房, 2007, 18(33):2633.
- [16] 忻丁烯, 毕安国. 雄黄中三氧化二砷的除去方法 [J]. 中国中药通报, 1983, 8(5):21.
- [17] 杨莉丽, 高丽荣, 张德强. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定中草药中不同形态的砷 [J]. 分析科学学报, 2003, 19(6):515.
- [18] 董玉英, 冉亚莉. 氢化物发生-原子荧光法测定螺旋藻制品中的砷 [J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(6):696.
- [19] 梁爱华, 李春英, 王金华, 等. 雄黄的毒性研究 [J]. 中国中药杂志, 2011, 14(36):1889.

[责任编辑 顾雪竹]

GC-MS Analysis on Liposoluble Components of *Pinellia pedatisecta*

LUAN Yang, ZHANG Hui\*, KANG Ting-guo\*

(Department of Pharmacy, Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, Dalian 116600, China)

**[Abstract]** **Objective:** To analyze the liposoluble components of *Pinellia pedatisecta*. **Method:** The liposoluble components of *P. pedatisecta* were extracted by ethanol; the extract was abstracted by chloroform, which can get liposoluble components and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Result:** Nineteen liposoluble components were identified as trichloroacetic acid 1.86%, cis-1, 2-cyclohexanediol 3.56%, heptylhydroperoxide 1.66%, (*Z*)-2-undecene 5.54%, 1-hexene, 1-butoxy-2-ethyl-4.13%, pyrrolo [1, 2-a] pyrazine-1, 4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl)-6.36%, *n*-hexadecanoic acid 23.32%, 10-undecynoic acid 33.81%, cyclopentane undecanoic acid 1.11%, 2, 5-piperazinedione, 3-benzyl-6-isopropyl-2.95%, 2-bromononane 1.04%, pyrrolo [1, 2-a] pyrazine-1, 4-dione, hexahydro-3-(phenylmethyl)-5.73%, 4-ethyltetrahydro-2H-thiopyran 1.77%, docosane, 1, 22-dibromo-1.26%, cyclopropane, 1, 1-dichloro-2, 2, 3, 3-tetramethyl-2.31%, 6, 9, 12-octadecatrienoic acid, phenylmethyl ester, (*Z, Z, Z*) 1.00%. **Conclusion:** The liposoluble components of *P. pedatisecta* have been further determined to establish the basis for antitumour effect.

**[Key words]** *Pinellia pedatisecta*; liposoluble components; gas chromatography-mass spectrometry

掌叶半夏为天南星科植物掌叶半夏的块茎,又称虎掌南星,多为栽培,主产河南、陕西、山东、河北、江苏等地,具有燥湿化痰、祛风止惊、理气宽胸、消痞散结的功能<sup>[1]</sup>。生品具有强烈的激舌感,为有毒中药。其单味药材制成的栓剂用于治疗宫颈癌,是目前治疗宫颈癌的常用药物之一。由于多年临床证实抗宫颈癌作用明确,但其有效成分尚不明确,虽有文献报道本品含有生物碱类、蛋白类成分对肿瘤细胞具有抑制作用<sup>[2-4]</sup>,但其抑制作用不明显。本研究经前期药效学实验证实,乙醇提取后氯仿萃取得到的脂溶性成分具有明显的抗肿瘤作用。为了探明掌叶半夏的活性成分,本文利用气质联用方法对掌叶半夏药材脂溶性成分的组成进行了分析。

## 1 材料和方法

**1.1 仪器** QP5050A 型气质联用仪 (Japan Shimadzu, 日本岛津)。

**1.2 药材** 掌叶半夏购自河北安国,经张慧副教授鉴定为天南星科植物掌叶半夏 *Pinellia pedatisecta* Schott 的块茎。

**1.3 样品制备** 取 18 kg 药材,用乙醇提取,制成浸膏,用水溶解,将水溶液用氯仿萃取,氯仿液浓缩制成浸膏备用。

**1.4 GC-MS 条件** HP-5MS 色谱柱 (0.25 mm × 0.25 mm × 30 m),程序升温,初始温度 50 °C 保持 4 min,以 5 °C · min<sup>-1</sup> 升至 280 °C 保持 5 min,进样口

温度 280 °C,进样量 1.0 μL,分流比 10:1。载气 He,载气流速 1.0 mL · min<sup>-1</sup>。电离方式 EI,电子能量 70 eV。质量范围 *m/z* 33 ~ 500,扫描速率 1 000 amu · s<sup>-1</sup>,接口温度 230 °C,检测电压 1.00 kV。数据库处理系统 ZH(LNZY).d04。

样品脂溶性成分 GC-MS 总离子流图见图 1。

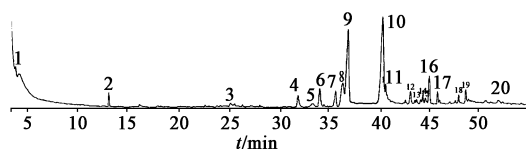


图 1 样品脂溶性成分 GC-MS 总离子流

## 2 结果

通过 GC-MS 对掌叶半夏脂溶性成分检测,对总离子流图中的各峰的质谱图,与标准质谱库图谱进行对照,进行图谱解析,解析出 19 个色谱峰,占全部峰面积的 99.21% (表 1),其中相对质量分数 > 1% 的成分为三氯乙酸 1.86%,顺式-1, 2-环己二醇 3.56%,庚基氢过氧化物 1.66%,*Z* 型-2-十一碳烯 5.54%,1-丁氧基-2-乙基己烯 4.13%,吡咯并 [1, 2-A] 吡嗪-1, 4-二酮 6.36%,棕榈酸 23.32%, 10-十一碳炔酸 33.81%,环戊烷十一酸 1.11%, 2, 5-哌嗪, 3-苄基-6-异丙基 2.95%, 2-溴 (正) 壬烷 1.04%, 吡咯并 [1, 2-A] 吡嗪-1, 4-二酮, 六氢-3 (苯) 5.73%, 4-乙基四氢-2H-噻喃 1.77%, 1, 2, 2 溴二十二烷 1.26%,

表 1 掌叶半夏脂溶性成分 GC-MS 分析

No.	$t_R$ /min	化合物	分子式	相对分子质量	相对含量
1	13.131	trichloroacetic acid 三氯乙酸	$C_2HCl_3O_2$	162	1.86
2	25.208	3-buten-2-one,3-methyl 3-甲基-3-丁烯-2-酮	$C_5H_8O$	84	0.59
3	32.008	cis-1,2-cyclohexanediol 顺式-1,2-环己二醇	$C_6H_{12}O_2$	116	3.56
4	33.483	heptyl hydroperoxide 庚基氢过氧化物	$C_7H_{16}O_2$	132	1.66
5	34.185	(Z)-2-undecene Z 型-2-十一碳烯	$C_{11}H_{22}$	154	5.54
6	35.769	1-hexene,1-butoxy-2-ethyl-1-丁氧基-2-乙基己烯	$C_{12}H_{24}O$	184	4.13
7	36.484	pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione,hexahydro-3-(2-methylpropyl)-吡咯并[1,2-A]吡嗪-1,4-二酮	$C_{11}H_{18}N_2O_2$	210	6.36
8	37.024	n-hexadecanoic acid 棕榈酸	$C_{16}H_{32}O_2$	256	23.32
9	40.433	10-undecynoic acid 10-十一碳炔酸	$C_{11}H_{18}O_2$	182	33.81
10	40.718	cyclopentane undecanoic acid 环戊烷十一酸	$C_{16}H_{30}O_2$	254	1.11
11	43.177	2,5-piperazinedione,3-benzyl-6-isopropyl-2,5-哌嗪,3-苄基-6-异丙基	$C_{14}H_{18}N_2O_2$	246	2.95
12	43.770	Z-1,9-hexadecadiene Z 型 1,9-十六二烯	$C_{16}H_{30}$	222	0.56
13	44.389	2-bromononane 2-溴(正)壬烷	$C_9H_{19}Br$	206	1.04
14	44.643	benzyl oleate 苯油酸	$C_{25}H_{40}O_2$	372	0.64
15	45.048	pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione,hexahydro-3-(phenylmethyl)-吡咯并[1,2-A]吡嗪-1,4-二酮,六氢-3(苯)	$C_{14}H_{16}N_2$	244	5.73
16	45.865	4-ethyltetrahydro-2H-thiopyran 4-乙基四氢-2H-噻喃	$C_7H_{14}S$	130	1.77
17	47.988	docosane,1,22-dibromo-1,2,2 溴二十二烷	$C_{22}H_{44}Br_2$	466	1.26
18	48.696	cyclopropane,1,1-dichloro-2,2,3,3-tetramethyl-1,1-二氯-2,2,3,3-四甲基环丙烷	$C_7H_{21}Cl_2$	166	2.31
19	51.947	6,9,12-octadecatrienoic acid,phenylmethyl ester,(Z,Z,Z)(Z,Z,Z)-6,9,12-十八三烯苯基甲基酯	$C_{25}H_{40}O_2$	372	1.00

1,1-二氯-2,2,3,3-四甲基环丙烷 2.31% , (Z,Z,Z)-6,9,12-十八三烯苯基甲基酯 1.00%。

### 3 讨论

通过 GC-MS 研究可知,掌叶半夏脂溶性成分中相对质量分数比较高的有 10-十一碳炔酸 33.81% , 棕榈酸 23.32% , 其中天然炔类化合物常常带有羧基、羟基,使三键更稳定,10-十一碳炔酸正是这类化合物。有文献报道天然炔类化合物具有抗肿瘤和抗炎的活性<sup>[5-6]</sup>,棕榈酸具有抗癌活性<sup>[7-8]</sup>。此外又检出吡嗪,吡咯,噻喃,甲基酯等成分。以上成分都是首次通过 GC-MS 分析从掌叶半夏中检出。因此 10-十一碳炔酸和棕榈酸有成为掌叶半夏抗癌活性成分的可能。

### [参考文献]

[1] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京:科学出版社,1980:14.  
[2] 周成惠,李春雪,张稼小,等. HPLC 测定不同产地掌叶

半夏中腺苷的含量[J]. 中国实验方剂学杂志,2011, 17(3):77.

[3] 王莉,杨永杰,陈松华,等. 掌叶半夏主要成分对子宫颈癌细胞生长的抑制作用[J]. 复旦学报:医学版, 2009,36(6):675.  
[4] 汪荣斌,王存琴,刘晓龙,等. 天南星(虎掌南星)的化学成分和药理作用研究[J]. 长春中医药大学学报, 2010,26(4):590.  
[5] 王泽剑,林琦,陈红专,等. 人参炔醇对 HL-60 细胞体外诱导分化作用的研究[J]. 中草药,2003,34(8):736  
[6] 王建平. 鬼针草抗炎新成分的药理作用[J]. 中草药, 1997,28(11):665.  
[7] 王筱菁,李万根,苏杭,等. 棕榈酸及亚油酸对人成骨肉瘤细胞 MG63 作用的研究[J]. 中国骨质疏松杂志, 2007,13(8):123.  
[8] 王威,曹翠平,陈颖,等. 棕榈酸诱导胰岛素瘤细胞 MIN6 细胞凋亡[J]. 基础医学与临床,2010,30 (4):132.

[责任编辑 邹晓翠]