

国产番泻叶挥发油成分 GC-MS 分析

段静雨^{1,2}, 魏贤勇^{1*}, 李岩², 么焕开², 张春平², 宗志敏¹

(1. 中国矿业大学化工学院, 江苏 徐州 221116; 2. 徐州医学院药学院, 江苏 徐州 221004)

[摘要] 目的: 采用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)分析国产番泻叶中挥发油的化学成分。方法: 采用水蒸气蒸馏法提取番泻叶中挥发油, 通过 GC-MS 对挥发油的化学成分进行分析鉴定。结果: 采用面积归一化法对挥发油的化学成分进行定量分析, 共鉴定出 21 种化合物, 占挥发油总量的 66.996%。主要成分为法尼基丙酮(16.322%), 植物醇(13.022%), 角鲨烯(6.864%), 6,10,14-三甲基-2-十五烷酮(6.672%), 丹皮酚(5.995%)。结论: 该研究结果为国产番泻叶的进一步开发利用提供了可靠的实验数据及理论依据。

[关键词] 国产番泻叶; 挥发油; 气相色谱-质谱联用技术; 成分分析

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)17-0106-04

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2014170106

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20140715.1331.008.html>

[网络出版时间] 2014-07-15 13:31

Analysis of Chemical Constituents of Volatile Oil from Domestic Folium Sennae by GC-MS

DUAN Jing-yu^{1,2}, WEI Xian-yong^{1*}, LI Yan², YAO Huan-kai², ZHANG Chun-ping², ZONG Zhi-min¹

(1. School of Chemical Engineering & Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 2. School of Pharmacy, Xuzhou Medical College, Xuzhou 221004, China)

[Abstract] **Objective:** The study was performed to analyze the chemical constituents of volatile oil from domestic Folium Sennae with GC-MS technology. **Method:** The volatile oil was extracted from the leaves by steam distillation. The constituents of volatile oil were identified by GC-MS technology. **Result:** Relative content of volatile oil was determined by peak area normalization. Totally, 21 compounds were identified, accounting for 66.996% of the total volatile oil content. The principal chemical constituents of the essential oils are farnesyl acetone (16.322%), phytol (13.022%), squalene (6.864%), 6, 10, 14-trimethyl-2-pentadecanone (6.672%), paeonol (5.995%). **Conclusion:** The result provided reliable experimental data and theoretical bases for the further development and utilization of domestic Folium Sennae.

[Key words] domestic Folium Sennae; volatile oil; GC-MS; components analysis

番泻叶为豆科植物狭叶番泻 *Cassia angustifolia* Vahl 或尖叶番泻 *C. angustifolia* Delile 的干燥小叶^[1]。性味甘、苦、寒, 归大肠经。具有泻热行滞、通便、利水之功效, 主治热结积滞、便秘腹痛、水肿胀

满^[2]。现代药理研究表明, 番泻叶具有致泻、抗病毒、抑菌、止血、抗氧化等作用^[3-5], 临床上用于治疗消化系统、泌尿系统疾病及外科手术前清洁肠道和手术后肠功能恢复等^[6]。番泻叶中主要化学成

[收稿日期] 20130905(014)

[基金项目] 国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(2012CB215302); 国家自然科学基金项目(31300222); 江苏省自然科学基金项目(BK20130214); 江苏省高校自然科学基金项目(13KJB180025)

[第一作者] 段静雨, 在读博士, 讲师, 从事天然产物活性成分研究, Tel: 0516-83262140, E-mail: djingyu_0@163.com

[通讯作者] * 魏贤勇, 教授, 博士生导师, 从事天然产物化学研究, Tel: 0516-83885951, E-mail: wei_xianyong@163.com

分有蒽醌、多糖、挥发油、黄酮等类化合物,其中番泻苷是番泻叶泻下作用的主要活性成分^[7-11]。番泻叶原产于印度,近些年我国海南、广西等地区引种栽培^[12],Wulf Schultze 曾报道德国产番泻叶中挥发油的成分^[13],但至今未见国产番泻叶挥发油的相关文献报道。本试验采用水蒸气蒸馏法提取了国产番泻叶中的挥发油,采用 GC-MS 对其成分进行分析,共检测出 54 个化学成分,采用面积归一化法计算了各个峰的相对含量,最终鉴定了 21 个化学成分,占挥发油总量的 66.996% 以上。为进一步研究国产番泻叶的化学成分打下基础,为该药材质量评价提供科学依据。

1 材料

1.1 药材 国产番泻叶购自河南省禹州市药材市场,经徐州医学院药学院王健慧副教授鉴定为狭叶番泻 *C. angustifolia* Vahl 的干燥叶。

1.2 仪器与试剂 HP6890/5793 型气相色谱质谱联用仪(美国惠普),BP 110S 型电子天平(Sartorius 公司),R-215 型旋转蒸发器(瑞士 Buchi 公司),所用正己烷为市售分析纯试剂,使用前采用旋转蒸发器蒸馏精制。无水硫酸钠为分析纯。

2 方法

2.1 GC-MS 条件 HP190915-433X 型毛细管气相色谱柱(250 $\mu\text{m} \times 60 \text{ m}$, 0.25 μm),载气为高纯氦气,流速 1.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,分流比 5:1,进样量 0.4 μL ,溶剂延迟 5 min,升温程序:起始温度 80 $^{\circ}\text{C}$,恒温 3 min,以 5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升至 200 $^{\circ}\text{C}$,保留 3 min,再以 5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升至 300 $^{\circ}\text{C}$,保留 3 min。质谱条件:EI 源,电子能量 70 eV,离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$,质量扫描范围 m/z 33 ~ 500。

2.2 供试品溶液的制备 取番泻叶 100 g,置圆底烧瓶中,加水与玻璃珠数粒,振摇混合,连接挥发油测定器与冷凝管,自凝管顶端加水充满挥发油测定器的刻度部分,至溢入烧瓶时为止;用电热套加热至沸,并保持微沸约 8 h,至挥发油测定器中油量不再增加,停止加热,取下冷凝管,在挥发油测定器中加入 2 mL 正己烷,待完全分层后,取出上层,即为溶有挥发油的正己烷溶液,加入适量无水硫酸钠,干燥,备用。

3 结果

设定相关分析条件后,对番泻叶挥发油成分进行 GC-MS 分析,得总离子流色谱图,见图 1,结果从番泻叶挥发油中共分离出 54 个色谱峰,通过质谱分析和计算机标准谱库检索,人工谱图解析,结合文献

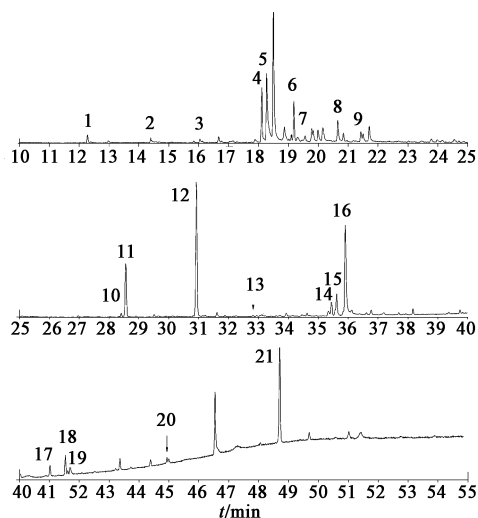


图 1 国产番泻叶挥发油总离子流色谱

资料分析,确定了 21 种化学成分,对总离子流图中的各峰按峰面积归一化法测定各组分相对百分含量,已鉴定的化学成分占总峰面积的 66.996%,见表 1。由表 1 可知,番泻叶挥发油主要成分为法尼基丙酮,占挥发油总量的 16.322%,其次依次是植物醇(13.022%),角鲨烯(6.864%),6,10,14-三甲基-2-十五烷酮(6.672%),丹皮酚(5.995%);除此之外,还检测出一些酯类、酮类和其他类型的化合物。

4 讨论

提取番泻叶挥发油时,提取完全后,由于提取得到的挥发油不易取出,加入 2 mL 正己烷,旨在溶解挥发油。待正己烷与水分层后,取出溶有挥发油的正己烷溶液,干燥后备用。

由 GC-MS 分析结果可知,番泻叶中挥发油含量最高的成分是法尼基丙酮(质量分数为 16.322%)。法尼基丙酮,又名 6,10,14-三甲基-5,9,13-十五碳三烯-2-酮,为(5E,9E)型和(5Z,9E)型的几何异构体混合物,无色或浅黄色透明液体。法尼基丙酮在香料、医药等领域有广泛应用,可做为花香香精的定香剂;与微晶纤维素、淀粉、乳糖、聚乙烯吡咯烷酮等可制成硬胶囊治疗胃炎;5E,9E 型法尼基丙酮经 Grignard 反应也可制成香叶基芳樟醇,是合成抗消化性胃溃疡药替普瑞酮的重要中间体^[14];其次是植物醇(质量分数为 13.022%),植物醇是一种无环二萜类化合物,与异植物醇都是合成维生素 E 和维生素 K₁ 的中间体^[15],植物醇能降低胆固醇,阻碍动物性胆固醇被人体吸收,近年来被称作血管清道夫^[16]。另外,角鲨烯含量也较高(含量 6.864%),

表 1 国产番泻叶挥发油的化学成分分析

No.	t_R /min	分子式	相对分子质量	中文名	英文名	匹配度 /%	相对质量 分数/%
1	12.28	C ₁₀ H ₁₈ O	154.14	α-松油醇	alpha-terpineol	94	0.46
2	14.40	C ₁₀ H ₁₂ O	148.09	草蒿脑	estragole	90	0.24
3	16.05	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164.08	丁香酚	eugenol	94	0.15
4	18.12	C ₁₃ H ₂₂ O	194.17	香叶基丙酮	geranylacetone	96	3.61
5	18.28	C ₉ H ₁₀ O ₃	166.06	丹皮酚	paeonol	91	6.00
6	19.19	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	208.15	4-[2,2,6-三甲基-7-氧杂二环 [4.1.0]庚-1-基]-3-丁烯-2-酮	4-[2,2,6-trimethyl-7-oxabicyclo [4.1.0]hept-1-yl]-3-buten-2-one	95	2.61
7	19.57	C ₉ H ₉ NO ₃	179.06	4-亚硝基苯甲酸乙酯	4-nitrosobenzoic acid ethyl ester	94	0.56
8	20.67	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	180.12	二氢猕猴桃内酯	dihydroactinidiolide	98	1.74
9	21.43	C ₁₃ H ₂₀ O	192.15	假紫罗兰酮	pseudoionone	93	0.71
10	28.43	C ₁₈ H ₂₄ O	256.18	3,5,6,7-四氢-3,3,4,5,5,8- 六甲基-均-indacen-1(2H)-酮	3,5,6,7-tetrahydro-3,3,4,5,5,8- hexamethyl-s-indacen-1(2H)-one	90	0.25
11	28.57	C ₁₈ H ₃₆ O	268.28	植酮	phytone	99	6.67
12	30.93	C ₁₈ H ₃₀ O	262.23	法尼基丙酮	farnesyl acetone	95	16.32
13	32.83	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284.27	棕榈酸乙酯	palmitic acid ethyl ester	91	0.14
14	35.45	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294.26	9,12-十八碳二烯酸甲酯	9,12-octadecadienoic acid, methyl ester	99	1.87
15	35.63	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292.24	亚麻酸甲酯	methyl linolenate	99	2.95
16	35.91	C ₂₀ H ₄₀ O	296.31	植物醇	phytol	93	13.02
17	41.03	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	324.30	4,8,12,16-四甲基十七碳烷- 4-交醇	4,8,12,16-tetramethylheptadecan- 4-olide	96	0.67
18	41.54	C ₂₂ H ₃₆ O ₂	332.27	2E,6E,10E,14-四烯 3,7,11, 15-四甲基十六碳酸乙酯	(2E,6E,10E)-ethyl 3,7,11,15- tetramethylhexadeca-2,6,10, 14-tetraenoate	94	1.16
19	41.71	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	370.31	己二酸二异辛酯	diisooctyl adipate	93	0.77
20	44.94	C ₂₆ H ₅₂	364.41	1-二十六碳烯	1-hexacosene	91	0.23
21	48.71	C ₃₀ H ₅₀	410.39	角鲨烯	squalene	98	6.87

角鲨烯在自然界中广泛存在,动物、植物和微生物细胞中均含有。化学名称为 2,6,10,15,19,23-六甲基-2,4,10,14,18,22-二十四碳六烯,是一种长链三萜化合物。角鲨烯作为植物胞中的一个重要代谢物,是许多三萜皂苷和植物甾醇等化合物的生物合成前体^[17]。角鲨烯具有清除体内氧自由基,抗肿瘤,抗衰老,降低血中胆固醇和 TAG 水平,减少血浆瘦素水平^[18];而且,角鲨烯经常添加到脂质乳剂中作为药物载体而用于药物和疫苗给药系统中^[19-20]。

番泻叶挥发油中除以上 3 种主要成分之外,还检测出丹皮酚、二氢猕猴桃内酯,酮类,酯类及其他类型化合物。其中丹皮酚具有抗炎、抗氧化、抗变态

反应及免疫调节等作用^[21]。二氢猕猴桃内酯是茶叶和烟草香气的重要成分,广泛用于食品工业和卷烟工业^[22]。

[参考文献]

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部 [S]北京:中国医药科技出版社, 2010:326.
- [2] 曹蔚, 李教社, 李小强, 等. 番泻叶的化学成分及体内代谢研究进展 [J]. 时珍国医国药, 2003, 14(10):642.
- [3] Sharmista S, Shruti S B, Debjani G, et al. Structural characteristics, fluorescence quenching, and antioxidant

- activity of the arabinogalactan protein-rich fraction from Senna (*Cassia angustifolia*) leaves [J]. Food Sci Biotechnol, 2011, 20 (4):1005.
- [4] Silva C R, Monteiro M R, Rocha H M, et al. Assessment of antimutagenic and genotoxic potential of senna (*Cassia angustifolia* Vahl.) aqueous extract using *in vitro* assays [J]. Toxicol in Vitro, 2008, 22 (1):212.
- [5] Mukhopadhyay M J, Saha A, Dutta A, et al. Genotoxicity of sennosides on the bone marrow cells of mice [J]. Food Chem Toxicol, 1998, 36(11):937.
- [6] Waltenberger B, Avula B, Ganzera M, et al. Transport of sennosides and sennidines from *Cassia angustifolia* and *Cassia senna* across Caco-2 layers—an *in vitro* model for intestinal absorption [J]. Phytomedicine, 2008, 15 (5):37.
- [7] Wu Q P, Wang Z J, Tang L Y, et al. A new flavonoid glucoside from *Cassia angustifolia* [J]. Chin Chem Lett, 2009, 20(3):320.
- [8] Manjoosha C, Virendra P K. Structure of a galactomannan from the seeds of *Cassia angustifolia* Vahl [J]. Carbohydr Res, 2001, 332(4):439.
- [9] Agarkar S V, Jadge D R. Phytochemical and pharmacological investigations of genus cassia: a review [J]. Asian J Chem, 1999, 11(2):195.
- [10] 米丽, 李敬超, 张夏华, 等. 番泻叶的化学成分和药理作用研究进展[J]. 西南军医, 2009, 11(4):727.
- [11] 冯莉芳, 赖仁胜. 番泻苷相关基因分子靶标和药理学研究进展[J]. 中药材, 2008, 31(7):1096.
- [12] 何文斐, 路金才, 于晓敏, 等. 国产狭叶番泻叶的化学成分研究[J]. 中药材, 2007, 30(9):1082.
- [13] Schultze W, Jahn K, Richter R. Volatile constituents of the dried leaves of *Cassia angustifolia* and *C. acutifolia* (Sennae Folium) [J]. Planta Med, 1996, 62 (6):540.
- [14] 许青青, 姜华. 合成法尼基丙酮的优化实验条件[J]. 化学试剂, 2006, 28(1):59.
- [15] 杨东娟, 马瑞君, 杨永利, 等. 猪屎豆叶挥发性化学成分 GC-MS 分析[J]. 广东农业科学, 2011, 38 (17):140.
- [16] 朱俊洁, 孟祥颖, 乌垠, 等. 稠李果、茎、叶、皮及树干挥发油化学成分的分析[J]. 分析化学, 2005, 33 (11):1615.
- [17] 岳才军, 何彦平, 阮洪生, 等. 苋菜培养细胞中角鲨烯的提取与含量测定[J]. 安徽农业科学, 2010, 38 (10):5104.
- [18] Miroslava S, Günther D. Squalene-biochemistry, molecular biology, process biotechnology, and applications [J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2011, 113 (11):1299.
- [19] Reddy L H, Couvreur P. Squalene: a natural triterpene for use in disease management and therapy [J]. Adv Drug Delivery Rev, 2009, 61(15):1412.
- [20] Fox C B. Squalene emulsions for parenteral vaccine and drug delivery [J]. Molecules, 2009, 14(9):3286.
- [21] 孙言才, 沈玉先, 孙国平. 丹皮酚的主要药理活性研究进展[J]. 中成药, 2004, 26 (7):579.
- [22] Sakan T, Isos S, Hyeon S. The structure of actinidiolide, dihydroactinidiolide and actinidol [J]. Tetrahedron Lett, 1967, 8(17):1623.

[责任编辑 邹晓翠]