

猪牙皂挥发性成分 GC-MS 分析

周力¹, 黎明³, 李凤³, 崔伟², 王巧荣⁴, 刘建华^{2*}

(1. 贵阳护理职业学院药学系, 贵阳 550081; 2. 贵州省生物技术研究开发基地, 贵阳 550002;
3. 贵州省科晖制药厂, 贵阳 551400; 4. 贵州大学, 贵阳 550025)

[摘要] 目的: 分析猪牙皂 *Gleditsia sinensis* 的挥发性成分, 为猪牙皂的开发利用提供实验依据。方法: 利用水蒸气蒸馏法提取猪牙皂挥发油, 采用气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 技术对挥发油进行分析。结果: 共分离出 99 个化学成分, 鉴定了 81 个化学成分, 占挥发油总量的 95%。其主要成分为右旋大根香叶烯 (8.144%), 芳樟醇 (6.214%), δ -杜松烯 (5.907%), α -古巴烯 (4.657%), α -芹子烯 (3.606%), 正己醛 (3.395%)。结论: 本文采用气相色谱-质谱联用法对猪牙皂的挥发性成分进行研究, 为该植物的深度开发提供参考数据。

[关键词] 猪牙皂; 水蒸气蒸馏; 气相色谱-质谱联用; 挥发油

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)24-0156-04

[doi] 10.11653/syfy2013240156

GC-MS Analysis of Volatile Constituents of *Gleditsia sinensis*

ZHOU Li¹, LI Ming³, LI Feng³, CUI Wei², WANG Qiao-rong⁴, LIU Jian-hua^{2*}

(1. Guiyang Nursing Vocational College of Medicine, Guiyang 550081, China;
2. Guizhou Institute of Biotechnology Research and Development, Guiyang 550002, China;
3. Kehui Pharmaceutical Factory in Guizhou Province, Guiyang 551400, China;
4. Guizhou University, Guiyang 550025, China)

[Abstract] **Objective:** To provide the foundation for reasonable utilization by analyzing the volatile constituents of *Gleditsia sinensis*. **Method:** The volatile oil was extracted from *G. sinensis* by Steam distillation. The chemical constituents were analyzed by GC-MS. **Result:** 99 compounds were separated and 81 of them were identified, which accounted for 95% of all the volatile oil. The major components were *D*-germacrene (8.144%), linalool (6.214%), δ -cadinene (5.907%), α -copaene (4.657%), α -selinene (3.606%), hexanal (3.395%) and α -muurolene (2.955%). **Conclusion:** The volatile oil of *G. sinensis* was extracted by team distillation and analyzed by GC-MS to provide the basis for the next development.

[Key words] *Gleditsia sinensis*; steam distillation; GC-MS; volatile oil

猪牙皂系豆科植物皂荚的干燥不育果实^[1], 性辛、咸, 温, 归肺、大肠经, 具有祛痰开窍、消肿散结之功效, 用于中风口噤, 昏迷不醒, 癫痫痰盛, 关窍不通, 喉痹痰阻, 顽痰喘咳, 咯痰不爽, 大便燥结; 外治

痈肿。猪牙皂主产于四川、贵州、云南、山东。此外, 陕西、湖北、河北、山西、安徽等地亦产^[2]。猪牙皂具有抗炎、抗肿瘤、体外抗氧化作用, 其正丁醇提取部分对过敏性鼻炎具有抑制作用^[3-6]。猪牙皂化学成分主要是多种类型具有生理活性较强的三萜皂苷和鞣质、多糖、蜡醇、甾醇、甾醇等^[7-9]。本文对猪牙皂采用水蒸气蒸馏法, 从中提取挥发油, 并用气相色谱-质谱-计算机联用系统对猪牙皂挥发油化学组成进行了定性定量研究, 分析鉴定了 81 个化学成分^[10]。

[收稿日期] 20130316(001)

[第一作者] 周力, 硕士, 讲师, 从事药学研究, Tel: 18932006711, E-mail: 18932006711@189.cn

[通讯作者] * 刘建华, 研究员, 从事中药新药研究开发研究, Tel: 0851-5792246, E-mail: liujianhua58@yahoo.com.cn

1 材料

美国惠普公司 (Hewlett Packard) HP-6890/HP5973 GC-MS 气质联用仪。所用试剂均为国产分析纯试剂。猪牙皂购于 2011 年,产地贵州,经贵阳中医学院陈德媛研究员鉴定为豆科植物皂荚 *Gleditsia sinensis* Lam. 的干燥不育果实。

2 方法

取猪牙皂药材,粉碎成粗粉 100 g,于圆底烧瓶中加入适量水及正己烷,采用 2010 年版《中国药典》挥发油提取装置提取,收集得上层无色油状物,用无水硫酸钠干燥作为供试品。

气相色谱条件:HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane (0.25 $\mu\text{m} \times 250 \mu\text{m} \times 30 \text{m}$)弹性石英毛细管柱,进样量 1 μL ,气化室温度 250 $^{\circ}\text{C}$,柱温 50 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,然后以 4 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 230 $^{\circ}\text{C}$,保持 20 min,柱前压 15.08 psi,载气流量 2.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,载气为高纯度氦气(99.999%),分流比 40:1。

质谱条件 离子源:EI 源,离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$,四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$,发射电流 34.6 μA ,倍增器电压

1 936 V,电子能量 70 eV,质量扫描范围 m/z 10 ~ 550,接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$ 。

3 结果与分析

运用气相色谱-质谱联用法对猪牙皂挥发性成分进行分析,成分鉴定根据 GC-MS 联用测定所得到的质谱信息,应用 HPMSD 化学工作站 NIST05.L 标准质谱图库和 WILEY275.L 质谱图库进行检索,通过与标准谱图对照、分析,确定猪牙皂挥发性物质的化学成分。鉴别出 81 个化合物,相对百分含量为 95.008%。总离子流图见图 1,各挥发性化学成分分析鉴别结果见表 1。

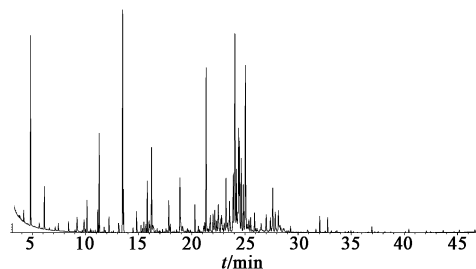


图 1 猪牙皂挥发性成分 GC-MS 总离子流

表 1 猪牙皂挥发性成分及相对百分含量

No	t/min	化合物名称	相对分子质量	分子式	相对百分含量/%
1	4.190	甲苯 toluene	92	C_7H_8	0.202
2	4.830	正己醛 hexanal	100	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	3.395
3	6.122	(E)-2-己烯醛 (E)-2-hexenal	98	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	1.029
4	7.441	正庚醛 heptanal	114	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	0.347
5	8.412	α -蒎烯 α -pinene	136	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.344
6	9.015	马鞭草烯 verbenene	134	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	0.083
7	9.071	反-2-庚烯醛 trans-2-heptenal	112	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$	0.117
8	9.203	苯甲醛 benzaldehyde	106	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$	0.519
9	9.873	(E,Z)-1,2-二亚乙基环戊烷(E,Z)-1,2-diethylidenecyclopentane	122	C_9H_{14}	0.781
10	9.995	6-甲基-5-庚烯-2-酮 6-methyl-5-hepten-2-one	126	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$	0.247
11	10.146	2-正戊基呋喃 2-n-Pentylfuran	138	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$	1.101
12	10.476	正辛醛 N-octanal	128	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	0.320
13	10.626	2-乙基-2-甲基-5-(1-甲基乙基)四氢呋喃 2-ethyltetrahydro-2-methyl-5-(1-methylethenyl)-Furan	152	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	0.108
14	10.909	α -蒎品烯 α -terpinene	136	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.110
15	11.154	m-异丙基甲苯 m-isopropyltoluene	134	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	0.552
16	11.286	双戊烯 dipentene	136	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	2.421
17	11.748	苯乙醛 benzeneacetaldehyde	120	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	0.225
18	12.210	γ -蒎品烯 γ -terpinene	136	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.614
19	12.634	顺式-芳樟醇氧化物 cis-linaloloxide	170	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	0.282
20	13.115	蒎品油烯 terpinolene	136	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.812

续表 1

No	t/min	化合物	相对 分子质量	分子式	相对百分 含量/%
21	13. 501	芳樟醇 linalool	154	C ₁₀ H ₁₈ O	6. 214
22	13. 567	壬醛 nonanal	142	C ₉ H ₁₈ O	1. 469
23	14. 811	2-茨酮 (+)-2-bornanone	152	C ₁₀ H ₁₆ O	0. 947
24	15. 226	反式-2-壬烯醛 trans-2-nonenalL	140	C ₉ H ₁₆ O	0. 568
25	15. 499	龙脑 L-boreneol	154	C ₁₀ H ₁₈ O	0. 596
26	15. 687	L-薄荷醇 L-menthol	156	C ₁₀ H ₂₀ O	0. 587
27	15. 810	(-)-4-萜品醇 (-)-4-terpineol	154	C ₁₀ H ₁₈ O	1. 696
28	15. 980	萘 naphthalene	128	C ₁₀ H ₈	0. 537
29	16. 055	2-(4-甲基苯基)丙-2-醇 2-(4-methylphenyl)propan-2-ol	150	C ₁₀ H ₁₄ O	0. 350
30	16. 215	α-松油醇 α-terpineol	154	C ₁₀ H ₁₈ O	2. 503
31	16. 554	2,6-二甲基十氢萘 2,6-dimethyl decahydronaphthalene	166	C ₁₂ H ₂₂	0. 321
32	17. 252	(Z, E)-金合欢醇 (Z, E)-farnesol	222	C ₁₅ H ₂₆ O	0. 612
33	17. 572	胡薄荷酮 pulegone	152	C ₁₀ H ₁₆ O	0. 369
34	17. 836	2-戊酰呋喃 2-pentanoylfuran	152	C ₉ H ₁₂ O ₂	1. 122
35	17. 977	双环丙基酮 dicyclopropyl ketone	110	C ₇ H ₁₀ O	0. 761
36	18. 882	茴香脑 anethole	148	C ₁₀ H ₁₂ O	1. 753
37	18. 967	异黄樟脑 isosafrole	162	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	0. 310
38	19. 580	2-甲基萘 2-methyl-naphthalene	142	C ₁₁ H ₁₀	0. 194
39	19. 702	(E, E)-2,4-壬二烯醛 (E, E)-2,4-nonadienal	138	C ₉ H ₁₄ O	0. 364
40	19. 872	4-乙基藜芦醚 4-ethyl veratrol	166	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	0. 232
41	20. 296	α-萜品烯 α-terpinene	136	C ₁₀ H ₁₆	0. 928
42	20. 616	α-葑烯 α-cubebene		C ₁₅ H ₂₄	0. 273
43	21. 135	(+)-环苜蓿烯 (+)-cycloisositivene	204	C ₁₅ H ₂₄	0. 392
44	21. 351	α-古巴烯 α-copaene	204	C ₁₅ H ₂₄	4. 657
45	21. 596	β-波旁烯 β-bourbonene	204	C ₁₅ H ₂₄	0. 070
46	21. 747	β-榄香烯 beta-elemene	204	C ₁₅ H ₂₄	0. 732
47	22. 002	甲基丁香酚 methyl eugenol	178	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	0. 682
48	22. 171	长叶烯 longifolen	204	C ₁₅ H ₂₄	1. 070
49	22. 341	α-柏木烯 α-cedrene	204	C ₁₅ H ₂₄	0. 515
50	22. 501	反式-石竹烯 trans-caryophyllene	204	C ₁₅ H ₂₄	1. 663
51	22. 737	β-葑烯 β-cubebene	205	C ₁₅ H ₂₅	0. 471
52	22. 803	γ-杜松烯 γ-cadinene	204	C ₁₅ H ₂₄	0. 919
53	23. 217	(+)-香橙烯 (+)-aromadendrene	204	C ₁₅ H ₂₄	1. 979
54	23. 368	α-石竹烯 α-humulene	204	C ₁₅ H ₂₄	0. 526
55	23. 557	别香橙烯 alloaromadendrene	204	C ₁₅ H ₂₄	1. 538
56	23. 915	α-紫穗槐烯 α-amorphene	204	C ₁₅ H ₂₄	2. 653
57	24. 066	右旋大根香叶烯 D- germacrene	204	C ₁₅ H ₂₄	8. 144
58	24. 198	β-芹子烯 β-selinene	204	C ₁₅ H ₂₄	2. 288
59	24. 339	α-葑烯 α-cubebene	204	C ₁₅ H ₂₄	0. 829
60	24. 414	α-芹子烯 α-selinene	204	C ₁₅ H ₂₄	3. 606
61	24. 490	α-衣兰油烯 α-murolene	204	C ₁₅ H ₂₄	2. 955
62	24. 650	β-没药烯 β-bisabolene	204	C ₁₅ H ₂₄	2. 595
63	24. 848	γ-杜松烯 γ--cadinene	204	C ₁₅ H ₂₄	1. 933
64	25. 046	δ-杜松烯 δ-cadinene	204	C ₁₅ H ₂₄	5. 907
65	25. 206	绿花烯 viridiflorene	204	C ₁₅ H ₂₄	0. 440

续表 1

No	t/min	化合物	相对分子质量	分子式	相对百分含量/%
66	25.281	葎澄茄-1,4-二烯 cadina-1,4-diene	204	C ₁₅ H ₂₄	0.273
67	25.366	(-)-异喇叭烯 (-)-isolekene	204	C ₁₅ H ₂₄	0.943
68	25.545	α-白菖烯 α-calacorene	200	C ₁₅ H ₂₀	0.593
69	25.913	γ-榄香烯 γ-elemene	204	C ₁₅ H ₂₄	0.914
70	26.403	斯巴醇 spathulenol	220	C ₁₅ H ₂₄ O	0.183
71	26.525	氧化石竹烯 caryophyllene oxide	220	C ₁₅ H ₂₄ O	0.925
72	27.006	α-柏木脑 α-cedrol	222	C ₁₅ H ₂₆ O	1.079
73	27.402	莳萝油脑 dillapiolene	222	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	0.919
74	27.619	α-柏木烯 α-cedrene	204	C ₁₅ H ₂₄	2.225
75	27.854	T-杜松醇 T-cadinol	222	C ₁₅ H ₂₆ O	1.121
76	27.939	榧烯醇 torreyol	204	C ₁₅ H ₂₄	0.313
77	28.156	α-杜松醇 α-cadinol	222	C ₁₅ H ₂₆ O	1.289
78	29.296	十八醛 octadecanal	268	C ₁₈ H ₃₆ O	0.442
79	32.793	新植二烯 neophytadiene	278	C ₂₀ H ₃₈	0.682
80	33.660	棕榈酸甲酯 methyl palmitate	270	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.128
81	34.979	棕榈酸乙酯 ethyl palmitate	284	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.100

4 讨论

本文对猪牙皂的挥发性成分进行了研究,共分离出 99 个化学成分,鉴别出 81 个化学成分,占挥发油总量的 95.008%。其中相对百分含量超过 3% 的化合物为右旋大根香叶烯 (8.144%), 芳樟醇 (6.214%), δ-杜松烯 (5.907%), α-古巴烯 (4.657%), α-芹子烯 (3.606%), 正己醛 (3.395%)。其中,右旋大根香叶烯主要存在于烟叶中;芳樟醇是民间常用镇静催眠剂^[10];δ-杜松烯常用于化妆品调香;α-古巴烯作为定香剂用于辛香、木香和花香型日用香精。正己醛为常用的食品、化工原料,可用作增塑剂,配制苹果和番茄香精,以及用于橡胶、树脂、杀虫剂的有机合成。通过对猪牙皂挥发油成分的分析鉴定及含量测定,为猪牙皂综合利用提供了科学依据。

[参考文献]

- [1] 国家药典编委会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京:中国医药科技出版社, 2010: 298.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典. 下册[M]. 上海:上海科学技术出版社, 2001:4558.
- [3] 李时琪,陈朝银,赵声兰,等. 不同相对分子质量猪牙

皂多糖的体外抗氧化活性[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(5): 145.

- [4] 夏玉凤,戴岳,符麟军. 猪牙皂正丁醇部分对过敏性鼻炎的影响[J]. 中国临床药理学与治疗学, 2005, 10(8): 925.
- [5] 冯英,贾元印,李贵海,等. 猪牙皂抗肿瘤有效部位的研究[J]. 时珍国医国药, 2006, 17(3): 319.
- [6] 赵声兰,陈进伟,刘芳,等. 猪牙皂多糖提取工艺及体外抗氧化活性的研究[J]. 云南中医学院学报, 2010, 33(4): 15.
- [7] 韩秀文. 猪牙皂皂苷类成分的提取分离与鉴定[J]. 内蒙古中医药, 2011, 30(16): 55.
- [8] 殷志琦,张荣飞,张健,等. 猪牙皂药材的质量评价方法[J]. 中国医科大学学报, 2011, 42(5): 428.
- [9] 高峥贞,夏玉凤,王强,等. 猪牙皂的化学成分和药理活性研究进展[J]. 中国野生植物资源, 2008, 27(1): 1.
- [10] 徐淑楠,司攀,高玉琼,等. 脱皮马勃挥发性成分的 GC-MS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(16): 132.
- [11] 林翔云. 天然芳樟醇与合成芳樟醇[J]. 化学工程与装备, 2008, 7(7): 21.

[责任编辑 邹晓翠]