

望江南子挥发性成分的 GC-MS 分析

黎明¹, 王巧荣², 刘建华³, 黄顺菊¹, 霍昕^{3*}

(1. 贵州省科晖制药厂, 贵州 清镇 551400; 2. 贵州大学, 贵阳 550025;
3. 贵州省生物技术研究开发基地, 贵阳 550002)

[摘要] 目的: 分析望江南子 *Cassia occidentalis* L. 的挥发性成分, 为药用植物望江南的开发利用提供实验依据。方法: 利用水蒸气蒸馏法提取望江南子挥发油, 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 101 个化学成分, 鉴别出 86 个化学成分, 占挥发油总量的 90.07%, 其主要成分为香叶基丙酮 (16.84%); β -紫罗兰酮 (11.68%); 6-甲基-5-庚烯-2-酮 (5.37%); 叶绿醇 (3.70%); 6,10,14-三甲基-2-十五烷酮 (3.67%); 法尼基丙酮 (3.36%); 正己醛 (3.12%); α -紫罗酮 (3.12%)。结论: 采用气相色谱-质谱联用法对望江南子的挥发性成分进行研究, 分离效果较好。

[关键词] 望江南; 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)19-0122-05

[doi] 10.11653/syjf2013190122

GC-MS Analysis of Volatile Constituents of *Cassia occidentalis*

LI Ming¹, WANG Qiao-rong², LIU Jian-hua³, HUANG Shun-ju¹, HUO Xin^{3*}

(1. Kehui Pharmaceutical Factory in Guizhou Province, Qingzhen 551400, China;

2. Guizhou University, Guiyang 550025, China;

3. Guizhou Institute of Biotechnology Research and Development, Guiyang 550002, China)

[Abstract] **Objective:** To provide the foundation for reasonable utilization by analyzing the volatile constituents of *Cassia occidentalis*. **Method:** The volatile oil was extracted from *C. occidentalis* by team

[收稿日期] 20130109(012)

[基金项目] 贵州专项资金项目[黔科合院所创能(2009)4010]

[第一作者] 黎明, 药师, 从事药品质量控制与检测研究, Tel:0851-2531244, E-mail:2465144966@qq.com

[通讯作者] * 霍昕, 副主任药师, 从事药品研发与质量控制研究, Tel:0851-5713626, E-mail:hxss2000@yahoo.com.cn

- [4] Yang J, Kato K, Noguchi K, et al. Tochu (*Eucommia ulmoides*) leaf extract prevents ammonia and vitamin C deficiency induced gastric mucosal injury[J]. Life Sci, 2003, 73(7):3245.
- [5] 赖娟华, 徐丽瑛, 饶华, 等. 杜仲叶化学成分和药理作用研究概况[J]. 实用中西医结合临床, 2004, 4(2):67.
- [6] 徐艳明, 张宁, 井丽巍, 等. 杜仲对紫外线致 ESF-1 细胞光老化保护作用的研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(7):120.
- [7] 田吉, 岳永花, 秦大莲. 杜仲叶降血糖作用的实验研究[J]. 现代医药卫生, 2011, 27(7):961.
- [8] 巩江, 倪士峰, 路峰, 等. 杜仲叶挥发物质气相色谱-质谱研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(17):8998.
- [9] 黄相中, 张润芝, 关小丽, 等. 云南楚雄杜仲叶挥发油的化学成分分析[J]. 云南民族大学学报:自然科学版, 2011, 20(5):356.
- [10] 张伟, 丘泰球. 超声强化水蒸气蒸馏法提取天然右旋龙脑[J]. 现代食品科技, 2010, 26(8):834.
- [11] 韩红梅, 南艳平, 赵志敏, 等. 对甲氧基肉桂酸乙酯的制备及其抑菌活性测定[J]. 日用化学工艺, 2011, 41(4):272.
- [12] 张韵慧, 冯靖, 晋兴华, 等. 枫香叶挥发油化学成分的 GC-MS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(22):81.

[责任编辑 顾雪竹]

distillation. The chemical constituents were analyzed by GC-MS. **Result:** One hundred and one compounds were separated and eighty-six of them were identified, which accounted for 90.07% of all the volatile oil. The major components were geranylacetone (16.84%), β -ionone (11.68%), 6-methyl-5-hepten-2-one (5.37%), phytol (3.70%); 6, 10, 14-trimethyl-2-pentadecanone (3.67%), farnesyl acetone (3.36%), hexanal (3.12%), α -ionone (3.12%). **Conclusion:** The volatile oil was extracted and analyzed from *C. occidentalis* by GC-MS.

[**Key words**] *cassia occidentalis*; steam distillation; GC-MS; volatile oil

望江南子为豆科植物望江南的荚果或种子,别名金豆子、羊角豆、假决明、山咖啡等,生于河边滩地、旷野或丘陵的灌木林或树林中,其性味苦、寒,归肺、肝、胃经。具有肃肺、清肝、和胃、消肿解毒的功效。主治咳嗽、哮喘、脘腹痞痛、血淋、便秘、头痛、目赤、疔疮肿毒,虫蛇咬伤^[1]等症。望江南全植株含有单宁、脂脑油、山扁豆素和黏液^[2]。主要有防治植物病虫害、增强机体免疫、收缩阴道平滑肌^[3-5]的作用,临床上也有用于治疗习惯性便秘和慢性顽固性头痛^[6-7]。从望江南的荚果中得到两种黄酮类化合物 3,5,3',4'-四羟基-7-甲氧基黄酮-3-O-(2"-鼠李糖苷)和 5,7,4'-三羟基-3,6,3'-三甲氧基黄酮-7-O-(2"-鼠李糖苷)^[8]。其种子含油 3.0%,其中含棕榈酸 17.2%、硬脂酸 2.0%、油酸 24.7%、亚油酸 53.6%、亚麻酸 2.3%;其根中得到 1,7-二羟基-3-甲基咕吨酮和咕吨酮。种子中含有大黄素、大黄素甲醚、决明茵醌、灰分等;嫩芽中含蛋白质 29.53%,脂肪 14.73%,碳水化合物 3.22%,粗纤维 13.14%等^[9],而望江南子挥发性成分的研究报道未见。本文利用水蒸汽蒸馏法提取望江南子的挥发油,并采用 GC-MS 及计算机检索技术对提取的挥发性成分进行定性定量的分析^[10-11]。

1 材料

美国惠普公司(Hewlett Packard) HP-6890/HP5973 型 GC-MS 气质联用仪。所用试剂均为国产分析纯试剂。望江南子 2011 年购自贵阳太升中药材市场,产地广西,经贵阳中医学院陈德媛研究员鉴定为豆科植物望江南 *Cassia occidentalis* L. 的成熟种子。

2 方法与结果

2.1 试验方法 取望江南子粗粉 100 g,加入 1 500 mL 水及 2 mL 正己烷,采用 2010 年版《中国药典》挥发油提取装置提取,收集上层无色油状物 1.4 mL,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 μ m \times 250 μ m \times 30 m) 弹性石英毛细管柱。柱温 50 $^{\circ}$ C,保持 2 min,然后以 4 $^{\circ}$ C \cdot min⁻¹ 升

温至 230 $^{\circ}$ C,保持 20 min,气化室温度 250 $^{\circ}$ C,载气为高纯度氦气(99.999%),柱前压 15.08 psi,载气流量 2.0 mL \cdot min⁻¹,进样量 1 μ L,分流比 40:1。

离子源:EI 源,离子源温度 230 $^{\circ}$ C,四极杆温度 150 $^{\circ}$ C。电子能量 70 eV,发射电流 34.6 μ A,倍增器电压 1 936 V,接口温度 280 $^{\circ}$ C,质量扫描范围 m/z 10 ~ 550。

2.2 结果 共分离出 101 个峰,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。鉴别出 86 个峰,占总挥发油总量的 90.37%。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。

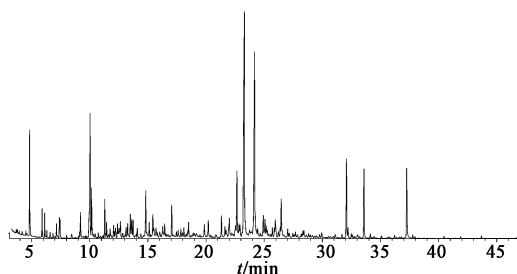


图 1 望江南子挥发性成分 GC-MS 总离子流

3 讨论

笔者对望江南子挥发油化学成分进行了研究,共分离出 101 个化学成分,鉴别出 86 个化学成分,占挥发油总量的 90.07%。其中,香叶基丙酮为重要的化工、医药原料,用于医药中间体合成维生素、异植物醇和橙花叔醇等,可配制香叶油。用于香料工业调配苹果、香蕉、生梨、梅子、热带水果等食用香精; β -紫罗兰酮广泛地应用在食品工业中, β -紫罗兰酮及其他紫罗兰酮衍生物已经被美国食品药品监督管理局评定为广泛认可的安全类物质(GRAS),它是环化的类异戊二烯的代表,具有广泛的生物活性,表现出较强的抑癌作用^[12]。6-甲基-5-庚烯-2-酮具有柠檬草和乙酸异丁酯般的香气,广泛应用于日化工业,用于配制和合成各类香精、香料。叶绿醇是植物叶绿素分子上一个支链,动物摄入的叶绿醇在体内

表 1 望江南子挥发性成分及相对百分含量

No.	化合物	分子式	保留时间 /min	相对含量 /%
1	dimethyl disulfide 二甲基二硫	C ₂ H ₆ S ₂	3.785	0.1
2	toluene 甲苯	C ₇ H ₈	4.18	0.12
3	hexanal 正己醛	C ₆ H ₁₂ O	4.83	3.12
4	5-tere-butyl-1,3-cyclopentadiene 5-叔丁基-1,3-环戊二烯	C ₉ H ₁₄	5.905	0.83
5	2-hexenal 2-己烯醛	C ₆ H ₁₀ O	6.13	0.82
6	2-ethylidene-1,1-dimethyl-cyclopentane 二亚乙基-1,1-二甲基-环戊烷	C ₉ H ₁₆	6.31	0.22
7	1-hexene 1-己烯	C ₆ H ₁₂	6.593	0.21
8	1,3-cis,5-cis-octatriene 1,3-顺式-2,5-顺式-辛三烯	C ₈ H ₁₂	6.838	0.19
9	2-heptanone 2-庚酮	C ₇ H ₁₄ O	7.139	0.57
10	cis-4-heptenal 顺式-4-庚烯醛	C ₇ H ₁₂ O	7.384	0.61
11	n-heptanal 正庚醛	C ₇ H ₁₄ O	7.441	0.66
12	4-ethyl-phenol 4-乙基-苯酚	C ₈ H ₁₀ O	8.006	0.11
13	α-pinene α-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	8.421	0.09
14	3,5-dimethylphenol 3,5-二甲基苯酚	C ₈ H ₁₀ O	8.440	0.20
15	6-methyl-2-heptanone 6-甲基-2-庚酮	C ₈ H ₁₆ O	9.024	0.07
16	benzaldehyde 苯甲醛	C ₇ H ₆ O	9.203	1.02
17	thujene 侧柏烯	C ₁₀ H ₁₆	9.599	0.10
18	(-)-β-pinene 左旋β-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	9.693	0.12
19	2,3-octanedione 2,3-辛二酮	C ₈ H ₁₄ O ₂	9.948	0.99
20	6-methyl-5-hepten-2-one 6-甲基-5-庚烯-2-酮	C ₈ H ₁₄ O	10.032	5.37
21	2-pentylfuran 2-正戊基呋喃	C ₉ H ₁₄ O	10.164	1.87
22	ocimene 罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	10.221	0.41
23	trans-2,4-heptadienal 反式-2,4-庚二烯醛	C ₇ H ₁₀ O	10.73	0.27
24	1-methyl-2-isopropylbenzene 邻异丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	11.163	0.12
25	limonene 双戊烯	C ₁₀ H ₁₆	11.295	1.49
26	2,6,6-trimethylcyclohexanone 2,2,6-三甲基环己酮	C ₉ H ₁₆ O	11.446	0.65
27	β-phorone β-佛尔酮	C ₉ H ₁₄ O	11.644	0.14
28	benzeneacetaldehyde 苯乙醛	C ₈ H ₈ O	11.748	0.42
29	octenal 辛烯醛	C ₈ H ₁₄ O	12.172	0.26
30	isophorone 异佛尔酮	C ₉ H ₁₄ O	12.219	0.40
31	acetophenone 苯乙酮	C ₈ H ₈ O	12.445	0.39
32	3-methylbenzaldehyde 3-甲基苯甲醛	C ₈ H ₈ O	12.511	0.18
33	3,5-octadien-2-one 3,5-辛二烯-2-酮	C ₈ H ₁₂ O	12.568	0.41
34	cis-α,α,5-trimethyl-5-vinyltetrahydrofuran-2-methanol 顺-α,α,5-三甲基-5-乙烯基四氢呋喃-2-甲醇	C ₈ H ₁₂ O	12.643	0.73
35	(3E,5E)-3,5-octadien-2-one (3E,5E)-3,5-辛二烯-2-酮	C ₈ H ₁₂ O	13.256	0.86
36	trans-sabinene-hydrate 反式桉烯	C ₁₀ H ₁₈ O	13.491	1.06
37	(E)-6-methyl-3,5-teptadien-2-one (E)-6-甲基-3,5-庚二烯-2-酮	C ₈ H ₁₂ O	13.641	1.09
38	4,5-dihydro-5,5-dimethyl-4-isopropylidene-1H-pyrazole 4,5-二氢-5,5-二甲基-4-异亚丙基-1H-吡唑	C ₉ H ₁₄ O	14.085	0.44

续表 1

No.	化合物	分子式	保留时间 /min	相对含量 /%
39	4-acetyl-1-methyl-1-cyclohexene 4-乙酰基-1-甲基-环己烯	C ₉ H ₁₄ O	14.396	0.23
40	(+)-2-bornanone (+)-2-茨酮	C ₁₀ H ₁₆ O	14.820	2.20
41	isoborneol 异龙脑	C ₁₀ H ₁₈ O	15.235	0.17
42	propiophenone 苯丙酮	C ₉ H ₁₀ O	15.423	1.10
43	borneol 茨醇	C ₁₀ H ₁₈ O	15.508	0.51
44	ethylbenzaldehyde 乙基苯甲醛	C ₉ H ₁₀ O	15.706	0.29
45	terpinen-4-ol 4-萜烯醇	C ₁₀ H ₁₈ O	15.810	0.31
46	α -terpineol α -松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	16.215	0.25
47	safranal 藏花醛	C ₁₀ H ₁₄ O	16.441	0.74
48	decahydro-1,6-dimethylnaphthalene 十氢-1,6-二甲基萘	C ₁₂ H ₂₂	16.564	0.22
49	decahydro-2,3-dimethylnaphthalene 十氢-2,3-二甲基萘	C ₁₀ H ₂₂	16.743	0.17
50	β -cyclocitral β -环柠檬醛	C ₁₀ H ₁₆ O	17.054	1.45
51	β -citral β -柠檬醛	C ₁₀ H ₁₆ O	17.600	0.40
52	5-methyl-2-(1-methylethyl)-2-cyclohexen-1-one 5-甲基-2-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-酮	C ₁₀ H ₁₆ O	17.836	0.47
53	2,6,6-trimethyl-1-cyclohexene-1-acetaldehyde 2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-乙醛	C ₁₁ H ₁₈ O	18.09	0.45
54	(E)-3,7-dimethyl-2,6-octadienal (E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O	18.42	0.27
55	4,8-dimethyl-nona-3,8-dien-2-one 4,8-二甲基-壬-3,8-二烯-2-酮	C ₁₀ H ₁₆ O	18.505	0.73
56	anethole 茴香脑	C ₁₀ H ₁₂ O	18.891	0.36
57	safrole 黄樟素	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	18.976	0.14
58	2-undecanone 2-甲基正壬酮	C ₁₁ H ₂₂ O	19.033	0.22
59	carvacrol 香芹酚	C ₁₀ H ₁₄ O	19.193	0.45
60	2,6,6-trimethyl-1-cyclohexene-1-ethanol 2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-乙醇	C ₁₁ H ₂₀ O	20.192	0.95
61	1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-trimethyl-naphthalene 1,2,3,4-四氢-1,1,6-三甲基萘	C ₁₃ H ₁₈	20.861	0.16
62	7-methoxy-2,2-dimethyl-2H-1-benzothiopyran 7-甲氧基-2,2-二甲基-2H-1-苯并噻喃	C ₁₂ H ₁₄ O	21.945	0.39
63	hexahydropseudoionone 六氢假紫罗酮	C ₁₃ H ₂₆ O	22.001	1.09
64	α -ionone α -紫罗酮	C ₁₃ H ₂₀ O	22.661	3.12
65	dihydro- β -ionone 二氢- β -紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₂ O	22.916	0.51
66	geranylacetone 香叶基丙酮	C ₁₃ H ₂₂ O	23.302	16.84
67	5-methoxy-6,7-dimethyl-benzofuran 5-甲氧基-6,7-二甲基-苯并呋喃	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	23.745	0.31
68	γ -elemene γ -榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	23.952	0.09
69	β -ionone β -紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₀ O	24.169	11.68
70	3-trans-5-cis-pseudoionone 3-反式-5-顺式-假紫罗酮	C ₁₃ H ₂₀ O	25.187	0.49
71	2-methyl-3-(3,4,5-trimethylphenyl)-2-butene 2-甲基-3-(3,4,5-三甲基苯基)-2-丁烯	C ₁₄ H ₂₀	25.583	0.13
72	D-nerolidol D-橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	25.960	1.14
73	megastigmatrienone 巨豆三烯酮	C ₁₃ H ₁₈ O	26.374	0.39
74	6,10-dimethyl-3,5,9-undecatrien-2-one 6,10-二甲基-3,5,9-十一碳-2-酮	C ₁₃ H ₂₀ O	26.459	2.21
75	cedrol 柏木脑	C ₁₅ H ₂₆ O	27.025	0.43
76	hexahydro farnesyl 六氢金合欢	C ₁₅ H ₃₂ O	27.684	0.22
77	1-methyl-2-(3-methyl-2-buten-1-yl)-1-(4-methyl-3-penten-1-yl) oxetane 1-甲基-2-(3-甲基-2-丁烯-1-基)-1-(4-甲基-3-戊烯-1-基)氧杂环丁烷	C ₁₅ H ₂₆ O	28.193	0.20

续表 1

No.	化合物	分子式	保留时间 /min	相对含量 /%
78	β -tumerone β -姜黄酮	$C_{15}H_{22}O$	28.325	0.37
79	1-tetradecene 1-十四烯	$C_{14}H_{28}$	29.764	0.22
80	9-oxo-6-methoxy-1,4a(S)-dimethyl-2,3,4,4a,9,10-hexahydrophenanthrene 9-氧代-6-甲氧基-1,4a(S)-二甲基-2,3,4,4a,9,10-六氢菲	$C_{17}H_{20}O_2$	31.690	0.20
81	6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone 6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	$C_{18}H_{36}O$	32.076	3.67
82	butyl octyl phthalate 邻苯二甲酸丁辛酯	$C_{20}H_{30}O_4$	32.576	0.16
83	farnesyl acetone 法尼基丙酮	$C_{18}H_{30}O$	33.584	3.36
84	isophytol 异植物醇	$C_{20}H_{40}O$	34.131	0.18
85	phytol 叶绿醇	$C_{20}H_{40}O$	37.260	3.70
86	(Z)-11-tetradecen-1-ol 顺-11-十四碳烯-1-醇	$C_{14}H_{28}O$	37.966	0.08
			合计	90.07

可以代谢产生植烷酸和降植烷酸,叶绿醇及其代谢产物不仅是机体氧化代谢的重要能量来源,而且在糖脂代谢、脂肪细胞分化聚酯调控方面具有特殊的生物学功能^[13],也用作营养添加剂,食品稳定剂。护色剂,着色剂,是合成维生素 k_1 、维生素 E 的中间体;法尼基丙酮为一种香料、VE 中间体,可做花香香精的定香剂。正己醛可以用于增塑剂,橡胶、树脂、杀虫剂的有机合成; α -紫罗酮具有强烈的花香味,稀释时有类似紫罗兰的香气,是紫罗兰、金合欢、桂花、兰花等花香型香料的主体香料,在化妆品、香皂中大量使用,亦可做杨梅等果子食品香精。通过对望江南挥发油成分的分析鉴定及含量测定,为望江南药材的综合利用提供科学依据。

[参考文献]

[1] 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, 2001:2249, 4668.
 [2] 刘亚菲,王明,巩江,等. 望江南药学研究概况[J]. 辽宁中医药大学学报, 2011, 13(5):68.
 [3] 李平平,刘丽芳,阮小蕾,等. 望江南中核糖体失活蛋白新基因 Cassin I 的克隆及特征分析[J]. 中国农业科学, 2008, 41(2):417.
 [4] 李俊,张太平,李月玲,等. 望江南萜醌苷对小鼠免疫功能的影响[J]. 中国生化药物杂志, 2009, 30

(2):103.

[5] 张荣斌,张惠勤,庞剑锋,等. 34 种药物对经产家兔离体阴道平滑肌收缩作用的影响[J]. 华夏医学, 2006, 19(6):1053.
 [6] 陈立东. 中药望江南治疗习惯性便秘(摘要) [J]. 大肠肛门病外科杂志, 1999, 5(4):45.
 [7] 吴成善. 望江南治疗慢性顽固性头痛 70 例[J]. 中原医刊, 1990(1):23.
 [8] 张铁军. 决明子的研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 1995, 7(3):69.
 [9] 漆小雪. 药食兼用型野生蔬菜-望江南[J]. 大众科技, 2007(95):140.
 [10] 徐淑楠,高玉琼,司攀,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, 16(8):302.
 [11] 盛世昌,王道平,刘建华,等. 果上叶挥发性成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(3):80.
 [12] 孙向荣,刘家仁,陈炳卿. β -紫罗酮的生物活性研究进展[J]. 毒理学杂志, 2008, 22(6):477.
 [13] 林厦菁,朱晓彤,江青艳,等. 叶绿醇对脂肪细胞分化及糖脂代谢的调节作用[J]. 动物营养学报, 2012, 24(10):1866.

[责任编辑 顾雪竹]