

木鳖子挥发油化学成分 GC-MS 分析※

● 邢炎华 周 蕊 高忠彦

摘 要 目的:分析木鳖子挥发油的化学成分及其组成。方法:采用水蒸气蒸馏法提取木鳖子中的挥发油,使用 GC-MS 联用技术对挥发油的化学成分进行分析,以峰面积归一化法计算各组分的相对百分含量。结果:从木鳖子挥发油中共鉴别出 42 种化合物,占挥发油总量的 89.12%,其中含量较高的成分有 3-甲氧基-1,2-丙二醇(27.05%)、2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)吡喃-4-酮(8.17%)、4-甲基-1,3-二氧己环(6.65%)、戊醛(5.57%)等。结论:采用 GC-MS 联用技术分析木鳖子中的挥发油的化学组成,为进一步开发利用提供一定的实验基础。

关键词 木鳖子 挥发油 GC-MS 联用

木鳖子为葫芦科植物木鳖 *Momordica cochinchinensis* (Lour.) Spreng 的干燥成熟种子,味苦、微甘、凉、有毒,归肝、脾、胃经,具散结消肿、攻毒疗疮的功效,常用于治疗疮疡肿毒、乳痈、瘰疬、痔瘕、干癣、秃疮等^[1-2]。研究显示木鳖子具有抗肿瘤、抗炎镇痛、抗氧化、抗菌等多种药理作用^[3-7],在临床上木鳖子多外用涂敷。木鳖子药材含油量丰富,具有强烈的油腥气味,但对此药挥发油的研究较少。本实验采用水蒸气蒸馏法提取木鳖子中的挥发油并使用 GC-MS 联用技术分析挥发油的组成成分,为进一步研究木鳖子的化学成分及药理活性提供一定的实验基础。

1 材料

1.1 仪器 GCMS-QP2010 型气相色谱-质谱联用仪(日本岛津 SHIMADZU 制作所),SHIMADZU GC-MS solution Release 2.10 工作站,挥发油提取器,RE-5AA 型旋转蒸发仪。

1.2 药材 木鳖子药材购于陕西康盛堂药业有限公司(批号:150601),经陕西国际商贸学院医药学院生药教研室雷国莲教授鉴定为葫芦科植物木鳖 *Momordica cochinchinensis* (Lour.) Spreng 的干燥成熟种子。

2 方法

2.1 GC-MS 条件

2.1.1 气相条件 色谱柱为 J&W DB-5 弹性石英毛细管柱,规格:柱长×内径×膜厚(30m×0.25mm×0.25μm);用微量进样器进样 1.0μL;升温程序:初始 50℃,以 2.5℃·min⁻¹ 升至 180℃,保持 2min;进样口温度 240℃;载气为高纯氦 He,纯度≥99.999%;柱流量 1.00mL·min⁻¹,分流比 1:100。

2.1.2 质谱条件 EI 离子源,离子源温度 200℃,GC-MS 接口温度 230℃,质量扫描范围 29~450m·z⁻¹,溶剂峰切除时间 2.0min,质谱检测时间范围 2.20~54.00min。

2.2 木鳖子挥发油的提取^[8] 木鳖子去壳粉碎成粗粉,称取木鳖子粗粉 100g 置烧瓶中,用水蒸气蒸馏法提取 5h,然后收集油水混合物;油水混合物用适量乙醚萃取 2 次,萃取液用旋蒸回收乙醚,收集挥发油 0.23g,挥发油提取率 0.23%。

3 结果

采用 GC-MS 联用技术分析木鳖子挥发油的化学组成,用峰面积归一化法计算各组分相对百分含量。经与计算机质谱图数据库对比,共鉴定出 42 种化合物,占挥发油成分总量的 89.12%,其中含量较高

※基金项目 陕西省教育厅项目(No. 15JK2017)

• 作者单位 陕西国际商贸学院医药学院(712046)

的成分有 3-甲氧基-1,2-丙二醇(27.05%)、2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)吡喃-4-酮(8.17%)、4-甲基-1,3-二氧己环(6.65%)、戊醛(5.57%)等。木鳖子挥发油总离子流见图 1,各挥发性化学成分分析鉴别结果见表 1。

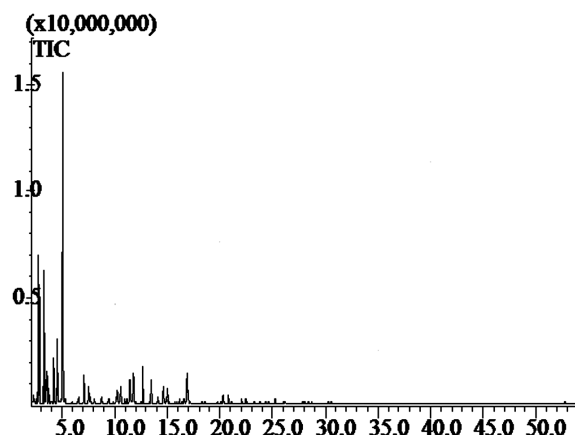


图 1 木鳖子挥发油的总离子流图

表 1 木鳖子挥发油成分分析鉴别结果

峰号	保留时间 (min)	化合物名称 (Compound names)	分子式	相对含量/%
1	2.32	正丁醇 1-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	0.28
2	2.59	乙烯基正丁醚 1-(ethenyloxy)-Butane	C ₆ H ₁₂ O	0.16
3	2.68	1,1-二乙氧基乙烷 1,1-diethoxy-Ethane	C ₆ H ₁₄ O ₂	0.58
4	2.77	戊醛 Pentanal	C ₅ H ₁₀ O	5.57
5	2.86	4-甲基-1,3-二氧己环 4-methyl-1,3-Dioxane	C ₅ H ₁₀ O ₂	6.65
6	3.20	2-乙氧丙烷 2-Ethoxypropane	C ₅ H ₁₂ O	0.87
7	3.35	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)吡喃-4-酮 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-Pyran-4-one	C ₆ H ₈ O ₄	8.17
8	3.55	1-戊醇 1-Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	1.20
9	4.20	2-乙氧基丁烷 2-ethoxy-Butane	C ₆ H ₁₄ O	3.24
10	4.45	正己醛 Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	0.74
11	4.53	乳酸 2-hydroxypropanoic acid	C ₃ H ₆ O ₃	4.56
12	4.64	甲酸戊酯 2-Chlorobenzal chloride	C ₆ H ₁₂ O ₂	1.05
13	5.12	3-甲氧基-1,2-丙二醇 3-methoxy-1,2-Propanediol	C ₄ H ₁₀ O ₃	27.05
14	7.07	戊酸乙酯 Ethyl valerate	C ₇ H ₁₄ O ₂	1.95
15	7.57	乙酸戊酯 1-Acetoxypentane	C ₇ H ₁₄ O ₂	1.41
16	8.07	2-戊醇 2-Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	0.25
17	9.46	乙烯二乙酯 11-Ethanediol diacetate	C ₆ H ₁₀ O ₄	0.23
18	10.29	丙二醇甲醚醋酸酯 1-Methoxy-2-propyl acetate	C ₆ H ₁₂ O ₃	1.38
19	10.60	乙酸乙酯 Ethyl Acetate	C ₄ H ₈ O ₂	2.07
20	10.96	1,3-二氧戊环 1,3-Dioxolane	C ₃ H ₆ O ₂	0.22
21	11.15	2-乙基丁酸 2-Ethylbutyric acid	C ₆ H ₁₂ O ₂	0.50

续表 1

峰号	保留时间 (min)	化合物名称 (Compound names)	分子式	相对含量/%
22	11.48	丁二酸单甲酯 Butanedioic acid monomethyl ester	C ₅ H ₈ O ₄	2.47
23	11.80	甘油缩甲醛 1,3-Dioxan-5-ol	C ₄ H ₈ O ₃	3.63
24	12.48	1,2-二甲基环氧乙烷 2,3-dimethyloxirane	C ₄ H ₈ O	0.18
25	12.71	2-甲氧基-1,3-二氧戊烷 2-Methoxy-1,3-dioxolane	C ₄ H ₈ O ₃	3.43
26	14.02	丙酮醛 Methylglyoxal	C ₃ H ₄ O ₂	0.17
27	14.16	5-甲基-5-壬醇 5-methyl-5-Nonanol	C ₁₀ H ₂₂ O	0.48
28	14.64	1-(1-甲基乙氧基)-2-丙醇 1-(1-methylethoxy)-2-Propanol	C ₆ H ₁₄ O ₂	2.01
29	16.15	1,3-丁二醇 1,3-Butanediol	C ₄ H ₁₀ O ₂	0.33
30	16.37	2,4-二甲基-4-辛醇 2,4-dimethyl-4-Octanol	C ₁₀ H ₂₂ O	0.20
31	16.56	2-庚醇 2-Heptanol	C ₇ H ₁₆ O	0.52
32	16.91	1,1-二乙氧基戊烷 1,1-diethoxypentane	C ₉ H ₂₀ O ₂	2.94
33	17.01	2-甲基-1-丁醇 2-methyl-1-Pentanol	C ₆ H ₁₄ O	1.16
34	17.19	2-丁基-3-甲基乙酯 2-Butanol-3-methylacetate	C ₇ H ₁₄ O ₂	0.19
35	20.29	1-(1-乙氧基乙氧基)-丁烷 1-(1-ethoxyethoxy)-Butane	C ₈ H ₁₈ O ₂	0.64
36	20.82	5-乙基-2-庚醇 5-ethyl-2-Heptanol	C ₉ H ₂₀ O	0.96
37	22.06	1-(1-乙氧基乙氧基)戊烷 1-(1-ethoxyethoxy)pentane	C ₉ H ₂₀ O ₂	0.57
38	22.45	2,6-二甲基-3,5-庚二酮 2,6-dimethyl-3,5-Heptanedione	C ₉ H ₁₆ O ₂	0.32
39	24.56	1,1,2-三甲基-3-亚甲基环丙烷 1,1,2-Trimethyl-3-methylenecyclopropane	C ₇ H ₁₂	0.16
40	25.26	庚醛 Heptanal	C ₇ H ₁₄ O	0.35
41	26.23	3-羟基丁醛 3-hydroxybutana	C ₄ H ₈ O ₂	0.15
42	52.70	苯乙酸基-α,3,4-反(三甲基硅氧基)三甲基硅酯 Benzeneacetic acid-α,3,4-tris[(trimethylsilyl)oxy]-trimethylsilyl ester	C ₂₀ H ₄₀ O ₅ Si ₄	0.22

4 讨论

采用 GC-MS 联用技术分析木鳖子挥发油化学组成,共鉴定出 42 种化合物。这些化合物由烷烃、酯、醇、酮、醚、醛、有机酸组成,其中鉴定出烷烃类化合物 11 个、醇类化合物 10 个、酯类化合物 7 个、醛类化合物 6 个,这 4 类化合物占挥发油总量的 60.69%,为挥发油的主要组成物质。这 4 类物质中醇类的含量,较高占挥发油总量的 32.43%,其次为烷烃 19.39%、醛类 10.61%、酯类 10.56%。

实验鉴定出的碳原子数目在 10 个以内化合物与林杰等^[9,10]的研究成果进行对比,发现结果存在较大的偏差。笔者认为这种偏差主要由于提取方式的差异所导致,传统的水蒸气蒸馏法提取时间长,部分物质可能发生转变,同时水蒸汽蒸馏过程及乙醚萃取和回收过程中都要损失部分挥发性物质。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[S]. 一部. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 65-66.
- [2] 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, 1986, 73(1): 192.
- [3] 韩丽娜, 赵连海, 胡彩霞, 等. 木鳖子醇提物抑制小鼠黑色素瘤 B16 细胞体内外侵袭转移的实验研究[J]. 肿瘤, 2010, 30(12): 1015-1021.
- [4] 吴又忠. 壳木鳖治疗癌转移性淋巴结肿大 38 例[J]. 浙江中医杂志, 1998, 33(12): 565.
- [5] 张丹, 潘乐, 江峥, 等. 木鳖子提取液抗氧化活性的分析[J]. 复旦学报(医学版), 2010, 37(3): 319-321.
- [6] 孙付军, 路俊仙, 崔璐, 等. 不同含油量木鳖子霜抗炎镇痛作用比较[J]. 时珍国医国药, 2010, 21(5): 1084-1085.
- [7] 路俊仙, 孟蔚, 张才波, 等. 木鳖子制霜前后的体外抑菌作用研究[J]. 现代中药研究与实践, 2009, 22(6): 33-35.
- [8] 黄小平, 陈仕江, 张毅, 等. 甘青青兰挥发油化学成分研究[J]. 成都中医药大学学报, 2007, 30(2): 60-61.
- [9] 丁旭光, 张捷莉, 郑杰, 等. 中药木鳖子中脂肪酸的气相色谱-质谱联用分析[J]. 时珍国医国药, 2005, 16(3): 202.
- [10] 林杰, 卢金清, 江汉美, 等. HS-SPME-GC-MS 联用分析木鳖子挥发性成分[J]. 中药材, 2014, 37(12): 2231-2233.