

益智仁中挥发油成分的 GC-MS

余辉¹, 张森^{2,3}, 秦昆明^{2,4}, 蔡宝昌^{2,3,4*}

- (1. 张家港市中医医院, 江苏 张家港 215600; 2. 南京中医药大学 药学院, 南京 210023;
3. 南京中医药大学 国家教育部中药炮制规范化及标准化工程研究中心, 南京 210023;
4. 南京海昌中药集团有限公司 江苏省企业研究生工作站, 南京 210061)

[摘要] 目的:定性分析中药益智仁挥发油的主要化学成分,为今后的临床药效研究奠定基础。方法:采用水蒸气蒸馏法提取挥发油,使用 GC-MS 分析挥发油主要化学成分。结果:共分离出 122 个化学成分,其中 42 个化学成分匹配度在 85% 以上,占挥发油总量的 74.35%。其中含量高于 1% 的有 9 个成分,并以 1,2,4,5-四甲苯含量最高(42.96%)。结论:益智仁挥发油主要化学成分为 1,2,4,5-四甲苯(42.96%),桃金娘烯醛(4.66%),芳樟醇(4.34%),(-)-4-萜品醇(2.96%),萜品烯(2.21%),圆柚酮(1.48%), β -蒎烯(1.32%),右旋萜二烯(1.25%), (1S)-(+)-3-蒎烯(1.02%),多为不饱和烯烃以及醛、酮、酚类等不饱和和含氧化合物,且多是 15 个碳以下的小分子化合物。

[关键词] 益智仁, 挥发油, 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(2014)10-0083-04

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2014100083

Chemical Constituents of Volatile Oil of Alpiniae Oxyphyllae Fructus by GC-MS

YU Hui¹, ZHANG Miao^{2,3}, QIN Kun-ming^{2,4}, CAI Bao-chang^{2,3,4*}

- (1. Zhangjiagang Hospital of Traditional Chinese Medicine, Zhangjiagang, 215600, China;
2. College of Pharmacy, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China;

[收稿日期] 20130701(007)

[基金项目] 江苏省科技支撑计划工业项目(BE2011012);江苏省科技成果转化项目(BA2010024);南京市科技发展计划项目(201007005);南京市科技公共服务平台建设项目(201105007)

[第一作者] 余辉,副主任中药师,从事中药鉴定和中药炮制学研究, Tel:13962295613, E-mail:yuhuishi.2008@163.com

[通讯作者] *蔡宝昌,教授,博士生导师,从事中药炮制机理及中药炮制标准研究, Tel:025-85811112, E-mail:becai@126.com

质量控制提供了有效手段,有利于确保该产品质量的稳定和均一。

[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, 2010:70.
[2] Adams James D, Wang Rubin, Yang Jun, et al. Preclinical and clinical examinations of Salvia miltiorrhiza and its tanshinones in ischemic conditions [J]. Chin Medicine, 2006, 1(3):1.
[3] Cao Jun, Wei Yingjie, Qi Lianwen, et al. Determination of fifteen bioactive components in Radix et Rhizoma Salviae Miltiorrhizae by high-performance liquid chromatography with ultraviolet and mass spectrometric

detection [J]. Biomed Chromatogr, 2008, 22(2):164.

- [4] Zhu Zhengyu, Zhang Hai, Zhao Liang, et al. Rapid separation and identification of phenolic and diterpenoid constituents from Radix Salvia miltiorrhizae by high-performance liquid chromatography diode-array detection, electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry and electrospray ionization quadrupole ion trap mass spectrometry [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2007, 21(12):1855.
[5] 鲍建才,刘刚,丛登立,等. 三七的化学成分研究进展 [J]. 中成药, 2006 22(6):246.
[6] 余河水,张丽娟,宋新波,等. 三七炮制品化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(22):3910.

[责任编辑 顾雪竹]

3. Engineering Center of State Ministry of Education for Standardization of Chinese Medicine Processing, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China; 4. Nanjing Haichang Chinese Medicine Group Corporation, Graduate workstation of enterprises in Jiangsu Province, Nanjing 210061, China)

[Abstract] **Objective:** To conduct a quantitative analysis on the volatile oil in *Alpiniae Oxyphyllae Fructus*, lay the foundation for clinical pharmacodynamic study in the future. **Method:** The volatile oils were extracted by steam distillation, analysed main chemical composition by GC-MS. **Result:** 122 chemical composition was isolated from the *Alpiniae Oxyphyllae Fructus*, 42 among the 122 composition were identified, accounted for 74.35% of the total volatile oil. There are 9 composition content higher than 1%, the highest composition is 1, 2, 4, 5-tetramethylbenzene (42.96%). **Conclusion:** The major components of *Alpiniae Oxyphyllae Fructus* are 1, 2, 4, 5-tetramethylbenzene (42.96%), myrtenal (4.66%), linalool (4.34%), (-)-4-terpineol (2.96%), γ -terpinene (2.21%), (+)-nootkatone (1.48%), β -pinene (1.32%), (+)- (4R)-limonene (1.25%), (1S)- (+)-3-carene (1.02%). Most of 122 volatile oils are unsaturated olefin, aldehydes, ketones, phenols with less 15 carbon.

[Key words] *Alpiniae Oxyphyllae Fructus*; volatile oil; GC-MS

益智仁味辛,性温,归脾、肾经,具有温肾固精缩尿,温脾开胃摄痰功效,常用于肾虚遗尿、小便频数、遗精白浊、脾寒泄泻、腹中冷痛、口多唾涎^[1-2]。益智仁甲醇提取物具有强大的正性肌力作用,并从甲醇提取物的乙酸乙酯部位中提取出一种可以抑制心肌 $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ 泵的化合物益智酮甲^[3]。益智仁的水提取物具有抗癌活性,可以抑制肉瘤细胞增长,同时能够影响免疫球蛋白 E 介导的过敏反应,具有抗过敏作用^[4]。益智仁还具有止疼止泻作用,这与中医传统文献中“温脾,暖肾”、“治冷气腹痛,中寒吐泻”的描述相符合^[5]。益智仁富含挥发油,其挥发油成分对帕金森综合症有明显的临床作用^[6-9],具有广泛的应用前景。益智仁挥发油中含量较高的有香橙烯、芳樟醇、圆柚酮等^[10-12]。本文利用水蒸气蒸馏法对其挥发油进行提取,采用 GC-MS 技术对提取出的挥发油所含化学成分进行定性分析,为进行进一步的药理作用研究,阐明益智仁的药效物质基础提供参考资料。

1 材料

Agilent 5975C MSD 型气相色谱-质谱联用仪。益智仁购自南京海源中药饮片有限公司,经陈建伟教授鉴定为姜科植物益智 *Alpinia oxyphylla* Miq. 的干燥成熟果实。

2 方法

2.1 挥发油的提取 称取益智仁 100 g 置于 2 000 mL 圆底烧瓶中,加水 800 mL,浸泡 4 h,水蒸气蒸馏提取 6 h,经无水硫酸钠脱水后得到挥发油,挥发油

得率为 1.7%。

2.2 色谱条件 安捷伦 19091s-433HP-5MS 色谱柱,5% 苯甲基聚硅氧烷弹性石英毛细管柱 (250 $\mu\text{m} \times 30 \text{ m}$, 0.25 μm),程序升温(起始温度 50 $^{\circ}\text{C}$,维持 1 min,之后以 8 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$,维持 10 min)。载气 He,流速 1 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.3 质谱条件 接口温度 260 $^{\circ}\text{C}$,电离方式 EI,电子能量 70 eV,离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$,四级杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$,调谐方式标准调谐,质量扫描方式全部扫描,范围 20 ~ 500 amu,电子倍增器电压 1 553 V,溶剂延迟 4 min,进样量 1 μL 。

3 结果与数据分析

在上述色谱与质谱条件下,得到益智仁总离子流图,如图 1,使用 Nist11.0 标准谱图库进行检索分析,共得到 122 种成分,其中匹配率为 85% 以上的成分共 42 种,成分鉴定结果详情见表 1。

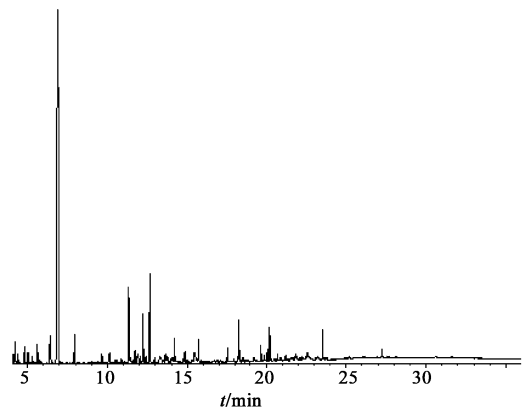


图 1 益智仁挥发油总离子流

表 1 益智仁挥发油化学成分

No.	保留时间	化学成分名称	CAS 号	分子式	相对 分子质量	相对峰 面积/%	匹配度 /%
1	4.208	β -蒎烯	000127-91-3	C ₁₀ H ₁₆	136.23	1.32	94
2	4.39	3-亚甲基-6-(1-甲基乙基)环己烯	000555-10-2	C ₁₀ H ₁₆	136.23	0.52	94
3	4.814	(1 <i>S</i>)-(+) -3-蒎烯	000498-15-7	C ₁₀ H ₁₆	136.23	1.02	95
4	5.023	月桂烯	000123-35-3	C ₁₀ H ₁₆	136.23	0.79	91
5	5.299	α -蒎品烯	000099-86-5	C ₁₀ H ₁₆	136.23	0.47	97
6	5.613	右旋蒎二烯	005989-27-5	C ₁₀ H ₁₆	136.23	1.25	99
7	5.767	柏烯	028634-89-1	C ₁₀ H ₁₆	136.23	0.25	94
8	5.85	(<i>R</i>)-(+) -3-甲基环戊酮	006672-30-6	C ₆ H ₁₀ O	98.14	0.06	91
9	6.422	蒎品烯	000099-85-4	C ₁₀ H ₁₆	136.23	2.21	94
10	6.918	1,2,4,5-四甲苯	000095-93-2	C ₁₀ H ₁₄	134.22	42.96	87
11	7.045	蒎品油烯	000586-62-9	C ₁₀ H ₁₆	136.23	0.09	96
12	10.482	龙脑烯醛	004501-58-0	C ₁₀ H ₁₆ O	152.23	0.16	94
13	11.033	苯甲醛	000100-52-7	C ₇ H ₆ O	106.12	0.06	95
14	11.331	芳樟醇	000078-70-6	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25	4.34	97
15	11.617	顺-对薄荷烷-2-烯-1-醇	029803-81-4	C ₁₀ H ₁₈ O	154.24	0.16	95
16	11.722	松香芹酮	030460-92-5	C ₁₀ H ₁₄ O	150.21	0.64	93
17	11.882	(1 <i>R</i>)-(+) -诺蒎酮	038651-65-9	C ₉ H ₁₄ O	138.21	0.44	89
18	12.223	(-) -4-蒎品醇	020126-76-5	C ₁₀ H ₁₈ O	154.24	2.96	96
19	12.410	三环烯	000508-32-7	C ₁₀ H ₁₆	136.23	0.35	87
20	12.647	桃金娘烯醛	000564-94-3	C ₁₀ H ₁₄ O	150.22	4.66	96
21	12.967	苯乙酮	000098-86-2	C ₈ H ₈ O	120.15	0.37	90
22	13.622	α -松油醇	000098-55-5	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25	0.56	96
23	13.754	马鞭草烯醇	001196-01-6	C ₁₀ H ₁₄ O	150.22	0.54	97
24	14.096	柠檬醛	005392-40-5	C ₁₀ H ₁₆ O	152.23	0.32	95
25	14.537	<i>D</i> -杜松烯	000483-76-1	C ₁₅ H ₂₄	204.35	0.15	92
26	14.730	对甲基苯乙酮	000122-00-9	C ₉ H ₁₀ O	134.18	0.29	92
27	14.840	4-异丙基苯甲醛	000122-03-2	C ₁₀ H ₁₂ O	148.20	0.74	95
28	15.859	苜蓿丙酮	002550-26-7	C ₁₀ H ₁₂ O	148.20	0.25	86
29	16.878	(2 <i>E</i> ,4 <i>Z</i>)-3,4-二甲基-己二烯	002417-88-1	C ₈ H ₁₄	110.19	0.18	89
30	17.522	氧化石竹烯	001139-30-6	C ₁₅ H ₂₄ O	220.35	0.93	91
31	17.814	甲基丁香酚	000093-15-2	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	178.23	0.13	90
32	18.139	苦橙花醇	000142-50-7	C ₁₅ H ₂₆ O	222.37	0.33	91
33	19.682	麝香草酚	000089-83-8	C ₁₀ H ₁₄ O	150.22	0.77	93
34	19.880	香芹酚	000499-75-2	C ₁₀ H ₁₄ O	150.22	0.38	90
35	19.946	(+) -喇叭烯	021747-46-6	C ₁₅ H ₂₄	204.35	0.21	90
36	20.089	4-异丙基-3-甲基苯酚	003228-02-2	C ₁₀ H ₁₄ O	150.22	0.58	94
37	20.723	(+) -香橙烯	025246-27-9	C ₁₅ H ₂₄	204.35	0.58	92
38	22.276	Khusiloic acid	001451-36-1	C ₁₄ H ₁₈ O ₂	218.29	0.17	90
39	23.543	圆柚酮	004674-50-4	C ₁₅ H ₂₂ O	218.33	1.48	99
40	24.948	2,5,6-三甲基-1,3,6-庚三烯	042123-66-0	C ₁₀ H ₁₆	136.23	0.05	91
41	25.190	肉豆蔻酸	000544-63-8	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228.37	0.07	91
42	27.256	棕榈酸	000057-10-3	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.42	0.56	99

3 讨论

从益智仁挥发油中分离出来的成分共有 122 个,匹配度在 85% 以上的成分共有 42 个,其中相对含量在 1% 以上的共有 9 个,含量最高的为 1,2,4,5-四甲苯(42.96%),其后依次为桃金娘烯醛(4.66%),芳樟醇(4.34%),(-)-4-萜品醇(2.96%),萜品烯(2.21%),圆柚酮(1.48%), β -蒎烯(1.32%),右旋萜二烯(1.25%),(1S)-(+)-3-萜烯(1.02%)。

由表 1 可以看出,益智仁中挥发油成分多为 15 个碳以下的小分子化合物,以不饱和烯烃以及醛类、酮类、酚类等不饱和含氧化合物为主。其中 1,2,4,5-四甲苯在不同文献里鉴定为 4-异丙基甲苯(*P*-伞花烃),两者互为同分异构体,本文保留原始实验数据,确定为 1,2,4,5-四甲苯;桃金娘烯醛和芳樟醇为常见的食品香料,作为添加剂广泛应用于食品工业; β -蒎烯主要用于香料生产,是生产维生素 E 的原料之一;圆柚酮在抗炎、抗试验性胃溃疡等方面具有显著活性,被认为是益智仁中主要有效成分之一。

有文献显示,益智仁盐制前后其挥发油化学成分有明显不同,且不同产地的益智仁其挥发油化学成分种类差别不大,但是含量也具有差异。本文所用益智仁药材产自广西,为未经炮制的原药材饮片。因此本文所述益智仁 GC-MS 特征图谱以及成分分析不能涵盖所有益智仁品种。不同产地益智仁具体化学成分含量不同以及益智仁炮制前后化学成分变化所对应的具体临床药效变化,以及谱效相关性,还有待进一步的研究探索。

[参考文献]

[1] 江苏新医学院. 中药大辞典. 下册[M]. 上海:上海科技出版社,1986. 1957.

[2] 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.

[3] Shoji N, Umeyama A, Asakawa Y, et al. Structural determination of nootkatol, a new sesquiterpene isolated from *Alpinia oxyphylla* Miquel possessing calcium-antagonistic activity [J]. J Pharm Sci, 1984, 73 (6):843.

[4] Lee E, Park K K, Lee J M, et al. Suppression of mouse skin tumor promotion and induction of apoptosis in HL-60 cells by *Alpinia oxyphylla* Miquel (Zingiberaceae) [J]. Carcinogenesis, 1998; 1377.

[5] Kim S H, Choi Y K, Jeong H J, et al. Suppression of immunoglobulin E-mediated anaphylactic reaction by *Alpinia oxyphylla* in rats [J]. Immunopharmacol Immunotoxicol, 2000, 22(2):267.

[6] 黄凌, 朱毅, 邝少轶. 益智仁挥发油抗帕金森模型小鼠黑质神经元凋亡的作用研究[J]. 中国药房, 2011, 22(47):4430.

[7] 黄凌, 朱毅, 董志, 等. 益智仁挥发油急性毒性实验及对帕金森小鼠行为学和纹状体多巴胺含量的影响[J]. 中药材, 2008, 31(5):722.

[8] 黄凌, 朱毅, 常艳波, 等. 益智仁挥发油对帕金森病模型小鼠脑内纹状体和黑质损伤的影响[J]. 中国药理学与毒理学杂志, 2009, 23(3):176.

[9] 黄凌. 益智仁挥发油对实验性帕金森病的作用研究[D]. 重庆:重庆医科大学硕士学位论文, 2008.

[10] 陈少东, 陈福北, 刘红星, 等. 索氏法提取益智仁挥发油及化学成分分析[J]. 粮油加工, 2010, (8):25.

[11] 王宁生, 黄天来, 刘启德, 等. 益智仁挥发油成分的分析[J]. 中药材, 1991, 14(6):38.

[12] 刘红, 邹童, 张连华, 等. 益智挥发油的气相指纹图谱的研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(36):15961.

[责任编辑 顾雪竹]

《中国中药杂志》2014 年征订启事

《中国中药杂志》系中国科协主管,中国药学会主办,中国中医科学院中药研究所承办的综合性中药学术期刊。创刊于 1955 年 7 月,是创刊最早、发行量最大的中药学术刊物。《中国中药杂志》全面反映我国中医科研最高学术水平,主要报道该领域新成果、新技术、新方法与新思路,内容包括栽培、资源与鉴定、炮制、药剂、化学、药理、不良反应、临床等。设有专论、综述、研究论文、研究报告、临床、学术探讨、药事管理、经验交流、信息等栏目。主要读者对象为医药领域各级管理部门、研究所、大专院校、企业以及医院等从事医药科研、管理、生产、医院制剂及临床研究等方面的专业人员。

《中国中药杂志》现为半月刊,128 页,2014 年定价每期 30 元,全年 24 期定价为 720 元。国内刊号 11-2272/R,国际刊号 1101-5302。

本刊现已全面实现网络编辑办公,如欲投稿或联系本刊、获取本刊各种信息动态请登录中国中药杂志网站 www.ejcm.com.cn 或 www.中国中药杂志.com。

联系电话:稿件查询 010-64045830 转 602;主任电话 010-64058556;资源与栽培栏编辑:010-64048925;制剂栏编辑:010-64040392;化学栏编辑:010-64040113;药理栏编辑:010-84022522;临床栏编辑:010-64059766;电子杂志制作发行及网上维护:010-64030625。