

阳春砂仁不同部位挥发油成分的 GC-MS 分析

陈璐¹, 敖慧^{2*}, 叶强¹, 李鸿翔²

(1. 成都中医药大学中药材标准化教育部重点实验室, 中药资源系统研究与开发利用省部共建国家重点实验室培育基地, 成都 611137;
2. 成都中医药大学分析测试中心, 成都 611137)

[摘要] 目的: 对阳春砂仁不同部位的挥发油成分进行分析比较。方法: 采用水蒸气蒸馏法提取阳春砂仁完整果实、果皮和种子团3个部位挥发油, 采用GC-MS技术对挥发油的化学成分进行分析鉴定, 并采用面积归一化法获得各化合物的相对含量。结果: 从阳春砂仁果实、种子团和果皮挥发油中分别鉴定出29, 20, 31种化合物, 占各部位挥发油总量的94.82%, 93.99%, 87.39%。三者共鉴定化合物40种, 其中共有成分13种。结论: 阳春砂仁完整果实与种子团挥发油化学成分相似, 果皮挥发油与二者化学成分差异较大。阳春砂仁果皮的药理作用和功效尚待进一步研究明确。

[关键词] 阳春砂仁; 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)14-0080-04

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2014140080

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20140604.1409.001.html>

[网络出版时间] 2014-06-4 14:09

[收稿日期] 20131225(007)

[基金项目] 成都中医药大学科技发展基金项目(ZRMS201271); 成都中医药大学实验技术项目(13117)

[第一作者] 陈璐, 博士, 讲师, 从事中药品种品质与资源研究, Tel: 028-61515731, E-mail: chenlu@edutcm.edu.cn

[通讯作者] *敖慧, 博士, 高级实验师, 从事中药药理与中药质量控制研究, Tel: 028-61800231, E-mail: aohui2005@126.com

本试验以虎杖不同极性部位体外抗氧化作用为例, 对虎杖总提取物及不同极性部位的谱效关系进行了初步的探索性研究, 可为中药“谱效关联”的指纹图谱的建立提供新的思路, 为中药药理活性物质基础研究提供一定的参考。

[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: 194.
[2] 孟洁, 杭瑚. 虎杖提取物的抗氧化活性及稳定性研究[J]. 化学世界, 2000, 41(8): 418.
[3] 金春华, 刘杰, 黄绪亮, 等. 虎杖苷对心肌细胞收缩性的影响[J]. 中国药理学通报, 2000, 16(4): 400.
[4] 鲍琛. 虎杖提取物对CCl₄诱导的小鼠急性肝损伤的保护作用[J]. 海峡药学, 2010, 22(6): 36.
[5] Chang J S, Liu H W, Wang K C, et al. Ethanol extract of *Polygonum cuspidatum* inhibits hepatitis B virus in a stable HBV-producing cell line [J]. Antiviral Res, 2005, 66(1): 29.

[6] 周立东, 周希辉, 张淑春. 虎杖煎剂对艾氏腹水癌的抑瘤作用[J]. 中西医结合杂志, 1989, 9(2): 111.
[7] 李治建, 周露, 古力娜·达吾提, 等. 地锦草洗脱部位指纹图谱特征与其抗真菌作用的灰关联度分析[J]. 中国中药杂志, 2012, 37(5): 580.
[8] 陈华国, 赵宏宾, 赵超, 等. 虎杖提取物 HPLC 指纹图谱归属分析及谱效关系初探[J]. 中国药房, 2010, 21(19): 1775.
[9] 邓巨龙. 灰色系统基本方法[M]. 湖北: 华中工学院出版社, 1987.
[10] 朱立贤, 金征宇, 罗欣. 白藜芦醇和白藜芦醇苷抗氧化作用的研究[J]. 食品研究与开发, 2007, 28(5): 22.
[11] 王修德, 孙华斌. 白藜芦醇的抗氧化作用及其在疾病防治中的应用前景[J]. 预防医学论坛, 2009, 15(12): 1246.
[12] 袁晓, 舒楚金, 龚二兰, 等. 虎杖蒽醌化合物的分离及抗氧化活性的研究[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(2): 22.

[责任编辑 顾雪竹]

Chemical Constituents Analysis of Volatile Oil from Different Parts of the Fruit of *Amomum villosum* by GC-MS

CHEN Lu¹, AO Hui^{2*}, YE Qiang¹, LI Hong-xiang²

(1. Chengdu University of Traditional Chinese Medicine (TCM) Education Ministry Key Laboratory for Standardization of TCM, State Key Laboratory Breeding Base of Research and Development of Chinese Medicinal Resources, Chengdu 611137, China;
2. Chengdu University of TCM Analysis and Testing Center, Chengdu 611137, China)

[Abstract] Objective: To compare and analyze the composition of volatile oil in different parts of the fruit of *Amomum villosum*. **Method:** The volatile oil was extracted by steam distillation from the fruit, peels and seeds of *A. villosum*. Chemical constituents of the volatile oil were separated and identified by means of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), and the relative content of each constituent was determined by area normalization method. **Result:** Twenty-nine, twenty and thirty-one constituents were identified respectively by GC-MS in the fruit, peels and seeds, accounting for 94.82%, 93.99% and 87.39% of the total volatile oils respectively. Forty constituents were identified in all, of which thirteen constituents were present in all three parts. **Conclusion:** The volatile oils of fruit and seeds have similar chemical composition, which have great difference with the volatile oil of peels. The pharmacological activity and efficacy of the peel of *A. villosum* need further study.

[Key words] *Amomum villosum*; volatile oil; GC-MS

砂仁为姜科植物阳春砂、绿壳砂或海南砂的干燥成熟果实,具有化湿开胃、温脾止泻、理气安胎之功效。其中,以阳春砂仁品质最佳。阳春砂以完整果实入药,中医临床还常以果皮和剥去果皮所得的种子团入药,分别称砂仁壳(砂壳)和净砂仁。挥发油是砂仁的主要活性成分,有关砂仁果实的挥发油成分已有较多研究,但是有关砂仁不同部位挥发油的组分及含量差异尚未见研究报道。本文采用气相色谱-质谱联用技术(GS-MS),对阳春砂仁完整果实、果皮和种子团挥发油的化学成分进行比较分析,以期对阳春砂仁的品质评价和临床合理应用奠定基础。

1 材料

1.1 药物 阳春砂仁购自成都杏林春大药房,经本校药学院中药鉴定教研室龙飞副教授鉴定为姜科植物阳春砂 *Amomum villosum* Lour. 的干燥成熟果实。砂仁药材剥开,获得果皮和种子部位,粉碎过 20 目筛,备用。

1.2 仪器与试剂 7890A-5975C 系列气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent 公司),HP-5 毛细管柱(0.25 μm \times 0.25 mm \times 30 mm, Agilent),BP211D AG 型电子天平(Sartorius),轻油提取器(四川蜀牛玻璃仪器有限公司),正己烷、无水硫酸钠均为分析纯,水为

超纯水。

2 方法与结果

2.1 挥发油的提取 称取阳春砂仁果实、种子、砂仁壳粗粉各 10 g,按《中国药典》2010 年版(一部)挥发油测定法(附录 XD 甲法)提取挥发油,水蒸气蒸馏 5 h 后,收集挥发油,加正己烷 1 mL 稀释,用无水硫酸钠除去水分,经微孔滤膜过滤后,获得具有特殊香味的油状物,备用。

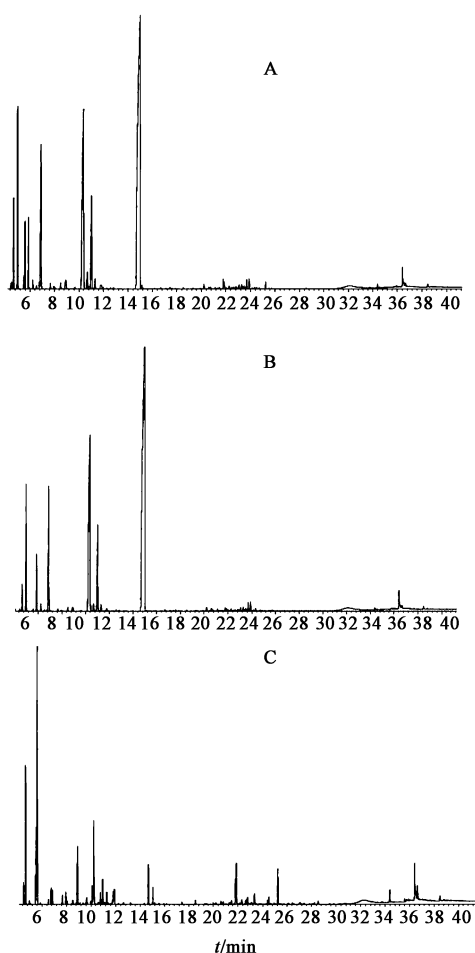
2.2 气相色谱-质谱联用分析方法 GC 条件:载气氦气,流速 1.0 mL \cdot min⁻¹,采用程序升温 60 $^{\circ}\text{C}$ 升至 124 $^{\circ}\text{C}$ (4 $^{\circ}\text{C} \cdot$ min⁻¹),8 $^{\circ}\text{C} \cdot$ min⁻¹ 上升至 196 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min,进样量 1 μL ,进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$ 。MS 条件:电离方式 EI,电子能量 70 eV,离子源温度 220 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.3 数据分析 按 2.1 项下提取挥发油,按 2.2 项下进行 GC-MS 分析,所得色谱和质谱信息经计算机数据处理系统进行自动检索和人工检索,与谱库(NIST08)对照和解析,并且与标准图谱对照,以匹配度 >90 作为筛选依据进行化合物的鉴定,以面积归一化法计算各组分相对质量比。

2.4 样品的测定 按上述方法对各样品进行 GC-MS 分析,测定样本总离子流图。检索 NIST08 数据库,以匹配度 >90 作为筛选依据,共鉴定出 40 个挥发性成分,结果见表 1,图 1。

表 1 阳春砂仁不同部位挥发油成分的 GC-MS 分析

No.	化合物	相对质量分数/%		
		完整果实	种子	果皮
1	3-thujene 侧柏烯	0.16	-	1.26
2	(1 <i>R</i>)-(+) - α -copaene α -蒎烯	2.27	0.73	8.43
3	camphene 蒎烯	6.13	4.13	0.27
4	sabeneene 桉烯	0.330	-	6.18
5	(+) - β -pinene β -蒎烯	1.76	-	21.63
6	1-isopropyl-2-methylbenzene 邻异丙基甲苯	0.27	-	1.17
7	(+) -limonene 右旋萜二烯	6.55	6.09	1.09
8	α -terpinene 萜品烯	0.17	0.07	0.70
9	β -terpineol β -萜品醇	0.10	-	1.01
10	(+) -4-carene 4-萜烯	0.22	0.14	0.47
11	linalool 芳樟醇	0.62	0.31	5.78
12	campholenic aldehyde 龙脑烯醛	-	-	0.72
13	(1 <i>R</i>)-(+) -nopinone (1 <i>R</i>)-(+) -诺蒎酮	-	-	0.29
14	(+) -camphor 樟脑	19.17	22.13	8.67
15	<i>DL</i> -isoborneol 异龙脑	0.67	0.33	-
16	isoborneol 龙脑	4.98	5.38	2.36
17	isopinocampone 异松樟酮	-	-	0.20
18	(-) -4-terpineol (-) -4-萜品醇	0.36	0.27	1.12
19	(-) -myrtenal 桃金娘烯醛	-	-	1.64
20	6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-ene-2-methanol 6,6-二甲基二环[3.1.1]庚-2-烯-2-甲醇	-	-	1.43
21	<i>cis</i> -carveol 顺式香茅醇	-	-	0.21
22	fenchyl acetate 乙酸小茴香酯	0.04	-	-
23	borneol acetate 乙酸龙脑酯	46.97	52.39	3.87
24	terpinyl acetate 乙酸松油酯	0.04	0.04	-
25	geranyl acetate 乙酸香叶酯	-	-	0.04
26	α -cubebene α -葎澄茄油烯;	0.05	-	0.23
27	β -caryophyllene β -石竹烯	0.04	0.04	0.36
28	γ -pyronene γ -焦烯	0.13	0.14	-
29	<i>d</i> -cadinene <i>d</i> -杜松烯	0.04	0.04	0.26
30	espatulenol 匙叶桉油烯醇	0.60	0.16	-
31	caryophyllene oxide 石竹烯氧化物	-	-	4.98
32	eudesma-3,7(11)-diene 3,7(11)-桉叶二烯	0.04	-	-
33	3-cyclohexene-1-methanol 红没药醇	0.11	0.11	-
34	α -santalol 白檀油烯醇	0.24	0.26	-
35	(<i>Z</i>)- α -trans-bergamotol 顺- α -反式香柠檬烯	0.27	0.28	-
36	<i>cis</i> -9-octadecenoic acid 油酸	1.66	-	4.35
37	heneicosane 二十一烷	-	-	1.19
38	tetracosane 二十四烷	-	-	0.75
39	<i>cis</i> -9-octadecenal 顺式-9-十八烯醛	0.83	0.95	4.82
40	nonadecane 十九烷	-	-	1.91
已鉴定成分占总挥发油的质量分数/%		94.82	93.99	87.39



A. 阳春砂仁; B. 阳春砂仁种子; C. 阳春砂仁果皮

图1 阳春砂仁不同部位 GC-MS 总离子流

从阳春砂仁果实、种子团和果皮挥发油中分别鉴定出 29, 20, 31 种化合物, 占各部位挥发油总量的 94.82%, 93.99%, 87.39%。三者共鉴定出化合物 40 种, 其中共有成分 13 种。

3 讨论

从测定结果看, 阳春砂仁果实与种子挥发油化学成分相似。完整果实与种子挥发油均以乙酸龙脑酯为主要成分, 分别占挥发油总量的 46.97% 和 52.39%, 含量最高的 5 种成分均为乙酸龙脑酯、樟脑、右旋萜二烯、龙脑和莰烯。乙酸龙脑酯具有止泻、止痛、解痉等作用, 与砂仁的药理作用较为一致, 被认为是砂仁最主要的活性成分^[1]。查阅古代本草学著作, 历代医家常将砂仁果实(壳砂)与种子团(净砂仁、砂仁)通用, 多数典籍记载砂仁的药用部位为“果实或种子”^[2]。结合含量测定结果, 认为阳春砂仁果实与种子化学组成相似, 支持将阳春砂仁果实与种子同用这一观点。

果皮与完整果实、种子团挥发油的化学组成区别明显, 乙酸龙脑酯质量分数仅为 3.87%。含量最

高的 5 种成分为 β -蒎烯、樟脑、 α -蒎烯、桉烯和芳樟醇, 其他含量较高的成分也多为烯或烷。 β -蒎烯具有促进胃肠运动、止痛、平喘、抗炎、抗菌等作用^[3-6]。有关砂仁果皮的功用, 古代医家称“砂仁壳”或“砂壳”, 存在一些争议。多数医学典籍认为“功用与砂仁同, 而较为平和。用于脾胃气滞、脘腹胀满, 呕恶”、“性味、功效与砂仁相同, 但温性略减, 力较薄弱”^[2]。焦树德《用药心得十讲》云:“砂壳也有理气醒胃的作用, 但缺乏砂仁温中散寒的效力。砂壳气味薄, 燥性小, 肝旺脾弱者用之合宜”^[7]。程钟龄认为砂仁壳与砂仁相比, 更能宽胸启膈, 行气解郁, 故在启膈散一方中使用砂仁壳, 而非砂仁^[8]。还有医家认为砂仁壳煨烧、研末后, 可单用治疗热壅上焦致咽喉疼痛和口舌生疮^[9]。综合本研究结果, 认为典籍中所载“功用与砂仁同”尚值得商榷, 阳春砂仁壳的功效和药理作用可能较阳春砂仁有较大差异, 其具体功效和药理作用尚待进一步研究证实。

【参考文献】

- [1] 李晓光, 叶富强, 徐鸿华. 砂仁挥发油中乙酸龙脑酯的药理作用研究[J]. 华西药学杂志, 2001, 16(5): 356.
- [2] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草. 二十四卷[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 588.
- [3] Jucá D M, Da Silva M T, Junior RC Jr, et al. The essential oil of *Eucalyptus tereticornis* and its constituents, α - and β -pinene, show accelerative properties on rat gastrointestinal transit[J]. *Planta Med*, 2011, 77(1): 57.
- [4] Lima F J, Brito T S, Freire W B, et al. The essential oil of *Eucalyptus tereticornis*, and its constituents α - and β -pinene, potentiate acetylcholine-induced contractions in isolated rat trachea[J]. *Fitoterapia*, 2010, 81(6): 649.
- [5] Neves A, Rosa S, Gonçalves J, et al. Screening of five essential oils for identification of potential inhibitors of IL-1-induced $\text{NF-}\kappa\text{B}$ activation and NO production in human chondrocytes; characterization of the inhibitory activity of α -pinene [J]. *Planta Med*, 2010, 76(3): 303.
- [6] Rivas da Silva A C, Lopes P M, Barros de Azevedo MM, et al. Biological activities of α -pinene and β -pinene enantiomers[J]. *Molecules*, 2012, 17(6): 6305.
- [7] 焦树德. 用药心得十讲[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2005: 254.
- [8] 清·程国彭. 田代华校. 医学新悟[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2006: 105.
- [9] 明·戴原礼. 王英, 江凌娟, 竹剑平, 校. 秘传证治要诀及类方[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2006: 88.

【责任编辑 顾雪竹】