

假蒟地上部分和地下部分挥发性成分的 GC-MS 分析

刘雯露,何俏明,覃洁萍*,蔡毅,洪江,奉艳花,王淼
(广西中医药大学,南宁 530001)

[摘要] **目的:**分析假蒟地上部分和地下部分化学成分的差异,为其临床应用及研究开发提供参考。**方法:**采用石油醚和二氯甲烷梯度回流提取法,提取假蒟不同部位的化学成分,采用 GC-MS 法对其挥发性成分进行分析。**结果:**从假蒟地上部分共鉴定出 36 个成分,地下部分共鉴定出 32 个成分。共有成分有氢化肉桂酸、 α -蒾澄茄油烯、 β -石竹烯、葎草烯、 β -细辛脑、 α -细辛脑、异橐香素等 20 种成分,含量分别占地上部分和地下部分总成分含量的 85% 以上和 55% 以上,其中含量最高的为 α -细辛脑,均占不同部位化学成分总含量的 30% 以上。地上部分特有成分有白菖油萜、 α -蛇床烯、*d*-杜松萜烯、 β -桉叶醇、顺式-橙花叔醇、5-十八烷烯、角鲨烯等 16 种成分;地下部分特有成分有(1*R*)-(+) - α -蒾烯、 β -蒾烯、3-苯基丙酰胺等 12 种成分。**结论:**假蒟地上部分和地下部分挥发性成分虽大部分相同,但含量存在明显差异;两部分均含不同特有成分,可能与其不同药用性质相关。

[关键词] 假蒟; 挥发性成分; 气相色谱-质谱; 地上部分; 地下部分

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)18-0073-04

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2014180073

Analysis of the Volatility Constituents from the Ground Part and Underground Part of *Piper sarmentosum* by GC-MS

LIU Wen-lu, HE Qiao-ming, QIN Jie-ping*, CAI Yi, HONG Jiang, FENG Yan-hua, WANG Miao
(Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530001, China)

[Abstract] **Objective:** The aim of this study was to analyze the volatile constituents from the aerial part and the underground part of *Piper sarmentosum*, to provide a basis for its development and clinical application. **Method:** The refluxing method was used to extract the chemical constituents from the root and the aerial part of *P. sarmentosum* with petroleum ether and dichloromethane. The components were separated and identified by GC-MS. **Result:** Thirty-six components in aerial part and 32 components in underground part were identified. Both the underground part and aerial part contained 20 common constituents, such as hydrocinnamic acid, α -cubebene, humulene, β -caryophyllene, β -asarone, α -asarone, isoelemicin and so on, which accounted for more than 85% and 55% of the total content of the aerial part and underground part, respectively. And α -asarone showed the highest content in each part, which is more than 30%. The aerial part contained 16 specific components such as ascalarene, α -selinene, *d*-cadinene, β -eudesmol, cis-nerolidol, 5-octadecene, squalene and so on; while the underground part contained 12 specific components such as (1*R*)-(+) - α -pinene, β -pinene, 3-phenylpropanamide and so on. **Conclusion:** Most of the volatile constituents from the aerial part and underground part of *P. sarmentosum* are identical, but their contents are obviously different. And there are specific constituents in both two parts, which might relate to their different medical usage.

[Key words] *Piper sarmentosum*; volatility constituents; GC-MS; above the ground part; under ground part

[收稿日期] 20140119(010)

[基金项目] 广西卫生厅资助项目(K428);广西自然科学基金创新研究团队项目(2011GXNSFF018006)

[第一作者] 刘雯露,硕士生,从事中药分析与质量控制研究,Tel:0771-2219877,E-mail:406100774@qq.com

[通讯作者] *覃洁萍,硕士,教授,硕士生导师,从事中药分析与质量控制研究,Tel:0771-2219877,E-mail:chinaqip6380@163.com

假蒟为胡椒科植物假蒟的干燥全草,为广西一种极具民族特色的植物药,其性辛、温,入心、肺、脾、大肠经,具有祛风散寒、行气止痛、活络、消肿、暖胃的功效^[1-2],主治疟疾、脚气、牙痛、痔疮、风寒咳喘、风湿痹痛、脘腹胀满、泄泻痢疾、产后脚肿、跌打损伤等。两广地区也常用假蒟叶作调味品,或作为祛风湿类中草药使用^[3-5];人们常用假蒟根来治疗龋齿痛、痔疮、溃疡、烂脚等疾病^[1]。据国外学者的研究发现,假蒟地下部分的有机溶剂提取物有抗感染、止痛、退热的作用^[6]。假蒟地上部分和地下部分的药用情况不同,对这两部分的化学成分进行研究对比,对于明确其药用机制,扩大药源,具有重要意义。有关假蒟地上部分或全草挥发油中化学成分的分析已有一些研究报道^[7-10],但对假蒟地下部位化学成分的研究甚少。目前对假蒟挥发性成分的测定多采用水蒸气蒸馏法提取,然后再进行分析的方法。本实验采用有机溶剂分部位回流提取的方法,提取假蒟挥发性成分,再通过 GC-MS 方法对其化学成分进行分析测定,可更好地分析假蒟地上部分与地下部分挥发性成分的差异,并发现了一些该药材中未发现的新成分。

1 材料

6890N-5973N 型 GC-MS 联用仪(美国 Agilent)。石油醚和二氯甲烷为分析纯。假蒟采于广西南宁市,并经广西中医药大学药学院中药鉴定教研室蔡毅教授鉴定为胡椒科植物假蒟 *Piper sarmentosum* Roxb. 的干燥全草。

2 方法与结果

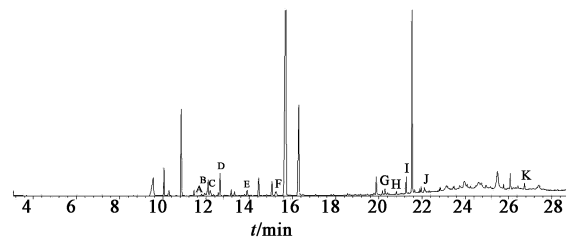
2.1 样品的制备 将假蒟全草分为地上部分和地下部分,粉碎,分别取 15 g,置于两个圆底烧瓶中,加入石油醚(60~90℃)150 mL,加热回流 30 min,过滤,取滤液,浓缩并定容至 2 mL,即得到假蒟地上部分和地下部分石油醚部位供试品溶液。残渣分别加入 150 mL 二氯甲烷,加热回流 30 min,过滤,取滤液,浓缩并定容至 2 mL,即得到假蒟地上部分和地下部分二氯甲烷部位供试品溶液。

2.2 色谱条件 HP-5MS 弹性石英毛细管色谱柱(0.25 μm×0.25 mm×30 m),载气 He(≥99.9%),柱流量 1.0 mL·min⁻¹,进样口温度 250℃,分流比 20:1,气化温度 250℃,进样量 0.6 μL,溶剂延迟 3.0 min,程序升温(80℃保持 3 min,15℃·min⁻¹升至 140℃保持 1 min,5℃·min⁻¹升至 180℃,保持 1 min,15℃·min⁻¹的速度升至 280℃,保持 5 min)。

2.3 质谱条件 电离方式 EI(70 eV),检测器温度

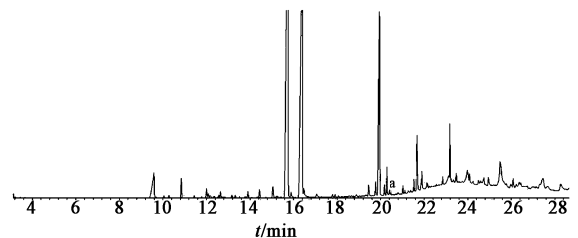
280℃,离子源温度 230℃,四级杆温度 150℃,倍增电压 1 471 V,发射电流 34.6 μA,接口温度 250℃,质量扫描范围 *m/z* 50~550。

2.4 结果 按上述条件,将上述提取得到的各供试品溶液注入 GC-MS 联用仪,对假蒟药材不同部位提取得到的化学成分进行 GC-MS 分析,得到 4 个总离子流图(图 1~4)。根据标准数据库 NIST08 和 Wiley275 检索及有关文献^[9-10],确定各组分的化学成分和结构,采用峰面积归一化法测得各成分的相对百分含量。结果见表 1。



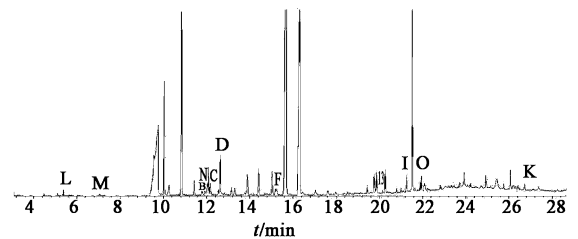
A. τ -衣兰油烯; B. 白菖油萜; C. α -蛇床烯;
D. *d*-杜松萜烯; E. 环氧石竹烯; F. β -桉叶醇;
G. trifluoroacetoxy hexadecane; H. 顺式-橙花叔醇; I. 5-十八烷烯;
J. 2,2-dimethylpropionic acid, 3-phenylpropyl ester; K. 角鲨烯

图 1 假蒟地上部分石油醚供试品溶液总离子流



a. 二十碳烯

图 2 假蒟地下部分石油醚供试品溶液总离子流

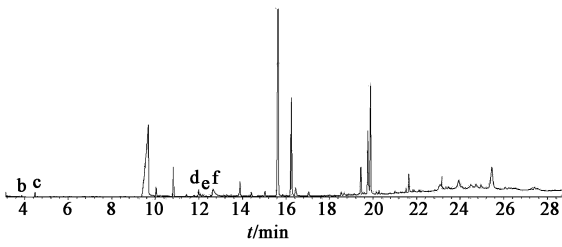


B. 白菖油萜; C. α -蛇床烯; D. *d*-杜松萜烯;
F. β -桉叶醇; I. 5-十八烷烯; K. 角鲨烯; L. 罗勒烯;
M. 1-酰基吡咯; N. β -桉叶烯; O. 3-phenylpropylacrylate

图 3 假蒟地上部分二氯甲烷供试品溶液总离子流

3 讨论

本实验从假蒟地上部分共鉴定出 36 个成分,从地下部分共鉴定出 32 个成分。共有成分有氢化肉桂酸、 α -萜澄茄油烯、 β -石竹烯、葎草烯、 β -萜澄茄油烯、异丁香酚甲醚、橄榄醇、 β -细辛脑、 α -细辛脑、异



b. (1*R*)-(+) - α -蒎烯;c. β -蒎烯;

d. undecyl pentafluoropropionate; e. 别香树烯; f. 3-苯基丙酰胺

图4 假蒺藜地下部分二氯甲烷供试品溶液总离子流

榄香素、2,4,5-三甲氧基苯甲醛、酞酸二丁酯、叶绿醇、菜油甾醇、油酰胺、豆甾醇、十八烷烯乙基烯醚、*N*-(4-氯苯基)-3-苯基丙酰胺、 γ -谷甾醇、反式-橙花叔醇 20 种成分,分别占地上部分和地下部分总成分的 85% 以上和 55% 以上。其中含量最高的为 α -细辛脑,均占各部位化学成分总含量的 30% 以上;*N*-(4-氯苯基)-3-苯基丙酰胺为该药材新发现成分。一些成分在地上部分和地下部分中含量差异明显,如 α -萜澄茄油烯、 β -石竹烯在地上部分中的含量远

表1 假蒺藜各部位化学成分分析

No.	化合物	分子式	相对分子质量	相对质量分数/%			
				石油醚地上	石油醚地下	二氯甲烷地上	二氯甲烷地下
1	(1 <i>R</i>)-(+) - α -蒎烯 (1 <i>R</i>)-(+) - α -pinene	C ₁₀ H ₁₆	136.23	-	-	-	0.10
2	β -蒎烯 β -pinene	C ₁₀ H ₁₆	136.23	-	-	-	0.30
3	罗勒烯 ocimene	C ₁₀ H ₁₆	136.23	-	-	0.17	-
4	1-乙酰吡咯 1-acetylpyrrolidine	C ₆ H ₁₁ NO	113.16	-	-	0.13	-
5	氢化肉桂酸 3-phenylpropionic acid	C ₉ H ₁₀ O ₂	150.18	3.61	3.02	6.66	22.36
6	α -萜澄茄油烯 α -cubebene	C ₁₅ H ₂₄	204.35	1.94	-	4.08	0.66
7	白菖油萜 calarene	C ₁₅ H ₂₄	204.35	0.21	-	0.22	-
8	β -萜澄茄油烯 β -cubebene	C ₁₅ H ₂₄	204.35	6.35	0.76	10.22	2.14
9	β -石竹烯 caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204.35	0.37	0.13	0.39	0.16
10	葎草烯 humulene	C ₁₅ H ₂₄	204.35	0.47	0.11	0.62	0.15
11	undecyl pentafluoropropionate			-	-	-	0.10
12	τ -衣兰油烯 τ -muurolene	C ₁₅ H ₂₄	204.35	0.14	-	-	-
13	十五烷 pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	212.41	-	0.36	-	0.49
14	β -桉叶烯 β -eudesmene	C ₁₅ H ₂₄	204.35	-	-	0.15	-
15	异丁香酚甲醚 isohomogenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	178.23	1.33	0.13	0.78	-
16	别香树烯 alloaromadendrene	C ₁₅ H ₂₄	204.35	-	-	-	0.16
17	α -蛇床烯 α -selinene	C ₁₅ H ₂₄	204.35	0.62	-	0.63	-
18	3-苯基丙酰胺 3-phenyl-propanamide	C ₉ H ₁₁ NO	149.19	-	-	-	1.78
19	d-杜松萜烯 d-cadinene	C ₁₅ H ₂₄	204.35	1.76	-	1.8	-
20	橄榄醇 elemol	C ₁₅ H ₂₆ O	222.37	0.50	0.13	0.37	-
21	反式-橙花叔醇 trans-nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	222.37	0.33	0.13	0.36	-
22	环氧石竹烯 caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	220.35	0.53	-	-	-
23	十六烷 hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	226.44	-	0.46	-	-
24	β -细辛脑 β -asarone	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	208.25	1.60	0.38	1.36	0.39
25	异榄香素 isoelemicin	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	208.25	1.31	0.61	1.16	0.46
26	β -桉叶醇 β -eudesmol	C ₁₅ H ₂₆ O	222.37	0.13	-	0.13	-
27	α -细辛脑 α -asarone	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	208.25	41.24	37.31	34.28	30.71
28	十七烷 heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	240.47	-	0.21	-	-
29	2,4,5-三甲氧基苯甲醛 2,4,5-trimethoxybenzaldehyde	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	196.20	0.14	0.26	0.11	0.94
30	酞酸二丁酯 dibutyl phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.34	0.29	0.39	0.13	0.17
31	二十碳烯 (<i>E</i>)-9-icosene	C ₂₀ H ₄₀	280.53	-	0.12	-	-
32	顺式-橙花叔醇 cis-nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	222.37	0.17	-	-	-
33	trifluoroacetoxy hexadecane			0.13	-	-	-
34	5-十八烷烯 5-octadecene	C ₁₈ H ₃₆	252.48	1.01	-	0.54	-
35	叶绿醇 phytol	C ₂₀ H ₄₀ O	296.53	12.13	0.44	5.13	-
36	3-phenylpropylacrylate	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	190.24	-	-	0.35	-
37	2,2-dimethylpropionic acid, 3-phenylpropyl ester			0.29	-	-	-
38	二十三烷 tricosane	C ₂₃ H ₄₈	324.63	-	0.19	-	-
39	菜油甾醇 campesterol	C ₂₈ H ₄₈ O	400.68	0.30	0.13	0.22	0.20

续表 1

No.	化合物	分子式	相对分子质量	相对质量分数/%			
				石油醚地上	石油醚地下	二氯甲烷地上	二氯甲烷地下
40	油酰胺 oleamide	C ₁₈ H ₃₅ NO	281.48	-	-	0.14	0.21
41	甾甾醇 stigmasterol	C ₂₉ H ₄₈ O	412.69	1.11	0.78	1.14	1.70
42	二十八烷 octacosane	C ₂₈ H ₅₈	394.76	-	-	-	0.53
43	三十四烷 tetratriacontane	C ₃₄ H ₇₀	478.92	-	-	0.20	-
44	十八烷基乙基烯醚 octadecane,1-(ethenyloxy)-	C ₂₀ H ₄₀ O	296.53	0.13	0.25	-	-
45	N-(4-氯苯基)-3-苯基丙酰胺 N-(4-chlorophenyl)-3-phenylacrylamide	C ₁₅ H ₁₂ ClNO	258	-	0.50	0.62	0.48
46	γ-谷甾醇 γ-sitosterol	C ₂₉ H ₅₀ O	414.71	3.49	3.11	1.37	5.22
47	十八烷 octadecane	C ₁₈ H ₃₈	254.49	-	0.18	-	-
48	角鲨烯 squalene	C ₃₀ H ₅₀	410.72	0.49	-	0.27	-

高于地下部分,异丁香酚甲醚、β-细辛脑、异橄榄香素在地上部分中的含量也高于地下部分;但氢化肉桂酸在地下部分的含量却远远高于地上部分,γ-谷甾醇的含量也比地上部分的含量高。

除共有成分外,假蒟地上部分和地下部分均含有各自的特异成分。如地上部分的特有成分主要有白菖油萜、α-蛇床烯、d-杜松萜烯、β-桉叶醇、顺式-橙花叔醇、5-十八烷烯、角鲨烯等(见图 1,3 中的 A~O 峰)及烷烃类共 16 种成分,约占地上部位总成分的 20%,其中 τ-衣兰油烯、trifluoroacetoxy hexadecane、3-phenylpropylacrylate、2,2-dimethylpropionic acid、3-phenylpropyl ester 为该药材中新发现成分;地下部分的特有成分主要有 (1R)-(+)α-蒎烯、β-蒎烯、3-苯基丙酰胺等(见图 2,4 中的 a-f 峰)及烷烃类共 12 种成分,其中 undecyl pentafluoropropionate、别香树烯为该药材新发现成分

α-细辛脑具有平喘、止咳、祛痰、镇静、解痉、抗惊厥等作用^[11],为假蒟含量最高的化学成分,可能为假蒟止咳、镇静作用的有效成分。β-石竹烯具有平喘、镇咳作用^[12],在假蒟地上部位含量较高;氢化肉桂酸是重要的医药原料和中间体,同时也是重要的食品添加剂成分,该成分在假蒟地下部位含量很高,值得关注。α-蒎烯、β-蒎烯、葎澄茄油烯等萜烯类成分具有抗菌、抗炎、抗微生物的活性^[13],可能与其抗感染作用相关。

[参考文献]

[1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草. 第 3 册[M]. 上海:上海科学技术出版社,2000:2045.

[2] 朱华,韦松基. 壮药药材学[M]. 南宁:广西民族出版社,2006:317.

[3] 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,2010:550.

[4] 洗寒梅,邓家刚. 广西临床常见中草药[M]. 南宁:广西科学技术出版社,2007:107.

[5] 广西壮族自治区食品药品监督管理局. 广西壮族自治区装药质量标准[S]. 南宁:广西科技出版社,2011:270.

[6] Sireeratawong S, Vannasiri S, Sritiwong S, et al. Anti-inflammatory, anti-nociceptive and antipyretic effects of the ethanol from root of *Piper sarmentosum* Roxb[J]. J Med Assoc Thai,2010,93(Suppl 7):S1.

[7] 向同寿,梁勇. 中草药假蒟挥发油的色谱-质谱分析[J]. 分析测试学报,2004(5):80.

[8] 宋艳平,徐明忠,梁勇. 假蒟挥发油化学成分气质联用分析研究[J]. 分析实验室,2006,25(1):24.

[9] 马雯芳,余娇,邓慧连,等. 不同干燥方法对假蒟挥发油成分影响的研究[J]. 中成药,2013,35(6):1270.

[10] 蔡毅,董栋,么春艳,等. GC-MS 分析广西产 4 种栽培胡椒属植物叶中的挥发油成分[J]. 华西药学杂志,2010,25(6):641.

[11] 赵李宏,吴建梅,武凤兰. α-细辛脑近 10 年研究概述[J]. 中国中药杂志,2007,32(7):562.

[12] 樊蓉,杨军辉,刘训红,等. 同基原多部位入药紫苏类药材挥发性成分的比较分析[J]. 中药材,2012,35(12):1961.

[13] 滑艳,邓雁如,汪汉卿. 各种挥发油的药理活性及在医学方面的应用[J]. 天然产物研究与开发,2003,14(5):467.

[责任编辑 顾雪竹]