

GC-MS 分析羌药关节炎散挥发油化学成分

盛菲亚¹, 傅超美¹, 胡慧玲¹, 林俊芝¹, 李莹¹, 包希福^{2*}

(1. 成都中医药大学药学院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. 茂县羌医药研究所, 四川 茂县 623200)

[摘要] 目的: 用气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术分离鉴定羌药关节炎散挥发油的化学成分。方法: 水蒸气蒸馏法提取关节炎散挥发油, 采用 GC-MS 法分离鉴定, 用面积归一法测定各化合物相对含量。结果: 共分离鉴定了 33 个化学成分, 占总成分相对含量的 86.47%, 其中相对含量超过 5% 的成分有丹皮酚(13.20%)、芳樟醇(10.94%)、白菖烯(9.48%)、枞油烯(7.93%)、2-亚甲基-6,8,8-三甲基-三环[5.2.2.0(1,6)]十一碳-3-醇(5.01%)。结论: 可为关节炎散的质量控制和进一步药效研究提供一定的参考。

[关键词] 关节炎散; 挥发油; 气相色谱-质谱联用; 化学成分; 羌药

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)01-0087-04

[doi] 10.11653/syfy2014010087

Chemical Constituents Analysis of Volatile Oil in Arthritis Powder of Qiang Medicine by GC-MS

SHENG Fei-ya¹, FU Chao-mei¹, HU Hui-ling¹, LIN Jun-zhi¹, LI Ying¹, BAO Xi-fu^{2*}

(1. Pharmacy College, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Ministry of Education Key Laboratory of Standardization of Chinese Herbal Medicine, State Key Laboratory Breeding Base of Systematic Research, Development and Utilization of Chinese Medicine Resources, Chengdu 611137, China;
2. Maoxian Qiang Medicine Institute, Maoxian 623200, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze the chemical constituents of the volatile oil from arthritis powder of Qiang medicine by GC-MS. **Method:** The water distillation was used to extract the volatile oil, GC-MS technology was used to analyze the components of the volatile oil, and area normalization was used to determine the relative content of each component. **Result:** Thirty-three chemical components were identified, which was 86.47% of total components. The relative amounts of 5 components were above 5%. They were paeonol (13.20%), linalool (10.94%), (+)-calarene (9.48%), sylvestrene (7.93%), tricyclo [5.2.2.0 (1, 6)] undecan-3-ol, 2-methylene-6, 8, 8-trimethyl- (5.01%). **Conclusion:** The experiment provides some evidence of quality control and further pharmacodynamics study foundation of arthritis powder.

[Key words] arthritis powder; volatile oil; GC-MS; chemical constituents; Qiang medicine

羌医药是羌族人民在长期生活实践及与疾病抗

争中创造出的医药体系, 具有悠久的历史, 早在 2 世纪初, 羌人就懂得利用羚羊角等药材用以治疗疾病^[1]。羌医药因其独特的用药特点及良好的临床疗效, 在羌族地区有着较深的群众基础, 也为本民族的疾病防治工作做出了贡献。关节炎散(羌语名又叫瑟革萨禾依基)具有温经、活血、止痛、消肿等功效, 在羌医临床上多用以治疗寒凝经络等症, 且临床疗效确切。通过处方及文献分析发现, 关节炎散方

[收稿日期] 20130318(004)

[基金项目] 四川省科技厅科技支撑计划项目(2011SZ0063)

[第一作者] 盛菲亚, 在读硕士, 从事中药新制剂与新剂型研究, Tel: 13540101630, E-mail: sophia880728@126.com

[通讯作者] * 包希福, 主任医师, 从事中医内科研究, E-mail: bxfqyx@yahoo.com.cn

中所含药材苍术、黄柏、香附、甘松、丹皮、延胡索、花椒、白芷都含挥发油。同时,关节炎散在临床应用中多以丸剂内服或加黄酒等调和成糊外敷,药材所含挥发性成分得以较好的保存,由此推测,方中的挥发油类成分可能是关节炎散的主要有效部位之一。因此,为了探讨关节炎散的药效物质基础,本文采用毛细管气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)测定其挥发油的化学成分,为其临床应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与药材 7890A/5975C 型气相色谱-质谱联用仪(安捷伦),挥发油提取器(成都亚荣有限公司),电热套(esun-0086,四川成都培养箱制造有限公司),真空干燥箱(DZF-6051,成都一恒科技有限公司)。关节炎散(批号 20120701,由茂县羌医药研究所提供),正己烷为色谱纯,其余试剂为分析纯。

1.2 挥发油的提取 取关节炎散粉末(过 60 目筛)约 50 g,精密称定后置 1 000 mL 圆底烧瓶中,加入 10 倍量水,浸泡 2 h。根据《中国药典》2010 年版一部附录挥发油测定法,提取挥发油。读取挥发油容积,取上层液体,加入活化过的无水氯化钙干燥,并放置于真空干燥箱中室温挥去溶剂,即得挥发油。挥发油为黄色,较水轻的油状液体,具有特殊香味。

1.3 GC-MS 条件 色谱柱为 Agilent 19091S-433 (0.25 $\mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$, 30 m);载气为高纯氦气,柱内

载气流量为 1.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。升温程序:60 $^{\circ}\text{C}$ (保持 2 min),再以 5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 100 $^{\circ}\text{C}$,再以然后 1 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 156 $^{\circ}\text{C}$,再以 8 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 260 $^{\circ}\text{C}$ 。进样量 1 μL ,不分流。EI 电离源,接口温度为 280 $^{\circ}\text{C}$,电子能量 70 eV,离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$;扫描质量范围 m/z 30 ~ 600;质谱检索标准库:NIST MS search 2.0。

2 结果与讨论

取挥发油(按照 1.3 项下方法提取)适量,用正己烷稀释后得到供试品溶液,按照 1.4 项下 GC-MS 条件进行测试分析,得到总离子流图,见图 1。所得谱图数据经 NIST MS search2.0 数据库自动检索,与标准图谱对照、人工谱图解析,并查对文献对基峰、质荷比和相对丰度等进行直观比较、分析和鉴定各化合物,并采用面积归一化法确定各组分的相对百分含量,结果见表 1。

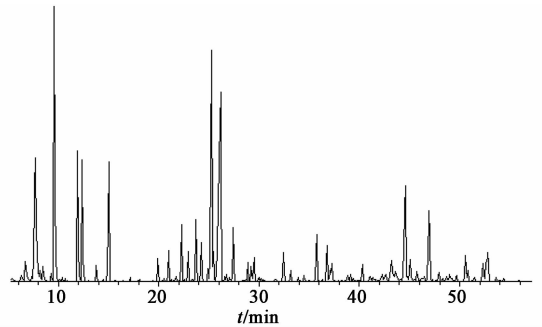


图 1 关节炎散挥发油的总离子流

表 1 关节炎散挥发油中的主要成分及相对含量

No.	保留值	化合物	分子式	相对分子质量	相对含量/%
1	6.676	β -蒎烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	1.20
2	7.657	枞油烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	7.93
3	9.577	芳樟醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154	10.94
4	11.894	4-萜烯醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154	4.21
5	12.361	松油醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154	3.75
6	13.772	橙花醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154	0.41
7	15.024	2-氨基苯甲酸-3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇酯	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NO}_2$	273	4.08
8	19.918	乙酸松油酯	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$	196	0.63
9	20.971	乙酸橙花酯	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$	196	0.86
10	22.278	乙酸香叶酯	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$	196	1.73
11	23.718	杜松烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	2.01
12	24.237	马兜铃烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	1.39
13	25.276	白菖烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	9.48
14	25.456	8,9-脱氢环异长叶烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}$	202	1.19
15	26.178	丹皮酚	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$	166	13.20
16	27.444	β -古芸烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	1.73

续表 1

No.	保留值	化合物	分子式	相对分子质量	相对含量/%
17	28.873	十二醇	C ₁₂ H ₂₆ O	186	0.53
18	29.213	巴伦西亚橘烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.46
19	29.504	β-紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₀ O	192	0.81
20	32.439	肉豆蔻醚	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	192	1.18
21	35.75	刺柏脑	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1.75
22	36.776	匙叶桉油烯醇	C ₁₅ H ₂₄ O	220	1.31
23	37.257	蓝桉醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.59
24	40.301	8-氧代-9H-环异长叶烯	C ₁₅ H ₂₂ O	218	0.60
25	43.222	广藿香醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1.20
26	44.586	2-亚甲基-6,8,8,-三甲基-三环[5.2.2.0(1,6)]十一碳-3-醇	C ₁₅ H ₂₄ O	220	5.01
27	45.065	缬草酮	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.95
28	45.758	长叶马鞭草烯酮	C ₁₅ H ₂₂ O	218	0.43
29	46.973	去氢蜂菜酮	C ₁₅ H ₂₂ O	218	3.45
30	50.586	马兜铃酮	C ₁₅ H ₂₂ O	218	1.06
31	50.822	1,2,3,4-四(1-甲基亚乙基)环丁烷	C ₁₆ H ₂₄	216	0.43
32	52.324	α-香附酮	C ₁₅ H ₂₂ O	218	0.83
33	52.827	桔利酮	C ₁₅ H ₂₂ O	218	1.16

从关节炎散挥发油中分离鉴定出 33 种化合物, 占总成分相对含量的 86.47%。其中相对含量超过 5% 的成分有 5 种, 含量从高到低顺序依次为丹皮酚(13.20%)、芳樟醇(10.94%)、白菖烯(9.44%)、枞油烯(7.93%)、2-亚甲基-6,8,8,-三甲基-三环[5.2.2.0(1,6)]十一碳-3-醇(5.01%)。

丹皮酚是本方中丹皮的主要活性成分之一, 具有抗心律失常^[2-3]、抗动脉粥样硬化^[4-5]、改善微循环^[6-7]、增强免疫力^[8-9]和抗菌作用^[10-11]。芳樟醇具有抗菌、抗病毒和镇静等作用。周本杰等^[12]用芳樟醇单体于人中穴、太阳穴外涂给药, 实验结果表现出对正常人心肺功能的适度抑制, 并明显减慢心率(HR)和呼吸频率(RR)。同时, 芳樟醇、枞油烯及松油醇等是花椒挥发油的组成部分, 且枞油烯为花椒挥发油中特有的成分^[13-15]。有研究^[16-17]表明, 花椒所含挥发油具有良好的镇痛作用。白菖烯则主要来源于本方中的甘松^[18], 由甘松分离纯化得到的白菖烯具有明显的镇静作用, 可显著减少小鼠的自发运动量^[19]。此外, 方中检测出的如 4-萜烯醇^[20]等含量较高的挥发油成分, 对疼痛模型大鼠也显示出较好的镇痛效果^[21]。由此推测, 关节炎散中药材所含的挥发性成分是其发挥活血、消肿和止痛功效的主要活性成分, 本实验结果为后期进一步研究其药效物质基础及质量控制提供了依据。

[参考文献]

- [1] 林绍荣, 包正兰. 羌医羌药的现状与发展对策探讨[J]. 中医药管理杂志, 2004, 14(5):46.
- [2] 张广钦, 禹志领, 赵厚长. 丹皮酚的抗大鼠心肌缺血再灌注心律失常作用[J]. 中国药科大学学报, 1997, 28(4):225.
- [3] 李建军, 李庚山, 黄从新, 等. 丹皮酚对豚鼠心肌细胞动作电位及钙通道电流的影响[J]. 武汉大学学报: 医学版, 2001, 22(4):331.
- [4] 包士尧, 张志琳, 丁卫祥, 等. 丹皮酚, 尼莫通对大鼠脑出血后 rCBF, 脑水份含量及神经行为学干预作用的研究[J]. 中国血液流变学杂志, 2001, 17(3):21.
- [5] 张广钦, 禹志领, 赵厚长. 丹皮酚对大鼠反复性脑缺血的保护作用[J]. 中药材, 1997, 20(12):626.
- [6] 戴敏, 訾晓梅, 彭代银, 等. 丹皮酚抗鹌鹑实验性动脉粥样硬化作用[J]. 中国中药杂志, 1999, 24(8):488.
- [7] 徐倩, 曹凯, 周晓慧, 等. 丹皮酚对同型半胱氨酸损伤内皮细胞 eNOS 表达及 NO 水平的影响[J]. 世界华人消化杂志, 2012, 34(12):2286.
- [8] 叶志义, 任绍光, 李发琪, 等. 丹皮酚对鼠微循环的作用及影响[J]. 中国血液流变学杂志, 1999, 9(3):137.
- [9] 李薇, 王远亮, 蔡绍哲, 等. 丹皮酚和阿司匹林对大鼠血液流变性影响的比较[J]. 中草药, 2000, 31(1):29.

HPLC-DAD 测定 5 种商品规格肉桂 及两种伪品中桂皮醛的含量

徐洋洋, 王添敏, 初正云, 俞文婕, 翟延君*
(辽宁中医药大学药学院, 辽宁 大连 116600)

[摘要] 目的: 通过 HPLC 测定 5 种商品规格肉桂及伪品大叶钓樟和阴香中桂皮醛的含量, 为肉桂药材的品质评价提供科学依据和方法。方法: 采用高效液相二极管阵列检测法(HPLC-DAD), 色谱柱为 Agilent C₁₈ (4.6 mm × 150 mm, 5 μm), 流动相乙腈-水(35:65), 流速 1.0 mL·min⁻¹, 柱温 30 °C, 检测波长 290 nm, 进样量 10 μL。结果: 桂皮醛进样量在 0.009 801 ~ 0.980 1 μg 与峰面积有良好的线性关系, 相关系数(*r*) = 0.999 8 (*n* = 6), 平均回收率为 99.10%, RSD 2.20%; 不同商品规格肉桂中桂皮醛含量有明显差异, 企边桂的含量最高(42.11 mg·g⁻¹), 桂碎含量最低(27.97 mg·g⁻¹); 伪品阴香的桂皮醛含量与桂碎相近, 而大叶钓樟中桂皮醛含量仅为 13.44 mg·g⁻¹。结论: 研究结果可为肉桂的临床用药提供科学参考。

[关键词] 肉桂; 伪品; 桂皮醛; 高效液相二极管阵列检测法; 含量测定

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)01-0090-04

[doi] 10.11653/syfy2014010090

Determination of Cinnamaldehyde in 5 Different Standards of Cinnamomum Cassia and Two Kinds of Adulterants by HPLC-DAD

XU Yang-yang, WANG Tian-min, CHU Zheng-yun, YU Wen-jie, ZHAI Yan-jun*

(College of Pharmacy, Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, Dalian 116600, China)

[Abstract] **Objective:** To provide a scientific reference and method for quality evaluation according to the

[收稿日期] 20130225(006)

[基金项目] 国家教育部博士点基金项目(20112133110001); 沈阳市科委计划项目(F12-277-1-13)

[第一作者] 徐洋洋, 硕士, 从事中药鉴定与质量分析研究, E-mail: 18840829965@163.com

[通讯作者] * 翟延君, 教授, 博士生导师, 从事中药鉴定及质量规范化研究, Tel: 0411-87586003, E-mail: lnzyzyj@sohu.com

- [10] 李逢春, 周晓玲, 磨红玲, 等. 丹皮酚注射液增强免疫功能的实验研究[J]. 中国中西医结合杂志, 1994, 14(1):37.
- [11] 孙国平, 沈玉先, 张玲玲, 等. 丹皮酚对 HepA 荷瘤小鼠免疫调节和抑瘤作用研究[J]. 中国药理学通报, 2003, 19(2):160.
- [12] 刘春云, 武廷章, 周大喜, 等. 凤丹丹皮酚抗菌作用的研究[J]. 生物学杂志, 2000, 17(3):23.
- [13] 赵志峰, 雷鸣, 雷绍荣, 等. 两种四川花椒挥发油的成分分析[J]. 中国调味品, 2004(10):39.
- [14] 邱琴, 崔兆杰, 刘廷礼, 等. 花椒挥发油化学成分的 GC-MS 分析[J]. 中药材, 2002, 25(5):327.
- [15] 罗凯, 朱琳, 阚建全. 气相色谱法测定不同产地花椒挥发油中芳樟醇和柠檬烯含量的研究[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(8):119.
- [16] 王朝晖. 花椒挥发油镇痛作用的实验研究[J]. 中国药房, 2011, 22(3):218.
- [17] 袁娟丽. 花椒挥发油的抗炎镇痛作用[J]. 中药材, 2010, 33(5):794.
- [18] 武子敬. 甘松挥发油化学成分 GC-MS 分析[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(31):17465.
- [19] 贺玉琢. 吸入甘松香具有镇静作用[J]. 国际中医中药杂志, 2006, 28(2):113.
- [20] 蔡玲, 李爱阳. 固相微萃取-GC-MS 联用分析白芷挥发性成分[J]. 中成药, 2010, 32(7):1179.
- [21] 崔秋兵, 张艺, 兰莎. 白芷镇痛作用物质基础的研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(12):102.

[责任编辑 邹晓翠]