

# 不同产地白豆蔻挥发油成分的 GC-MS 分析

冯旭, 梁臣艳\*, 牛晋英, 郭蕊, 张玄薇  
(广西中医药大学, 南宁 530001)

**[摘要]** 目的: 分析与比较不同产地白豆蔻挥发油的化学成分。方法: 采用 HP-5MS 弹性石英毛细管柱, 程序升温, 以 EI 离子源和四极杆质量分析器进行分析, 质谱图用 NIST08 和 Wiley275 谱库检索, 鉴定各种成分, 并用色谱峰面积归一化法测定其相对百分含量。结果: 不同产地的白豆蔻挥发油中均含有桉油精、 $\alpha$ -律草烯、 $\beta$ -蒎烯、 $\alpha$ -蒎烯、 $\alpha$ -萜荜茄烯、百里香素等 19 个化合物, 但含量不同。结论: 不同产地白豆蔻挥发油的主要成分存在差异。

**[关键词]** 白豆蔻; 挥发油; 气相色谱-质谱; 不同产地

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)16-0107-04

**[doi]** 10.11653/syjf2013160107

## Analysis of Volatile Constituents in *Amomum kravanh* from Various Habitats by GC-MS

FENG Xu, LIANG Chen-yan\*, NIU Jin-ying, GUO Rui, ZHANG Xuan-wei  
(Guangxi Traditional Chinese Medical University, Nanning 530001, China)

**[Abstract]** **Objective:** To analyze the constituents of volatile oils in *Amomum kravanh* from various habitats. **Method:** The column temperature was controlled by a program with capillary column HP-5MS and the MS analysis was performed with EI and quadruple mass analyzer. The chemical composition was identified by NIST08 and Wiley275 library, and their relative contents were determined by using normalization method of chromatographic peak areas. **Result:** There were 19 common compounds in *A. kravanh* from various habitats which were eucalyptol,  $\alpha$ -caryophyllene,  $\beta$ -pinene,  $\alpha$ -pinene,  $\alpha$ -cubebene, o-cymene. **Conclusion:** The main constituents were different in various habitats.

**[Key words]** *Amomum kravanh*; volatile oil; GC-MS; various habitats

白豆蔻又名多骨、壳蔻、圆豆蔻、扣米, 为姜科多年生草本植物白豆蔻或爪哇白豆蔻的成熟果实, 原产柬埔寨、泰国、越南等国, 现我国广东、云南和广西有栽培。爪哇白豆蔻原产印度尼西亚, 现我国海南和云南有栽培。白豆蔻为芳香化湿药, 具有化湿行气、温中止呕的功效, 主治湿阻所滞、脾胃不和、脘腹

胀满、不思饮食、湿温初起、胸闷不饥、胃寒呕吐、食积不消<sup>[1]</sup>。白豆蔻主要成分含挥发油, 其中有桉油精<sup>[2]</sup>、月桂烯<sup>[3]</sup>、 $\beta$ -蒎烯<sup>[3]</sup>等。现代药理研究表明, 白豆蔻挥发油能增加胃黏膜血流、提高血清胃泌素水平和增强胃黏膜组织抗自由基损伤<sup>[4]</sup>, 抗氧化作用<sup>[5-6]</sup>, 驱蚊<sup>[7]</sup>等功效。目前, 白豆蔻挥发油提取工艺<sup>[8-9]</sup>和化学成分研究<sup>[10-11]</sup>已有不少报道, 但对于不同产地的白豆蔻挥发油成分比较分析研究尚未见报道。本实验采用气相色谱-质谱联用方法, 对不同产地的白豆蔻挥发油的化学成分进行了分析研究, 寻找其共性成分, 并比较其主要差异, 为白豆蔻挥发油的开发利用提供了重要依据。

### 1 材料

美国 Agilent 公司 6890/5973N 型气相色谱-质

**[收稿日期]** 20110908(005)

**[基金项目]** 广西自然科学基金项目(2011GXNSFF018006)

**[第一作者]** 冯旭, 硕士, 副教授, 从事中药、天然药物及其制剂的成分分析研究, Tel: 0771-2219877, E-mail: gxnnfx@yahoo.com.cn

**[通讯作者]** \* 梁臣艳, 硕士, 副教授, 从事中药、药学的有效成分和质量控制方法研究, Tel: 0771-3137585, E-mail: liang\_chen\_yan@126.com

谱联用仪, HP-5MS 型弹性石英毛细管柱 (0.25 μm × 250 μm × 30 m), G1701DA MSD 型化学工作站, LG16-W 型离心机(北京医用离心机厂)

白豆蔻(产地广东,批号 09061888),购自南宁市南宁湘君大药房,白豆蔻(产地广西,批号 09052817)购自南宁老百姓大药房,白豆蔻(产地云南,批号 09052315)购自南宁康全药业有限公司。所用实验材料均经广西中医药大学田辉教授鉴定为姜科植物白豆蔻 *Amomum kravanh* Pierre ex Gagnep. 的成熟果实。

## 2 方法与结果

**2.1 气相色谱-质谱联用分析条件** GC 条件:载气为高纯氦气,进样口温度为 250 °C,载气流量 1 mL·min<sup>-1</sup>,程序升温 60 °C (3 min)  $\xrightarrow{5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}$  120 °C  $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}$  200 °C  $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}$  280 °C (3 min),分流进样,分流比 10:1,进样量 1 μL,流速 1.0 mL·min<sup>-1</sup>。

MS 条件:电离方式 EI,离子源温度 230 °C,四

极杆温度 150 °C,倍增电压 1 482 V,发射电流 34.6 μA,接口温度 250 °C,扫描范围 *m/z* 50 ~ 550,电子能量 70 eV。

**2.2 挥发油的提取** 根据 2010 年版《中国药典》一部附录 XD<sup>[12]</sup> 挥发油测定法提取白豆蔻挥发油,馏出液用正己烷萃取后,用无水硫酸钠干燥备用。所得白豆蔻挥发油均为淡黄色具有特殊香味的油状物质,得率分别为广东产白豆蔻 5.22%,广西产白豆蔻 5.08%,云南产白豆蔻 5.14%。

**2.3 结果** 3 个产地的白豆蔻所提取的挥发油分别按 2.1 项下进行 GC-MS 分析,测得 3 个产地挥发油的总离子流图,结合质谱数据库 (Nist08 和 Wiley275) 检索,并查对检索相似度 > 90% 的化合物的有关质谱文献<sup>[13]</sup>,以确定化合物的结构。同时用峰面积归一法确定样品中各组分的相对含量,结果不同产地的白豆蔻挥发油中共 19 种相同成分,见表 1。挥发油总离子流色谱图见图 1 ~ 3。

表 1 不同产地白豆蔻挥发油的化学成分

No.	<i>t<sub>R</sub></i> /min	化合物	分子式	相对百分含量/%		
				广西	云南	广东
1	6.31	(+)-α-pinene(+)-α-蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1.67	1.29	1.42
2	6.63	camphene 莜烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	-	-	0.12
3	7.26	β-phellandrene β-水芹烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.33	-	0.35
4	7.37	(+)-β-pinene(+)-β-蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	6.06	2.01	2.58
	7.78	β-myrcene β-月桂烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.63	0.79	0.59
5	8.13	α-phellandrene α-水芹烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.24	0.72	0.74
7	8.58	o-cymene 百里香素	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	1.25	1.65	0.79
8	8.99	eucalyptol 桉油精	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	75.19	77.30	80.88
9	9.39	ocimene 罗勒烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.25	0.22	0.25
10	9.69	γ-terpinene γ-萜品烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.54	0.50	0.48
	9.78	β-terpineol β-松油醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.37	-	0.22
11	10.17	L-fenchone 茴香酮	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	0.65	-	0.16
12	10.56	terpinolene 萜品油烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	-	-	0.11
13	11.69	camphor 樟脑	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	0.67	0.50	0.37
14	12.56	borneol 2-茨醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.24	0.42	0.18
15	12.95	4-terpinenol 4-萜烯醇	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	0.66	-	0.23
16	13.28	α-terpineol α-松油醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.88	1.45	1.06
17	15.30	α-caryophyllene α-律草烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	5.35	2.69	1.73
18	15.98	L-bornyl acetate 左旋乙酸冰片酯	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	0.21	0.44	0.25
	16.69	sabinene 香桉烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	-	0.52	0.47
20	17.28	eugenol 丁香酚	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	0.19	0.60	0.17
21	17.40	terpinyl acetate 乙酸萜品酯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	-	0.64	-

续表 1

No.	$t_R$ /min	化合物	分子式	相对百分含量/%		
				广西	云南	广东
22	18.21	$\alpha$ -cubebene $\alpha$ -萜澄茄烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.21	4.59	3.95
23	18.93	$\beta$ -caryophyllene $\beta$ -石竹烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	-	-	0.11
24	19.47	$\alpha$ -caryophyllene $\alpha$ -律草烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.17	-	-
25	19.97	(-)-alloaromadendrene 香树烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.65	0.23	0.16
26	20.05	myristicin 肉豆蔻醚	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	0.36	0.31	0.18
28	20.27	(-)- $\beta$ -bisabolene (-)- $\beta$ -甜没药烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.45	-	-
29	20.47	(+)- $\delta$ -cadinene (+)- $\delta$ -杜松烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	-	0.20	-
30	20.93	nerolidol 橙花叔醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	0.25	0.27	0.16
31	21.14	(-)-spathulenol (-)-斯巴醇	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	-	0.18	0.12
32	21.23	caryophyllene oxide 石竹素	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	0.13	-	-
33	21.43	guaial 愈创醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	0.24	0.21	-
34	22.12	$\alpha$ -cadinol $\alpha$ -毕澄茄醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	-	0.16	-
35	22.64	$\alpha$ -santalol $\alpha$ -檀香醇	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	0.42	0.18	-
共有成分占总挥发油的百分含量/%				94.84	95.98	95.94

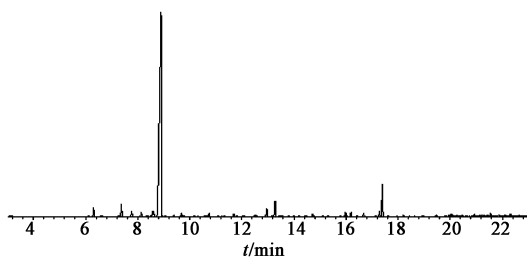


图 1 广东产白豆蔻挥发油总离子流

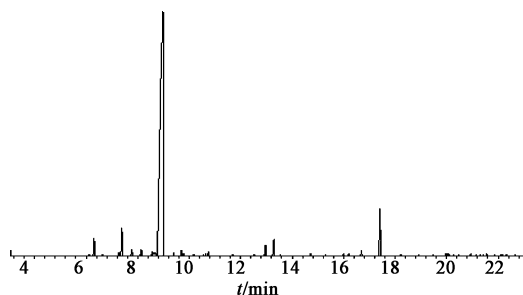


图 2 广西产白豆蔻挥发油总离子流

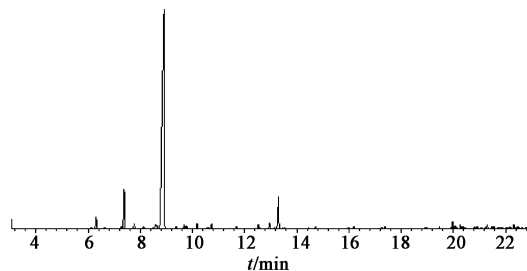


图 3 云南产白豆蔻挥发油总离子流

个,共有成分 19 种,其中主要包括桉油精、 $\alpha$ -律草烯、 $\beta$ -蒎烯、 $\alpha$ -蒎烯、 $\alpha$ -萜澄茄烯、百里香素等。相同成分分别占各自挥发油总量的 94.84%、95.98%、95.94%。白豆蔻挥发油中特征成分为桉油精,3 个产地白豆蔻中均检出,且含量较高,分别占 3 个产地白豆蔻挥发油总量的 75.19%、77.30%、80.88%,各产地相差不大。但挥发油中其他含量较高的共有成分  $\alpha$ -律草烯、 $\alpha$ -萜澄茄烯、 $\beta$ -蒎烯等在不同产地的药材挥发油中含量相差较大,如广东白豆蔻挥发油中的  $\alpha$ -萜澄茄烯的相对百分含量(3.95%)为广西中含量(0.21%)的 18 倍。

本文选择 3 个不同产地的白豆蔻进行研究,成分分析鉴定的结果不尽相同,可能与各地气候条件、土壤状况、纬度、海拔高度、日照强度、栽培条件和采集季节等因素有关。由于不同产地药材挥发油成分及含量存在差异,因此对药效可能会有一定影响,但也可以为该药材品种及产地的鉴别提供一个思路。

### [参考文献]

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草. 下册[M]. 上海:上海科技出版社,1998:2258.
- [2] 张志兰,包金荣,刘卫东,等. 气相色谱法测定蒙药白豆蔻中桉油精的含量[J]. 中国民族医药杂志,2003,9(1):38.
- [3] 林敬明,郑玉华,贺巍,等. 超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取白豆蔻挥发油 GC-MS 分析[J]. 中药材,2000,23(7):390.

### 3 讨论

不同产地的白豆蔻挥发油共鉴定出化合物 35

# 龟鹿补肾丸 HPLC 指纹图谱研究

李文静, 洪博\*

(齐齐哈尔医学院 药学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

**[摘要]** 目的:研究并建立龟鹿补肾丸的 HPLC 指纹图谱。方法:采用反相高效液相色谱法, Dikma Diamonsil C<sub>18</sub> 色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm), 以甲醇-水(含 0.1% 磷酸水溶液)为流动相梯度洗脱, 柱温 35 °C, 流速 0.8 mL·min<sup>-1</sup>, 检测波长 270 nm, 进样量 20 μL, 采用对照品比对进行色谱峰指认。结果:方法精密性、稳定性、重复性良好, 对 34 个共有峰中的 5 个色谱峰进行了定性鉴别, 采用该方法测定了 10 批龟鹿补肾丸, 其相似度均 > 0.968。结论:该研究为龟鹿补肾丸的全面质量评价提供参考。

**[关键词]** 龟鹿补肾丸; 高效液相色谱法; 指纹图谱; 质量评价; 相似度

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)16-0110-05

**[doi]** 10.11653/syfy2013160110

## HPLC Fingerprint of Guilubushen Pills

LI Wen-jing, HONG Bo\*

(School of Pharmacy, Qiqihar Medical University, Qiqihar 161006, China)

**[Abstract]** **Objective:** To establish HPLC fingerprints of Guilubushen Pills. **Method:** High performance liquid chromatography and Dikma Diamonsil C<sub>18</sub> column (4.6 mm × 250 mm, 5 μm) was adopted with methanol-water (containing 0.1% phosphoric acid) as the mobile phase in gradient elution form. The column temperature was set at 35 °C, and the flow rate was 0.8 mL·min<sup>-1</sup>. The detection wavelength was set at 270 nm. The sample size was 20 μL. Chromatographic peaks were identified by standard substance comparison. **Result:** Good precision, stability and repeatability were proved. Five standard substances were adopted for qualitative determination of chromatographic peaks during the 34 total common peaks, and their similarities were above

**[收稿日期]** 20121219(013)

**[第一作者]** 李文静, 硕士, 助教, 从事中药质量标准研究, Tel:0452-2663722, E-mail: lwj022325@163.com

**[通讯作者]** \* 洪博, 博士, 讲师, 从事中药化学成分及质量标准研究, Tel:0452-2663375, E-mail: bohong200630174@163.com

- [4] 邱赛红, 首第武, 陈立峰, 等. 芳香化湿药挥发油部分与水溶液部分药理作用的比较[J]. 中国中药杂志, 1999, 24(5):297.
- [5] 冯雪, 姜子涛, 李荣. 中国、印度产白豆蔻精油清除自由基能力研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(2):137.
- [6] 商学兵, 李超, 王佳玲. 白豆蔻挥发油的抗大豆油氧化活性研究[J]. 农业机械, 2011, 23(4):76.
- [7] 张书锋, 郝勇, 胡聪, 等. 白豆蔻、望春花和高良姜挥发油驱蚊活性的评价[J]. 白求恩医学院学报, 2011, 9(1):8.
- [8] 程轩轩, 林晓仕. 白豆蔻挥发油的提取工艺优化及过程动力学研究[J]. 中药材, 2011, 34(7):1147.
- [9] 刘普查, 赵海峰, 宋艺君, 等. 白豆蔻挥发油提取工艺研究[J]. 陕西中医学院学报, 2007, 30(5):75.
- [10] 吴惠勤, 黄晓兰, 林晓珊, 等. 白豆蔻挥发油 GC-MS 指纹图谱研究[J]. 中药材, 2006, 29(8):788.
- [11] 曾志, 付林, 叶雪宁, 等. 白豆蔻、红豆蔻、草豆蔻和肉豆蔻挥发油成分的比较[J]. 应用化学, 2012, 29(11):1316.
- [12] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京: 中国科技出版社, 2010:215, 附录 63.
- [13] 化学工业出版社辞书编辑部. 英汉化学化工词汇[M]. 北京: 科学出版社, 1971.

[责任编辑 顾雪竹]