

温郁金水煎剂中石油醚提取物的 GC-MS 分析

徐玉平, 钱海兵*, 王祥培
(贵阳中医学院, 贵阳 550002)

[摘要] 目的: 分析温郁金水煎剂中石油醚提取物及挥发油的化学组成。方法: 参考汤剂临床水煎法, 从温郁金药材中提取挥发油, 气相色谱-质谱法分离并分析鉴定其成分, 应用色谱峰面积归一化法计算各成分的相对百分含量。结果: 石油醚萃取的挥发油中共分离出 24 个化学成分, 鉴定了 22 个化学成分。结论: 通过对温郁金水煎剂中石油醚提取物及挥发油化学组成的研究, 为温郁金药材更好地服务于临床提供一定的科学依据。

[关键词] 温郁金; 石油醚提取物; 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(2012)21-0139-03

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20120827.1043.003.html>

[网络出版时间] 2012-08-27 10:43

Study on Chemical Constitutions of PE Extract from Wenyujin Decoction by GC-MS

XU Yu-ping, QIAN Hai-bing*, WANG Xiang-pei
(Guiyang College of Traditional Chinese Medicine, Guiyang 550002, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze the chemical compositions of the essential oil and petroleum ether extract from wenyujin decoction. **Method:** Essential oils of wenyujin decoction were extracted by water-decoction, separated and identified by GC-MS. The relative percent content of each volatile component was quantified by area normalization method. **Result:** Twenty-two of the 24 separated constituents in volatile oil of wenyujin decoction were identified and quantified. **Conclusion:** The study on the volatile components and petroleum ether extract from wenyujin decoction provided certain scientific evidence for better clinical applications.

[Key words] Curcuma wenyujin; petrol ether extract; GC-MS

温郁金又称黑郁金, 主产于浙江温州瑞安一带, 是姜科姜黄属植物温郁金的块根, 具行气化瘀、清心解郁、利胆退黄的功效, 主治经闭痛经、胸腹胀痛、热病神昏、痫癫发狂、黄疸尿赤等症^[1]。现代药理及临床研究表明郁金具有调节免疫功能、抑制中枢神经、改善血液流变性、抗自由基损伤等作用^[2]。温郁金药材不仅供中医临床配方使用, 也是多种中成

药的原料。温郁金主要成分为挥发油, 其含量的高低以及挥发油中各成分的组成, 对其药理作用及临床疗效均有直接影响。由于温郁金挥发油成分较复杂, 若提取方法不同, 结果就会产生明显的差异性。鉴于温郁金药材临床常用剂型为汤剂, 而且目前尚未有文献报道其汤剂中挥发油的化学组成, 因此本文将参考临床水煎法从温郁金药材中提取挥发油, 用石油醚萃取, 以期从该角度出发进行探索, 为更好的服务临床提供帮助。

1 材料 温郁金药材(市售), 经贵阳中医学院王祥培副教授鉴定为 *Curcuma wenyujin* Y. H. Chen et C. Ling 的块根。HP6890/5975C GC/MS 联用仪(美国安捷伦公司); 石油醚、正己烷、无水硫酸钠均为分析纯。

[收稿日期] 20120417(012)

[基金项目] 贵阳中医学院博士科研启动基金(2008007)

[第一作者] 徐玉平, 在读硕士, 从事中药药效物质基础及作用机制研究

[通讯作者] * 钱海兵, 副教授, 博士, 从事中药药效物质基础及作用机制研究, Tel: 13984350701, E-mail: 279753407@qq.com

2 方法与结果

2.1 挥发性成分的提取 称取温郁金药材饮片置烧杯中,加水没过药材,浸泡 30 min,8 倍量水直火煎煮 3 次,每次 20 min,过滤,合并 3 次滤液。滤液置于分液漏斗中,加入石油醚(60~90℃)萃取 3 次,静置分层,取石油醚层于 40℃旋蒸挥去石油醚,将所得液体水浴 40℃挥干。无水硫酸钠脱水后,适量正己烷溶解,供 GC-MS 分析。

2.2 GC-MS 条件 气相色谱条件 Zebtron ZB-5MSI (0.25 μm × 0.25 mm × 30 m) 弹性石英毛细管柱,柱温 45℃(保留 2 min),以 5℃·min⁻¹升温至 310℃,保持 2 min,汽化室温度 250℃,载气为高纯氮气

(99.999%),柱前压 7.62 psi,载气流量 1.0 mL·min⁻¹,进样量 1 μL,不分流,溶剂延迟时间 5 min。

质谱条件:离子源为 EI 源,离子源温度 230℃,四极杆温度 150℃,电子能量 70 eV,发射电流 34.6 μA,倍增器电压 1 052 V,接口温度 280℃,质量范围 *m/z* 20~500。

2.3 GC-MS 的分析结果 按峰面积归一化法进行计算求得各化学成分在挥发油中的相对含量。通过 HPMSD 化学工作站,结合 Nist05 标准质谱图库和 wiley275 质谱图库来鉴定化合物,结果见表 1。按上述实验条件进样,得到温郁金挥发油的总离子流图(图 1)。

表 1 温郁金挥发油化学成分及相对含量

No.	成分	分子式	相对分子质量	<i>t_R</i> /min	相对含量/%
1	内龙脑 (endo-borneol)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	14.72	0.045
2	α-松油醇 (α-terpineol)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	15.43	0.110
3	香草醛 (vanillin)	C ₁₀ H ₁₆ O	152	21.26	0.217
4	丹皮酚 (paeonol)	C ₉ H ₁₀ O ₃	166	22.27	0.069
5	甲基酞酸酯类 (methyl phthalate)	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194	22.51	0.187
6	methoxyeagenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194	23.83	0.094
7	榄香素 (elemicin)	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	208	25.04	29.573
8	表莪术酮 (epicurzerenone)	C ₁₅ H ₁₈ O ₂	230	26.20	2.844
9	3,4,5-trimethoxy benzaldehyde	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	196	26.23	0.203
10	1-榄香素 (isoelemicin)	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	208	27.20	0.297
11	吉马酮 (germacrone)	C ₁₅ H ₂₂ O	218	28.30	1.573
12	异丁基邻苯二甲酸酯 (isobutyl phthalate)	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	31.80	1.813
13	邻苯二甲酸二丁酯 (butylPhthalate)	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	33.69	1.104
14	木香烃内酯 (costunolide)	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	232	35.76	0.336
15	二十三烷 (tricosane)	C ₂₃ H ₄₈	324	41.32	0.144
16	二十四烷 (tetracosane)	C ₂₄ H ₅₀	338	42.91	0.217
17	二十五烷 (pentacosane)	C ₂₅ H ₅₂	352	44.44	0.403
18	磷酸三甲苷酯 (kronitex)	C ₂₁ H ₂₁ O ₄ P	368	45.38	0.901
19	二十六烷 (hexacosane)	C ₂₆ H ₅₄	366	45.91	0.329
20	二十七烷 (heptacosane)	C ₂₇ H ₅₆	380	47.34	0.302
21	三十碳六烯 (squalene)	C ₃₀ H ₅₀	410	47.77	0.286
22	三十碳六烯 (squalene)	C ₂₈ H ₅₈	394	48.71	0.242
23	二十九烷 (nonacosane)	C ₂₉ H ₆₀	408	50.04	0.176
24	三十烷 (triacontane)	C ₃₀ H ₆₂	422	51.33	0.165

3 讨论

中药汤剂挥发性成分提取分离研究多采用水蒸气蒸馏、超临界流体萃取等多种方法,这种做法忽略

了“汤剂”煎煮这一临床主要应用形式的研究。我们并不清楚患者内服的药物中究竟含有哪些化学成分,而只有溶解或者混悬在汤剂中的成分才有可能

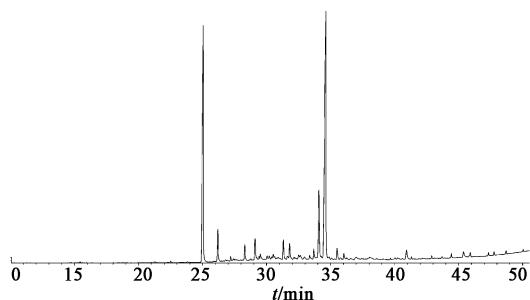


图1 温郁金挥发油总离子流

是临床疗效的真正物质基础。基于以上思路,我们模拟临床煎煮法对温郁金汤剂中的挥发性成分进行了分析,使其结果更接近临床。

由表1可知,温郁金水煎剂的石油醚部位成分种类主要有倍半萜类和芳香族化合物或其衍生物,与挥发油呈现的分布特征大致相同。石油醚部位共鉴定出24个化学组分,其中含量较大的化合物有榄香素(29.573%)、表莪术酮(2.844%)、吉马酮(1.573%)、异丁基邻苯二甲酸酯(1.813%)、邻苯二甲酸二丁酯(1.104%)、 α -松油醇(0.110)等,但本文未检出化学成分莪术醇、莪二酮、姜烯、 β -榄香烯。这与文献[3-6]报道的温郁金挥发油成分有所差别。其次,本文采用的是水煎法提取温郁金挥发油,而文献[3-6]多采用水蒸气蒸馏法或超临界萃取法,而且本文所得的挥发油成分较之文献报道的少。由此可知,温郁金药材水煎剂的化学成分发生了变化,其原因可能:一是不同提取方法所得的化学成分不同;二是挥发性成分蒸发损失^[7],且石油醚部位挥发油多萃取的是低或非极性成分。

温郁金药材药理作用及临床用途广泛,经水煎煮后所得化学成分大多还是具有生物活性,如邻苯二甲酸二丁酯具有驱虫避蚊及抗氧化、抗癌、抗菌等作用^[8];榄香素具有调节免疫,抑制肿瘤细胞生长的作用,还具有一定的抗凝血作用;莪术酮和吉马酮具有杀菌、抗炎和抑制肿瘤细胞生长的作用^[9];龙脑具有通诸窍、散郁火、去翳明目、消肿止痛的作用^[10];丹皮酚具有抗肿瘤作用、具有抗血栓和抗动

脉粥样硬化作用^[11],还有抗菌、抗炎、降血压等作用。此外,丹皮酚能增加脑缺血部位的血供,改善脑循环,保护缺血脑组织^[12]。这些物质的生物活性与温郁金的药用效果基本相符,可能是其临床水煎剂的药用成分。

[参考文献]

- [1] 中国药典.一部[S].2010:166.
- [2] 李洁,张岱州,高丽霞.中药郁金的现代研究概况[J].内蒙古中医药,2001,20(1):37.
- [3] 钱华丽,陶文沂,王利平,等.温郁金超临界萃取物的化学成分研究[J].天然产物研究与开发,2007,19(5):814.
- [4] 张清哲,杨芳,朱晶晶,等.GC-MS比较温郁金、温莪术、片姜黄中挥发油的化学组成[J].中国中药杂志,2010,35(19):2590.
- [5] 易新萍,马君刚.新疆温郁金块根挥发油化学成分研究[J].光谱实验室,2010,27(5):1758.
- [6] 刘洪玲.超声波辅助提取郁金挥发油及其化学成分分析[J].时珍国医国药,2006,17(10):1876.
- [7] 宋坤,陈建伟,姜国非.HPLC研究加工、贮藏过程对温郁金化学成分的影响[J].中国实验方剂学杂志,2011,17(24):64.
- [8] Iatropoulos M J, Jeffrey A M, Enzmann H G, et al. Assessment of chronic and carcinogenicity in an accelerated cancer bioassay in rats of moxifloxacin, a quinolone antibiotic [J]. Exp Toxic Pathol, 2001, 53(5):345.
- [9] 李敏.中药材市场动态及应用前景[M].北京:中国医药科技出版社,2006:196.
- [10] 杨其蕙.天然药物化学[M].北京:中国医药科技出版社,2002:45.
- [11] 李后开,戴敏,汪电雷,等.兔动脉粥样硬化模型的建立及丹皮酚药物作用实验研究[J].中国中医药科技,2005,12(3):129.
- [12] 杨青,武继彪,张岫美,等.丹皮酚对大鼠脑缺血再灌注损伤后TLR4及神经细胞凋亡的影响[J].中国药理学杂志,2010,45(9):1327.

[责任编辑 邹晓翠]