

不同产地栽培辽细辛的挥发油研究

刘东吉, 刘春生*

(北京中医药大学中药学院, 北京 100102)

[摘要] 目的: 研究不同产地栽培辽细辛挥发油的成分差别, 为正确评价不同产地细辛药材的质量提供依据。方法: 采用气相色谱-质谱联用 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 仪对不同产地栽培辽细辛的挥发油进行分离测定, 结合计算机检索对分离的化合物进行结构鉴定, 应用色谱峰面积归一化法测定各成分的相对含量。结果: 从本溪、桓仁、宽甸、新宾、通化 5 个产地辽细辛挥发油中分别鉴定出 59, 59, 66, 64, 62 种成分, 占其挥发油总量的 96.67%, 97.13%, 97.74%, 97.09%, 97.54%。在被鉴定的成分中有 33 种成分是 5 个产地栽培辽细辛挥发油所共有的, 其主要成分为甲基丁香酚和黄樟醚。结论: 不同产地栽培辽细辛挥发性成分存在差别, 活性成分的积累与环境有一定的相关性。

[关键词] 栽培辽细辛; 挥发油; GC-MS

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-9903(2010)09-0079-04

Chemical Components of Volatile Oil Chemical of Cultivated *Asarum* Produced in Different Paces

LIU Dong-ji, LIU Chun-sheng*

(School of Chinese Materia Medica, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100102, China)

[Abstract] Objective: To study the chemical components of the volatile oil from cultivated *Asarum* which collected from different places. **Method:** The volatile oil were obtained by steam distillation. The chemical components were separated and identified by GC-MS. The relative contents in the volatile oil were determined by area normalization. **Result:** There are 59-66 chemical components were separated and identified. There are 33 common components in the cultivated *Asarum* collected from different places and the principle Component are Methyl Eugenol and Safrole. **Conclusion:** There are differences in the amount of volatile oil and the component of volatile oil of cultivated *Asarum* collected from different places.

[Key words] cultivated *Asarum*, volatile oil; GC-MS

细辛为马兜铃科植物北细辛 *Asarum heteropoides* Fr. Schmidt. var. *mandshuricum* (Maxim.) Kitag., 汉城细辛 *A. sieboldii* Miq. var. *seoulense* Nakai. 和华细辛 *A. sieboldii* Miq. 的根及根茎^[1], 始载于《神农本草经》, 列为上品^[2], 是重要的解表药, 具有祛风散

寒, 通窍止痛, 温肺化饮之功^[1]。

目前在药材市场上占主流的辽细辛多为栽培品。由于各地气候条件和栽培技术的不同, 药材质量存在较大差异, 因此正确地评价不同产地辽细辛栽培品的质量, 对临床用药有重要意义。吴艳蓉等^[3]利用气相色谱法对不同产地栽培辽细辛的挥发油成分进行分析, 结果表明不同产地辽细辛存在差异。但前人的研究只考察了不同产地辽细辛的挥发油含量及甲基丁香酚含量的差异, 而其他活性成分如黄樟醚、细辛醚、榄香脂素等未见报道。2005 年版《中国药典》规定细辛的药用部位为根及根茎, 但前人在对不同产地栽培细辛的研究是以全草为材

[收稿日期] 20100420(001)

[基金项目] 国家自然科学基金项目 (30672615)

[第一作者] 刘东吉, 硕士, 研究方向中药品质评价和分子生药学, Tel: 010-84738624, E-mail: year_365@163.com

[通讯作者] * 刘春生, 教授, 研究方向中药品质评价和分子生药学, Tel: 010-84738624, E-mail: max_liucs@263.net

料,而不同产地根及根茎的挥发油分析还未见报道。因此本文以不同产地栽培辽细辛的根及根茎为实验材料,利用 GC-MS 对 5 个主产区栽培细辛的挥发油成分进行分析,为正确评价不同产地细辛药材的质量提供依据。

1 材料

辽细辛购自 辽宁省本溪县, 桓仁县, 宽甸县, 新宾县及 吉林省通化县的药材市场,经北京中医药大学刘春生教授鉴定为栽培的辽细辛。

2 方法

2.1 挥发油提取 取细辛药材,粉碎成粗粉,称量 30 g,加入 1 000 mL 烧瓶中,加蒸馏水 300 mL,加入沸石,连接冷凝管及挥发油提取器,加热提取 5 h,得黄绿色挥发油,提取率分别在 1.0% ~3.3%。

2.2 仪器与条件 美国菲尼根质谱公司 TRACE DSQ 气/质联用仪, NIST 2.0 版谱库, DB5-MS 毛细色谱柱(0.25 mm ×30 m, 0.25 μm J&W 公司)。质谱条件: EI 源, 电子能量 70 eV, 电离源温 250 , 传输线温度 280 。 色谱条件: 进样口温度 250 , 分流比 150 1; 载气氦气; 流速 1 mL·min⁻¹; 柱温 70 (5 min), 以 1 ·min⁻¹ 升至 80 (1 min), 然后以 5 ·min⁻¹ 的速度升至 135 (2 min), 再以 1 ·min⁻¹ 的速度升至 141 (2 min), 最后以

5 ·min⁻¹ 的速度升至 220 (5 min)。每针完成后以 240 烤柱子 10 min。

2.3 步骤

2.3.1 定性分析 取辽细辛挥发油 0.2 μL, 用气相色谱-质谱联用仪分析鉴定, 分别检出 88 ~99 个峰及对应的质谱峰, 通过化学工作站检索的 NIST 2.0 版谱库和 WILEY 质谱图库, 并结合有关文献谱图解析。

2.3.2 峰面积相对含量分析 通过化学工作站数据处理系统, 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。

3 结果

3.1 辽细辛挥发油的化学成分及含量分析结果 用 GC-MS 从本溪、桓仁、宽甸、新宾、通化 5 个产地辽细辛挥发油中分别鉴定出 59, 59, 66, 64, 62 种成分, 占其挥发油总量的 96.67%, 97.13%, 97.74%, 97.09%, 97.54%。在被鉴定的成分中有 33 种成分 是 5 个产地栽培辽细辛挥发油所共有的, 其主要成分为甲基丁香酚和黄樟醚, 甲基丁香酚的相对含量依次占 33.27%, 37.49%, 33.36%, 39.03%, 37.72%; 黄樟醚, 依次占 20.25%, 11.31%, 17.97%, 13.78%, 10.31%。不同产地的辽细辛挥发油的成分及各成分在挥发油中的相对含量, 见表 1。

表 1 辽细辛挥发油的化学成分

No.	成分	分子式	质量分数 /%				
1	cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene) (苏合香烯)	C ₁₀ H ₁₂	-	0.11	0.22	0.05	0.02
2	camphene (菝葜烯)	C ₁₀ H ₁₆	0.29	0.30	0.48	0.27	0.10
3	-Pinene (α-蒎烯)	C ₁₀ H ₁₆	1.10	1.26	1.89	4.39	0.47
4	-Pinene (β-蒎烯)	C ₁₀ H ₁₆	1.26	1.77	2.43	1.39	0.47
5	myrcene (香叶烯)	C ₁₀ H ₁₆	0.19	0.39	0.61	0.33	0.11
6	phellandrene (水芹烯)	C ₁₀ H ₁₆	-	-	0.24	0.27	-
7	3-carene (3-萜烯)	C ₁₀ H ₁₆	-	3.93	5.57	-	1.01
8	4-carene (4-萜烯)	C ₁₀ H ₁₆	-	-	-	0.42	-
9	benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl) -(3-甲基-异丙苯)	C ₁₀ H ₁₆	0.11	0.44	0.44	0.54	0.02
10	limonene (柠檬烯)	C ₁₀ H ₁₆	-	0.48	1.30	0.50	-
11	1,3,6-octatriene, 3,7-dimethyl-, (罗勒烯)	C ₁₀ H ₁₆	0.02	0.04	0.08	0.04	0.02
12	bicyclo[3.1.0]hex-2-ene, 2-methyl-5-(1-methylethyl) (2-侧柏烯)	C ₁₀ H ₁₆	0.05	0.02	0.20	0.11	0.03
13	1,4-cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl) -(松油烯)	C ₁₀ H ₁₆	0.07	0.10	0.22	0.01	0.04
14	cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene) -(异松油烯)	C ₁₀ H ₁₆	0.14	0.52	0.73	0.08	0.20
15	nonanal (正壬醛)	C ₉ H ₁₈ O	-	0.01	-	-	-
16	anisole, p-allyl- (草蒿脑)	C ₁₀ H ₁₂ O	0.08	1.13	0.95	0.81	0.78
17	bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-one, 4,6,6-trimethyl-, (马鞭烯酮)	C ₁₀ H ₁₄ O	-	0.02	-	0.30	0.32
18	2,4-cycloheptadien-1-one, 2,6,6-trimethyl-, (优香芹酮)	C ₁₀ H ₁₄ O	3.52	4.28	6.47	5.10	11.70
19	ethanone, -(2-hydroxy-5-methylphenyl) -(2-羟基-5-甲基苯乙酮)	C ₉ H ₁₀ O ₂	0.02	-	0.01	0.02	-
20	3,5-dimethoxytoluene (3,5-二甲氧基甲苯)	C ₉ H ₁₀ O ₂	8.23	8.98	8.13	9.19	9.84
21	thymol (百里酚)	C ₁₀ H ₁₄ O	-	-	-	-	0.09
22	benzenemethanol, , ,4-trimethyl-, (对聚伞花素)	C ₁₀ H ₁₄ O	0.02	0.10	0.06	0.10	0.08

续表 1

No.	成分	分子式	质量分数 /%				
23	2,4-decadienal(2,4-癸二烯醛)	C ₁₀ H ₁₆ O	2.80	-	0.04	-	0.04
24	bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-ol, 4,6,6-trimethyl-(马鞭草烯醇)	C ₁₀ H ₁₆ O	-	0.05	0.04	0.12	0.06
25	2-cyclohexen-1-ol, 2-methyl-5-(1-methylethenyl)-(葛缕醇)	C ₁₀ H ₁₆ O	0.35	0.01	0.03	-	0.08
26	bicyclo[2.2.1]heptan-2-one, 1,7,7-trimethyl-(樟脑)	C ₁₀ H ₁₆ O	-	0.16	0.16	0.24	0.33
27	p-mentha-1,5-dien-8-ol(-水芹烯-8-醇)	C ₁₀ H ₁₆ O	0.06	-	-	0.05	-
28	limonene-1,2-epoxide(fr.1)(氧化柠檬烯)	C ₁₀ H ₁₆ O	-	0.06	0.08	0.09	0.07
29	thujone(侧柏酮)	C ₁₀ H ₁₆ O	-	0.01	-	0.11	-
30	2-cyclohexen-1-one, 3-methyl-6-(1-methylethyl)-(胡椒酮)	C ₁₀ H ₁₆ O	-	0.04	-	-	-
31	1,6-octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-(芳樟醇)	C ₁₀ H ₁₈ O	-	-	0.03	0.03	-
32	eucalyptol(桉叶素)	C ₁₀ H ₁₈ O	0.74	0.57	-	0.60	0.39
33	bomeol(龙脑)	C ₁₀ H ₁₈ O	1.41	0.87	1.14	1.20	1.16
34	3-cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-,(4-松油醇)	C ₁₀ H ₁₈ O	0.19	0.09	0.21	0.21	0.21
35	1,3-benzodioxole, 5-(2-propenyl)- (黄樟醚)	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	20.25	11.31	17.97	13.78	10.31
36	benzene, 2-methoxy-4-methyl-1-(1-methylethyl)- (2-异丙基-5-甲基香醚)	C ₁₁ H ₁₆	0.08	0.13	0.15	0.08	0.16
37	phenol, 2-methoxy-5-(1-propenyl) (2-甲氧基-5-(1-丙烯基)苯酚)	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	-	-	-	0.10	-
38	naphthalene, decahydro-1,1-dimethyl-(1,1-二甲基十氢化萘)	C ₁₂ H ₂₂	0.04	0.05	0.15	0.09	0.34
39	benzene, 1,2-dimethoxy-4-(2-propenyl)- (甲基丁香酚)	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	33.27	37.49	33.36	39.03	37.72
40	3,4-methylenedioxypropiophenone (3,4-亚甲基二氧基苯丙酮)	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	1.41	0.20	0.66	1.12	0.88
41	1,3-benzodioxole, 4-methoxy-6-(2-propenyl)- (肉豆蔻醚)	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	8.40	4.67	5.27	5.06	5.60
42	2-hydroxy-4,5-methylenedioxypropiophenone [2-羟基-4,5-(亚甲基二氧)苯丙酮]	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	1.97	0.21	0.71	2.46	2.50
43	cyclotridecanone(环三癸酮)	C ₁₃ H ₂₄ O	-	-	-	-	0.03
44	3-cyclohexene-1-methanol, , 4-trimethyl-, acetate(萜品醋酸酯)	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	-	0.06	-	-	-
45	azulene, , 4-dimethyl-7-(1-methylethyl)- (愈创奥)	C ₁₅ H ₁₈	0.06	0.04	0.05	0.22	0.12
46	vatirenene(马兜铃二烯)	C ₁₅ H ₂₂	0.08	0.04	0.06	-	-
47	naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-, (去氢白菖烯)	C ₁₅ H ₂₂	0.10	-	-	0.07	0.08
48	1H-cyclopenta[1,3]cyclopropano[1,2]benzene, octahydro-7-methyl-3-methylene-4-(1-methylethyl)-, (1,2,4a,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-异丙基萘)	C ₁₅ H ₂₄	0.33	0.22	0.33	0.35	0.28
49	naphthalene, ecahydro-4a-methyl-1-methylene-7-methylethylidene)- (1-7-[1-甲基亚乙基]-4a-甲基-1-亚甲基十氢化萘)	C ₁₅ H ₂₄	-	-	-	0.03	-
50	cyclohexane, 1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)- (榄香烯)	C ₁₅ H ₂₄	0.22	-	-	0.07	0.05
51	naphthalene, , 2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1,2,4a,5,8,8a-六氢-4,7-二甲基-1-异丙基萘)	C ₁₅ H ₂₄	0.15	0.02	-	-	0.19
52	thujopsene(斧柏烯)	C ₁₅ H ₂₄	0.29	-	0.29	-	0.34
53	1,4-methano-1H-indene, ctahydro-4-methyl-8-methylene-7-(1-methylethyl)- (长叶烯)	C ₁₅ H ₂₄	0.55	-	0.45	0.62	0.57
54	aristolene(马兜铃烯)	C ₁₅ H ₂₄	0.58	-	0.59	0.58	0.48
55	isolekene(异亮氨酸)	C ₁₅ H ₂₄	0.46	0.10	0.25	0.12	0.10
56	1H-cycloprop[e] azulene, , 2,3,5,6,7,7a,7b-octahydro-1,1,4,7-tetramethyl-(喇叭烯)	C ₁₅ H ₂₄	0.49	0.39	0.01	0.04	0.41
57	naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl) (1,4a,8a-7-甲基-4-甲烯基-1-异丙基-1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢萘)	C ₁₅ H ₂₄	0.06	0.05	0.13	0.34	-
58	benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-(2-propenyl)- (榄香素)	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	0.54	6.30	0.94	0.77	0.97
59	asarone(细辛醚)	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	-	7.69	0.67	0.66	-
60	3-buten-2-one, 4-(3-hydroxy-6,6-dimethyl-2-methylenecyclohexyl)- (4-羟基-紫罗兰酮)	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	0.27	-	0.02	-	0.05
61	2,4-dimethoxy-3-methylpropiophenone(3-甲基-2,4-二甲氧基肉桂醛)	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	0.46	0.07	0.40	-	0.82
62	pentadecane(正十五烷)	C ₁₅ H ₃₂	3.32	1.44	1.35	1.45	3.77
63	longiverbenone(长叶烯酮)	C ₁₅ H ₂₂ O	-	0.02	0.03	0.34	0.12
64	2,4a-methanonaphthalen-7(4aH)-one, 1,2,3,4,5,6-hexahydro-1,1,5,5-tetramethyl-, (1,2,3,4,5,6-六氢-1,1,5,5-四甲基-2,4a-甲基诺茶-7-酮)	C ₁₅ H ₂₂ O	0.12	-	0.13	-	-
65	6-isopropenyl-4,8a-dimethyl-1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-naphthalen-2-ol(4,8a-二甲基-6-异丙烯基-1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢萘-2-醇)	C ₁₅ H ₂₄ O	-	-	-	0.01	0.06
66	spathulenol(匙叶桉油烯醇)	C ₁₅ H ₂₄ O	0.09	0.11	0.04	0.30	0.08
67	isoaromadendrene epoxide(异丁香烯氧化物)	C ₁₅ H ₂₄ O	0.15	-	0.12	-	0.11
68	calarene epoxide(白菖烯)	C ₁₅ H ₂₄ O	0.11	-	-	-	-

续表 1

No.	成分	分子式	质量分数 / %				
69	caryophyllene oxide(石竹烯氧化物)	C ₁₅ H ₂₄ O	0.20	0.05	0.11	0.18	0.11
70	humulane-1,6-dien-3-ol(3,7,7,10-四甲基-2,8-癸二烯-1-醇)	C ₁₅ H ₂₆ O	-	0.05	0.32	-	-
71	epiglobulol(表蓝桉醇)	C ₁₅ H ₂₄ O	-	0.04	0.14	0.19	0.13
72	1,6,10-dodecatrien-3-ol, 3,7,11-trimethyl-, (反式-橙花叔醇)	C ₁₅ H ₂₄ O	0.45	-	-	-	0.49
73	bisabolol(没药醇)	C ₁₅ H ₂₄ O	0.35	-	0.20	0.32	0.31
74	cubenol(库贝醇)	C ₁₅ H ₂₄ O	-	0.01	-	0.16	0.24
75	1-hydroxy-1,7-dimethyl-4-isopropyl-2,7-cyclodecadiene(吉玛烯-4-醇)	C ₁₅ H ₂₄ O	-	-	0.13	0.15	-
76	patchouli alcohol(百秋李醇)	C ₁₅ H ₂₄ O	0.21	-	0.16	0.36	0.32
77	cadinol(杜松醇)	C ₁₅ H ₂₄ O	0.04	-	0.25	-	-
78	2-hexanol, 3,3,5-trimethyl-2-(3-methylphenyl)-(3,3,5-三甲基-2-(3-甲基)-2-己醇)	C ₁₅ H ₂₄ O	0.17	-	0.12	0.19	0.13
79	murolan-3,9(11)-diene-10-peroxy(6,10,14-三甲基-2-十六烷酮)	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	-	0.06	0.03	0.10	-
80	cedran-diol, 8S, 13-(8,13-柏木二醇)	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	-	-	0.02	0.04	-
81	heptadecane(十七烷)	C ₁₇ H ₃₆	-	0.03	-	-	0.67
82	pentadecanoic acid(十五烷酸)	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0.04	-	-	0.12	-
83	n-hexadecanoic acid(n-十六酸)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0.26	0.44	0.14	0.53	0.50
84	daur-16-ene(16-贝壳杉烯)	C ₂₀ H ₃₂	0.09	0.03	0.05	0.07	0.10
85	1,2-benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester(邻苯二甲酸二异丁酯)	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0.02	0.02	-	-	-
86	9,12-octadecadienoic acid-(9,12-十八碳二烯酸)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	0.31	0.04	0.12	0.42	0.76
87	hexadecanoic acid, ethyl ester(棕榈酸)	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	-	0.01	-	-	-
88	linoleic acid ethyl ester(亚油酸乙酯)	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	-	-	0.02	-	-
89	cholestan-3-ol, 2-methylene-, (2-亚甲基胆甾烷醇)	C ₂₈ H ₄₈ O	0.03	-	0.04	-	-

3 结论与讨论

由于生长年限、采收期、气候条件^[3-5]等对辽细辛挥发油成分均有重要影响,所以实验者分别从辽细辛的主产地辽宁本溪、桓仁、宽甸、新宾以及吉林通化的药材市场,收集当年产 4 年生栽培辽细辛用于试验。尽量避免采收期及生长年限等对挥发油成分及含量的影响,保证试验结果的准确性。

用 GC-MS 从 5 个产地栽培辽细辛挥发油中分别鉴定出 59 ~66 种成分,其主要成分为甲基丁香酚和黄樟醚,其次为 3,5-二甲氧基甲苯、肉豆蔻醚、优香芹醇、榄香素。产地不同,挥发油的化学成分及其含量也不完全相同。其中镇痛成分甲基丁香酚在桓仁、新宾、通化的相对含量较高,均大于 35%;而上述 3 个产地中致癌成分黄樟醚则相对较低,均低于 15%。由此表明,细辛中有效成分与有毒成分的积累与产地有一定的相关性。

在特有成分方面,不同产地间也表现出较大差异。桓仁栽培细辛的特有成分共 4 种,分别为正壬醛、胡椒酮、萜品醋酸酯、棕榈酸。新宾栽培细辛的特有成分有 3 种,分别是 4-萜烯,2-甲氧基-5-(1-丙烯基)苯酚,1-7-[1-甲基亚乙基]-4a-甲基-1-亚甲基十氢化萘。本溪、宽甸、通化产地的栽培细辛中特有成分均只有 1 种,分别为白菖烯、亚油酸乙酯和环三

癸酮。

将不同产地栽培辽细辛挥发油成分比较发现,本溪产细辛在挥发油成分上与其他 4 个产地有较大差异。苏合香烯、马鞭草烯醇、樟脑、氧化柠檬烯、长叶烯酮、表蓝桉醇等 6 个成分在其他 4 个产地的共有成分,但在本溪栽培细辛中却不含有。由于这 6 个成分均为易氧化成分,分析除产地影响外,加工方法及储存条件等也可能对辽细辛挥发油的成分及含量产生影响,应进一步研究。

[参考文献]

- [1] 中国药典委员会. 中国药典[S]. 一部. 北京: 化学工业出版社, 2005: 159.
- [2] 沈保安. 细辛的本草考证[J]. 中药通报, 1988, 13(7): 3.
- [3] 吴艳蓉, 贾凌云, 高福坤, 等. 不同产地和采收期辽细辛挥发油的含量测定[J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(5): 285.
- [4] 陈文杰, 曲振山. 主成分分析确定北细辛的最佳采收期[J]. 黑龙江医药, 2006, 19(1): 38.
- [5] 蔡少青, 陈世忠, 谢丽华, 等. 不同生长年限及不同采集时间对北细辛根挥发油的影响[J]. 北京医科大学学报, 1997, 29(4): 336.

[责任编辑 邹晓翠]