

不同产地细辛挥发油的 GC-MS 分析

杜成智, 陈玉萍, 覃洁萍*, 冯军
(广西中医学院 药学院, 南宁 530001)

[摘要] 目的: 采用 GC-MS 法分析 3 个不同产地细辛挥发油的化学成分, 为其质量评价提供依据。方法: 采用水蒸气蒸馏法提取细辛挥发油, 经正己烷萃取后, 采用 GC-MS 法分析鉴定细辛中主要挥发油的化学成分, 并进行比较。结果: 3 个不同产地的细辛挥发油中, 共鉴定出 18 种相同成分, 主要包括甲基丁香酚、黄樟醚、爱草醚、3,5-二甲氧基甲苯、 α -蒎烯、 β -蒎烯、3-萜烯、优香芹酮、肉豆蔻醚和榄香脂素。结论: 3 个产地细辛挥发油主要成分为甲基丁香酚、黄樟醚、3,5-二甲氧基甲苯等, 但各种成分比例存在差异。

[关键词] 气相色谱-质谱; 细辛; 挥发油

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2011)07-0057-03

Analysis of Volatile Oil in *Asarum* from Various Habitats by GC-MS

DU Cheng-zhi, CHEN Yu-ping, QIN Jie-ping*, FENG Jun
(Guangxi Traditional Chinese Medical University Nanning, 530001, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze the chemical components of the essential oil of the *Asarum* from various habitats and provide scientific basis for its quality control. **Method:** The essential oil was extracted by water-steam distillation. The relative content of chemical components was identified by GC-MS method. **Result:** Three batches of *A.* from various habitats were determined and 18 common characteristic compounds were identified, mainly including the methyl eugenol, safrole, estragole, 3,5-dimethoxy-toluene, α -pinene, β -pinene, 3-carene, eucarvone, myristicin, and elemicin. **Conclusion:** The essential oils of *A.* from various habitats are different in the ratio and level of main components.

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

细辛为马兜铃科植物北细辛 *Asarum heterotropoides* Fr. var. *mandshuricum* (Maxim.) Kitag.、汉城细辛 *A. sieboldii* Miq. var. *seoulense* Nakai 或华细辛 *A. sieboldii* Miq. 的干燥全草, 具有祛风散寒、通窍止痛、温肺化饮等功效, 用于治疗风寒感冒、头痛、风湿痹痛、痰饮喘咳等症^[1]。现代研究表明细辛有解热镇痛、抗惊厥、局部麻醉、抗炎、镇咳祛痰等

作用^[2]。细辛的主要有效成分为挥发油, 其中主要成分有甲基丁香酚, 黄樟醚, 3,5-二甲氧基甲苯等^[3-4]。由于细辛药材产地较广, 不同产地化学成分具有一定差异, 而对不同产地细辛挥发油的化学成分进行比较的报道较少。本实验对 3 种不同产地的细辛挥发油进行比较, 寻找其共性特征成分, 并比较其主要差异, 通过水蒸气蒸馏提取细辛挥发油, 采用 GC-MS 法对其挥发性化学成分进行了分析研究, 为细辛的开发利用提供了依据。

1 材料

美国安捷伦公司 HP 6890/5973N 气相色谱-质谱联用仪; HP-5MS 弹性石英毛细管柱 (0.25 μm \times 250 μm \times 30 m); G1701DA MSD 化学工作站; LG16-W 离心机 (北京医用离心厂)。

[收稿日期] 20100825(007)

[基金项目] 广西自然科学基金项目(2010GXNSFA 013054)

[第一作者] 杜成智, 硕士, 讲师, 研究方向: 药物分析, Tel: 0771-2219877, E-mail: wisdom_dc@ yahoo. com. cn

[通讯作者] * 覃洁萍, 教授, 研究方向: 中药成分分析, Tel: 0771-2219877, E-mail: chinaqjp6380 @ yahoo. com. cn

细辛药材:黑龙江、辽宁、吉林产,分别购于广西南宁湘君大药房、宝和堂大药房、老百姓大药房,经广西中医学院中药鉴定教研室蔡毅副教授鉴定为马兜铃科植物拉丁北细辛的干燥全草。

2 方法与结果

2.1 色谱条件 载气为高纯氦气,进样口温度为 250 °C,载气流量 1 mL·min⁻¹,升温程序 60 °C (3 min) $\xrightarrow{3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}$ 195 °C (5 min) $\xrightarrow{30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}$ 250 °C (3 min),进样方式为分流进样,分流比 50:1,进样量为 0.3 μL;质谱条件 EI 电离方式,离子源温度 230 °C,四级杆温度 150 °C,倍增电压 1 247 V,发射电流 34.6 μA,接口温度 250 °C,质量范围 m/z 45 ~ 350,电离能量 70 eV。

2.2 挥发油的提取 根据 2010 年版《中国药典》一部附录 XD^[1] 挥发油测定法提取细辛挥发油,馏出液用正己烷萃取后,用无水硫酸钠干燥备用。所得细辛挥发油均为淡黄绿色有辛辣气味的油状物质,得率分别为 4.83%、5.11%、4.23%。

2.3 实验结果 取细辛挥发油 0.3 μL 注入气质联用仪进行分析鉴定,得到总离子流图 1,经过 NIST02 质谱计算机数据系统检索,结合人工图谱解析,并查对有关质谱文献[5-7],从而鉴定出 3 个不同产地细辛挥发油的化学成分,并用峰面积归一法测定了各化学成分在挥发油中的相对百分含量。结果 3 个不同产地的细辛挥发油中共有 18 种相同成分,见表 1。

表 1 3 个产地细辛挥发油的主要化学成分对比

No.	t_R / min	化合物	分子式	分子量	质量分数 / %		
					黑龙江	辽宁	吉林
1	5.28	α -pinene (α -蒎烯)	C ₁₀ H ₁₆	136.24	4.05	4.16	3.95
2	5.75	camphene (莰烯)	C ₁₀ H ₁₆	136.24	0.91	1.01	1.01
3	6.85	β -pinene (β -蒎烯)	C ₁₀ H ₁₆	136.24	4.41	4.20	4.84
4	7.50	β -myrcene (β -月桂烯)	C ₁₀ H ₁₆	136.24	0.54	0.58	0.58
5	8.01	α -phellandrene (α -水芹烯)	C ₁₀ H ₁₆	136.24	1.65	1.87	2.65
6	8.39	3-carene (3-萜烯)	C ₁₀ H ₁₆	136.24	4.56	4.54	5.00
7	9.42	eucalyptol (桉油脑)	C ₁₀ H ₁₈ O	154.28	0.62	0.59	0.82
8	13.03	terpinolene (异松油烯)	C ₁₀ H ₁₆	136.26	0.64	0.64	0.61
9	18.05	eucarvone (优香芹酮)	C ₁₀ H ₁₄ O	150.22	5.02	2.49	3.88
10	19.30	borneol (龙脑)	C ₁₀ H ₁₈ O	154.28	0.78	0.96	1.27
11	22.65	estragole (爱草醚)	C ₁₀ H ₁₂ O	148.22	0.87	0.49	0.85
12	28.98	3,5-dimethoxy-toluene (3,5-二甲氧基甲苯)	C ₉ H ₁₂ O ₂	152.19	8.46	11.16	11.61
13	30.89	safrole (黄樟醚)	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	162.18	11.02	13.55	25.15
14	39.03	methyl eugenol (甲基丁香酚)	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	178.23	42.48	35.73	20.61
15	39.30	1,2,3-trimethoxy-5-methyl-benzene (1,2,3-三甲氧基-5-甲基苯)	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	182.21	3.8	4.01	3.40
16	41.80	myristicin (肉豆蔻醚)	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	192.23	1.88	8.95	3.92
17	48.51	elemicin (榄香脂素)	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	208.26	2.48	0.32	0.30
18	52.04	kakoul (卡枯醇)	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194.20	0.60	1.17	0.34

3 讨论

实验中黑龙江细辛中分离出 52 个化学成分,鉴定了其中 20 个成分,已鉴定成分占挥发油总量的 95.77%;辽宁细辛中分离出 27 化学成分,鉴定了其中 23 成分,已鉴定成分占挥发油总量的 98.65%;吉林细辛中分离出 28 个化学成分,鉴定了其中 24 个成分,已鉴定成分占挥发油总量的 93.19%;实验结

果可反映细辛挥发油组分的大致情况。

3 个不同产地的细辛挥发油中共有 18 种相同成分,其中主要包括甲基丁香酚、黄樟醚、3,5-二甲氧基甲苯、 α -蒎烯、 β -蒎烯、3-萜烯、优香芹酮、肉豆蔻醚和榄香脂素。相同成分分别占各自挥发油总量的 94.77%、96.42%、90.79%。在共有成分中,甲基丁香酚、黄樟醚和 3,5-二甲氧基甲苯含量最高,分别占

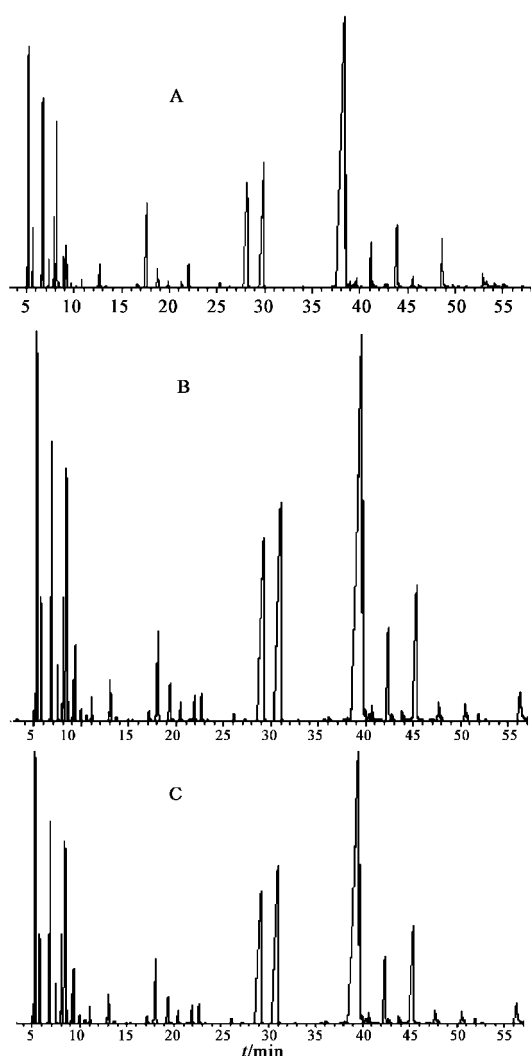


图1 3种细辛挥发性成分的总离子流色谱图
A. 黑龙江产; B. 辽宁产; C. 吉林产

3个产地细辛挥发油总量的61.96%, 60.44%, 57.37%。

细辛挥发油中特征成分为甲基丁香酚和黄樟醚, 3个产地细辛中均检出, 且含量较高。甲基丁香酚为细辛挥发油中主要有效成分。现代药理学研究表明, 甲基丁香酚具有明显镇咳、祛痰、镇静、镇痛等作用^[8]。黄樟醚为毒性物质, 能麻痹呼吸中枢和产

生致癌作用^[9]。黑龙江产细辛中其主要有效成分甲基丁香酚在挥发油中的相对百分含量为42.48%, 含量最高。其次为辽宁产细辛(35.73%)和吉林产细辛(20.61%)。而毒性物质黄樟醚在吉林产细辛挥发油中相对含量较高(25.15%), 其余两产地相对含量无明显差别。挥发油中其他含量较高的共有成分如3, 5-二甲氧基甲苯、 α -蒎烯、 β -蒎烯、3-萜烯、优香芹酮和1, 2, 3-三甲氧基-5-甲基苯差别不大。

本文选自3个不同产地的细辛进行研究, 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] 中国药典. 一部[S]. 2010:215, 附录63.
- [2] 李晶晶, 周祯祥. 细辛的现代药理研究概况[C]. 中华中医药学会中药基础理论分会首届临床中药学术研讨会论文集, 2008: 92.
- [3] 吴艳蓉, 贾凌云. 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] 姚发业, 崔兆杰, 苏德民. 细辛挥发油化学组成的研究[J]. 药物分析杂志, 1998, 18(增刊): 133.
- [5] 林启寿. 中草药成分化学[M]. 北京: 科学出版社, 1977.
- [6] 从浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [7] 从浦珠, 苏克曼. 分析化学手册. 第九册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [8] 周慧秋, 于滨. 甲基丁香酚药理作用研究[J]. 中医药学报, 2000, (2): 79.
- [9] 曾虹燕, 金永钟. 不同方法提取的辽细辛挥发油指纹图谱分析[J]. 测试技术学报, 2004, 18(3): 232.

[责任编辑 蔡仲德]