

分析测试技术和方法

益智仁中 Mg、Al、Fe、Zn、Cd、Pb 含量及精油成分分析

陈少东¹ 陈福北^{1*} 刘红星² 卢平¹ 聂坤梅¹(¹ 广西工业职业技术学院石油与化学工程系 广西南宁 530001;² 广西师范学院化学与生命科学学院 广西南宁 530001)

摘要 文章以 ICP-MS 法测定益智仁中 Mg、Al、Fe、Zn、Cd、Pb 六种元素含量,并用水蒸汽法提取精油,通过气相-质谱(GC-MS)联用手段对精油的主要化学成分进行分析,以峰面积归一化法确定各组分的相对含量;结果从益智仁精油中分离出 28 个色谱峰,并鉴定了其中的 25 种成分,占精油总含量的 94.08%,其主要成分依次为圆柚酮(15.51%)、 γ -榄香烯(10.71%)、朱桉倍半萜(瓦伦烯)(8.69%)、 α -芹子烯(6.71%)等,从元素测定来看 Mg 含量很高达 6550 $\mu\text{g/g}$, Pb 含量很低,仅 1.59 $\mu\text{g/g}$ 。

关键词 ICP-MS; 益智; 精油; 化学成分; GC-MS**中图分类号** R 284.1; Q 946.91**文献标识码**: ADetermination of Mg, Al, Fe, Zn, Cd, Pb and Analysis of Constituents of Essential Oil in *Alpinia Oxyphylla* Miq.Chen Shaodong¹, Chen Fubei^{1*}, Liu Hongxing², Lu Ping¹, Nie Kunmei¹(¹Department of Petrochemical Engineering, Guangxi Vocational & Technical Institute of Industry, Nanning, 530001, China; ²College of Chemistry and Life Science, Guangxi Teachers Education University, Nanning, 530001, China)

Abstract The contents of 6 inorganic elements in *Alpinia Oxyphylla* Miq. such as Mg, Al, Fe, Zn, Cd, Pb were determined by ICP-MS, and the essential oil was extracted by steam distillation and analysed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), 28 peaks were separated, of which 25 compounds were identified, accounted for 94.08% of the oil, with Nootkatone (15.51%), γ -Selinene (10.71%), Valencene (8.69%), α -Selinene (6.71%) etc as the main ingredient. The results showed that the *Alpinia Oxyphylla* Miq. is rich in elements Mg (6550 $\mu\text{g/g}$) and trace in Pb is poor (only 1.59 $\mu\text{g/g}$).

Key words ICP-MS; *Alpinia Oxyphylla* Miq.; Essential oil; Chemical component; GC-MS

益智 (*Alpinia oxyphylla* Miq.) 为姜科植物,主产于海南和广东,喜温暖、湿润气候,生长于林下阴湿处^[1]。益智是我国四大南药之一,据中国药典记载:本品性温味辛,入脾胃经,有温脾止泻、摄涎、固精缩尿的功效,用于脾寒泻泄,腹中冷痛,口多唾涎,肾虚遗尿,小便频数,遗精白浊;本品种子呈椭圆形,下皮及内胚乳含油滴^[2]。益智仁为益智干燥成熟的果实,以益智仁为主的方剂在益智健脑方面的临床应用越来越多,并且在动物实验中进一步证实了益智仁具有良好的脑保护作用,可用于老年性痴呆及其他智能障碍类疾病的治疗;益智仁挥发油急性毒性较低,对由 MPTP 所致的小鼠行为学变化和其脑内纹状体 DA 含量下降有显著的抑制作用^[3]。已有的研究表明,微量元素和人体健康息息相关,为了更好的弄清益智仁中对人体有益的元素 Mg、Fe、Zn

及对人体有害的元素 Al、Cd、Pb 含量有多少,以及精油中到底含有哪些化学成分,以便为益智精油的深层次开发提供科学依据,本文以益智果实—益智仁为原料,用 ICP-MS 法测定其中 Mg、Al、Fe、Zn、Cd、Pb 六种元素含量,用水蒸汽蒸馏法提取精油,并用气相-质谱联用(GC-MS)分析手段对所得的精油进行化学成分分析,现将实验方法与结果报道如下。

1 材料与方法

1.1 实验材料

材料:益智(产地海南、购于玉林药材市场,用时粉碎成 20 目左右的粗粉)。

1.2 ICP-MS 测定条件

收稿日期: 2010-05-19

基金资助: 广西教育厅科研项目 (200808LX179; 200911LX502); 广西工业职业技术学院课题 (桂工职院科研 2009001005 号)

作者简介: 陈少东 (1962-), 女, 副教授, 主要从事天然产物的研究与分析工作

通讯作者: 陈福北 (1970-), 男, 副教授, 主要从事天然产物的研究与分析工作

1.2.1 仪器

ICP-MS (型 号 Xseries II , 美 国 Thermo Fisher 公司产);

1.2.2 主要试剂及标准溶液

(1) 所用试剂: 硝酸、高氯酸,均为优级纯 (GR)

(2) 水为超纯水(由美国 MILLIPORE 公司的 Milli-QA 超纯水机生产)。

(3) Mg、Al、Fe、Zn、Cd、Pb 的标准溶液浓度: 10 mg/L (美国 SPEX 公司),用时逐级稀释至所需浓度。

1.2.3 样品处理

0.2 g 样品,加 3mL 硝酸,0.5 mL 高氯酸,置于聚四氟乙烯坩埚中放置过夜,加热蒸至小体积,转移到 25 mL 塑料比色管中,定容,摇匀,同时作试剂空白液,供 ICP-MS 测定。

1.2.4 仪器工作条件

(1) ICP-MS: 入射功率: 1400 W ;冷却气流量: 13 L/min; 辅助气: 0.7 L/min; 雾化器流量: 0.85 L/min。

(2) ICP-MS 元素质谱数的选择:

表 1 元素质谱数

Tab.1 Mass spectrometry for elements						
Element (元素)	Mg	Al	Fe	Zn	Cd	Pb
MS (质谱数)	24	27	57	66	114	208

1.3 GC-MS 测定条件

1.3.1 仪器

Agilent GC6890N/MS5973N 气相 - 质谱仪、电子天平 (AL204/79-102)、常规的玻璃水蒸汽蒸馏装置。

1.3.2 色谱条件

色谱柱: HP-5MS, 5% 苯甲基聚硅石英毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.125 μm), 载气为高纯氮气。进样口温度 230℃, 程序升温: 初始温度 70℃, 保留 1min , 以 25 ℃ /min 升至 280℃, 保留 2 min, 柱后 280 ℃ 保留 3 min。各组分的相对含量采用峰面积归一化法进行定量。

1.3.3 质谱条件

电子轰击 (EI) 离子源; 电子能量 70eV; 接口温度: 280℃, 离子源温度 250℃, 四极杆温度 150℃, 调谐方式: 标准调谐, 质量扫描范围: 30 ~ 550 amu, 电子倍增器电压: 1153V。获得的质谱数据通过 NIST05 质谱图库进行检索。

1.4 益智仁油的提取

取益智仁粉 30g 左右以普通玻璃水蒸汽蒸馏装置蒸馏 3 小时以上,至馏出液无明显油珠为止,馏出液用分液漏斗进行分液,上层即为益智仁油。出油率以原料质量计,平均收率在 0.35% 左右。

2 结果与讨论

2.1 分析结果

2.1.1 ICP-MS 分析结果

表 2 益智仁中元素测定结果

Tab.2 Results of the determination of elements in Alpinia Oxyphylla Miq.

Element (元素)	Mg	Al	Fe	Zn	Cd	Pb
Content (含量, μg/g)	6550	603	297.17	159.10	3.39	1.59

2.2.2 GC-MS 分析结果

所得精油各组分的相对含量以峰面积归一化法定量,质谱数据通过 NIST05 质谱图库进行检索,结合人工分析、鉴定,所得结果列于表 3。

表 3 益智仁油化学成分

Tab.3 The components of volatile oil extracting from Alpinia Oxyphylla Miq.

峰号	保留时间	化合物	分子式	分子量	相对含量/%
No	RT(min)	Compounds	Formular	Mol.Wt	Relative content
1	3.72	(-)-桃金娘烯醛(香桃木醛) -(-)-Myrtenal	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.65
2	4.69	胡椒烯 (可巴烯) Copaene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.53
3	4.95	石竹烯 Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.20
4	5.08	α-长叶蒎烯 α-Longipinene	C ₁₅ H ₂₄	204	1.82
5	5.16	别香橙烯 Alloaromadendren	C ₁₅ H ₂₄	204	0.73
6	5.20	1,4-二甲基-3-环己烯 甲基酮 1,4-Dimethyl-3-cyclohexenyl methyl ketone	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.81
7	5.27	γ-芹子烯 γ-Selinene	C ₁₅ H ₂₄	204	1.57
8	5.31	朱桉倍半萜(瓦伦烯) Valencene	C ₁₅ H ₂₄	204	8.69
9	5.45	α-人参烯 α-Panasinsen	C ₁₅ H ₂₄	204	3.90
10	5.55	α-白菖考烯 α-Calacorene	C ₁₅ H ₂₀	200	0.61
11	5.59	4-丁基苯甲酸 4-Butylbenzoic acid	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	178	1.45
12	5.68	顺-α-可巴烯-8-醇 cis-α--Copaene-8-ol	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.89
13	5.74	未鉴定 Unknown			2.12
14	5.78	石竹烯氧化物 Caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	220	2.14
15	5.83	未鉴定 Unknown			0.87
16	5.90	螺[4.5]癸烷 Spiro[4.5]decane	C ₁₀ H ₁₈	138	5.23
17	5.99	γ-古芸烯 γ-Gurjunene	C ₁₅ H ₂₄	204	4.81
18	6.12	γ-榄香烯 γ-Elemene	C ₁₅ H ₂₄	204	10.71
19	6.20	α-芹子烯 α-Selinene	C ₁₅ H ₂₄	204	6.71
20	6.29	2,6-二-叔丁基-苯醌 2,6-Di-tert-butylquinone	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	220	4.92
21	6.36	β-紫罗兰酮 β-Ionone	C ₁₃ H ₂₀ O	192	5.37

22	6.43	喇叭烯氧化物 Ledene oxide-(II)	$C_{15}H_{24}O$	220	5.15
23	6.51	对甲氧基肉桂酸乙酯 Ethyl p-methoxycin- namate	$C_{12}H_{14}O_3$	206	3.38
24	6.54	未鉴定 Unknown			2.95
25	6.66	马兜铃酮 Aristolone	$C_{15}H_{22}O$	218	5.48
26	6.83	圆柚酮 Nootkatone	$C_{15}H_{22}O$	218	15.51
27	6.89	γ -依兰油烯 γ -muurolene	$C_{15}H_{24}$	204	2.22
28	7.09	长叶醛 Longifolenaldehyde	$C_{15}H_{24}O$	220	0.60

2.2 讨论

(1) 经 ICP-MS 法测定,这 6 种元素中,含量最高的为 Mg (见表 3) 达 $6550 \mu\text{g/g}$,其次为 Al,达 $603 \mu\text{g/g}$,第三为 Fe,含量达 $297.17 \mu\text{g/g}$,最低的为 Pb,仅 $1.59 \mu\text{g/g}$,这 6 种无机元素的含量依次为: $\text{Mg} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Pb}$ 。

(2) ICP-MS 法的准确度选用了国家一级标准样品 GBW10015 进行试验,其测定值与推荐值基本一致;精密度试验通过 12 次平行测定,结果显示,其 RSD 在 $0.73\% \sim 4.4\%$ 之间。结果显示本法具有良好的准确度和精密度,可以满足益智仁中上述六种无机元素的测定。

(3) 由表 3 可知,从益智仁的精油中,经色谱分离得到 28 个峰,通过谱图库检索及人工解析,鉴定了其中的 25 种成分,已鉴定成分的相对含量占精油总含量的 94.08% 。其中相对含量大于 5% 的主要成分有 8 个,相对含量最高的为圆柚酮(或称诺卡酮、努特卡酮、努卡酮、香柏酮)达 15.51% 。其后依次为 γ -榄香烯(10.71%),朱栾倍半萜(瓦伦烯)(8.69%)、 α -芹子烯(6.71%)、马兜铃酮(5.48%)、 β -紫罗兰酮(5.37%)、螺[4.5]癸烷(5.23%)、喇叭烯氧化物(5.15%)。

3 结论

(1) 众所周知,电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有灵敏度高,检出限低、精密度高、分析速度快、可进行多元素同时测定等优点^[13]。本文采用 ICP-MS 对中药降脂从测定结果来看,益智仁中不仅含有人体有益的元素 Mg、Fe、Zn 也含有对人体有害的元素 Al、Cd、Pb。镁是机体生活必需元素之一,许多酶的功能活动需要由镁激活,镁离子失调与多种疾病有关,镁的缺乏与某些严重心律失常、缺血性心脏病、高血压、特别是青少年动脉粥样硬化有关^[4]。临床上,镁对缺血性心脏病有治疗效果,是由于在心脏缺血性损伤时,镁有维持心肌正常节律的

作用^[5]。锌在体内不能合成,必须通过饮食调节予以补充,当供给不足或比例失衡时,可直接影响儿童的正常生长发育。锌在近代医学界、营养学界喻为“生命之花”、“智能元素”。它是 100 多种酶的重要组成部分和激活剂,广泛参与核酸及蛋白质的合成、糖和能量代谢及氧化还原过程,还参与调节免疫功能^[6]。铁和蛋白质是参与人体造血的主要原料,在小儿饮食中缺乏铁和蛋白质不但会影响小儿造血功能,还会严重影响儿童的身心健康^[7]。

益智仁中富含 Mg、Fe、Zn,这也许是以益智仁为主的方剂在益智健脑方面的临床应用越来越多的原因之一。但是值得注意的是在益智仁中 Al 含量也很高,达 $603 \mu\text{g/g}$,有研究指出,

铝可导致脑组织神经原纤维缠结和淀粉样老年斑,与早老性痴呆(AD)有关,长期过量铝摄入可使人体平衡失调,认知能力、记忆能力、逻辑推理能力下降;铝允许摄入量为 40 mg/d ,饮用水铝不超过 0.2 mg/L ^[8],因此在使用以益智仁为主的方剂时要注意剂量。

(2) 益智仁精油中含有圆柚酮是属于雅槛蓝烷系的双环倍半萜酮,在温度为 20°C 时,该化合物的香气阈值为 $0.001 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;在卷烟中使用具有增加卷烟香气,丰满卷烟香味和降低刺激的作用^[9],因此常用于烟用香精香料中。

(3) 榄香烯是近年来我国首先从活血化瘀中药莪术挥发油中提取出的一种抗癌有效成分,是目前应用于临床疗效比较明确的国家二类抗肿瘤药物,大量研究表明榄香烯能够抑制胃癌、肝癌、宫颈癌等多种肿瘤细胞的增殖^[10]。已有成果表明榄香烯的两种单体 β -榄香烯和 γ -榄香烯都对肿瘤有抑制作用, γ -榄香烯在常温下比较容易转变为 β -榄香烯^[11,12],本次鉴定结果显示在益智仁油中 γ -榄香烯相对含量达 10.71% 。

综上所述,益智仁中 Mg、Fe、Zn、Al、Cd、Pb 元素的测定及精油化学成分的鉴别,可望为益智仁的深层次开发提供科学依据。

参考文献

- [1] 江苏新医学院中药大辞典(下册)[M]. 上海:上海科技出版社.1986,195
- [2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 2005 版一部[M]. 北京:化学工业出版社.2005,204
- [3] 黄凌,朱毅,董志,等. 益智仁挥发油急性毒性实验及对帕金森小鼠行为学和纹状体多巴胺含量的影响[J]. 中药材,2008,31(5):722-726
- [4] 许绍衡,英雅零,陈颖慧. 镁与健康[J]. 辽宁医药,2000,

- 2:23-24
- [5] 颜世铭. 镁与健康及疾病的关系[J]. 广东微量元素科学, 2007,14(11):39
- [6] 李阁,韩冰. 锌缺乏与人体健康[J]. 菏泽医学专科学校学报, 2009,21(4):82-83
- [7] 王秀梅,闫蕤. 小儿营养性缺铁性贫血与饮食结构的关系[J]. 中国现代医药杂志, 2008,10(9):5
- [8] 陈建军,杨双喜,杨庆荣,等. 铝对人类健康的影响及相关食品安全问题研究进展[J]. 中国卫生检验杂志 2007,17(7):1326-1329
- [9] 陈永宽,谢冰,刘欣宇,等. 圆柚酮的晶体结构及在烟用香精香料中的应用[J]. 精细化工, 2006,23(10):980-982
- [10] 孙等军,方琴,王季石,等. 榄香烯对人肝癌细胞 7402. 宫颈癌细胞 Hela 的凋亡诱导作用及下调 Bcl22 蛋白表达[J]. 复旦学报(医学科学版),2001,28(5):403-405
- [11] 孙弘,廉晓红. γ -榄香烯的分离及稳定性考查[J]. 辽宁化工, 2000,29(6):344-345
- [12] 董盘华,程国宝. 温莪术挥发油中 γ -榄香烯的分离鉴定及抗癌活性[J]. 中草药,1997,1:13
- [13] 张萌,胡文祥,施燕支. ICP-MS 法测定某些中成药中微量元素[J]. 现代科学仪器,2008,2:51-53

2011 第七届广州国际 (Heat China 2011) 烘箱、炉窑、干燥设备暨热能科技博览会

——展览快讯报道

Heat China 2011 登记国外观众信息:

印度 公司名称 Bionics Scientific Technologies Pvt. Ltd.
参加目的: 了解中国市场寻求合作企业 参观人数 1 申请时间 2011-4-6

美国 公司名称 NOVATEC PROCESS SYSTEMS INC.
参加目的: 寻求合作伙伴 参观人数 2 申请时间 2011-4-8

菲律宾 公司名称 Suan Luang Engineering Ltd
参加目的: 采购工业烘箱,窑炉 参观人数 4 申请时间 2011-5-16

中国台湾 公司名称 Wangu Enterprise Ltd
参加目的: 采购工业窑炉 参观人数 3 申请时间 2011-5-31

Heat China 2011 采购信息:

- 1,国际买家组织了日本多家工业类企业灾后重建,预定到会洽谈重建工作的定购合作;
- 2,项目名称: 烧结炉 19 台等 所属行业: 机械机电 所在地区: 内蒙古 到会采购 3,广东某贸易公司主要出口烘箱,需求量大,客户稳定。因客户公司要计划推出新的烘箱类型, 现求稳定供应商,将到展会寻求供应商。
- 4,国内某单位采购高温恒温烤箱。用于加工种植牙。电压 220VAC4. 功率在 2000W 以上炉内空间 100MMX100MMX100MM6. 带温度显示,不锈钢外壳采,购量: 50 套 到会采购
- 5,某集团公司采购液化气隧道烘箱,精密铸造的蜡模烘干烘箱,内部容积 8 个立方左右! 数量 80 台以上到会采购 日期: 2011-5-2
- 6,广东工业大学实验室处工程改造项目采购实验烘箱,将到会场参观定购
- 7,在 8 月 11-13 日亚洲最大 广交会广州琶洲展馆举行同样让企业低成本接触合作客户公司,政府支持安排超过三千名主流经销代理商、工程商及用户代表各地代理合作商到会洽谈合作
- 8,多家国内外单位企业采购信息 已明确到会参观洽谈招标。内容有限在此不能一一列出,请见谅,详情咨询组委会

客商数量的保证:通过 30 多名国内部和国际部客服呼叫中心人员每天对客商进行电话邀请,200 家 / 天 / 人的任务量,6 天工作制;每周相当邀请 36000 个客商,每月平均邀请 144000 个客商。

组委会买家组织工作进展顺利,历届卖家合计 61116 人次,截止 6 月 7 日的的数据,吸引包括来自国内外代表共计 23815 名专业观众,扎实的高端参展观众使参展商的参展效果得以保证。

会务组联系方式:广州市鸿威展览服务有限公司

全国免费咨询电话: 4006 258 268

E-mail: 547858330@qq.com 网 址: www.Heat-China.com

15919671254 刘先生