

阿育魏实挥发油成分的 GC- MS 分析

刘 力¹, 张 惠², 宋铁珊¹, 曾玲力²

(1. 中国科学院新疆理化技术研究所, 新疆 乌鲁木齐, 830011; 2. 新疆医科大学 基础部,
新疆 乌鲁木齐, 830000)

摘 要: 采用水蒸气蒸馏的方法提取了阿育魏实挥发油, 并利用气相色谱- 质谱联用技术对其化学成分做了分析, 共鉴定出麝香草酚、*p*- 伞花烃、 γ - 萜品烯、 α - 崖柏烯、 β - 月桂烯和香芹酚等 53 个化合物。研究阿育魏实挥发油的成分, 对民族药品品质提升及原料的质量保证具有十分重要的意义。

关键词: 挥发油; 成分; 阿育魏实; 气相色谱- 质谱

中图分类号: O657. 63; Q949. 763. 4 文献标识码: A 文章编号: 1004- 4957(2004) 03- 0100- 03

Analysis of the Volatile Components of *Trachyspermum Ammi*(L.) Sprague by GC- MS

LIU Li¹, ZHANG Hui², SONG Tie-shan¹, ZENG Ling-li²

(1. Xinjiang Research Institute of Physico- chemical Technology, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China;
2. Department of Basic Research, Xinjiang Medical University, Urumqi 830000, China)

Abstract: The volatile components of *Trachyspermum ammi*(L.) Sprague were extracted by steam distillation, and were analyzed by GC- MS. A total of 53 compounds including thymol and *p*- cymene were identified. This work is of great significance for quality assurance and improvement of the national medicines and relevant raw materials.

Key words: Volatile components; *Trachyspermum ammi*(L.) Sprague; GC- MS

阿育魏实(*Trachyspermum ammi*(L.) Sprague) 伞形科植物。一年生草本, 高 30~ 100 cm。果实卵形, 长约 2 mm^[1]。本属分布于非洲至南亚, 我国引种栽培, 新疆和田、喀什地区普遍种植^[2]。它是一种传统的维吾尔药, 辛苦温, 散寒祛湿, 行气宽中, 软坚消炎。用于胃腹寒痛、胀满, 恶心呕吐, 食欲不振, 筋骨发紧, 肠炎痢疾; 其稀释液可作祛痰剂; 外用治疗疮疖肿毒及其它皮肤病^[1- 3]。早在 20 世纪 60 年代, 国外就开始对其挥发油的成分进行研究^[4], 我国民族药与中药一样, 多为复方药, 且对药物有效部位的研究十分欠缺, 这种状况严重影响了我国民族药现代化的步伐。到目前为止, 国内尚未见有关阿育魏实挥发油的研究报告。

本文采用水蒸气蒸馏的方法, 提取阿育魏实的挥发油, 利用气质联用技术对其化学成分做了分析, 共鉴定出麝香草酚、*p*- 伞花烃、 γ - 萜品烯、 α - 崖柏烯、 β - 月桂烯和香芹酚等 53 个化合物。

1 实验部分

1. 1 仪器与实验条件

实验仪器为美国 Perkin Elmer 公司 AutoSystem XL- Turbo Mass 气质联用仪。

色谱条件: Supelcowax_10 弹性石英毛细管柱, 色谱柱长 60 m, 内径 0. 25 mm, 分流进样, 分流比 70: 1, 进样量 0. 3 μ L, 载气氦气。进样口温度 230 $^{\circ}$ C, 初始柱温 60 $^{\circ}$ C, 保留 1. 5 min, 以 2 $^{\circ}$ C/min 的速率升至 220 $^{\circ}$ C, 并保持 40 min。

质谱条件: 电离方式为 EI, 倍增电压 1. 3 kV, 质量扫描范围 35~ 550 u, 扫描间隔 0. 2 s, 电子能量 70 eV; 传输线和离子源均为 200 $^{\circ}$ C。标准质谱库 NIST98, WILEY 库。

1. 2 样品来源与提取

实验所用的阿育魏实购于新疆维吾尔自治区民族医院中心药房, 产地新疆和田。将样品粉碎,

收稿日期: 2003- 05- 17; 修回日期: 2004- 03- 02

作者简介: 刘 力(1963-), 女, 陕西西安人, 高级工程师。

经水浸后, 按常规水蒸气蒸馏法蒸馏。从分层的馏出液中分出挥发油, 用无水硫酸钠干燥得淡黄色挥发油。得油率 5. 2%。

2 结果与讨论

(1) 阿育魏实挥发油的气相色谱- 质谱总离子流图见图 1, 各色谱峰相应的质谱图经人工解析及计算机检索, 确定其化学结构, 共鉴定出 53 种化合物, 并用面积归一化法, 测定出相对含量, 结果见表 1。

(2) 对样品的提取方式进行了探讨, 分别使用溶剂浸取、干原料直接水蒸气蒸馏和湿原料水蒸气蒸馏, 结果表明: 我们最终选定的湿原料水蒸气蒸馏法挥发油得率最高, 达到 5. 2%。按植物生理学的原理, 原料经水浸泡, 加速了植物细胞组织中化学物质的交换与运输, 植物外的水以较大的渗透压进入植物细胞, 同时加速疏水化合物向细胞外转移, 因此经水浸泡原料的出油率高于干原料^[9]。

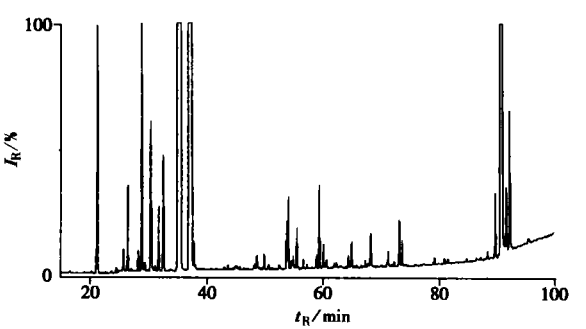


图 1 阿育魏实挥发油的气相色谱- 质谱总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of the volatile oil from *Trachyspermum ammi*(L.) Sprague

表 1 阿育魏实挥发油的化学成分分析结果
Table 1 Identified components in the volatile oil from *trachyspermum ammi*(L.) Sprague

No	Compound	Formula	M _r	Fit factor	Relative content/ %
1	α-Thujene(α_崖柏烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	972	0. 44
2	Hexanal(己醛)	C ₆ H ₁₂ O	100	926	0. 01
3	β-Pinene(β_蒎烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	980	0. 03
4	Sabinene(桉烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	976	0. 13
5	δ-3-Carene(δ_3_萜烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	968	0. 03
6	β-Myrcene(β_月桂烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	996	0. 45
7	L-Phellandrene(L_水芹烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	922	0. 01
8	α-Terpinene(α_萜品烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	916	0. 26
9	6-Methyl_3,5-heptadiene_2-one(6_甲基_3,5_庚二烯_2_酮)	C ₈ H ₁₂ O	124	789	0. 01
10	Limonene(柠檬烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	907	0. 13
11	β-Phellandrene(β_水芹烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	974	0. 24
12	γ-Terpinene(γ_萜品烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	978	41. 67
13	o-Cymene(o_伞花烃)	C ₁₀ H ₁₄	134	961	28. 62
14	α-Terpinolene(α_萜品油烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	809	0. 04
15	Cyclohexane_2-propenyl_(2_丙烯基环己烷)	C ₉ H ₁₆	124	830	0. 01
16	((Z)2-Methyl_2-butenic acid_isopentyl ester)((Z)2_甲基_2_丁酸异戊酯)	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	801	微量
17	1,5,8-p_Menthatriene(1,5,8_p_薄荷三烯)	C ₁₀ H ₁₄	134	822	0. 01
18	1-Propanone_1_(1_cyclohexen_1_yl)_1_(1_环己烯_1_基_)_1_丙酮)	C ₈ H ₁₄ O	138	890	0. 01
19	1-Methyl_4_(1_methylethenyl)_benzene(1_甲基_4_(1_甲基乙烯基)苯)	C ₁₀ H ₁₂	132	915	0. 03
20	cis-Sabinenehydrate(顺式_桉烯水合物)	C ₁₁ H ₁₈ O	154	909	0. 03
21	4,8-Epoxy_p_menth_1_ene(4,8_环氧_p_薄荷_1_烯)	C ₁₁ H ₁₈ O	152	887	0. 01
22	2,6-Dimethyl_3,5,7E_octatriene_2_ol(2,6_二甲基_3,5,7E_辛三烯_2_醇)	C ₁₁ H ₁₈ O	152	850	0. 12
23	Ethanone_1_(1,4_dimethyl_3_cyclogexen_1_yl)_1_(1,4_二甲基_3_环己烯基)_甲基酮)	C ₁₁ H ₁₈ O	152	857	0. 01
24	Linalool(芳樟醇)	C ₁₁ H ₁₈ O	154	943	0. 02
25	1-Octanol(1_辛醇)	C ₈ H ₁₈ O	130	812	微量
26	trans-Thujan_4_ol(反式_崖柏_4_醇)	C ₁₁ H ₁₈ O	154	918	0. 07
27	p_Menth_2_en_1_ol(p_薄荷_2_烯_1_醇)	C ₁₁ H ₁₈ O	154	920	0. 01
28	1-Terpineol(1_萜品醇)	C ₁₁ H ₁₈ O	154	799	0. 01
29	p_Mentha_E_2,8(9)_dien_1_ol(p_薄荷_E_2,8(9)_二烯_1_醇)	C ₁₁ H ₁₈ O	152	904	0. 01
30	4-Terpineol(4_萜品醇)	C ₁₁ H ₁₈ O	154	967	0. 14
31	6-Methyl_4(E)_decene(6_甲基,4(E)_癸烯)	C ₁₁ H ₂₂	154	887	0. 04
32	cis_p_2_Menthen_1_ol(顺式_p_2_薄荷_1_醇)	C ₁₁ H ₁₈ O	154	844	0. 01
33	1_(2_Ethyl_1,3_dimethyl_cyclopent_2_eryl)_ethanone 1_(2_乙基_1,3_二甲基环戊_2_烯基)_甲基酮	C ₁₁ H ₁₈ O	166	800	0. 01
34	p_Mentha_trans_2,8(9)_dien_1_ol(p_2,8_薄荷二烯_1_醇)	C ₁₁ H ₁₈ O	152	814	0. 01
35	cis-Carveol(顺式_香芹醇)	C ₁₁ H ₁₈ O	152	821	0. 02
36	α-Terpineol(α_萜品醇)	C ₁₁ H ₁₈ O	154	964	0. 04
37	trans-Piperitol(反式_薄荷醇)	C ₁₁ H ₁₈ O	154	795	0. 01

(续表 1)

No	Compound	Formula	<i>M_r</i>	Fit factor	Relative content/ %
38	<i>L</i> _Carvone(<i>L</i> _香芹酮)	C ₁₁ H ₁₄ O	150	962	0.07
39	<i>trans</i> _3_Carene_2_ol(反式_3_萜烯_2_醇)	C ₁₁ H ₁₆ O	152	807	0.03
40	<i>cis</i> _Sabinol(顺式_桉醇)	C ₁₁ H ₁₆ O	152	871	0.01
41	Anethole(茴香脑)	C ₁₁ H ₁₂ O	148	919	0.09
42	<i>p</i> _Cymen_8_ol(<i>p</i> _伞花烃_8_醇)	C ₁₁ H ₁₄ O	150	956	0.05
43	2_Cyclohexen_1_ol_3_methyl_6_(1_methylethylidene)_3_甲基_6_(1_甲基乙烯基)_2_环己烯_1_酮	C ₁₁ H ₁₄ O	150	900	0.01
44	Benzothiazole(苯并噻唑)	C ₇ H ₅ NS	135	811	0.01
45	Cuminic aldehyde(小茴香乙醛)	C ₁₁ H ₁₂ O	148	820	0.01
46	<i>p</i> _Mentha_1_4_dien_7_ol(<i>p</i> _1,4_薄荷二烯_7_醇)	C ₁₁ H ₁₆ O	152	841	微量
47	Cuminol(枯茗醇)	C ₁₁ H ₁₄ O	150	815	微量
48	6_Dodecanone(6_十二烷酮)	C ₁₁ H ₁₈ O	178	819	0.01
49	Carvacrol(香芹酚)	C ₁₁ H ₁₄ O	150	911	0.12
50	Thymol(麝香草酚)	C ₁₁ H ₁₄ O	150	946	26.38
51	Carvone(香芹酮)	C ₁₁ H ₁₄ O	150	911	0.12
52	Myristicin(肉豆蔻醚)	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	192	872	0.01

(3) 我们在色谱条件的选择上也进行了优化, 确定了实验条件, 从图中可以看出, 该样品达到了较好的分离度, 峰型对称, 出峰较多, 匹配度均在 85% 以上, 检索结果的可靠性很高。

(4) 我们结合 NIST、WILEY 库和图谱解析, 共鉴定出 52 种化合物, 检出物占总量的 99.62%, 其中萜烯类占 43.70%, 烃类占 28.68%, 酚类占 26.52%, 醇、醛、酮及其它占 0.72%, 未知物仅占 0.38%。从表 1 中得知: 麝香草酚, 对_伞花烃和 γ_萜品烯占总量的 96.67%, 是药用有效成分。麝香草酚的强杀菌、抑制微生物繁殖和防腐作用得到广泛的证实^[5~7], 以对_伞花烃为主要成分的单萜烃已上市, 并经临床实验证实, 其具有镇咳祛痰, 治疗气管炎的作用^[8]。

(5) 阿育魏实挥发油的主要成分仅 3 种, 这十分有利于单体的分离; 同时, 目前维吾尔药原料来源复杂, 药材质量没有保障的现状, 已得到广泛关注, 本方法可在原药材采购的质量控制方面为制药企业提供有力的技术保证。

参考文献:

[1] 《全国中草药汇编》编写组. 全国中草药汇编: 下册[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1983. 797.

[2] 新疆生物土壤沙漠研究所. 新疆药用植物志: 第一册[M]. 乌鲁木齐: 新疆人民出版社, 1981. 102.

[3] 刘勇民, 沙吾提·伊克木. 维吾尔药志: 上册[M]. 乌鲁木齐: 新疆人民出版社, 1986. 211-214.

[4] 卫生部药品生物制品检定所, 云南省药品检定所, 内蒙古自治区药品检定所, 等. 中国民族药志: 第一卷[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1984. 112.

[5] 《天然香料手册》编委会. 天然香料手册[M]. 北京: 轻工业出版社, 1989. 311.

[6] GILLET R W, AYERS G P. The use of thymol as abiotic in rain water samples[C]. Atmospheric Environment, 1991, 25A: 2677-2881.

[7] 王彦刚, 正贺充, 平木隆年, 等. 酸雨样品保存剂百里酚[J]. 中山大学学报论丛, 2002, 22(1): 241.

[8] 张风荣, 刘莉颖, 张耀梅, 等. 毛细管气相色谱法测定单萜烯油及其胶丸中的对_伞花烃含量[J]. 中草药, 2003, 34(2): 133-134.

[9] 古谷雅树, 宫地重远, 玖村敦彦. 植物生理学讲座: 第五卷[M]. 北京: 科学出版社, 1979. 9-20.