

苏合香与安息香中挥发油成分的对比较分析[△]

彭颖*, 夏厚林#, 周颖, 王建, 吴强, 郭帅, 贾芳(成都中医药大学, 成都 611137)

中图分类号 R284.1; R917 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2013)03-0241-03

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2013.03.17

摘要 目的:对苏合香与安息香中挥发油成分进行对比分析。方法:采用水蒸气蒸馏法提取苏合香和安息香挥发油,以气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术对挥发油中化学成分进行鉴定分析。色谱柱为19091N-133HP-INNO Wax(30 m×0.25 mm×0.25 μm),进样口温度为250℃,采用程序升温条件,载气为高纯氮气,载气流速为1.0 ml/min,分流比为10:1,电离方式为电轰击电离,电离能量为70 eV,离子源温度为230℃,四极杆温度为150℃,传输线温度为150℃,质量扫描范围为20~450 amu。结果:鉴定出苏合香挥发油中的42种成分,占总色谱峰面积的91%以上;鉴定出安息香挥发油中的19种成分,占总色谱峰面积的97%以上。2种挥发油中有异龙脑、合成右旋龙脑、苯甲醛、樟脑4种相同化学成分。结论:本试验结果可为进一步研究芳香开窍药的药效物质基础提供依据。

关键词 苏合香;安息香;挥发油;气相色谱-质谱联用技术;成分分析;芳香开窍药

Comparative Analysis of Volatile Oil Components in *Liquidambar orientalis* and *Styrax tonkinensis*

PENG Ying, XIA Hou-lin, ZHOU Ying, WANG Jian, WU Qiang, GUO Shuai, JIA Fang (Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To analyze the volatile oil component from *Liquidambar orientalis* and *Styrax tonkinensis*. METHODS: The volatile oil was extracted from *L. orientalis* and *S. tonkinensis* by SD method and the chemical components of volatile oil were analyzed by GC-MS. The determination was performed on 19091N-133HP-INNO Wax(30 m×0.25 mm×0.25 μm) column, and the temperature of injector was 250℃, by temperature programming. Pure helium was used as carrier gas at flow rate of 1.0 ml/min with split ratio of 10:1. EI ionization mode was adopted, ionization energy was 70 eV and ion source temperature was 230℃. The temperature of quadrupoles and transmission lines both were 150℃ and mass scanning range were 20-450 amu. RESULTS: 42 compounds were identified, which represented 91% of the total volatile oil from *L. orientalis*. 19 compounds were identified, which represented 97% of the total volatile oil from *S. tonkinensis*. 2 kinds of volatile oil contained same chemical components, such as isoborneol, d-borneol, benzaldehyde and camphor. CONCLUSION: Results of trial can provide reference for further study of pharmacodynamic material basis of aromatic drugs for inducing resuscitation.

KEY WORDS *Liquidambar orientalis*; *Styrax tonkinensis*; Volatile oil; GC-MS; Component analysis; Aromatic drugs for inducing resuscitation

开窍药又称芳香开窍药,多数具有浓郁的芳香之气,能开启闭阻心窍、醒神回苏。研究认为,该类药物开窍的物质基础可能为具有“辛香之气”的挥发性成分^[1]。苏合香和安息香为芳香开窍药中使用频率较高的药物,二者均为树脂类中药。其中,苏合香主要含树脂(约36%)、水分(约14%~21%)和油状液体^[2],包括肉桂酸、肉桂醛、 α -蒎烯、 β -蒎烯、苜烯、柠檬烯、石竹烯、 α -咕巴烯^[3-4]等;安息香主要含树脂(70%~80%),主成分为具有挥发性的香脂酸,包括苯甲酸、肉桂酸、肉桂酸苯丙酯、香荚兰醛、苯甲酸酯^[5-7]等。本试验中,笔者采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术^[8-9]对苏合香和安息香中的挥发油成分进行对比分析,希望找出它们的共性,为进一步研究芳香开窍药的物质基础提供依据。

[△]基金项目:国家“973”重点基础研究发展规划项目资助(No.2007CB512606)

* 硕士研究生。研究方向:中药药效物质基础及质量标准。E-mail: pengying502214py@163.com

通信作者:教授,博士研究生导师。研究方向:中药药效物质基础及质量标准。电话:028-61800231。E-mail: xhl64@163.com

1 材料

1.1 仪器

GC6890/MS5973GC-MS联用仪(美国Agilent公司)。

1.2 药材

苏合香、安息香均购于西南药都,经成都中医药大学药用植物教研室卢先明教授鉴定分别为金缕梅科植物苏合香树 *Liquidambar orientalis* Mill. 的树干渗出的香树脂的加工精制产品和安息香科植物白花树 *Styrax tonkinensis* (Pierre) Craib ex Hart. 的干燥树脂。

2 方法

2.1 挥发油提取

分别取苏合香、安息香药材各50g,按常规水蒸气蒸馏法蒸馏得苏合香油状物0.9ml,收油率为1.8%;安息香油状物0.1ml,收油率为0.2%。收集油层,干燥,备用。

2.2 试验条件

2.2.1 GC条件 色谱柱:19091N-133HP-INNO Wax(30 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口温度:250℃;程序升温:初始温度为50℃,保持6min,以5℃/min升温至170℃,保持10min,再

以 5 °C/min 升温至 220 °C, 保持 25 min; 载气: 高纯氮气; 载气流量: 1.0 ml/min; 分流比: 10:1; 进样量: 1 μl。

2.2.2 MS 条件 电离方式: 电轰击电离(EI); 电离能量: 70 eV; 离子源温度: 230 °C; 四极杆温度: 150 °C; 传输线温度: 150 °C; 电子倍增器电压: 1 765 V; 质量扫描范围(m/z): 20~450 amu。

3 结果与分析

经 GC 数据处理系统, 以面积归一化法测定挥发油各组分相对含量, 得苏合香、安息香挥发油的总离子流图, 详见图 1、图 2。然后对总离子流图中的各峰 MS 扫描后得 MS 图, 经计算机 MS 数据系统(G1033A.D.01.00NIST98 标准 MS 检索库)检索、人工谱图解析, 并查对有关资料, 共鉴定出苏合香挥发油中 42 种组分和安息香挥发油中 19 种组分, 结果分别见表 1、表 2。

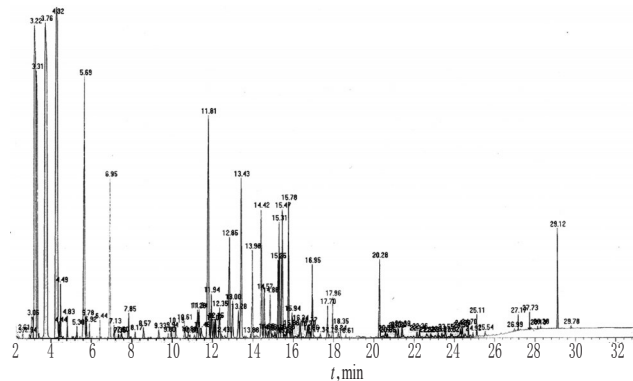


图 1 苏合香挥发油的总离子流图

Fig 1 TIC of essential oil from *L. orientalis*

表 1 苏合香挥发油的主要化学成分

Tab 1 Main chemical constituents of essential oil from *L. orientalis*

峰号	保留时间, min	化合物	分子式	相对分子质量	相对质量分数, %
1	3.06	三环烯 Tricylene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.70
2	3.22	α -蒎烯 α -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	18.00
3	3.75	莰烯 Camphene	C ₁₀ H ₁₆	136	15.83
4	4.32	β -蒎烯 β -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	14.41
5	4.45	桉烯 Sabinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.12
6	4.49	马鞭草烯 Verbenene	C ₁₀ H ₁₄	134	0.58
7	5.30	松油烯 α -Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.18
8	5.69	柠檬烯 Limonene	C ₁₀ H ₁₆	136	6.37
9	5.78	桉叶油醇 Cineole	C ₁₀ H ₁₄ O	154	0.27
10	5.91	1,3-二乙基苯 1,3-Diethylbenzene	C ₁₀ H ₁₄	134	0.17
11	6.44	γ -蒎烯 γ -Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.23
12	6.94	4-异丙基甲苯 4-Isopropyltoluene	C ₁₀ H ₁₄	134	2.84
13	7.12	蒎品油烯 Terpinolene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.17
14	9.33	烯丙基甲苯 1-Allyl-2-methylbenzene	C ₁₀ H ₁₂	132	0.22
15	11.26	龙脑烯醛 Campholenic aldehyde	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.56
16	11.34	α -咕巴烯 ($-$)- α -Copaene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.49
17	11.46	长叶环烯 ($+$)-Longicyclene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.23
18	11.81	樟脑 Camphor	C ₁₅ H ₁₆ O	152	5.87
19	11.95	苯甲醛 Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	106	0.76
20	12.85	长叶烯 ($+$)-Longifolene	C ₁₅ H ₂₄	204	2.57
21	12.99	左旋乙酸冰片酯 L-Bomyl acetate	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	196	0.76
22	13.42	反式石竹烯 β -Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	3.36
23	13.98	($-$)-桃金娘烯醛 ($-$)-Myrtenal	C ₁₅ H ₁₄ O	150	1.62
24	14.38	苯乙酮 Acetophenone	C ₈ H ₈ O	120	1.51
25	14.44	反式松香芹醇 ($-$)-trans-Pinocarveol	C ₁₅ H ₁₆ O	152	1.00
26	14.64	异龙脑 Isoborneol	C ₁₀ H ₁₆ O	154	0.16

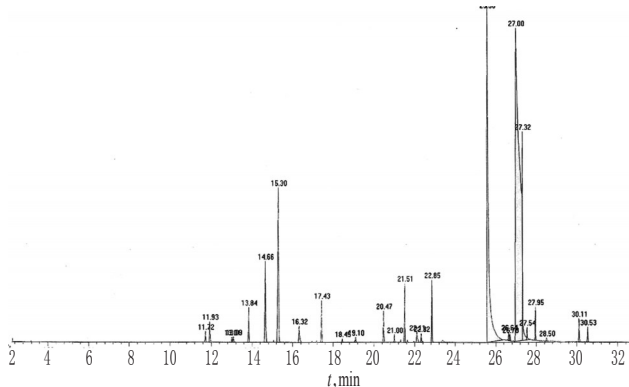


图 2 安息香挥发油的总离子流图

Fig 2 TIC of essential oil from *S. tonkinensis*

4 讨论

由表 1 可知, 已鉴定的 42 种化合物占总馏出组分的 60% 以上, 占色谱中总馏出组分峰面积总量的 91% 以上。其中, α -蒎烯、 β -蒎烯、莰烯、柠檬烯、 α -咕巴烯、长叶烯、 α -松油醇、 δ -杜松烯、石竹烯氧化物、苯甲醛、肉桂醛与文献报道^[2-4]相同。

由表 2 可知, 已鉴定的 19 种化合物占总馏出组分的 72% 以上, 占色谱中总馏出组分峰面积总量的 97% 以上。其中, 苯甲醛、香草醛、苯甲酸、苯甲酸苄酯、樟脑、肉桂酸苄酯、肉桂酸肉桂酯与文献报道^[5-7]相同。

从表 1、表 2 中挥发性成分的种类来看, 苏合香和安息香挥发油都含有醇、醛、酮、酯类的小分子化合物。其中, 共有成分有 4 种, 分别为苯甲醛、合成右旋龙脑、异龙脑、樟脑。除苯甲

续表 1

Continued tab 1

峰号	保留时间, min	化合物	分子式	相对分子质量	相对质量分数, %
27	15.23	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇丙烯酸酯 Linalyl propionate	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	210	1.21
28	15.31	合成右旋龙脑 L(-)-Borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1.83
29	15.47	马茅烯酮 4,6,6-Trimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-one	C ₁₀ H ₁₆ O	150	2.76
30	15.66	β -蒎烯 β -Selinene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.11
31	15.94	香芹酮 Carvone	C ₁₀ H ₁₆ O	150	0.40
32	16.34	δ -杜松烯 (+)- δ -Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.28
33	16.70	3'-甲基苯乙酮 3'-Methylacetophenone	C ₉ H ₁₀ O	134	0.17
34	16.95	桃金娘烯醇 Myrtenol	C ₁₀ H ₁₆ O	152	1.10
35	17.72	葛缕醇 Carveol	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.54
36	17.97	2-(4-甲基苯基)丙-2-醇 2-(4-Methylphenyl)propan-2-ol	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.63
37	18.24	香芹醇 cis-Carveol	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.09
38	18.35	氯化肉桂酸 3-Phenylpropionic acid	C ₉ H ₈ O ₂	150	0.19
39	20.28	石竹烯氧化物 Caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₂ O	220	1.54
40	21.20	肉桂醛 Cinnamaldehyde	C ₉ H ₈ O	132	0.14
41	22.26	斯巴醇 (+)-Spathulenol	C ₁₅ H ₂₀ O	220	0.11
42	29.12	左旋肉桂酸龙脑酯 2 Borneyl cinnamate 2	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	284	1.27

表 2 安息香挥发油的主要化学成分

Tab 2 Main chemical constituents of essential oil from *S. tonkinensis*

峰号	保留时间, min	化合物	分子式	相对分子质量	相对质量分数, %
1	11.72	樟脑 Camphor	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.44
2	11.94	苯甲醛 Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	106	0.71
3	13.01	(+)-葑醇 (+)-Fenchol	C ₁₀ H ₁₆ O	154	0.25
4	13.09	内向型异龙脑 Endo-isoborneol	C ₁₀ H ₁₆ O	154	0.26
5	13.84	苯甲酸甲酯 Methyl benzoate	C ₈ H ₈ O ₂	136	1.12
6	14.65	异龙脑 Isoborneol	C ₁₀ H ₁₆ O	154	3.17
7	15.31	合成右旋龙脑 L(-)-Borneol	C ₁₀ H ₁₆ O	154	6.56
8	17.43	苯甲酸烯丙酯 Allyl benzoate	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	162	1.38
9	19.10	苯甲酸正戊酯 n-Amyl benzoate	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	192	0.29
10	21.00	4-乙基-2-甲氧基苯酚 4-Ethyl-2-methoxyphenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	152	0.32
11	22.11	2-甲氧基-4-丙基-苯酚 Dihydroeugenol	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	166	0.62
12	22.33	顺式-3-己烯醇苯甲酸酯 cis-3-Hexenyl benzoate	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	204	0.28
13	22.85	丁香酚 Eugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	1.73
14	25.58	苯甲酸 Benzoic acid	C ₇ H ₆ O ₂	122	23.73
15	26.64	香草醛 Vanillin	C ₈ H ₈ O ₃	152	0.36
16	27.00	苯甲酸苄酯 Benzyl benzoate	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	212	52.66
17	27.95	柳酸苄酯 Benzyl salicylate	C ₁₄ H ₁₂ O ₃	228	0.68
18	30.54	肉桂酸苄酯 Benzyl cinnamate	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	238	1.45
19	32.45	肉桂酸肉桂酯 Cinnamyl cinnamate	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	264	1.34

醛外,从合成右旋龙脑、异龙脑、樟脑这3种成分推测芳香开窍药冰片也可能与它们存在一定的相同物质。这些共有成分可为进一步研究芳香开窍药的药效物质基础提供依据。

参考文献

- [1] 夏厚林,董小萍,王建,等.芳香开窍药药效物质基础研究进展[J].时珍国医国药,2008,19(10):2354.
- [2] 石聪文,朱文彩,姚发业.苏合香挥发油化学成分的研究[J].山东教育学院学报,2009(3):79.
- [3] 罗光明,龚千峰,刘贤旺.苏合香研究进展[J].江西中医药大学学报,1997,9(1):43.
- [4] 姚发业,邱芹,崔兆杰,等.苏合香挥发油的化学成分[J].药物分析杂志,2005,25(7):859.
- [5] 康廷国.中药鉴定学[M].北京:中国中医药出版社,2003:

465.

- [6] 王峰,鄢琼芳,华会明.安息香属植物化学成分及药理作用研究进展[J].广东药学院学报,2009,25(5):541.
- [7] 姜方明,李群芳,邱维维.气质联用分析安息香的挥发性成分[J].中成药,2010,32(10):1829.
- [8] 吴彩霞,刘红丽,卢素格,等.固相微萃取法与水蒸气蒸馏法提取蜘蛛香挥发油成分的比较[J].中国药房,2008,19(12):918.
- [9] 陈振德,李澎灏,谢立,等.超临界CO₂流体萃取榧树假种皮挥发油化学成分的研究[J].中国药房,2003,14(9):252.

(收稿日期:2012-01-09 修回日期:2012-03-02)

《中国药房》杂志——中国科技论文统计源期刊,欢迎投稿、订阅