

不同来源大果木姜子挥发油及脂肪油成分的比较分析[△]

黄凯^{1*}, 刘杰¹, 黄彩河², 刘耀¹, 程纯¹, 张永萍¹, 徐剑^{1#} (1. 贵州中医药大学药学院, 贵阳 550025; 2. 贵州益佰女子大药厂有限责任公司, 贵阳 550025)

中图分类号 R932;R284.1 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2020)16-1961-06
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2020.16.08

摘要 目的:探讨不同来源大果木姜子挥发油及脂肪油成分的差异。方法:采用水蒸气蒸馏法和索氏提取法分别提取不同来源大果木姜子挥发油和脂肪油,并计算各自的提取率;采用气质联用法分析不同来源大果木姜子挥发油和脂肪油中的化学成分;通过NIST 17、WILEY 275数据库和质谱计算机数据系统进行化合物检索、匹配,采用峰面积归一化法计算各化合物的相对百分含量。结果:4批不同来源大果木姜子挥发油的提取率分别为3.1%、4.5%、6.2%、5.5%,脂肪油的提取率分别为6.2%、8.3%、10.5%、9.4%。从不同来源大果木姜子挥发油中共鉴定出87个成分,其中S1中共分离出104个成分,鉴定出67个,相对百分含量为90.172%;S2中共分离出102个成分,鉴定出73个,相对百分含量为88.836%;S3中共分离出77个成分,鉴定出57个,相对百分含量为93.972%;S4中共分离出87个成分,鉴定出60个,相对百分含量为95.247%;这87个成分中,单萜类及其衍生物型挥发性成分有48个、倍半萜类及其衍生物型挥发性成分33个、脂肪族类挥发性成分4个、酮类挥发性成分2个。不同来源大果木姜子挥发油有44个共有成分,均为萜类成分,在S1~S4中的相对百分含量分别为38.556%、66.776%、88.886%、90.115%;44个共有成分中相对百分含量均大于1%的成分分别为1,8-桉叶素(S2:6.518%;S4:3.850%;S3:1.655%;S1:1.475%)、4-松油醇(S2:1.591%;S4:1.384%;S3:1.193%;S1:1.182%)、 α -蒎品烯醇(S3:8.662%;S4:7.173%;S2:6.503%;S1:4.839%)、 δ -杜松烯(S3:8.597%;S4:5.329%;S2:2.677%;S1:2.547%)、榄香醇(S3:4.781%;S2:4.113%;S1:2.568%;S4:1.897%) and γ -桉叶油醇(S2:4.061%;S3:2.167%;S1:1.575%;S4:1.197%)。从不同来源大果木姜子脂肪油中共鉴定出37个成分,其中S1中共分离出87个成分,鉴定出34个,相对百分含量为91.072%;S2中共分离出69个成分、鉴定出28个,相对百分含量为90.527%;S3中共分离出63个成分,鉴定出23个,相对百分含量为85.297%;S4中共分离出71个成分,鉴定出24个,相对百分含量为91.527%;这37个成分中,单萜类及其衍生物类成分21个、倍半萜类成分2个、脂肪族类成分13个、烷类成分1个。不同来源大果木姜子脂肪油有20个共有成分,在S1~S4中的相对百分含量分别为89.667%、89.595%、84.651%、90.972%。20个共有成分中相对百分含量均大于1%的成分为癸酸甲酯(S4:59.498%;S1:58.733%;S2:57.552%;S3:26.423%) and 十二烷酸甲酯(S3:31.434%;S2:26.990%;S1:25.095%;S4:24.334%)。结论:不同来源大果木姜子挥发油和脂肪油的成分存在差异,且同一成分的含量也有所不同。

关键词 大果木姜子;来源;气质联用法;挥发油;脂肪油;成分比较

Comparative Analysis of Volatile Oil and Fatty Oil Constituents from *Cinnamomum migao* in Different Sources

HUANG Kai¹, LIU Jie¹, HUANG Caihe², LIU Yao¹, CHENG Chun¹, ZHANG Yongping¹, XU Jian¹ (1. School of Pharmacy, Guizhou University of TCM, Guiyang 550025, China; 2. Guizhou Yibai Women's Pharmaceutical Co., Ltd., Guiyang 550025, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To compare the difference of volatile oil and fatty oil constituents from *Cinnamomum migao* in different sources. METHODS: The steam distillation method and Soxhlet extraction method were used to extract volatile oil and fatty oil from *C. migao* in different sources respectively, and the extraction rates were calculated; GC-MS was used to analyze volatile oils and fatty oils constituents from *C. migao* in different sources. The compounds were searched and matched through NIST 17, WILEY 275 databases and mass spectrometry computer data system. The relative percentage content of each constituent was calculated by peak area normalization method. RESULTS: The extraction rates of the volatile oils from 4 batches of *C. migao* in different sources were 3.1%, 4.5%, 6.2% and 5.5%, respectively; the extraction rates of the fatty oils from *C. migao* were 6.2%, 8.3%, 10.5% and 9.4%, respectively. A total of 87 constituents were identified in 4 batches of volatile oils of *C. migao* in different sources, of which 104 constituents were separated from S1, 67 were identified, and the relative percentage content was 90.172%; 102 constituents were separated from S2, 73 were identified, and the relative percentage content was 88.836%; 77 constituents were separated from S3, 57 were identified, with a relative percentage content of 93.972%; 87 constituents were separated from S4, 60 were identified, with a relative percentage content of 95.247%.

[△] 基金项目:国家自然科学基金委员会-贵州省人民政府联合基金项目(No.U1812403-2);贵阳中医学院2017年度学术新苗培养及创新探索专项项目(No.黔科合平台人才[2017]5735号-07);贵州省高层次创新型人才“百层次人才”项目(No.黔科合平台人才[2015]4030号)

* 硕士研究生。研究方向:中药药剂新技术及新剂型。E-mail: 1416638790@qq.com

通信作者:教授,硕士。研究方向:中药药剂新技术及新剂型。E-mail: 10423108@qq.com

Among above 87 constituents, 48 were monoterpenoids and their derivatives, 33 were sesquiterpenoids and their derivatives, 4 were aliphatic and 2 were ketones. There were 44 common constituents from the volatile oil of *C. migao* in different sources, all of which were terpenoids. The relative percentage content of S1-S4 were 38.556%, 66.776%, 88.886% and 90.115%, respectively. Among 44 common constituents, the relative percentage content of which were all greater than 1% were 1, 8-cineole (S2: 6.518%; S4: 3.850%; S3: 1.655%; S1: 1.475%;), 4-terpineol (S2: 1.591%; S4: 1.384%; S3: 1.193%; S1: 1.182%), α -terpinenol (S3: 8.662%; S4: 7.173%; S2: 6.503%; S1: 4.839%), δ -cadinene (S3: 8.597%; S4: 5.329%; S2: 2.677%; S1: 2.547%), elemol (S3: 4.781%; S2: 4.113%; S1: 2.568%; S4: 1.897%) and γ -eudesmol (S2: 4.061%; S3: 2.167%; S1: 1.575%; S4: 1.197%). A total of 37 constituents were identified in the 4 batches of fatty oil of the *C. migao* in different sources, of which 87 constituents were separated from S1, 34 were identified, and the relative percentage content was 91.072%; 69 constituents were separated from S2, 28 were identified, and the relative percentage content was 90.527%; 63 constituents were separated from S3, 23 were identified, the relative percentage content was 85.297%; 71 constituents were separated from S4, 24 were identified, with relative percentage content of 91.527%. Among above 37 constituents, there were 21 monoterpenes and their derivatives, 2 sesquiterpenes, 13 aliphatics, and 1 alkane. There were 20 common constituents in fatty oil from *C. migao* of different sources, and the relative percentage content in S1-S4 were 89.667%, 89.595%, 84.651% and 90.972%, respectively. Among 20 common constituents, the constituents with relative percentage content greater than 1% were methyl caprate (S4: 59.498%; S1: 58.733%; S2: 57.552%; S3: 26.423%) and methyl dodecanoate (S3: 31.434%; S2: 26.990%; S1: 25.095%; S4: 24.334%). CONCLUSIONS: There are differences in volatile oil and fatty oil constituents of *C. migao* from different sources, and the contents of the same constituent were also different.

KEYWORDS *Cinnamomum migao*; Source; GC-MS; Volatile oil; Fatty oils; Constituent comparison

大果木姜子为樟科属植物米槁(*Cinnamomum migao* H. W. Li)的干燥成熟果实,是贵州十大苗医药之一^[1]。目前,有关大果木姜子化学成分的报道主要集中于其挥发油成分:如罗君等^[2]研究发现,大果木姜子挥发油主要含有 α -柠檬醛、桉叶油醇、香茅醛、柠檬醛等成分;梁光义等^[3]研究发现,大果木姜子挥发油主要含有 α -松油醇、柠檬烯、香桉烯、1,8-桉叶素等成分;而赵立春等^[4]研究则认为,大果木姜子挥发油主要含有桉树脑、 α -松油醇、龙脑、古巴烯、樟脑等成分。这提示大果木姜子挥发油的成分存在一定差异。现代药理研究表明,大果木姜子挥发油具有抗心律失常^[5]、抗病毒^[6-7]、缓解心肌缺血损伤^[8-9]及抗炎镇痛^[10]等作用,现已有用于治疗胃痛、冠心病、胸闷等症的心胃丹胶囊^[11],用于治疗胸痹心痛的米槁心乐滴丸^[11],用于扩张冠脉^[11-12]的米槁精油滴丸等相关制剂上市。然而,少有学者对大果木姜子脂肪油的含量及化学成分进行研究,其组成及药理作用均不明确。为了开发大果木姜子及其产品,需进一步分析其挥发油及脂肪油的物质基础,并在此基础上对不同来源大果木姜子挥发油及脂肪油化学成分的差异进行分析。

气相色谱-质谱联用法(GC-MS)是一种相对成熟且完善的色谱技术,尤其适合于热稳定性较好的小分子和易挥发药物的分析,具有灵敏度高、分离度好、分析能力较强等特点^[13],同时还可弥补气相色谱稳定性差的不足^[14]。基于此,本研究采用GC-MS法鉴定了不同来源大果木姜子挥发油和脂肪油的化学成分并进行比较,以期为大果木姜子及其产品的开发及合理应用提供参考。

1 材料

1.1 仪器

HP6890/5975C型GC-MS仪(美国Agilent公司);

TGL-16B型离心机(上海安亭科学仪器厂);RE-2000A型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂);AE240型万分之一电子天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司];HH-4型数显恒温水浴锅(常州澳华仪器有限公司);98-1-B型电子调温电热套(天津市泰斯特仪器有限公司)。

1.2 药品与试剂

4批大果木姜子(编号:S1~S4)药材经贵州中医药大学药学院孙庆文教授鉴定为樟科属植物米槁(*C. migao* H. W. Li)的干燥成熟果实;正己烷、石油醚(30~60℃)、甲醇、盐酸等均为分析纯,水为自制蒸馏水。

表1 大果木姜子信息来源

Tab 1 Information sources of *C. migao*

编号	采集地	采集时间	加工方式	贮存方式
S1	中药材种植基地(贵州民族药厂)	2018年9月果实成熟早期	晒干	阴凉干燥处、密闭贮存
S2	中药材种植基地(贵州民族药厂)	2018年10月果实成熟末期	晒干	阴凉干燥处、密闭贮存
S3	罗甸县逢亭镇新光村	2019年9月果实成熟早期	晒干	阴凉干燥处、密闭贮存
S4	罗甸县逢亭镇新光村	2019年10月果实成熟末期	晒干	阴凉干燥处、密闭贮存

2 方法与结果

2.1 大果木姜子挥发油

2.1.1 大果木姜子挥发油的提取 按2015版《中国药典》(四部)通则2204“按发油测定法甲法”提取大果木姜子挥发油^[15]。取大果木姜子药材适量,粉碎,称取上述粉末100g,置于圆底烧瓶中,加水300mL,密封浸泡3h,连接挥发油测定仪和回流冷凝管,使用电热套加热提取8h后,静置1h,读取挥发油体积,于挥发油测定仪下端缓慢放掉水层,于水油交际处开始收集挥发油,以13000r/min离心10min使油水分离后,采用移液枪吸取上层油相,即得。

2.1.2 大果木姜子挥发油提取率的测定 按公式计算大果木姜子挥发油提取率:大果木姜子挥发油提取率=

挥发油体积/药材样品质量×100%。结果,4批大果木姜子挥发油的提取率分别为3.1%、4.5%、6.2%、5.5%,提示不同来源大果木姜子挥发油的含量存在较大差异。

2.2 大果木姜子脂肪油

2.2.1 大果木姜子脂肪油的提取 采用索氏提取法提取大果木姜子脂肪油。取大果木姜子药材适量,粉碎,称取上述粉末20 g,置于索氏提取器中,加入石油醚60 mL,于60℃恒温水浴锅中提取至提取液接近无色,提取液经减压干燥,即得。

2.2.2 大果木姜子脂肪油提取率的测定 按公式计算大果木姜子脂肪油提取率:大果木姜子脂肪油提取率=脂肪油体积/药材样品质量×100%。结果,4批大果木姜子脂肪油的提取率分别为6.2%、8.3%、10.5%、9.4%,提示不同来源大果木姜子脂肪油的含量存在较大差异。

2.2.3 大果木姜子脂肪油的甲酯化 采用氢氧化钾-甲醇皂化方法甲酯化大果木姜子脂肪油^[6]。精密称取“2.2.1”项下大果木姜子脂肪油1 g,以1:40(g/mL)的比例加入0.5 mol/L氢氧化钾甲醇溶液40 mL,于60℃水浴中皂化15 min,取出放冷;以1:80(g/mL)比例加入25%盐酸80 mL,于60℃水浴中放置15 min,取出放冷;再以1:40(g/mL)比例加入正己烷40 mL,振荡;最后以1:40(g/mL)比例加入饱和氯化钠溶液40 mL,静置10 min,取上清液,减压挥干,即得甲酯化的大果木姜子脂肪油。

2.3 试验条件

2.3.1 色谱条件 色谱柱:HP-5 MS弹性石英毛细管柱(60 m×0.25 mm,0.25 μm);程序升温:以70℃保持2 min,以3℃/min升温至190℃,再以10℃/min升温至310℃;运行时间:54 min,汽化室温度:250℃;载气:高纯氦气(99.999%);柱前压:18.34 psi,载气流量:1.0 mL/min;溶剂延迟时间:6 min,进样量:1 μL;分流比:50:1。

2.3.2 质谱条件 离子源:电子轰击离子源,正离子模式下扫描;倍增器电压:1 953 V;扫描范围:*m/z* 29~500;接口温度:280℃;离子源温度:230℃;四极杆温度:150℃;电子能量:70 eV;发射电流:34.6 μA。

2.4 大果木姜子挥发油的化学成分分析

取“2.1.1”项下大果木姜子挥发油,按“2.3”项下试验条件进样测定,得总离子流图(图1)。根据GC-MS得到的质谱信息,通过检索NIST 17和WILEY 275数据库,并与质谱计算机数据系统进行化合物检索、匹配。结果,从不同来源的大果木姜子挥发油中共鉴定出87个成分。其中,S1中共分离出104个成分,鉴定出67个,相对百分含量为90.172%;S2中共分离出102个成分,鉴定出73个,相对百分含量为88.836%;S3中共分离出77个成分,鉴定出57个,相对百分含量为93.972%;S4中共分离出87个成分,鉴定出60个,相对百分含量为95.247%;这87个成分中,单萜类及其衍生物型挥发性

成分有48个、倍半萜类及其衍生物型挥发性成分33个、脂肪族类挥发性成分4个、酮类挥发性成分2个。S1、S2样品中均检出单萜类、倍半萜类及其衍生物、脂肪族类和酮类成分;S3、S4样品中仅检出单萜类、倍半萜类及其衍生物成分。采用峰面积归一化法计算各成分的相对百分含量,结果见表2。

由表2可知,不同来源大果木姜子挥发油有44个共有成分,均为萜类成分,相对分子质量的范围是136~222,以C₁₀H₁₆分子式较多。44个成分在S1中的相对百分含量为38.556%,S2中为66.776%,S3中为88.886%,S4中为90.115%。44个共有成分在不同来源大果木姜子挥发油中的相对百分含量均大于1%的成分分别为,8-桉叶素(S2:6.518%;S4:3.850%;S3:1.655%;S1:1.475%)、4-松油醇(S2:1.591%;S4:1.384%;S3:1.193%;S1:1.182%)、 α -萜品烯醇(S3:8.662%;S4:7.173%;S2:6.503%;S1:4.839%)、 δ -杜松烯(S3:8.597%;S4:5.329%;S2:2.677%;S1:2.547%)、榄香醇(S3:4.781%;S2:4.113%;S1:2.568%;S4:1.897%) and γ -桉叶油醇(S2:4.061%;S3:2.167%;S1:1.575%;S4:1.197%),其中 α -萜品烯醇为相对百分含量较高的成分。

S1中相对百分含量较高的成分为正葵酸(43.499%)、 α -萜品烯醇(4.839%)、(-)-斯巴醇(4.012%)、月桂酸(3.184%);S2中为正葵酸(11.456%)、1,8-桉叶素(6.518%)、 α -萜品烯醇(6.503%)、 β -桉叶油醇(5.034%);S3中为双环吉马烯(9.663%)、 α -柯巴烯(8.928%)、 α -萜品烯醇(8.662%)、 δ -杜松烯(8.597%)、反式石竹烯(7.966%)、大根香叶酮D(6.280%);S4中为(-)-樟脑(21.447%)、 α -萜品烯醇(7.173%)、双环吉马烯(5.519%)、 δ -杜松烯(5.329%)、 α -柯巴烯(5.176%)、 β -水芹烯(5.114%)。

2.6 大果木姜子脂肪油的化学成分分析

取“2.2.3”项下经甲酯化的大果木姜子脂肪油,按“2.3”项下试验条件进样测定,得总离子流图(图2)。根据GC-MS得到的质谱信息,通过检索NIST 17和WILEY 275数据库,并与质谱计算机数据系统进行化合物检索、匹配。结果,从不同来源大果木姜子脂肪油中共鉴定出37个成分。其中,S1中共分离出87个成分,鉴别出34个,相对百分含量为91.072%;S2中共分离出69个成分,鉴别出28个,相对百分含量为90.527%;S3中共分离出63个成分,鉴别出23个,相对百分含量为85.297%;S4中共分离出71个成分,鉴别出24个,相对百分含量为91.527%;这37个成分中,单萜类及其衍生物类成分21个、倍半萜类成分2个、脂肪族类成分13个、烷类成分1个。不同来源大果木姜子脂肪油中均鉴定出脂肪族类及单萜及倍半萜类成分,而S1批样品中鉴定出烷类成分。采用峰面积归一化法计算各成分的相对百分含量,结果见表3。

由表3可知,不同来源大果木姜子脂肪油有20个共

续表 2
Continued tab 2

编号	化合物	分子式	相对分子量	相对百分含量, %			
				S1	S2	S3	S4
19	柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.020	0.594	0.239	0.969
20	顺氧化芳樟醇	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	170		0.064		
21	2-壬酮	C ₉ H ₁₈ O	142		0.135		
22	α -异松油烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.022	0.186	0.177	1.351
23	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.482	1.117	0.390	2.828
24	脱氢芳樟醇	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.085	0.043		
25	(+)-蒎烯	C ₉ H ₁₄ O	138	0.125			
26	(-)-樟脑	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.877	0.492	3.437	21.447
27	松香芹醇	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.591	0.738	0.075	0.300
28	马鞭草烯醇	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.091			
29	桃金娘烯醛	C ₁₀ H ₁₄ O	150		0.542		0.220
30	松香芹酮	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.066	0.143		0.123
31	α -水芹烯-8-醇	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.622	0.669	0.300	0.171
32	内-龙脑	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.591	1.568	0.496	0.660
33	4-松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1.182	1.591	1.193	1.384
34	间伞花-8-醇	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.128			
35	对伞花-8-醇	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.915	0.472	0.283	0.336
36	隐酮	C ₉ H ₁₄ O	138	0.239	0.694	0.666	0.989
37	α -蒎品烯醇	C ₁₀ H ₁₆ O	154	4.839	6.503	8.662	7.173
38	桃金娘烯醇	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.366	0.208	0.056	0.126
39	桉酮	C ₉ H ₁₄ O	138	0.145			
40	马鞭草烯酮	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.246	0.217		
41	反式香芹酚	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.120	0.123		
42	枯茗醛	C ₁₀ H ₁₂ O	148	0.163	0.263	0.124	0.143
43	δ -榄香烯乳	C ₁₅ H ₂₄	204			0.779	0.249
44	胡椒酮	C ₁₀ H ₁₆ O	152				0.070
45	(+)-香芹艾菊酮	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.110			
46	水芹醛	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.977	0.554	0.502	0.342
47	乙酸龙脑酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	0.243	0.395	0.630	0.432
48	别香树烯	C ₁₅ H ₂₄	204		0.082	0.194	0.134
49	γ -依兰油烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.248	0.153	0.198	0.129
50	癸酸甲酯	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	186	0.196			
51	α -葎澄茄油烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.206	0.217	0.507	0.264
52	香芹酮	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.077	0.078		
53	正癸酸	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172	43.499	11.456		
54	α -柯巴烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.083	1.732	8.928	5.176
55	α -依兰烯	C ₁₅ H ₂₄	204		0.086	0.224	0.073
56	β -葎澄茄烯	C ₁₅ H ₂₄	204		0.211	1.866	1.392
57	癸酸乙酯	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	200	0.200			
58	β -榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.233	0.353	1.230	0.423
59	α -檀香萜	C ₁₅ H ₂₄	204	0.153	0.132		
60	反式石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.664	1.720	7.966	4.178
61	异愈创木醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.315	0.638	0.221	0.255
62	香木兰烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.261	0.088		
63	愈创木6,9-二烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.349	0.976	4.548	2.472
64	葎澄茄3,5-二烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.063			
65	(Z)- β -法呢烯	C ₁₅ H ₂₄	204		0.190	0.561	
66	α -葎草烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.533	0.863	3.438	1.809
67	对伞花-7-醇	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.195	0.326		
68	百里香酚	C ₁₀ H ₁₄ O	150	1.738	0.730	0.771	0.436
69	大根香叶酮D	C ₁₅ H ₂₄	204	0.032	0.891	6.280	2.354
70	β -桉叶油醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	2.410	5.034		
71	双环吉马烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.383	3.708	9.663	5.519
72	二氢沉香呔喃	C ₁₅ H ₂₀ O	222	0.874	0.900	0.990	0.612
73	水杨酸甲酯	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	214	0.033			
74	δ -杜松烯	C ₁₅ H ₂₄	204	2.547	2.677	8.597	5.329
75	α -白菖烯	C ₁₅ H ₂₀	200	1.053	0.498	0.170	0.183

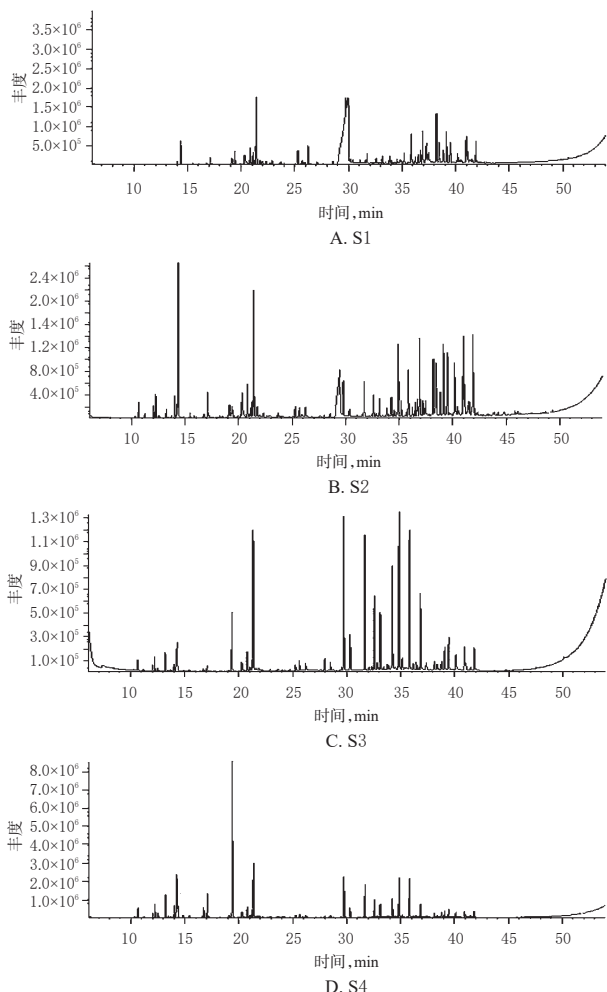


图 1 不同来源大果木姜子挥发油的总离子流图

Fig 1 TIC chromatograms of volatile oil from *C. migao* in different sources

表 2 不同来源大果木姜子的挥发油成分

Tab 2 Chemical components of volatile oil from *C. migao* in different sources

编号	化合物	分子式	相对分子量	相对百分含量, %			
				S1	S2	S3	S4
1	α -侧柏烯	C ₁₀ H ₁₆	136		0.066	0.054	0.104
2	α -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136		0.639	0.508	1.012
3	茨烯	C ₁₀ H ₁₆	136		0.170	0.065	0.135
4	香桉烯	C ₁₀ H ₁₆	136		0.511	0.263	0.484
5	β -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.010	1.004	0.711	1.458
6	α -蒎品烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.052	0.100	0.064	0.095
7	α -水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.020	0.375	1.035	2.475
8	δ -3-昔烯	C ₁₀ H ₁₆	136		0.043	0.060	0.171
9	2,3-脱氢-1,8-桉叶素	C ₁₀ H ₁₆ O	152		0.038		
10	β -月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	136		0.127	0.186	0.555
11	O-伞花烃	C ₁₀ H ₁₄	134		0.016		0.027
12	对伞花烃	C ₁₀ H ₁₄	134	0.223	0.974	0.398	1.502
13	反氧化芳樟醇	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	170	0.136			
14	β -水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.021	0.766	1.064	5.114
15	1,8-桉叶素	C ₁₀ H ₁₆ O	154	1.475	6.518	1.655	3.850
16	β -罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	136		0.057	0.066	0.329
17	γ -松油烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.156	0.228	0.083	0.314
18	反式香桉烯水合物	C ₁₀ H ₁₆ O	154	0.016	0.105		0.054

续表2
Continued tab 2

编号	化合物	分子式	相对分子量	相对百分含量, %			
				S1	S2	S3	S4
76	榄香醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	2.568	4.113	4.781	1.897
77	月桂酸	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	3.184	0.977		
78	(-)-斯巴醇	C ₁₈ H ₃₄ O	220	4.012	3.179	0.560	0.633
79	氧化石竹烯	C ₁₅ H ₂₆ O	220	1.519	3.163	0.371	0.400
80	愈创木醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1.106	1.324	0.617	0.730
81	八氢四甲基萘甲醇	C ₁₈ H ₃₀ O	222	2.484	3.861	1.625	0.875
82	γ-桉叶油醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1.575	4.061	2.167	1.197
83	沉香螺旋醇	C ₁₈ H ₃₄ O	222	0.930	3.293	1.334	0.895
84	β-桉烯	C ₁₅ H ₂₄	204		0.361		
85	α-桉叶油醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1.018	1.717	1.684	0.890
86	γ-榄香烯乳	C ₁₅ H ₂₄	204			0.260	
87	4-异丙基-6-甲基-1-四氢萘酮	C ₁₄ H ₁₈ O	202	0.077			
总和				90.172	88.836	93.972	95.247

有成分,20个成分在S1中的相对百分含量为89.667%、S2中为89.595%、S3中为84.651%、S4中为90.972%。20个共有成分在不同来源大果木姜子脂肪油中的相对百分含量均大于1%的成分为癸酸甲酯(S4:59.498%; S1:58.733%; S2:57.552%; S3:26.423%)和十二烷酸甲酯(S3:31.434%; S2:26.990%; S1:25.095%; S4:24.334%)。S1中相对百分含量大于1%的成分为癸酸甲酯(58.733%)、十二烷酸甲酯(25.095%)、对伞花烃(1.266%);S2中为癸酸甲酯(57.552%)、十二烷酸甲酯(26.990%)、油酸甲酯(1.282%);S3中为十二烷酸甲酯(31.434%)、癸酸甲酯(26.423%)、油酸甲酯(11.208%)等;S4中为癸酸甲酯(59.498%)、十二烷酸甲酯(24.344%)等。

3 讨论

本研究结果显示,不同来源大果木姜子的挥发油提取率为分别为3.1%、4.5%、6.2%、5.5%,均高于文献报道的提取率(如梁光义等^[3]的3.2%,赵立春等^[4]的3.63%)。本研究中,2018年采集的大果木姜子的挥发油提取率(3.1%、4.5%)和脂肪油提取率(6.2%、8.3%),均低于2019年药材(挥发油提取率:6.2%、5.5%及脂肪油提取率:10.5%、9.4%),这提示大果木姜子挥发油和脂肪油的含量可能会随贮存时间的延长而有不同程度的损失。同一产地不同采收时间的大果木姜子挥发油和脂肪油的提取率存在差异,笔者推测这可能与采收地的气候、加工(晒干)的温度及时长等有关,但具体原因有待进一步的研究。

本研究首次从大果木姜子挥发油中鉴定出酮类成分,且不同来源大果木姜子挥发油中含量较高的成分并不一致,该结果与其他文献报道^[2-4]的成分亦不相符。本研究结果显示,不同来源大果木姜子挥发油的共有成分含量存在差异性,其中S1、S2中鉴定出的正癸酸(S1中相对百分含量为43.499%,S2中为11.546%)为含量最高的成分,但S3、S4中却未检出,差异较大。此外,挥发油共有成分相对百分含量均大于1%的仅有6种,分别

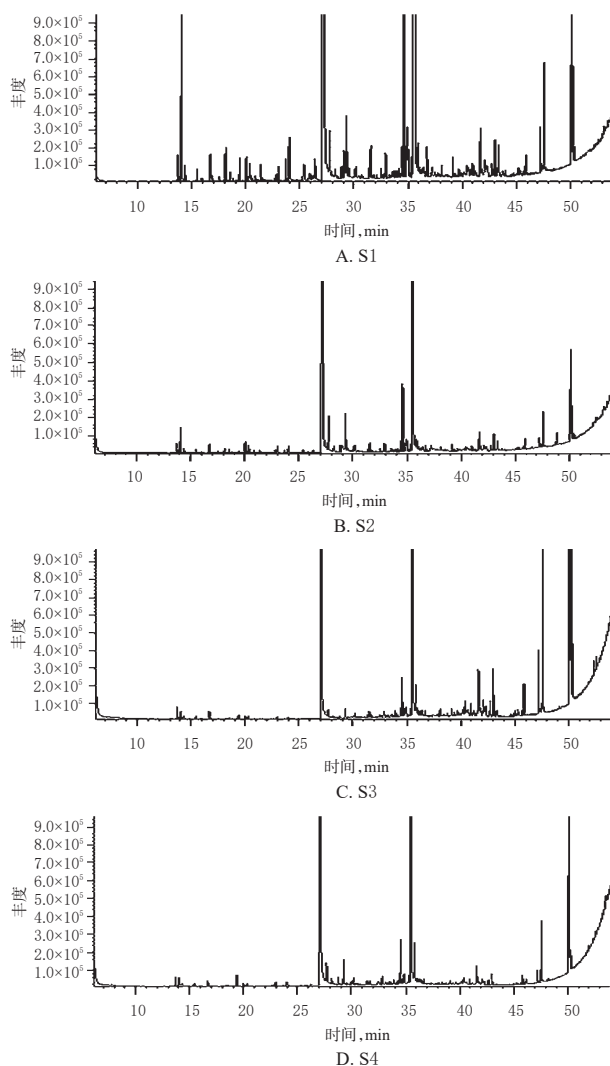


图2 不同来源大果木姜子脂肪油的总离子流图
Fig 2 TIC chromatograms of fatty oil from *C. migao* in different sources

为1,8-桉叶素、4-松油醇、α-萜品烯醇、δ-杜松烯、榄香醇及γ-桉叶油醇。此外,大果木姜子挥发油中有些成分可被单独鉴定出,如S3中的γ-榄香烯乳和S1中的癸酸乙酯;虽然有些成分在4批大果木姜子挥发油中均被鉴定出,但其含量却相差甚大,如双环吉马烯(S1:0.383%; S2:3.708%; S3:9.663%; S4:5.519%)和1,8-桉叶素(S1:1.475%; S2:6.518%; S3:1.655%; S4:3.850%)。这提示不同来源大果木姜子挥发油的成分差异较大。有研究发现,α-萜品烯醇具有镇咳、祛痰等药理作用^[17],且呈一定的量效关系^[18]。本研究结果显示,不同来源大果木姜子挥发油中相对百分含量较高的化学成分为α-萜品烯醇(S1:4.839%、S2:6.503%、S3:8.662%、S4:7.173%)。这提示大果木姜子的镇咳、祛痰作用可能与α-萜品烯醇有关。

本研究首次对大果木姜子脂肪油的提取率进行了研究,并首次从其脂肪油中鉴定出单萜类及其衍生物类成分21个、倍半萜类成分2个、脂肪族类成分13个、烷类

表3 不同来源大果木姜子的脂肪油成分

Tab 3 Chemical components of fatty oil from *C. migao* in different sources

编号	化合物	分子式	相对分子质量	相对百分含量,%			
				S1	S2	S3	S4
1	邻伞花烃	C ₁₀ H ₁₄	134	0.007			
2	棕榈油酸甲酯	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	268	0.238	0.148	1.067	0.201
3	α -松油烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.193	0.209	0.299	0.203
4	α -水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.006		0.022	0.021
5	1,4-桉叶素	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.010	0.013	0.016	0.008
6	柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	136				0.019
7	辛酸甲酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	158	0.307	0.145	0.028	0.024
8	百里香酚	C ₁₀ H ₁₈ O	150	0.081	0.041		
9	3,8-对戊二烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.030	0.024	0.034	0.026
10	α -异松油烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.228	0.266	0.262	0.169
11	(+)-香芹艾菊酮	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.390	0.180	0.079	0.160
12	棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	0.528	0.534	4.478	0.858
13	1,8-桉叶素	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.123	0.100	0.080	0.065
14	1-松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.023	0.034		
15	(-)-樟脑	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.194	0.048	0.127	0.294
16	对伞花烃	C ₁₀ H ₁₄	134	1.266	0.570	0.212	0.218
17	亚油酸甲酯	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	294	0.489	0.671	6.293	1.221
18	壬酸甲酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	186	0.017			
19	对伞花烯	C ₁₀ H ₁₂	132	0.075			
20	水芹醛	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.087	0.051		
21	γ -松油烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.100	0.091	0.120	0.069
22	香荆芥酚	C ₁₀ H ₁₈ O	150	0.257	0.114		
23	癸酸甲酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	186	58.733	57.552	26.423	59.498
24	癸酸	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172	0.400	0.441		
25	β -绿叶烯	C ₁₃ H ₂₄	204	0.070			
26	十一酸甲酯	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	200	0.116	0.076		
27	十二烷酸甲酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	214	25.095	26.990	31.434	24.334
28	δ -杜松烯	C ₁₃ H ₂₄	204			0.519	0.481
29	油酸甲酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	296	0.864	1.282	11.208	2.644
30	α -白菖考烯	C ₁₅ H ₂₆	200	0.301	0.178	0.192	0.150
31	月桂酸	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	0.042	0.100		
32	肉豆蔻酸甲酯	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	242	0.266	0.347	1.118	0.252
33	异龙脑	C ₁₀ H ₁₈ O	154			0.104	
34	2-甲氧基-1,7,7-3-甲基双环[2.2.1]庚烷	C ₁₀ H ₁₈ O	168	0.041			
35	甲基香荆芥酚	C ₁₁ H ₁₈ O	164	0.183	0.075		0.034
36	反式菖蒲萜烯	C ₁₅ H ₂₂	202	0.257	0.176	0.452	0.407
37	硬脂酸甲酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	298	0.055	0.071	0.730	0.171
总和				91.072	90.527	85.297	91.527

成分1个,且同时发现了大果木姜子脂肪油富含脂肪族类及少量单萜类和倍半萜类成分。本研究结果显示,不同来源大果木姜子脂肪油的主要成分均为癸酸甲酯和十二烷酸甲酯,癸酸甲酯在不同来源大果木姜子(S1~S4)脂肪油中的相对百分含量分别为58.733%、57.552%、26.432%、59.498%,十二烷酸甲酯分别为25.095%、26.990%、31.434%、24.334%,后者含量在不同来源药材间的差异较小。此外,在大果木姜子脂肪油相对百分含量较低的成分中,有些成分仅在某1批(如 β -绿叶烯)或某2批(如月桂酸)或某3批(如甲基香荆芥酚)中被检出;也有些成分虽然在4批样品均被鉴定出,但是含量差异较大(如油酸甲酯)。这提示不同来源大果木姜子脂肪油的含量存在差异。

综上所述,不同来源大果木姜子挥发油和脂肪油的

成分均存在差异,且同一成分的含量也有所不同。大果木姜子挥发油的含量可能会随着贮存时间的延长而流失,大果木姜子挥发油和脂肪油的含量可能受采收地的气候、加工(晒干)的温度及时长等因素的影响。本研究通过对不同来源大果木姜子挥发油及脂肪油的化学成分进行比较,并且通过对其挥发油及脂肪油化学成分及相对含量的研究,为大果木姜子及其制剂的二次开发提供了数据支持。本课题组后续将开展大果木姜子挥发油及脂肪油的药效学研究,以进一步挖掘其物质基础。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会.中国植物志:第31卷[M].北京:科学出版社,1982:176.
- [2] 罗君,朱迪,廖秀,等.基于苗药“鲜用理论”的大果木姜子挥发油成分对比研究[J].时珍国医国药,2019,30(3):68-70.
- [3] 梁光义,邱德文,魏慧芬,等.大果木姜子精油化学成分的研究[J].天然产物研究与开发,1992,4(2):67-70.
- [4] 赵立春,邱明华,邱德文,等.苗药大果木姜子果实挥发油化学成分研究[J].西北药学杂志,2009,24(5):353-354.
- [5] 胡国胜,黄先菊,隋艳华.米槁心乐滴丸对豚鼠气管收缩的影响[J].世界今日医学杂志,2002,3(4):387-389.
- [6] 杨佃志.复方大果木姜子外用乳膏剂研究[D].贵阳:贵阳中医学院,2006.
- [7] 杨佃志,张永萍.复方大果木姜子乳膏体外抗HSV-1病毒的研究[J].时珍国医国药,2007,18(5):1154-1155.
- [8] 孙学惠,隋艳华.大果木姜子油对麻醉猫血流动力学的影响[J].中国中药杂志,1995,20(10):622-624.
- [9] 孙学惠,邱德文.大果木姜子油对豚鼠急性实验性心肌缺血的保护作用[J].中国药学杂志,1995,30(6):341.
- [10] 赵金香,隋艳华,张英丰,等.米槁心乐滴丸药理学研究[J].陕西中医,2002,23(2):165-166.
- [11] 郑德文,杜茂瑞.贵州苗药大果木姜子研究及产业化[J].贵阳中医学院学报,2003,25(1):48-50.
- [12] 胡国胜,黄先菊,隋艳华.米槁精油滴丸对猪冠状动脉条的影响[J].中国现代应用药学,2001,18(5):347-348.
- [13] 孙强,林翠华.探究色谱联用技术在药物分析中的应用特点和新趋势[J/CD].临床医药文献电子杂志,2019,6(64):176-177.
- [14] 张忠霞.探究色谱联用技术在药物分析中的应用特点和新趋势[J].健康大视野,2019(20):82.
- [15] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:四部[S].2015年版.北京:中国医药科技出版社,2015:203.
- [16] 胡静,秦昆明,童黄锦,等.牛蒡子炒制过程中脂肪油成分的变化[J].中成药,2017,39(5):1014-1017.
- [17] 朱婉萍.天然产物 α -萜品烯醇的结构修饰及平喘活性研究[D].杭州:浙江省中医药研究院,2016.
- [18] 邵宏伟,朱婉萍. α -萜品烯醇止咳平喘作用的实验研究[J].中国药业,2006,15(9):32.

(收稿日期:2020-04-23 修回日期:2020-07-02)

(编辑:陈宏)