

广西莪术种内变异类型中不同颜色挥发油化学成分分析

王 建, 赵应学

(广西中医学院药学院, 广西 南宁 530001)

摘要:目的 分析研究广西莪术种内不同颜色挥发油以及所含化学成分。方法 采用水蒸气蒸馏法提取广西莪术挥发油, 毛细管柱 GC 法进行分离, 归一化法测定其质量分数, MS 法鉴定化学成分。结果 广西莪术种内各种不同颜色挥发油, 既存在共有挥发油成分, 又存在非共有挥发油成分, 检出色谱峰个数差别也较大, 总共鉴定出 29 个化合物。结论 挥发油的不同颜色与所含的化学成分和有效成分存在一定相关性。本研究结果可为莪术挥发油的质量控制及选育广西莪术优良新品种提供科学依据。

关键词: 广西莪术; 挥发油; GC-MS; 化学成分

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)11-1726-03

莪术是姜科植物蓬莪术 *Curcuma phaeocaulis* Valetton、广西莪术 *C. kwangsiensis* S. G. Lee et C. F. Liang 和温郁金 *C. wenyujin* Y. H. Chen et C. Ling 的根状茎。广西莪术是《中国药典》规定品种, 别名桂莪术, 是广西的道地药材。以干燥根茎入药, 其味辛、苦, 性温。具有行气破血、消积止痛的作用。用于癥瘕痞块、瘀血闭经, 食积胀满, 早期宫颈癌, 是临床上较为常用的活血化瘀药物^[1]。近年来研究发现, 莪术油是一种很有发展前途的抗肿瘤、抗血栓和抗病毒药物^[2]。在前期进行广西莪术种质资源调查研究时发现, 其种内变异类型多、各种质类型不论是植物形态, 还是药材性状均表现出较大差异, 所含的挥发油含量和颜色也存在明显差异, 但有关广西莪术种质资源和种内变异方面内容少有报道, 其挥发油的颜色与其成分之间的关系也未见报道。故本实验采用气相色谱-质谱联用技术对广西莪术中不同颜色挥发油所含化学成分进行分析比较, 以了解各种挥发油颜色与化学成分之间的关系, 再结合其外观植物形态和药材性状, 为选育有效成分高的广西莪术新品种提供一定的依据。

1 仪器和材料

1.1 仪器: 美国 Agilent 6890N/5973N GC-MS 联用仪; FA1004 型电子天平, 上海精科天平仪器厂制造; 挥发油测定器及回流提取装置。

1.2 供试材料: 实验用的广西莪术采自广西玉林、兴业、钦州、灵山、贵港、桂平、平南、青塘、横县、邕宁、金秀等地, 经广西中医学院刘寿养教授鉴定均为广西莪术 *C. kwangsiensis* S. G. Lee et C. F. Liang。按编

号集中种植于广西南宁市仙葫区基地, 除了种质差异外其他条件(栽培立地条件、气候条件、田间管理、施肥种类、施肥时间与数量等)完全一致, 保证了非处理因素的一致性。冬季采收回经室内考种并提取挥发油, 选出每 100 g 药材含挥发油 0.6 mL 以上及颜色不同的 8 种种质类型作为实验材料。

2 方法

2.1 供试品溶液的制备: 取广西莪术药材鲜品切碎, 称取 100.0 g 加蒸馏水约 600 mL, 按《中国药典》2005 年版一部附录 XD 挥发油测定法, 水蒸气蒸馏法提取 7 h, 静置分层后读取挥发油体积, 并计算药材的出油率, 选每 100 g 药材含挥发油 0.6 mL 以上且颜色不同的, 结果见表 1。向提取所得的挥发油样品中加入适量的无水硫酸钠除去样品中的水分, 离心 5 min, 取上层莪术挥发油约 0.02 g, 精密称定, 置 10 mL 棕色量瓶中, 加重蒸甲醇稀释至刻度, 摇匀, 即得。

表 1 8 种种内不同变异类型广西莪术挥发油出油率及颜色

Table 1 Oil rate and colour of volatile oil in eight different varieties of *C. Kwangsiensis*

广西莪术	得油率/%	颜色	广西莪术	得油率/%	颜色
B-61	0.7	淡黄	B-91	0.60	棕色
B-13	0.68	紫棕	A-28	0.80	棕黄
A-17	0.60	棕褐	A-81	0.90	紫色
B-22	0.60	灰白	B-97	1.00	淡紫

2.2 GC-MS 测定条件: 色谱柱 HP-5MS 弹性石英毛细管柱 (5% Phenyl Methyl Siloxane, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。升温程序为初始 60 °C (4

收稿日期: 2009-05-05

基金项目: 广西自治区科技攻关项目 (桂科攻 0537017-6)

作者简介: 王 建 Tel: 13217810893 E-mail: wjy893@sina.com

min),以10℃/min升温至100℃,再以4℃/min升温至108℃,保持2min,以4℃/min升温至156℃,保持10min,以20℃/min升温至280℃,保持2min;汽化温度250℃,检测器温度280℃;载气为高纯He;载气流量1mL/min;进样量1μL;分流比10:1;溶剂延迟3min。

质谱条件:电子轰击(EI)电离源,电子能量70eV,离子源温度230℃,四级杆温度150℃;扫描质量范围 m/z 45~500,图谱库为NIST02.L和WILEY275.L。

2.3 挥发油化学成分的分析:对广西莪术种内不同颜色挥发油的总离子流图中的各质谱扫描得到质谱图,通过HPMSD化学工作站NIST02标准质谱图库、WILEY275标准质谱图库进行检索,并结合有关文献进行人工检索和解析,确认各化合物,通过HPMSD工作站数据处理系统,按峰面积归一化法计算各化合物在挥发油中的质量分数。

3 结果与分析

3.1 GC-MS检测结果:通过HPMSD化学工作站NIST02标准质谱图库、WILEY275标准质谱图库按匹配度 $SI>90$ 进行检索,并结合有关文献进行人工检索和解析,从B-61检出32个色谱峰,鉴定14种化合物,占挥发油总量的25.14%;B-13检出48个色谱峰,鉴定12种化合物,占挥发油总量的42.29%;A-17检出68个色谱峰,鉴定13种化合物,占挥发油总量的43.81%;B-22检出54个色谱峰,鉴定15种化合物,占挥发油总量的44.74%;B-91检出41个色谱峰,鉴定11种化合物,占挥发油总量的45.32%;A-28检出50个色谱峰,鉴定18种化合物,占挥发油总量的68.11%;A-81检出50个色谱峰,鉴定了17种化合物,占挥发油总量的63.37%;B-97检出49个色谱峰,鉴定11种化合物,占挥发油总量的69.07%,总共鉴定了29种主要化合物,结果见表2。主要为萜类及倍半萜衍生物。

表2 广西莪术不同颜色挥发油的成分比较及其质量分数

Table 2 Comparison of constituents in volatile oil with different colours of *C. kwangsiensis* and their contents

序号	化合物	质量分数/%							
		B-61	B-13	A-17	B-22	B-91	A-28	A-81	B-97
1	β-蒎烯	0.16	—	0.32	0.20	—	0.43	—	—
2	β-月桂烯	0.13	—	—	—	—	0.12	0.52	—
3	β-水芹烯	—	—	—	—	—	—	0.27	—
4	3-蒎烯	—	—	0.40	—	—	—	0.26	—
5	D-柠檬烯	0.44	0.29	0.71	0.22	—	0.61	1.49	0.60
6	桉油精	1.03	2.29	0.54	6.26	1.59	9.07	20.68	11.08
7	沉香醇	—	—	—	—	—	0.59	—	—
8	樟脑	4.24	3.56	5.53	0.65	2.97	1.59	8.62	1.82
9	异龙脑	—	1.36	1.29	—	1.16	0.71	1.44	—
10	龙脑	—	0.51	—	0.50	—	—	0.58	—
11	4-松油醇	—	—	—	0.16	—	0.23	—	0.28
12	α-松油醇	—	—	—	—	—	—	0.78	—
13	δ-榄香烯	0.61	1.04	1.68	0.46	0.94	0.41	0.72	0.45
14	β-榄香烯	1.63	3.45	5.14	—	3.56	2.57	2.87	2.38
15	α-石竹烯	2.82	—	—	2.60	—	—	—	—
16	吉马烯-D	1.00	1.65	2.60	0.70	1.57	0.97	1.06	—
17	萹	0.37	—	—	—	—	—	—	—
18	萹	—	—	0.29	0.40	—	—	—	—
19	苯丙呋喃	3.51	12.92	16.74	9.73	12.62	4.54	8.48	5.09
20	吉马烯-A	—	—	—	—	—	0.57	—	—
21	吉马烯-B	—	—	2.39	—	1.15	1.14	0.57	—
22	γ-榄香烯	1.11	1.30	—	3.76	—	—	—	1.32
23	γ-古芸烯	0.24	0.47	—	0.49	—	—	—	—
24	δ-瑟林烯	—	—	—	—	0.39	—	—	—
25	莪术烯	—	—	—	—	5.62	—	—	—
26	吉马酮	7.85	13.45	6.18	14.81	13.75	11.89	3.71	11.36
27	莪术二酮	—	—	—	—	—	30.56	7.14	30.53
28	呋喃二烯	—	—	—	3.80	—	2.11	—	—
29	新莪术二酮	—	—	—	—	—	3.98	4.18	4.16
检出率	合计	25.14	42.29	43.81	44.74	45.32	68.11	63.37	69.07

经计算机检索鉴定,SI>90;—表示未检出

Identification by computer; SI > 90 detected by computer; —: undetected

(下转附9页)

- [28] Ohguchi K, Tanaka T, Ilyya I, *et al.* Gnetol as a potent tyrosinase inhibitor from genus *Gnetum* [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2003, 67: 663-665.
- [29] Lin C B, Babiarz L, Liebel F, *et al.* Modulation of microphthalmia-associated transcription factor gene expression alters skin pigmentation [J]. *Invest Dermatol*, 2002, 119: 1330-1340.
- [30] Lee K T, Lee K S, Jeong J H, *et al.* Inhibitory effects of *Ramulus mori* extracts on melanogenesis [J]. *Cosmet Sci*, 2003, 54: 133-142.
- [31] Yamamura T, Onishi J, Nishiyama T, *et al.* Antimelanogenic activity of hydrocoumarins in cultured normal human melanocytes by stimulating intracellular glutathione synthesis [J]. *Arch Dermatol Res*, 2002, 294: 349-354.
- [32] Okombi S, Rival D, Bonnet S, *et al.* Discovery of benzyldenebenzofuran-3(2H)-one (aurones) as inhibitors of tyrosinase derived from human melanocytes [J]. *Med Chem*, 2006, 49: 329-333.
- [33] Lee S H, Choi S Y, Kim H, *et al.* Mulberoside F isolated from the leaves of *Morus alba* inhibits melaninbiosynthesis [J]. *Biol Pharm Bull*, 2002, 25: 1045-1048.
- [34] Cho S M, Kwon Y M, Lee J H, *et al.* Melanogenesis inhibitory activities of diartylheptanoids from *Alnus hirsuta* Trucz in B16 mouse melanoma cells [J]. *Arch Dermatol Res*, 2002, 25: 885-888.
- [35] Solano F, Gomez D, Mayordomo L, *et al.* Hypopigmented properties of epicatechin-cysteamine, hypoxosides and gypenosides [J]. *Pigment Cell Res*, 2005, 18(Suppl 1), 19.
- [36] 蔡呈芳. 皮肤美白化妆品的进展 [J]. 继续医学教育, 2004, 33(6): 386-387.
- [37] 汪国昌. 皮肤美白剂进展 [J]. 日用化学工业, 2002, 32(4): 56-60.
- [38] 杨纯瑜. 祛斑化妆品有效成分研究概况 [J]. 北京日化, 2006, 4: 14-19.
- [39] 杨柳依, 曹煜, 魏羽佳. 14 种中药提取成分对酪氨酸酶活性的抑制作用 [J]. 中华皮肤科杂志, 2003, 36(4): 207-209.
- [40] 江志洁, 朱育新, 吴奇英. 黑色素形成机理的新概念及复合美白剂的应用 [J]. 日用化学科学, 1998, 5(4): 3-6.
- [41] 康琰琰. 几种天然活性物对黑色素细胞毒性及美白功效的比较 [J]. 日用化学工业, 2005, 35(6): 361-363.
- [42] 沈放, 王德斌. 当归多糖对酪氨酸酶活性的影响 [J]. 昆明师范高等专科学校学报, 2005, 27(4): 61-62.
- [43] Theron E J, Albrecht C F, Kruger P B, *et al.* b-Glucosidase activity in fetal bovine serum renders the plant glucoside, hypoxoside, cytotoxic toward B16-F10-B1-6 mouse melanoma cells [J]. *In Vitro Cell Dev Biol Anim*, 1994, 30A: 115-119.
- [44] Matsuo M, Sasaki N, Saga K, *et al.* Cytotoxicity of flavonoids toward cultured normal human cells [J]. *Biol Pharm Bull*, 2005, 28: 253-259.
- [45] Yung G D, Yang J Y, Song E S, *et al.* Stimulation of melanogenesis by glycyrrhizin in B16 melanoma cells [J]. *Exp Mol Med*, 2001, 33: 131-135.
- [46] 阎军, 李昌生, 陈声利. 咖啡酸、阿魏酸和香草酸对酪氨酸酶活性的影响 [J]. 中国临床药理学与治疗学, 2004, 9(3): 337-339.
- [47] Matsuda H, Hirata N, Kawaguchi Y, *et al.* Melanogenesis stimulation in murine B16 melanoma cells by umbellifer plant extracts and their coumarin constituents [J]. *Biol Pharm Bull*, 2005, 28: 1229-1233.
- [48] Chun H J, Jeong S H, Woo W H, *et al.* Effect of ikarisoside a isolated from *Epimedium koreanum* on melanogenic. *Bull [J]. Korean Chem Soc*, 2001, 22: 1159-1162.

(上接第 1727 页)

3.2 不同颜色广西莪术挥发油的成分比较: 表 2 可见, 广西莪术不同颜色挥发油中, 既有共有成分如桉油精、樟脑、 δ -榄香烯、苯并呋喃、吉马酮, 又有各自特征性成分, B-91(棕色)检出了莪术烯、 δ -瑟林烯, B-61(淡黄)检出莪, A-28(棕黄)检出了吉马烯-A、沉香醇、呋喃二烯, A-81(紫色)检出了 β -水芹烯、 α -松油醇, 且检出的桉油精、樟脑的量均高出其他许多。

3.3 不同颜色广西莪术挥发油中有效成分比较: 据文献报道莪术油具有抗肿瘤、抗病毒等作用, 其中抗肿瘤活性成分为 β -榄香烯、莪术酮、莪术醇、莪术二酮等^[3]。表 2 可知, 有 7 种颜色的挥发油中均含有 β -榄香烯, 各占挥发油总量: A-28(棕黄)为 2.57%、A-81(紫色)为 2.87%、B-97(淡紫)为 2.38%、B-61(淡黄)为 1.63%、B-13(紫棕)为 3.45%、A-17(棕褐)为 5.14%、B-91(棕色)为 3.56%, B-22 没有检出 β -榄香烯; 只有 3 种颜色挥发油中(A-28、A-97、A-81)检出莪术二酮, 占挥发油总量: A-28 为 30.56%、A-97 为 30.53%、A-81 为 7.14%, A-28、

A-97 质量分数很高, 但莪术酮、莪术醇均未检出。

4 结论

本研究结果表明, 广西莪术种内挥发油其不同颜色挥发油所含成分的质量分数和化学组成存在明显差异。本实验首次对不同颜色挥发油及其化学成分进行 GC-MS 分析, 表 2 可知, 不同颜色挥发油含有特定化学成分与有效成分有一定相关性。从有效成分看, 挥发油颜色为紫色和棕黄色, 均含有较高有效成分 β -榄香烯、莪术二酮, 其他颜色只检出 β -榄香烯, 但灰白色不理想, 未检出 β -榄香烯、莪术二酮, 但吉马酮的量高。因此, 可以根据挥发油的颜色大概知道其所含有效成分, 将挥发油的颜色作为一个鉴别广西莪术挥发油质量的参考指标, 以判断挥发油的质量。

参考文献:

- [1] 中国药典 [J]. 一部. 2005.
- [2] 李国栋, 许付, 沈爱军. 莪术油的研究进展 [J]. 中国药杂志, 2002, 37(11): 806-809.
- [3] 陈淑莲, 游静, 王国俊. 超临界流体萃取分析莪术挥发性成分 [J]. 中草药, 2000, 31(12): 92.