

甘松挥发性成分的气相色谱—质谱分析

吴杨 周坚 闵春艳 吴银生 金俊杰 秦昆明

【摘要】 目的 研究甘松的挥发性成分。**方法** 采用水蒸汽蒸馏法提取甘松中的挥发性成分,用气相色谱—质谱(GC-MS)联用仪进行分析鉴定,并采用峰面积归一化法测定了各成分的相对含量。**结果** 共分离出 135 个化学成分,其中 29 个化学成分匹配度都在 85% 以上,占挥发油总量的 20.51%。其中含量高于 1% 成分的有 4 个,以白菖烯含量最高(7.46%),其次是 β -紫罗兰酮(3.44%)、异戊酸(2.19%)和 β -橄榄烯(1.30%)。**结论** 甘松挥发油中主要化学成分以萜类化合物为主,以倍半萜种数最多,且多是 15 个碳以下的小分子化合物。

【关键词】 甘松; 挥发油; 气相色谱-质谱

【中图分类号】 R284.1 **【文献标识码】** A doi:10.3969/j.issn.1674-1749.2015.05.009

Analysis on volatile component of nardostachys root by using gas chromatography-mass spectroscopy WU Yang, ZHOU Jian, MIN Chun-yan, et al. Suzhou Institute for Food and Drug Control, Suzhou 215104, China

Corresponding author: QIN Kun-ming, Email: qinkm123@126.com

【Abstract】 Objective To study the volatile component of nardostachys root. **Methods** The volatile components in nardostachys root were extracted by using steam distillation method, and analyzed by using gas chromatography-mass spectroscopy (GS-MS). The relative content of each component was determined by peak area normalization method. **Results** A total of 135 chemical compositions were isolated from nardostachys root, and the matching-degree of 29 chemical components among the 135 chemical was more than 85%, which accounted for 20.51% of the total volatile oil. There were 4 components with contents above 1%. The highest component was calarene (7.46%), followed by β -ionone (3.44%), isovaleric acid (2.19%) and β -Maaliene (1.30%). **Conclusion** The major components in nardostachys root were terpenes, which tend to be small molecule compounds with less than 15 carbon.

【Key words】 *Nardostachys jatamansi*; Volatile oil; Gas chromatography-mass spectroscopy

甘松为败酱科植物甘松 *Nardostachys chinensis* Batal. 或匙叶甘松 *Nardostachys jatamansi* DC. 的干燥根及根茎,其性味辛、甘、温,归脾、胃经,具有理气

止痛和开郁醒脾的功效,外用祛湿消肿^[1],主产于四川、甘肃、西藏等高海拔地区^[2]。近年来,随着其在药用、化妆品等领域应用日益广泛,成为了学者的研究热点。

在甘松挥发油药理作用文献报道中,甘松挥发油的抗心律失常、抗心肌缺血、保护心肌细胞作用研究较多,甘松挥发油具有钙通道阻滞剂作用,通过减少钙离子内流以及细胞内钙超载,抑制炎症反应,延长心肌细胞有效不应期能达到上述作用^[3],进一步研究表明甘松挥发油是通过浓度依赖性地抑制大鼠心肌细胞膜 L 型钙通道电流,可有效避免早期后去极(early afterdepolarization, EAD)、延时性后去极(delayed afterdepolarization, DAD)的发生,达到抗心律失常作用^[4];甘松挥发油通过浓度依赖性地抑制大鼠心肌细胞膜钠通道电

基金项目:南京市科技发展计划(201007005);江苏省科技支撑计划工业项目(BE2012011);南京市科技公共服务平台建设项目(201105007);江苏省企业研究生工作站建设项目

作者单位:215104 苏州市食品药品检验所(吴杨、周坚、闵春艳、吴银生);南京海昌中药集团有限公司(金俊杰、秦昆明);江苏海昇药业有限公司(金俊杰、秦昆明);南京中医药大学 国家教育部中药炮制规范化及标准化工程研究中心[秦昆明(博士研究生)]

作者简介:吴杨(1983-),本科,工程师。研究方向:药物分析。E-mail:425084831@qq.com

通讯作者:秦昆明(1985-),2012 级在读博士研究生,助理研究员。研究方向:中药天然产物开发及中药炮制。E-mail:qinkm123@126.com

流,在不同膜电位水平对钠通道电流具有抑制作用,降低动作电位幅度,减慢动作电位 0 相上升速度,对抗快速型心律失常^[5],进一步研究表明是对 HEK 细胞(human embryonic kidney cells, HEK cells)Nav1.5 电流频率依赖性阻滞作用^[6];同时甘松挥发油抑制心室肌细胞膜延迟整流钾电流(delayed rectifier K^+ current, I_{K1})和内向整流钾电流(inward rectifier K^+ current, I_{K1}),达到抗心律失常作用^[7]。甘松挥发油与甘松水提取物合用预防急性胃炎作用比单用甘松水提取物预防急性胃炎作用更有效,且挥发油用量增加,药物预防急性胃炎作用效果提高^[8]。甘松挥发油与甘松水提取物合用促进肠推进作用比单用甘松水提取物促进肠推进作用更有效,且挥发油用量增加,药物促进肠推进作用效果提高^[9]。甘松中非挥发性成分同样具有多种药理作用,甘松新酮对缺糖缺氧损伤的原代培养神经元有明确保护作用,该作用可能与药物激活蛋白激酶 A(protein kinase, PKA)和细胞外信号调节激酶(extracellular signal-regulated kinase, ERK)通路有关,甘松新酮调节神经元行为表明协同神经生长因子促进 PC12D 细胞的神经样分化,具有一定的抗抑郁活性^[10]。甘松挥发油类成分尽管已有报道,但是其中的化学成分组成和结构尚不明确,且不同提取方式和不同产地的含量差异较大。本文采用水蒸汽蒸馏法对甘松挥发油进行提取,采用 GC-MS 技术对提取出的挥发油所含化学成分进行定性分析,为进行进一步的药理作用研究,阐明甘松的药效物质基础及作用机理提供依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与药品

仪器为 Agilent 5975C MSD 气相色谱—质谱联用仪,甘松购自南京海源中药饮片有限公司(批号:130806),经南京中医药大学药学院陈建伟教授鉴定为败酱科植物匙叶甘松 *Nardostachys jatamansi* DC. 的干燥根。

1.2 挥发油的提取

称取甘松 100g 置于 2000 mL 圆底烧瓶中,加水 800 mL,浸泡 2 小时,水蒸气蒸馏提取 6 小时,至挥发油不再增加,经无水硫酸钠脱水后得到挥发油,挥发油提取得率为 0.6%。

1.3 色谱条件

色谱柱:安捷伦 19091s-433HP-5MS, 5% 苯甲基聚硅氧烷弹性石英毛细管柱(30 m × 250 μ m × 0.25 μ m);进样口温度为 260℃;程序升温:起始温度 50℃,维持 1

分钟,之后以 20℃/min 升至 90℃,维持 0 分钟;然后以 3℃/min 升至 210℃,维持 2 分钟。载气:He,流速 1 mL/min,分流比 40:1,进样量 1 μ L。

1.4 质谱条件

接口温度:260℃,电离方式:EI,电子能量:70 eV,离子源温度:230℃,四级杆温度:150℃,调谐方式:标准调谐,质量扫描方式:全部扫描范围:20 ~ 500 amu,电子倍增器电压:1553 V,溶剂延迟:4 分钟,进样量:1 μ L,每个样品进样 2 针。

2 结果与数据分析

在上述色谱与质谱条件下,对甘松挥发性成分进行 GC-MS 分析,以面积归一化法测定挥发油各组分相对百分含量,得到甘松挥发油的总离子流图,如图 1,经过质谱计算机 G1701EA-E. 02. 02Chem Station 软件和 NIST 11.0 标准质谱检索库检索,并结合标准质谱图鉴定化学成分共得到 135 种成分,29 种成分匹配率在 85% 以上,成分鉴定结果详情见表 1。

3 讨论

本实验所用的甘松为匙叶甘松根部的中药炮制饮片,所提取的挥发油含量与已发表的文献^[11]比较,比匙叶甘松根部的原药材提取的挥发油含量要多,通过炮制过程,甘松挥发油作用效果得到提高。匙叶甘松根部原药材的挥发油含量 0.5%^[11],甘松根部原药材的挥发油含量 2 ~ 5%^[11-14]。

从甘松挥发油中分离出来的成分共有 135 个,29 种成分匹配度在 85% 以上,其中相对含量在 1% 以上的成分共有 4 个,以白菖烯含量最高(7.46%),其次是 β -紫罗兰酮(3.44%)、异戊酸(2.19%)和 β -橄榄烯(1.30%)。上述所得成分和含量与已发表的文献^[11-13, 15-16]比较,甘松挥发油成分存在差异,各成分含量也存在较大差异, β -紫罗兰酮和异戊酸含量较高。

分析甘松挥发油已发表的文献^[11-13, 15-16]时,发现对检测出来的化学成分分析命名不一致,有些采取英文化学式直译中文命名方式,特别是含量高化学成分。本文通过对实验数据的仔细分析和各种化学成分检索工具检索,综合已有的文献报道,确定本文中化学成分信息。

由表 1 可以看出,甘松中挥发油成分多为 15 个碳以下的小分子化合物,以萜类化合物为主,以倍半萜种数最多,同时有少数单萜、半萜及三萜类化

表 1 甘松挥发油化学成分

编号	保留时间/min	化学成分名称	CAS 号	分子式	分子量	相对含量/%	匹配度/%
1	4.660	(+)-柠檬烯(+)-Dipentene	005989-27-5	C ₁₀ H ₁₆	136.234	0.05	99
2	4.753	桉树脑 Cineole	000470-82-6	C ₁₀ H ₁₈ O	154.250	0.60	97
3	5.084	异戊基丙酮 2-Methy-6-heptanone	000928-68-7	C ₈ H ₁₆ O	128.212	0.02	94
4	5.244	松油烯 γ -Terpinene	000099-85-4	C ₁₀ H ₁₆	136.234	0.02	90
5	5.596	邻-异丙基苯 o-Cymene	000527-84-4	C ₁₀ H ₁₄	134.220	0.10	97
6	6.334	2,2,6-三甲基环己酮 2,6,6-Trimethylcyclohexanone	002408-37-9	C ₉ H ₁₆ O	140.220	0.02	93
7	9.854	β -绿叶烯 β -Patchoulene	000514-51-2	C ₁₅ H ₂₄	204.351	0.09	99
8	9.986	川芎嗪 Tetramethylpyrazine	001124-11-4	C ₈ H ₁₂ N ₂	136.190	0.04	92
9	10.730	苯甲醛 Benzaldehyde	000100-52-7	C ₇ H ₆ O	106.120	0.06	95
10	11.314	β -橄榄烯 β -Maaliene	000489-29-2	C ₁₅ H ₂₄	204.350	1.30	99
11	11.865	α -松香芹酮 α -pinocavone	030460-92-5	C ₁₀ H ₁₄ O	150.218	0.03	95
12	12.008	马兜铃烯(-)-Aristolene	006831-16-9	C ₁₅ H ₂₄	204.351	0.87	99
13	12.757	白菖烯 Calarene	017334-55-3	C ₁₅ H ₂₄	204.351	7.46	97
14	12.972	2-异丙基-1-甲氧基-4-甲基苯 2-isopropyl-4-methylanisole	031574-44-4	C ₁₁ H ₁₆ O	164.244	0.82	94
15	13.644	(-)- α -古芸烯(-)- α -Gurjunene	000489-40-7	C ₁₅ H ₂₄	204.351	0.80	95
16	14.950	异戊酸 Isovaleric acid	000503-74-2	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.130	2.19	86
17	15.357	乙酸桃金娘烯酯 Myrtenyl acetate	001079-01-2	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	194.270	0.22	90
18	15.738	α -松油醇 α -Terpineol	000098-55-5	C ₁₀ H ₁₈ O	154.250	0.21	95
19	16.272	佛术烯 Eremophilene	010219-75-7	C ₁₅ H ₂₄	204.351	0.31	98
20	16.944	1,1,3-三甲基茚 1,1,3-Trimethylindene	002177-45-9	C ₁₂ H ₁₄	158.239	0.33	95
21	17.599	(-)- γ -杜松烯(-)- γ -Cadinene	039029-41-9	C ₁₅ H ₂₄	204.351	0.26	83
22	17.919	对甲基苯乙酮 4'-Methylacetophenone	000122-00-9	C ₉ H ₁₀ O	134.180	0.05	94
23	18.095	α -姜黄烯 α -Curcumene	000644-30-4	C ₁₅ H ₂₂	202.335	0.17	99
24	18.784	2-乙酰基呋喃 2-Acetylfuran	001192-62-7	C ₆ H ₆ O ₂	110.110	0.09	86
25	19.775	二氢- β -紫罗兰酮 Dihydro- β -ionone	017283-81-7	C ₁₃ H ₂₂ O	194.313	0.60	98
26	20.271	2-甲基萘 2-Methylnaphthalene	000091-57-6	C ₁₁ H ₁₀	142.200	0.03	96
27	23.136	β -紫罗兰酮 Irisone	014901-07-6	C ₁₃ H ₂₀ O	192.300	3.44	96
28	24.259	石竹素 Caryophyllene oxide	001139-30-6	C ₁₅ H ₂₄ O	220.351	0.14	91
29	25.598	(+)-胡萝卜醇(+)-Carotol	000465-28-1	C ₁₅ H ₂₆ O	222.366	0.19	91

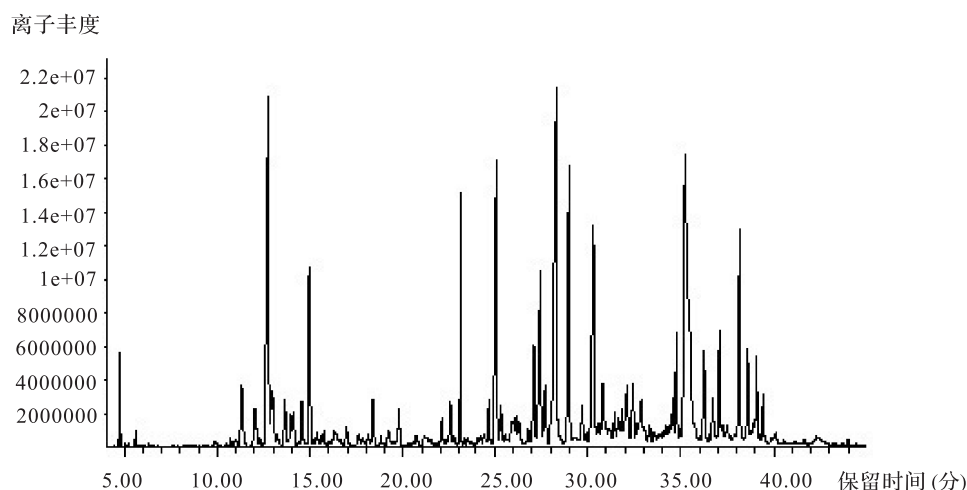


图 1 甘松挥发油总离子流图

合物。其中已有文献报道中, β -紫罗兰酮可抑制人乳腺癌细胞 MCF-7 (breast cancer cells MCF-7) 的生长和抑制人胃癌 SGC-7901 细胞 (human gastric cancer SCG-7091 cells) 潜在的转移,对预防女性乳腺癌具有一定的临床作用。白菖烯、异戊酸和 β -橄榄烯在药理作用实验方面研究较少,目前国内少有文献报道。

有文献显示^[16],不同产地的甘松挥发油类成分存在差异。因此,本文所述甘松 GC-MS 特征图谱以及成分分析不能涵盖所有甘松品种。不同产地甘松具体化学成分含量及所对应的具体临床药效变化谱效相关性等,还有待进一步的研究探索。

匙叶甘松和甘松原药材提取挥发油含量上的差异性,可能是挥发油成分不一和命名上不统一的原因之一,且炮制品跟原药材挥发油含量也存在差异,未给出几个公认的特征性化学成分,造成对甘松挥发油进一步的方法学考察存在难度。因此,本文所述甘松 GC-MS 特征图谱以及成分分析不能涵盖所有甘松品种。不同产地甘松具体化学成分含量及所对应的具体临床药效变化谱效相关性等,还有待进一步的研究探索。

参 考 文 献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部)[M]. 北京:化学工业出版社,2010:80.
- [2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京:科学出版社,1986,73(1):23-24.
- [3] 杨涛,叶媛,许美霞,等. 不同时点应用甘松挥发油对大鼠心肌缺血再灌注损伤的影响[J]. 中国医院药学杂志,2012,32(23):1897-1899.

- [4] 曹明,葛郁芝,罗骏,等. 中药甘松挥发油对大鼠心室肌细胞膜 L 型钙通道的影响[J]. 时珍国医国药,2010,21(9):2264-2266.
- [5] 杨涛,葛郁芝,罗骏,等. 甘松挥发油对大鼠心室肌细胞膜钠通道的影响[J]. 时珍国医国药,2010,21(2):284-286.
- [6] 刘艳阳,葛郁芝, Jay Z. Yeh. 中药甘松挥发油对 HEK 细胞 Nav1.5 电流频率依赖性阻滞的影响[J]. 时珍国医国药,2013,24(1):15-16.
- [7] 李翔宇,罗骏,葛郁芝,等. 甘松挥发油对大鼠心室肌细胞 I_{K1} 和 I_{K1} 的影响[J]. 时珍国医国药,2013,24(8):1814-1817.
- [8] 何跃,杨松涛,胡晓梅,等. 甘松不同提取成分组合给药预防大鼠急性胃炎的实验研究[J]. 实用医院临床杂志,2011,8(1):27-29.
- [9] 何跃,杨松涛,唐建军,等. 甘松提取物不同部位组合给药对小鼠肠推进运动的影响[J]. 成都中医药大学学报,2008,30(4):38-41.
- [10] 李玮,石晋丽,李琴,等. 甘松新酮对缺氧缺氧损伤原代培养神经元的保护作用[J]. 药学学报,2013,48(9):1422-1429.
- [11] 耿晓萍,石晋丽,刘勇,等. 两种甘松挥发油化学成分的比较研究[J]. 时珍国医国药,2011,22(11):60-62.
- [12] 张宇霞,马世霞,冯海生. 不同产地甘松挥发油及浸出物的含量测定[J]. 时珍国医国药,2015,26(2):318-319.
- [13] 耿晓萍,石晋丽,刘勇,等. 甘松地上和地下部位挥发油化学成分比较研究[J]. 北京中医药大学学报,2011,34(1):56-59.
- [14] 王静,邢煜军,张保国,等. 甘松挥发油 β -环糊精包合工艺研究[J]. 中成药,2011,33(9):1607-1610.
- [15] 武子敬. 甘松挥发油化学成分 GC-MS 分析[J]. 安徽农业科学,2010,38(31):17465-17466.
- [16] 武姣姣,石晋丽,刘云召,等. 不同产地甘松挥发油成分的 GC-MS 分析[J]. 中华中医药学刊,2012,30(10):2196-2200.

(收稿日期:2014-04-24)

(本文编辑:董历华)