

· 药剂与炮制 ·

4 种不同药材来源郁金饮片中挥发油成分的 GC-MS 分析

张军¹, 王亮^{1,2}, 石典花^{1*}, 王雪梅², 杜以琳², 孙立立¹
(1. 山东省中医药研究院, 济南 250014; 2. 山东中医药大学, 济南 250355)

[摘要] 目的:分析 4 种不同药材来源郁金饮片中挥发油成分,找出其共有及差异成分,为该饮片的合理使用提供依据。方法:采用水蒸气蒸馏法提取挥发油,利用 GC-MS 对 4 种不同药材来源郁金饮片挥发油成分进行测定,载气高纯度氮气,进样温度 250 ℃,压力 49.5 kPa,总流量 36.0 mL·min⁻¹,柱流量 1.0 mL·min⁻¹,线速度 36.1 cm·s⁻¹;电离方式电子轰击离子源,电离电压 70 eV,离子源温度 200 ℃,接口温度 280 ℃,溶剂延时 3.5 min,*m/z* 40~400。结果:4 种不同来源郁金饮片挥发油均检测出了 50 种成分,其中有 3 种共有成分,3 种郁金共有成分达 13 种,2 种郁金共有成分达 15 种;4 种郁金共有、交互存在的挥发油成分达 31 种。结论:4 种不同药材来源郁金饮片挥发油中存在共有及交互存在的成分。吉马酮可作为温郁金、桂郁金、绿丝郁金的含量测定指标成分;姜黄素、姜黄酮、芳姜黄酮等可作为黄丝郁金的含量测定指标成分。

[关键词] 郁金;挥发油;吉马酮;饮片;姜黄素;共有成分
[中图分类号] R943.1;R282.4;R284.1;R284.2 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2017)13-0001-07
[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2017130001
[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20170420.1126.062.html>
[网络出版时间] 2017-04-20 11:26

Analysis of Volatile Oil in Curcumae Radix Pieces from
Four Different Sources by GC-MS

ZHANG Jun¹, WANG Liang^{1,2}, SHI Dian-hua^{1*}, WANG Xue-mei², DU Yi-lin², SUN Li-li¹
(1. Shandong Academy of Chinese Medicine, Ji'nan 250014, China;
2. Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Ji'nan 250355, China)

[Abstract] Objective: To analyze volatile oil in Curcumae Radix pieces from four different sources and find out the common and different components. Method: The volatile oil in Curcumae Radix pieces from four different sources were extracted by steam distillation and determined by GC-MS, carrier gas was helium, temperature was rose by program, ionization mode was electron bombardment ion source. Result: Fifty components were determined in volatile oil in Curcumae Radix pieces from four different sources and three common components were found in four Curcumae Radix pieces; thirteen common components were found in three Curcumae Radix pieces; fifteen common components were found in two Curcumae Radix pieces; thirty-one components were found in two or more Curcuma Radix pieces, and the proportion was 62%. Conclusion: Curcumae Radix pieces from four different sources have common and interactive components in volatile oil.
[Key words] Curcumae Radix; volatile oil; germacrone; pieces; curcumin; common components

中药饮片质量参差不齐,原因之一是我国幅员辽阔,物产丰富,同一种药材有几种甚至多种基源,以 2015 年版《中国药典》收载中药品种为例,一部收载中药品种共有 618 种,其中多基源中药品种有

[收稿日期] 20170120(004)
[基金项目] 国家自然科学基金项目(81503255);山东省中医药科技发展计划项目(2013-115)
[第一作者] 张军,助理研究员,从事中药炮制研究,Tel:0531-82949800,E-mail:sdzyybg@sina.com
[通讯作者] *石典花,硕士,副研究员,从事中药炮制研究,Tel: 0531-82949829,E-mail:shidianhua81@163.com

152 种,占总品种数的 24.6%,其中 2 种基源的中药品种有 92 种,占总品种数的 14.9%,3 种基源的有 39 种,占总品种数的 6.3%,4 种以上基源的有 21 种,占总品种数的 3.4%。药材的多基源使得饮片不仅在外观性状上存在较大差异,在内质质量上亦存在较大差异,但其在临床上常作为同一药用,故认为多基源饮片应具有共有的药效物质基础。

郁金为中药分类中同名多基源的典型代表,2015 年版《中国药典》记载郁金药材基源为 4 种,分别为温郁金 *Curcuma wenyujin*,姜黄 *C. longa*,广西莪术 *C. kwangsinensis* 或蓬莪术 *C. phaeocaulis* 的干燥块根。前两者分别习称“温郁金”和“黄丝郁金”,其余按性状不同习称“桂郁金”和“绿丝郁金”^[1]。现代研究证明郁金含挥发油、姜黄素等主要有效成分。近年研究表明郁金挥发油具有抗肿瘤、抗病毒、抗菌、抗凝血、抗氧化和保肝等活性^[2-5]。本实验以 4 种不同药材来源的郁金饮片中挥发油为研究对象,找出 4 种不同药材来源郁金饮片挥发油的共有成分和差异性成分,从挥发油成分方面初步解析 4 种不同来源郁金及醋炙郁金饮片临床作为同一药用的科学内涵。

1 材料

GCMS-QP2010 Ultra 型气相色谱质谱联用仪(日本岛津公司),XS205DU 型电子天平(瑞士梅特勒-托利多公司)。温郁金、桂郁金、黄丝郁金及绿丝郁金饮片分别购自浙江中医药大学饮片厂、广西玉林药材市场、四川省中药饮片有限公司、四川荷花池药材市场,均经山东省中医药研究院中药资源研究室林慧彬研究员鉴定,上述 4 种饮片采用 2015 年版《中国药典》郁金项下记载质量标准进行考察,均符合相关规定。水为纯净水,试剂均为分析纯。

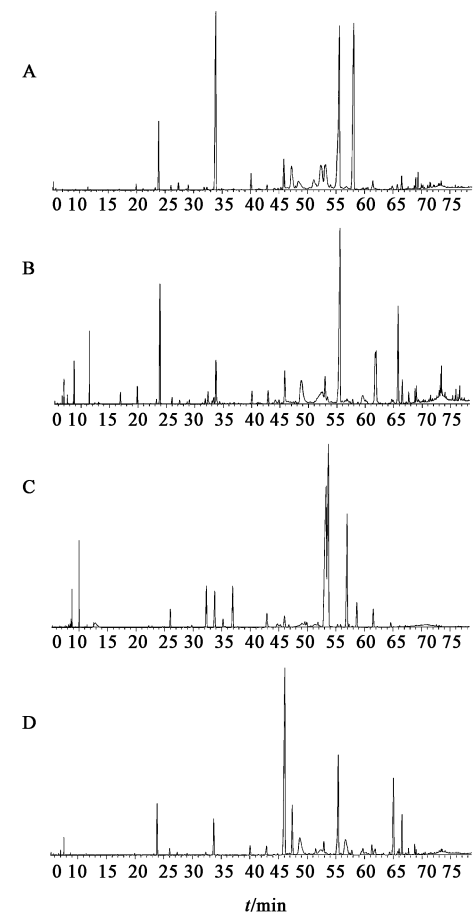
2 方法与结果

2.1 供试品的准备 取不同药材来源郁金饮片各 100 g,精密称定,置 2 L 圆底烧瓶中,加入 10 倍量水,照挥发油测定法(2015 年版《中国药典》四部通则 2204)提取,保持微沸 8 h,收集挥发油。精密移取挥发油 0.1 mL 至 2 mL 量瓶中,加乙酸乙酯定容至刻度,移取该试液 0.2 mL 至 1 mL 量瓶中,加乙酸乙酯定容至刻度(挥发油稀释 100 倍),加入适量无水硫酸钠脱水,备用。

2.2 GC-MS 分析条件 毛细管柱,载气高纯度氦气,进样温度 250 ℃,压力 49.5 kPa,总流量调至 36.0 mL·min⁻¹,柱流量 1.0 mL·min⁻¹,线速度设置 36.1 cm·s⁻¹,采用程序升温模式(从 40 ℃ 开始,以

7 ℃·min⁻¹升到 110 ℃,保持 5 min;0.5 ℃·min⁻¹升至 120 ℃,继续以 1 ℃·min⁻¹升到 150 ℃,以 7 ℃·min⁻¹升到 250 ℃),进样量 1 μL。电离方式电子轰击离子源,电离电压 70 eV,离子源温度 200 ℃,接口温度 280 ℃,溶剂延时 3.5 min,*m/z* 40~400。

2.3 样品测定 按 2.2 项下 GC-MS 分析条件对 4 种不同药材来源郁金饮片挥发油分别进行测定,见图 1。将测定结果导入 NIST08. LIB, NIST08s. LIB 图谱库检索,确定郁金饮片的质谱图,预测各化合物结构,结合参考文献[6-9]对各化合物进行定性鉴别,见表 1,2。



A. 温郁金;B. 桂郁金;C. 黄丝郁金;D. 绿丝郁金
图 1 4 种郁金饮片的 GC-MS
Fig. 1 GC-MS of *Curcuma Radix* pieces from four different sources

3 讨论

4 种不同药材来源郁金饮片在临床上作为同一药用,四者中必然存在共有的药效物质,本研究对 4 种郁金挥发油的共有成分进行分析,结果 4 种郁金饮片挥发油分别鉴定出了 50 种成分,其中有 3 种共有成分,分别为石竹素、石竹烯、莪术烯,3 种郁金共有成分达 13 种,2 种郁金共有成分达 15 种,4 种郁金共有、交互存在的挥发油成分达 31 种,其中温郁

表 1 4 种不同药材来源郁金饮片中挥发油成分的测定

Table 1 Determination of volatile oil in Curcumae Radix pieces from four different sources

No.	温郁金			桂郁金			黄丝郁金			绿丝郁金		
	t_{R}/min	成分	峰面积 占比/%	t_{R}/min	成分	峰面积 占比/%	t_{R}/min	成分	峰面积 占比/%	t_{R}/min	成分	峰面积 占比/%
1	5.365	邻二甲苯	0.12	6.985	茨烯	0.43	5.351	邻二甲苯	0.04	7.588	左旋- β -蒎烯	0.37
2	19.901	δ -榄香烯	0.24	8.769	桉叶油醇	0.76	5.816	间二甲苯	0.02	23.831	β -榄香烯	3.77
3	23.255	7-亚甲基-2,4,4-三甲基-2-乙 烯 基-双 环 [4.3.0]壬烷	0.12	11.444	(+)-樟脑	1.69	6.661	右旋 α -蒎烯	0.02	25.998	石竹烯	0.55
4	23.854	β -榄香烯	3.66	16.857	L-乙酸冰片酯	0.36	6.985	茨烯	0.02	27.328	1-乙 烯 基-1-甲 基-2-(1-甲 基 乙 烯 基)-4-(1-甲 基 亚 乙 基)环己烷	0.24
5	26.012	石竹烯	0.27	16.934	乙酸异冰片酯	0.47	7.588	左旋- β -蒎烯	0.04	29.051	Z,Z,Z -1,5,9,9-四甲基-1,4,7,-环十一烷三烯	0.15
6	27.340	1-乙 烯 基-1-甲 基-4-丙-2-亚基-2-丙-1-烯-2-基环己烷	0.40	19.892	δ -榄香烯	0.83	7.735	甲基庚烯酮	0.01	32.300	[1S-(1 α ,4 α ,7 α)]-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢化-1,4-二甲 基-7-(1-甲 基 乙 烯 基)萹	0.26
7	29.065	Z,Z,Z -1,5,9,9-四甲基-1,4,7,-环十一烷三烯	0.31	23.247	7-亚甲基-2,4,4-三甲基-2-乙 烯 基-双 环 [4.3.0]壬烷	0.25	7.838	月桂烯	0.02	33.725	莪术烯	3.57
8	31.847	毕澄茄烯	0.18	25.861	β -榄香烯	7.52	8.166	水芹烯	0.05	40.053	大根香叶烯 B	1.06
9	32.322	α -姜黄烯	0.13	25.999	石竹烯	0.42	8.301	3-萜烯	0.03	42.904	石竹素	1.17
10	33.905	莪术烯	16.50	29.054	Z,Z,Z -1,5,9,9-四甲基-1,4,7,-环十一烷三烯	0.29	8.433	α -萜品烯	0.07	44.845	桉油烯醇	0.16
11	34.434	8-异丙烯基-1,5-二甲基-环十烷-1,5-二烯	0.06	31.841	毕澄茄烯	0.38	8.604	邻-异丙基苯	0.16	46.086	宝丹酮	27.63
12	34.929	(+)-苜蓿烯	0.11	32.313	[1S-(1 α ,4 α ,7 α)]-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢化-1,4-二甲 基-7-(1-甲 基 乙 烯 基)萹	0.90	8.704	柠檬烯	0.06	46.565	4-(2,6,6-三 甲基-2-环己烯-1-亚 基)-2-丁酮	0.17
13	40.086	大根香叶烯 B	1.23	33.324	a-芹子烯	0.37	8.767	桉叶油醇	0.75	46.901	桉油烯醇	0.29
14	42.915	石竹素	0.42	33.730	莪术烯	3.81	10.022	(+)-4-萜烯	1.82	47.408	17-乙酸勃地酮	5.33
15	44.831	桉油烯醇	0.10	40.057	大根香叶烯 B	1.07	11.027	乙酰基甲基环己烯 4-乙酰基-1-甲 基-1-环己烯	0.02	48.718	(-)-马兜铃烯	6.57
16	45.336	4-异丙酚	0.17	42.904	石竹素	1.15	11.183	二(1-异丙烯基)-环丁烯	0.02	50.287	十氢-1,5,5,8a-四甲基-1,4-甲醇萹-7-醇	0.21

续表 1												
No.	温郁金			桂郁金			黄丝郁金			绿丝郁金		
	t_{R}/min	成分	峰面积占比/%	t_{R}/min	成分	峰面积占比/%	t_{R}/min	成分	峰面积占比/%	t_{R}/min	成分	峰面积占比/%
17	45.847	β -榄香酮	2.37	45.835	β -榄香酮	3.29	11.413	3-环己烯甲醛	0.06	51.496	1,2-二氢罗汉柏烯-(<i>II</i>)	1.03
18	47.215	甘香烯	3.97	48.759	马兜铃烯	7.01	12.591	对甲基苯乙酮	0.09	52.339	β -芹子烯	2.11
19	47.927	4-[2-异丙基-5-甲基-5-(2-甲基-5-氧环戊-1)环戊烯]-2-丁酮	0.18	51.500	1,2-二氢罗汉柏烯-(<i>II</i>)	0.56	22.213	螺旋[4.4]壬烷-1,6-二烯	0.09	52.902	芳姜黄酮	1.89
20	48.415	(2,4a,5,8a-四甲基-1,2,3,4,4a,7,8,8a-八氢-1-萘)醋酸酯	2.23	52.490	(+)-喇叭烯	4.70	22.774	4-甲基-4-苯基-2-戊酮	0.07	53.340	姜黄酮	0.40
21	49.500	(1 <i>S</i> ,6 <i>R</i> ,9 <i>S</i> ,10 <i>S</i>)-5,5,9,10-四甲基三环[7.3.0.0(1,6)]十二烷-11-酮	0.09	52.942	芳姜黄酮	2.81	26.000	石竹烯	1.35	54.048	1,4-雄甾二烯-3,17-二酮	0.14
22	50.325	(+)- γ -古芸烯	0.27	53.349	姜黄酮	0.60	29.759	β -金合欢烯	0.14	55.429	吉马酮	13.14
23	51.116	长叶马鞭草烯酮	1.92	55.561	吉马酮	23.15	32.320	α -姜黄烯	3.74	55.880	1,2,4,5-四甲基-6-亚甲基螺[2.4]庚烷	0.30
24	51.500	1,2-二氢罗汉柏烯-(<i>II</i>)	0.46	55.912	甘香烯	0.28	33.767	莪术烯	3.38	56.657	(4b)-12,13-环氧-单端孢霉-9-烯-4,15-二醇	5.49
25	52.341	(2,4a,5,8a-四甲基-1,2,3,4,4a,7,8,8a-八氢-1-萘)醋酸酯	6.53	56.425	[1 <i>R</i> -(1 α ,3a β ,4 α ,8a β)]十氢-1,5,5,8a-四甲基-1,4-甲亚甲基-9-酮	0.58	35.231	1-甲基-4-(5-甲基-1-亚甲基-4-己烯基)-环己烯	0.79	57.445	5-甲基-1-[2,6,6-三甲基-2,4-环己二烯-1-基]1,4-己二烯-3-酮	0.26
26	53.190	莪术-4烯-12-酸,6 α -羟基-, γ -内酯	5.91	56.795	姜黄新酮	0.53	36.925	(+)- β -柏木烯	4.05	57.805	新莪术二酮	0.58
27	54.046	莪术二酮	0.45	57.805	新莪术二酮	0.38	42.903	石竹素	1.57	59.729	6-异丙烯基-4,8a-二甲基-4a,5,6,7,8,8a-六氢-1 <i>H</i> -萘-2-酮	1.60
28	54.425	新莪术二酮	0.18	59.540	马兜铃烯	2.25	44.780	1,2,3,4,4a,7-六氢化-1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-萘	0.4	60.320	4a,5,6,7,8,8a-六氢-6-[1-(羟甲基)乙烯基]-4,8a-二甲基-2(1 <i>H</i>)-萘酮	0.72
29	55.598	吉马酮	21.63	60.073	3-异丙基-6,7-二甲基三环[4.4.0.0(2,8)]癸烷-9,10-二醇	0.48	45.269	(+,-)- <i>E</i> -香榧醇	0.13	60.709	(4a <i>R</i>)-4a,5,6,7,8,8a β -六氢-3,4a β ,5 β -三甲基萘并[2,3- <i>b</i>]呋喃-9(4 <i>H</i>)-酮	0.21

续表 1												
No.	温郁金			桂郁金			黄丝郁金			绿丝郁金		
	<i>t_R</i> / min	成分	峰面积 占比/%	<i>t_R</i> / min	成分	峰面积 占比/%	<i>t_R</i> / min	成分	峰面积 占比/%	<i>t_R</i> / min	成分	峰面积 占比/%
30	56.855	姜黄新酮	0.58	60.325	4a,5,6,7,8,8a-六氢-6-[1-(羟甲基)乙烯基]-4,8a-二甲基-2(1H)-萘酮	0.29	46.002	1-异-丁基-2,5-二甲基苯	1.52	61.263	2,2,7,7-四甲基三环[6.2.1.0(1,6)]十一碳-4-烯-3-酮	1.17
31	58.127	3,4,5,6,7,8-六氢-4a,8a-二甲基-1氢-萘乙酐-2-酮	19.96	61.937	二氢土木香内酯	9.75	46.757	(1S-外)-2-甲基-3-亚甲基-2-(4-甲基-3-戊烯基)双环[2.2.1]庚烷	0.24	61.859	二氢木香烃内酯	1.14
32	59.787	6-异丙烯基-4,8a-二甲基-4a,5,6,7,8,8a-六氢-1H-萘-2-酮	0.29	64.660	3,4-双(1-甲基乙烯基)-1,1-二甲基-环己烯	0.41	49.054	<i>N</i> -(1-苯乙基)-2-羟基-2-甲基金刚烷-1-甲酰胺	0.2	63.281	(1 <i>R</i>)-2,2,7,7-四甲基三环[6.2.1.01,6]十一-5-烯-4-酮	0.18
33	60.599	<i>Z</i> -3-十六烯-7-炔	0.44	64.914	17-乙酸勃地酮	0.40	49.568	<i>R</i> (+)- <i>N</i> -苄基- α -苯乙胺	0.33	64.390	3,4,5,6,7,8-六氢-1(2H)-萘酮	0.42
34	61.500	(4a α ,5 α ,8a β)-八氢-4a,5-二甲基-2(1H)-萘酮	1.31	65.798	异绒白乳菇醛	8.58	49.899	4,8a-二甲基-6-异丙烯基-4a,5,6,7,8,8a-六氢-1H-萘-2-酮	0.31	65.043	1,4-雄甾二烯-3,17-二酮	9.26
35	62.700	5,5-二甲基-4-(3-氧代丁基)-螺[2.5]辛烷	0.07	66.522	四(1-甲基亚乙基)-环丁烷	1.65	51.869	螺旋[4.4]壬烷-1,6-二烯	0.32	65.784	13-表迈诺醇	0.51
36	64.500	乙酸(–)-异长叶酯	0.17	67.663	(<i>E,E</i>)-10-(1-甲基乙烯基)-3,7-环癸二烯-1-酮	0.68	53.305	芳姜黄酮	31.32	66.030	(3a <i>S</i> ,6a <i>R</i> ,9a <i>R</i> ,9b <i>S</i>)-6-甲基-3,9-二亚甲基-4,6a,7,8,9a,9b-六氢-3aH-萸并[5,4- <i>d</i>]呋喃-2-酮	0.54
37	64.885	2,5-二乙基-7,7-二甲基-1,3,5-环七碳三烯	0.40	68.764	4-溴丁酸十二烷-3-炔酯	0.68	53.709	姜黄酮	26.63	66.546	巴西菊内酯	3.29
38	65.801	13-表迈诺醇	0.47	69.004	巴伦西亚橘烯	1.03	55.303	(2 α ,3 β ,5 β)-1,1,2-三甲基-3,5-双(1-甲基乙烯基)-环己烷	0.31	67.217	木香烃内酯	0.26
39	66.549	乙基雌烯醇	0.92	69.350	(<i>E,E</i>)-木香烯内酯	0.32	55.835	姜黄新酮	0.24	67.662	(<i>E,E</i>)-10-(1-甲基乙烯基)-3,7-环癸二烯-1-酮	0.45
40	67.200	木香烃内酯	0.10	71.504	十七烷酮	0.35	56.988	<i>N</i> -十二烷基- <i>N</i> -甲基-苯胺	13.69	68.763	4-溴丁酸十二烷-3-炔酯	0.59
41	67.700	(<i>E,E</i>)-10-(1-甲基乙烯基)-3,7-环癸二烯-1-酮	0.31	71.775	乙酸1,2-二环戊烯-3-(1-甲基乙基)-2-环丙烯-1-醇酯	0.24	57.312	3-甲基-2-丁烯酸,2,7-二甲基辛烷-7-烯-5-炔-4-醇酯	0.32	68.998	巴伦西亚橘烯	0.36

续表 1												
No.	温郁金			桂郁金			黄丝郁金			绿丝郁金		
	t_{R}/min	成分	峰面积占比/%	t_{R}/min	成分	峰面积占比/%	t_{R}/min	成分	峰面积占比/%	t_{R}/min	成分	峰面积占比/%
42	69.026	巴伦西亚橘烯	0.60	72.250	十六酸甲酯	0.50	57.875	新莪术二酮	0.21	69.430	乙基 2-甲基-4-苯基-2,3-己二烯酸酯	0.13
43	69.411	甲位突厥酮	0.62	72.602	黑松醇	0.27	58.682	(2,5,5,8a-四甲基-1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢-1-萘)酯-乙酸盐	2.48	70.273	2-叔丁基-6-[2-羟基-2-(2,4,6-三甲苯基)乙基]-[1,3]二氧-4-酮	0.11
44	69.996	优葛缕酮	0.35	73.030	邻苯二甲酸二丁酯	1.35	60.777	顺-反-顺三环[7.3.0.0(2,6)]十二烷-7-酮	0.09	72.165	1,5-十二双烯	0.18
45	70.300	5,11(13)-桉叶油二烯-8,12内酯	0.12	73.246	抗坏血酸二棕榈酸酯	1.30	61.565	2,4,4-三甲基-3-(3-甲基丙基)环己-2-烯酮	1.90	72.615	(3 α ,5 β ,11 β)-3,11-二氢-17,21-[(甲基亚硼基)双(氧)]-孕烷-20-酮	0.21
46	71.148	顺-3-氨基-3,5,5-三甲基环己醇	0.30	73.448	12-异丙基-1,5,9-三甲基-4,8,13-环十四碳三烯-1,3-二醇	2.36	62.254	2-(1,4,4-三甲基己环-2-烯-1-基)对甲苯磺酸乙酯	0.15	73.042	邻苯二甲酸二丁酯	0.36
47	71.500	γ -榄香酮	0.43	74.050	2-(萘-2-基)甲基-4,5-二氢-1H-咪唑	0.90	64.624	6-异丙烯基-4,8a-二甲基-4a,5,6,7,8,8a-六氢-1H-萘酚-2-酮	0.47	73.353	[3.3.1]壬烷,9-[(4-吡啶基)胺基]-9-硼双环	0.35
48	72.152	喇叭茶萜烯氧化物	21.82	74.250	雄诺龙	0.28	65.131	2,2-二甲基-3-乙烯-双环[2.2.1]庚烷	0.06	73.447	12-异丙基-1,5,9-三甲基-4,8,13-环十四碳三烯-1,3-二醇	0.60
49	73.043	邻苯二甲酸二丁酯	0.72	75.894	反-9-十八烯酸甲酯	0.52	66.187	4-乙烯基-1,7,7-三甲基-双环[2.2.1]庚烷-2-酮	0.10	74.040	3,8-二甲基-5-异丙基-1,2-萘醌	0.38
50	73.499	长蠕孢吉码烯	1.17	76.633	(2E,6E,11Z)-3,7,13-三甲基-10-(2-丙基)-2,6,11-环十四碳三烯-1,13-二醇	0.80	67.183	木香烃内酯	0.07	74.390	9-乙酰-S-八氢菲	0.16

金占检出成分总数的 42% ,绿丝郁金占检出成分总数的 46% ,桂郁金占检出成分总数的 48% ,黄丝郁金占检出总数的 26% ,共有交互成分所占峰面积的比例分别为温郁金 50.69% ,桂郁金 55.27% ,黄丝郁金 72.06% ,绿丝郁金 33.55% 。说明 4 种郁金饮片挥发油中虽然共有成分不多,但存在大量交互存在的成分,这些共有成分及交互存在的成分,推测可能是

四者在临床上作为同一种药物用的物质基础之一。

本文研究结果还发现温郁金、桂郁金、绿丝郁金中吉马酮峰面积所占比例较高,分别为 21.63% ,23.15% ,13.14% ;而黄丝郁金中未检测到该成分,其检测到的姜黄酮、芳姜黄酮成分所占比例较高,分别为总峰面积的 26.63% 和 31.32% ,可见温郁金、桂郁金、绿丝郁金的相似性较高,而黄丝郁金与其他

表 2 不同药材来源郁金饮片挥发油的共有成分分析

Table 2 Analysis of common components in volatile oil from Curcumae Radix pieces from four different sources

饮片	共有成分数量/个	共有成分名称
温郁金、桂郁金、绿丝郁金、黄丝郁金	3	石竹烯,石竹素,莪术烯
温郁金、桂郁金、绿丝郁金	8	<i>Z,Z,Z</i> -1,5,9,9-四甲基-1,4,7,-环十一烷三烯,大根香叶烯 B,吉马酮,邻苯二甲酸二丁酯,1,2-二氢罗汉柏烯-(<i>II</i>), <i>β</i> -榄香烯,巴伦西亚橘烯,(<i>E,E</i>)-10-(1-甲基乙烯基)-3,7-环癸二烯-1-酮
桂郁金、黄丝郁金、绿丝郁金	3	新莪术二酮,姜黄酮,芳姜黄酮
温郁金、黄丝郁金、绿丝郁金	1	木香烯内酯
温郁金、桂郁金、黄丝郁金	1	姜黄新酮
温郁金、黄丝郁金	2	邻二甲苯, <i>α</i> -姜黄烯
桂郁金、黄丝郁金	2	茨烯,桉叶油醇
桂郁金、绿丝郁金	4	4a,5,6,7,8,8a-六氢-6-[1-(羟甲基)乙烯基]-4,8a-二甲基-2(1H)-萘酮,[1 <i>S</i> -(1 <i>α</i> ,4 <i>α</i> ,7 <i>α</i>)]-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢化-1,4-二甲基-7-(1-甲基乙烯基)萹,12-异丙基-1,5,9-三甲基-4,8,13-环十四碳三烯-1,3-二醇,4-溴丁酸十二烷-3-炔酯
温郁金、桂郁金	3	<i>δ</i> -榄香烯, <i>β</i> -榄香酮,毕澄茄烯
温郁金、绿丝郁金	3	桉油烯醇,6-异丙烯基-4,8a-二甲基-4a,5,6,7,8,8a-六氢-1H-萘-2-酮,13-表迈诺醇
黄丝郁金、绿丝郁金	1	左旋- <i>β</i> -蒎烯

3 种郁金饮片的挥发油成分差异较大。GC-MS 分析结果与本课题组前期采用 HPLC 测定的结果一致^[10],故认为吉马酮可作为温郁金、桂郁金、绿丝郁金的含量测定指标性成分;姜黄素、姜黄酮、芳姜黄酮等可作为黄丝郁金的含量测定指标性成分。

2015 年版《中国药典》一部郁金项下,尚未收载【含量测定】项,在下一步研究工作中,将分别对研究发现的 4 种郁金饮片挥发油均含有的石竹烯、石竹素和莪术烯成分进行研究,确定这几个成分是否可作为该药材的含量测定指标成分。此外,还可看出 4 种不同来源郁金饮片挥发油中亦存在差异性成分,其中黄丝郁金中有 37 种独有成分,温郁金中有 29 种独有成分,绿丝郁金中 27 种独有成分,桂郁金中有 26 种独有成分,这些独有成分的存在应是郁金饮片外观性状、临床应用和各地用药习惯差异的物质基础,在下一步研究中除了寻找四者作为同一药用的物质基础外,还应注重四者的差异成分研究^[11],并结合药理药效研究,为更合理和有效地利用好郁金饮片找到科学依据。

【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:中国医药科技出版社,2015:208.
[2] 宋爱莉,殷玉琨. 莪术油干预防治肿瘤的研究及应用概况[J]. 山东中医药大学学报, 2008, 32 (2): 172-174.

[3] 李宝红,梁念慈. 莪术油制剂的临床应用及实验研究进展[J]. 中药材,2003,26(1):68-71.
[4] ZHANG L,ZHANG Y C,ZHANG L Y, et al. Lupeol, a dietary triterpene, inhibited growth, and induced apoptosis through down-regulation of DR3 in SMMC7721 cells[J]. Cancer Invest,2009,27(2):163-170.
[5] MING Y L, SONG G, CHEN L H, et al. Anti-proliferation and apoptosis induced by a novel intestinal metabolite of ginseng saponin in human hepato-cellular carcinoma cells[J]. Cell Biol Int, 2007, 31 (10): 1265-1273.
[6] 沈世杰,韩绶缙. 郁金挥发油化学成分的研究[J]. 中草药,1997,28(1):10-13.
[7] 张浩,谢成科,焦文旭. 中药郁金的挥发油成分研究[J]. 天然产物研究与开发,1997,9(1):28-32.
[8] 汤敏燕,孙凌峰,旺洪武,等. 中药郁金挥发油成分及挥发油中蜡质成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2000,12(4):74-78.
[9] 潘小姣,陈勇,韦玉燕,等. 桂郁金茎叶、生品与炮制品挥发油的比较分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011,17(21):107-112.
[10] 张军,石典花. 四种不同药材来源郁金饮片中吉马酮和姜黄素含量的高效液相色谱法测定[J]. 时珍国医国药,2016,27(8):1846-1849.
[11] 李羿,吴浩忠,谭勇,等. 电子鼻在多基原郁金鉴定中的应用[J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21 (1): 99-101.

【责任编辑 刘德文】