

容县八角叶中挥发油成分气质联用分析

韦静¹, 李芳耀^{2*}, 杨新平², 邹登峰²

(1. 桂林医学院研究生学院, 广西 桂林 541004; 2. 桂林医学院药学院, 广西 桂林 541004)

[摘要] 目的:采用 GC-MS 分析容县八角叶挥发油的化学成分。方法:采用超声波辅助水蒸气蒸馏法快速提取容县八角叶挥发油,并通过 GC-MS 联用技术对挥发油中成分进行分析鉴定。结果:八角叶挥发油得率为 1.65%,采用面积归一化法对挥发油成分进行定量分析,共鉴定出 35 个化合物,占挥发油总量的 98.06%。结论:容县八角叶挥发油主要成分为反式茴香脑(71.69%),草蒿脑(5.00%), α -蒎烯(3.52%),顺式茴香脑(2.86%),丁香烯(1.56%),柠檬烯(1.37%),芳樟醇(1.29%)。

[关键词] 八角叶;挥发油;气相色谱-质谱联用;成分分析

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)24-0058-04

Study on Chemical Constitutes of Volatile Oil from Leaves of *Illicium verum* in Rongxian by GC-MS

WEI Jing¹, LI Fang-yao^{2*}, YANG Xin-ping², ZOU Deng-feng²

(1. School of Graduate, Guilin Medical University, Guilin 541004, China;

2. Faculty of Pharmacy, Guilin Medical University, Guilin 541004, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze the chemical constituents of volatile oil from the leaves of *Illicium verum*. in Rongxian. **Method:** The volatile oil was extracted from the leaves by ultrasonicwave assisted steam distillation. The constituents of volatile oil were identified by GC-MS technology. **Result:** The yield of the collected oil of the leaves was 1.65%. Relative content of volatile oil was determined by peak area normalization and 35 kinds of chemical constituents were identified accounting for 98.08% of its total content. **Conclusion:** The principal chemical constituents of the essential oils are trans-anethole(71.69%), estragole (5.00%), α -pinene (3.52%), cis-anethole (2.86%), caryophyllene (1.56%), limonene (1.37%), linalool (1.29%).

[Key words] leaves of *Illicium verum*; volatile oil; GC-MS; components analysis

八角别名八角茴香、大茴香、大料,学名 *Illicium verum* Hook. f. 八角既是一种食用香料又是一味中药,其性温,味辛,有温口开胃、理气止痛、健胃止呕、祛风镇咳等功效,主治肾虚腰痛、胃寒呕吐、寒疝腹

痛、神经衰弱、消化不良等症^[1-2],还具有镇痛、抗炎、抗菌及抗氧化等作用^[3-5]。其干果含有挥发油 5%~8% (主要成分为反式茴香脑和茴香醛)、脂肪油约 22%、蛋白质、倍半萜内酯及其衍生物、黄酮类成分、木脂素类等,其叶也含大量的挥发油约 1.2%。我国八角茴香油的产量占世界总产量的 90% 左右,而广西的产量占全国产量的 85% 以上,容县是广西八角的最主要产地之一。八角叶资源也极为丰富,1 株 8~20 年树龄的八角树,每年产干果 10~60 kg,落叶 20~30 kg,而且四季都有落叶。本实验采用超声波辅助水蒸气蒸馏法快速提取容县八角叶挥发油,运用 GC-MS 联用技术对八角叶挥发油成分进行了定性分析。

[收稿日期] 20110530(008)

[基金项目] 广西教育厅科研项目(201010LX343);桂林医学院青年教师科研启动基金

[第一作者] 韦静,硕士,讲师,从事药物小分子与生物大分子相互作用研究, Tel: jing58er@163.com, Tel: 0773-5893516

[通讯作者] *李芳耀,硕士,讲师,从事有机化学、天然产物活性成分及其结构修饰研究, Tel: 0773-5893586, E-mail: lifangyao2006@163.com

1 材料

5973N-6890 型气相色谱质谱联用仪(美国 Agilent 公司), NIST(98) 谱库, KQ-100 型超声波清洗器(昆山超声波仪器有限公司)。八角茴香的枝叶来自广西容县石头镇,采集时间为 2010 年 11 月,经桂林医学院杜泽乡副教授鉴定为木兰科植物八角茴香 *I. verum* 的叶子,新鲜的八角叶剪成 0.5 ~ 1 cm 的小段备用,所用试剂均为验分析纯。

2 方法

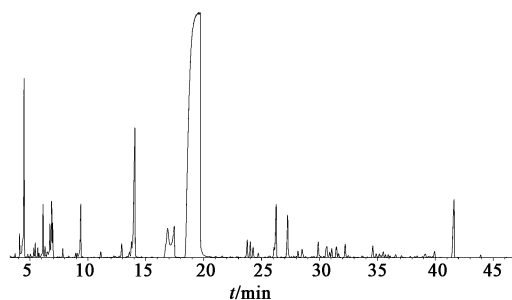
2.1 挥发油的提取 参考文献[6-7]将 100 g 八角枝叶置于烧瓶中,加入 1 000 mL 蒸馏水浸泡 10 h,为了缩短蒸馏时间,提高出油率,蒸馏前采用超声波清洗仪预处理 15 min,然后水蒸气蒸馏提取挥发油,经分液漏斗分液,用无水 Na_2SO_4 干燥得淡黄色液体,出油率为 1.65%。

2.2 气相-质谱分析条件 HP-5MS 毛细管柱(0.25 mm × 30 m, 0.25 μm);柱温程序升温 80 ~ 230 $^{\circ}\text{C}$,初始温度 80 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min,以 2 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 145 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min,再以 3 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 230 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min。载气为高纯 He;分流进样,分流比 1:10;进样温度 250 $^{\circ}\text{C}$,进样量 0.5 μL 。

2.3 质谱条件 质谱接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$;电离方式 EI,离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$,电离功率 70 eV,质量扫描范围 m/z 45 ~ 550,扫描间歇 2.94 次/s。

3 结果与讨论

用气相色谱数据处理系统,以峰面积归一法测得其中各组分的相对百分含量,对总离子流图中的各峰经质谱扫描后得到质谱图,经过 NIST(98 质谱计算机数据系统检索,结合人工谱图解析,按各色谱峰的质谱裂片图与文献核对,对基峰、质荷比和相对丰度等方面进行直观比较,结果八角叶挥发油分离出 40 个色谱峰,见图 1,共鉴定出 35 个化学成分,占总离子峰的 98.06%,见表 1。



续表 1

峰号	t/tim	化合物	分子式	相对含量/%
19	17. 16	anisaldehyde 茴香醛	C ₈ H ₈ O ₂	1. 99
20	19. 34	trans-anethole 反式茴香脑	C ₁₀ H ₁₂ O	71. 69
21	23. 76	α-cubebene 萜澄茄烯	C ₁₅ H ₂₄	0. 47
22	24. 02	2-hydroxy-4-isopropylcyclohepta-2,4,6-trienone 4-异丙基-2-羟基-2,4,6-环庚三烯酮	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0. 37
23	24. 27	4-methoxyphenylacetone 对甲氧基苯丙酮	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0. 27
24	24. 72	β-elemene β-榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	0. 11
25	26. 07	2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)bicyclo[3.1.1]hept-2-ene 2,6-二甲基-6-(4-甲基-3-戊烯基)二环[3.1.1]庚烯	C ₁₅ H ₂₄	1. 41
26	26. 26	caryophyllene 丁香烯	C ₁₅ H ₂₄	1. 56
27	28. 14	1,5,9,9-tetramethylcycloundeca-1,4,7-triene 2,6-二甲基-6-(4-甲基-3-戊烯基)二环[3.1.1]庚烯	C ₁₅ H ₂₄	0. 14
28	28. 50	farnesene 金合欢烯	C ₁₅ H ₂₄	0. 28
29	30. 64	bicyclogermacrene 牛儿烯	C ₁₅ H ₂₄	0. 47
30	30. 88	isoeugenyl methyl ether 异丁香酚甲醚	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	0. 16
31	31. 46	α-farnesene α-麝子油烯	C ₁₅ H ₂₄	0. 32
32	32. 22	δ-cadinene δ-杜松烯	C ₁₅ H ₂₄	0. 34
33	34. 06	nerolidol 橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0. 32
34	35. 51	(-)-globulol 蓝桉醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0. 17
35	39. 93	α-cadinol α-杜松醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0. 20

由表 1 可知,容县八角叶挥发油中已鉴定的 35 个化合物占挥发油总量的 98. 06%, 其中主要成分为反式茴香脑 71. 69%, 草蒿脑 5. 00%, α-蒎烯 3. 52%, 顺式茴香脑 2. 86%, 丁香烯 1. 56%, 2,6-二甲基-6-(4-甲基-3-戊烯基)二环[3.1.1]庚烯 1. 41%, 柠檬烯 1. 37%, 芳樟醇 1. 29% 等, 8 者占挥发油总量的 88. 7%。

容县和藤县是广西八角的主要产区,根据参考文献[8],我们将容县八角叶与藤县八角叶及八角果实中挥发油主要成分相对含量进行对比,其结果见表 2,草蒿脑在容县八角叶挥发油相对含量最高,容县八角叶中顺式茴香脑含量比藤县高,茴香醛和丁香烯含量两地相当。同时容县八角叶挥发油中顺

式茴香脑、柠檬烯、丁香烯和桉叶油醇相对含量明显高于八角果实挥发油中相对含量。研究表明,草蒿脑具有较强的抗抑郁、杀菌、退热等多种药理活性,可用于制杀虫剂、也可用于调制日化 and 食用香精,是重要的医药中间体之一^[9]。容县八角叶挥发油中草蒿脑含量高达 5%,且容县八角叶资源丰富,可对容县八角叶挥发油进行深加工,采用现代分离技术分离草蒿脑及其他主要成分,开发新型香料及活性先导化合物,提高八角叶挥发油附加值,这将大大地推动八角及相关产业的发展。因此,研究容县八角叶中挥发油成分,可以为下一步分离容县八角叶中的草蒿脑提供科学依据,为开发利用容县优势资源八角叶奠定基础。

表 2 容县与藤县八角叶及八角果实挥发油主要成分的差异

来源	反式茴香脑	草蒿脑	顺式茴香脑	茴香醛	丁香烯	柠檬烯	芳樟醇	桉叶油醇
容县八角叶	71. 69	5. 00	2. 86	1. 99	1. 56	1. 37	1. 29	0. 49
藤县八角叶	75. 95	1. 77	0. 88	1. 93	1. 50	4. 25	1. 69	1. 58
八角果实	80. 83	4. 31	0. 41	2. 13	0. 57	0. 54	1. 02	0. 29

HPLC 研究加工、贮藏过程对温郁金化学成分的影响

宋坤, 陈建伟*, 姜国非
(南京中医药大学, 南京 210046)

[摘要] 目的: 使用高效液相色谱法对同一产地温郁金的不同加工、贮藏品中莪术二酮、莪术醇、吉马酮、 β -榄香烯的含量进行考察。方法: 用 Kromasil C18 柱(4.6 mm \times 250 mm, 5 μ m), 以乙腈-水为流动相, 梯度洗脱, 流速 1 mL \cdot min⁻¹; 检测波长 214 nm, 柱温 25 $^{\circ}$ C, 进样量 10 μ L。结果: 鲜品中莪术二酮、莪术醇、吉马酮、 β -榄香烯的质量分数分别为 0.001 201%, 0.039 760%, 0.061 458%, 1.313 8%; 加工品中 4 种成分的质量分数分别为 0.000 711%, 0.054 358%, 0.007 630%, 0.439 7%; 贮藏品中 4 种成分的含量分别为 0.001 168%, 0.113 253%, 0.016 493%, 0.512 7%。结论: 鲜温郁金中的 β -榄香烯、莪术二酮和吉马酮的含量明显高于加工温郁金及贮藏一年的陈品温郁金。加工、贮藏过程对温郁金中 4 种指标成分的含量有一定影响。

[关键词] 温郁金; 加工; 贮藏; 高效液相色谱

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)24-0061-04

Effect of Processing and Storage Method on Chemical Compositions in Lateral Root of *Curcuma wenyujin* By HPLC

SONG Shen, CHEN Jian-wei*, JIANG Guo-fei
(Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210046, China)

[Abstract] **Objective:** Using HPLC method to investigate the four main ingredients including curdione, curcumol, germacrone and β -elemene, in different processing, storage products of *Curcuma wenyujin*. **Method:** Kromasil C₁₈ column (4.6 mm \times 250 mm, 5 μ m) was adopted by a gradient elution with acetonitrile-water as the mobile phase, the flow rate was 1 mL \cdot min⁻¹. The detection wavelength was at 214 nm, column temperature was at

[收稿日期] 20110513(010)

[基金项目] 江苏省普通高校研究生创新计划(CX09B_281Z)

[第一作者] 宋坤, 博士, 副教授, 从事中药材及中药饮片加工研究, Tel: 025-85811513, E-mail: songseng@yeah.net

[通讯作者] * 陈建伟, 硕士, 教授, 博士研究生导师, 从事中药资源与品质评价研究, Tel: 025-85811695, E-mail: chenjiw695@126.com

[参考文献]

- [1] 中国药典. 一部[S]. 2010: 4.
- [2] 黄建梅, 杨春澍. 八角科植物化学成分和药理研究概况[J]. 中国药学杂志, 1998, 33(6): 321.
- [3] 赵俊丽, 骆志成, 武三卯, 等. 八角茴香挥发油抗念珠菌活性的体外研究[J]. 中华皮肤科杂志, 2004, 37(8): 475.
- [4] 曹雁平. 食品调味技术[M]. 北京: 轻工业出版社, 2002: 113
- [5] De M, De A K, Sen P, et al. Antimicrobial properties of star anise (*Illicium verum* Hook. f.) [J]. *Hytotherapy* Res, 2002, 16(1): 94.
- [6] 韦小杰, 陈小鹏, 王琳琳, 等. 八角油提取新方法的研究[J]. 食品工业科技, 2003, 24(3): 41.
- [7] 苏秀芳, 秦健梅. 超声辅助法提取剑叶龙血树根总黄酮的工艺研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(10): 97.
- [8] 梁颖, 陶勇, 张小红, 等. 八角茴香不同部位挥发油化学成分 GC-MS 分析[J]. 中药材, 2010, 33(7): 1102.
- [9] 梁忠云, 王国聪. 草蒿脑资源及生物活性应用研究进展[J]. 广西林业科学, 2010, 39(1): 49.

[责任编辑 蔡仲德]