广西地枫皮不同部位挥发油化学成分比较

霍丽妮*, 李培源, 邓超澄, 卢汝梅, 何春玲, 卢澄生
(广西中医学院药学院, 南宁 530001)

[摘要] 目的: 分析地枫皮叶、茎(去皮)及茎皮挥发油的化学成分。方法: 采用水蒸气蒸馏法提取地枫皮不同部位挥发油, 用气相色谱-质谱联用法(GC-MS)分析鉴定其化学成分。结果: 地枫皮叶分离出 118 个色谱峰, 共鉴定 52 个化合物, 占挥发油总量的 98.02%; 其茎(去皮)提取的挥发油中共分离出 63 个色谱峰, 共鉴定 25 个化合物, 占挥发油总量的 94.90%; 其茎皮提取的挥发油中共分离出 124 个色谱峰, 共鉴定 68 个化合物, 占挥发油总量的 92.10%。结论: 地枫皮叶、茎(去皮)、茎皮 3 个部位挥发油主要成分均为异黄樟脑, 其中以其茎(去皮)的含量最高, 达到 68.75%, 但其他组分及含量相差较大。

[关键词] 地枫皮; 挥发油; 不同部位; 气相色谱-质谱联用
[中图分类号] R284.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-9903(2010)16-0081-04

Comparison of Chemical Constituents of Essential Oils from Different Parts of *Illicium difengpi* in Guangxi

HUO Li-ni, LI Pei-yuan, DENG Chao-cheng, LU Ru-mei, HE Chun-ling, LU Cheng-sheng*
(Guangxi Traditional Chinese Medical University, Department of Pharmacy, Nanning 530001, *China)*

[Abstract] **Objective:** To analyze the chemical constituents of essential oils from *Illicium difengpi* in Guangxi. **Method:** The essential oils were extracted by steam distillation, and then the constituents were separated and identified by GC-MS. **Result:** 118 compounds were isolated and 58 compounds were identified in the leaves that composed about 98.02% of the total essential oils; 63 compounds were isolated and 25 compounds were identified in the stem stripped of the bark that composed about 94.90% of the total essential oils; And 124 compounds were isolated and 68 compounds were identified in the stem bark that composed about 92.10% of the total essential oils. **Conclusion:** There are some differences in the chemical constituents and contents in the above mentioned three parts, the principal chemical constituents of the essential oils are Isosafrole, especially containing in the stem stripped of the bark, reaching to 68.75%.

[Key words] *Illicium difengpi*; essential oils; different parts; GC-MS

八角科植物地枫皮 *Illicium difengpi* B. N. Chang. et al., 又名钻地枫, 追地枫, 高山龙等, 分布于广西西南部地区, 其干燥树皮为《中国药典》(2010 年版一部)收载的广西特产药材, 有祛风除湿, 行气止痛的功效, 用于风湿痹痛, 腰肌劳损, 蜈蚣咬伤等疾病[1]。文献报道地枫皮树皮中主要化学成分有挥发油[2]、地枫皮素、厚朴酚、β谷甾醇[3]和环三萜酸类[4]等; 药理学研究[5]表明其具有一定的抗炎、镇痛等作用。但是目前研究仅集中在其树皮, 对植物的其他部位如叶、茎等的药理作用及化学成分迄今尚未有文献报道, 为了进一步开发利用广西中草药植物资源, 扩大地枫皮的药用部位, 我们采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对地枫皮的叶、茎(去皮)及茎皮的挥发油化学成分进行了对比分析研究。

1 仪器与材料

美国 Agilent5973N GC-MS 联用仪; 地枫皮采自广西德保县, 经广西中医学院壮医药学院韦松基教

[收稿日期] 20100712(001)
[通讯作者] * 霍丽妮, 硕士, 讲师, 主要从事中药化学成分及质量标准研究, Tel: 15994365816, E-mail: huolini@126.com

授鉴定为 *I difengpi*。

2 方法与结果

2.1 挥发油的提取 新鲜地枫皮采集后将叶、茎及茎皮分开，分别称取 218.58，120.12，104.80 g，用挥发油提取器按常规方法提取 5 h。用无水乙醚萃取，取乙醚层用无水硫酸钠干燥过夜，挥去乙醚，得到有芳香气味的淡黄色油状液体，得率分别为 1.27%，0.03% 和 0.49%。

2.2 GS-MS 测定条件

2.2.1 气相色谱条件 色谱柱 HP-5MS 毛细管柱（0.25 mm ×30 m，0.25 μm）；进样量 1.0 μL，载气为氦气，流速 1.0 $mL \cdot min^{-1}$；柱初温 70 ℃，保持 2 min，以 10 $℃ \cdot min^{-1}$ 速率升温至 140 ℃，保持 3 min，再以 8 $℃ \cdot min^{-1}$ 速率升温至 200 ℃，保持 3 min，最后以 20 $℃ \cdot min^{-1}$ 速率升温至 280 ℃，分流比 20 :1；倍增器电压 1 294 V；接口温度 280 ℃。

2.2.2 质谱条件 电离方式 EI，电子能量 70 eV；离子源温度 230 ℃；质量扫描范围 m/z 40 ～550。

2.3 化学成分分析 样品用重蒸乙醚稀释离心后进样，按上述测定条件进行 GC-MS 分析，所得色谱和质谱信息经计算机数据处理系统进行自动检索和人工检索、对照和解析，鉴定地枫皮各部位挥发油中的化学成分，用面积归一化法确定了各成分的质量分数。从地枫皮叶挥发油中共分离出 118 个色谱峰，共鉴定 52 个化合物，占挥发油总量的 98.02%；其茎（去皮）提取的挥发油中共分离出 63 个色谱峰，共鉴定 25 个化合物，占挥发油总量的 94.90%；其皮提取的挥发油中共分离出 124 个色谱峰，共鉴定 68 个化合物，占挥发油总量的 92.10%。见表 1（仅列出相对含量≥0.1% 的化合物）。

表 1 地枫皮叶、茎（去皮）、茎皮挥发油化学成分分析结果

No.	t/mim	化合物	分子式	相对分子质量	质量分数/%		
					叶	茎（去皮）	茎皮
1	3.34	1，7，7-三甲基三环[2.2.1.0（2，6）]庚烷 1,7,7-trimethyltricyclo[2.2.1.0（2，6）]heptane	$C_{10}H_{16}$	136.23	0.50	-	-
2	3.51	α-蒎烯 α-pinene	$C_{10}H_{16}$	136.23	5.53	-	-
3	3.74	莰烯 camphene	$C_{10}H_{16}$	136.23	0.94	-	0.18
4	4.18	β-蒎烯 β-pinene	$C_{10}H_{16}$	136.23	7.43	-	2.36
5	4.27	β-月桂烯 β-myrcene	$C_{10}H_{16}$	136.23	0.80	-	-
6	4.50	α-水芹烯 α-phellandrene	$C_{10}H_{16}$	136.23	0.13	-	-
7	4.67	3-蒈烯 3-carene	$C_{10}H_{16}$	136.23	0.72	-	0.23
8	4.77	2-蒈烯 2-carene	$C_{10}H_{16}$	136.23	0.77	-	0.20
9	5.05	桉树脑 eucalyptol	$C_{10}H_{18}O$	154.25	9.52	-	4.77
10	5.14	（*Z*）-罗勒烯 （*Z*）-ocimene	$C_{10}H_{16}$	136.23	0.11	-	-
11	5.34	γ-萜品烯 γ-terpinene	$C_{10}H_{16}$	136.23	1.08	-	0.34
12	5.79	异松油烯 terpinolene	$C_{10}H_{16}$	136.23	0.75	-	0.32
13	6.09	β-芳樟醇 β-linalool	$C_{10}H_{18}O$	154.25	13.26	1.53	9.30
14	6.73	（-）-樟脑 （-）-camphor	$C_{10}H_{16}O$	152.23	1.77	0.13	-
15	6.89	异龙脑 isoborneol	$C_{10}H_{18}O$	154.25	0.20	-	t*
16	7.22	4-萜品醇 4-terpineol	$C_{10}H_{18}O$	154.25	2.41	0.18	1.11
17	7.44	*d*-萜品醇 *d*-terpineol	$C_{10}H_{18}O$	154.25	3.47	-	-
18	7.91	（*Z*）-香叶醇 （*Z*）-geraniol	$C_{10}H_{18}O$	154.25	0.15	-	t
19	8.30	3，7-二甲基-1，6-辛二烯-3-醇 1,6-octadien-3-ol，3，7-dimethyl-	$C_{10}H_{18}O$	154.25	0.35	-	-
20	9.01	异黄樟脑 isosafrole	$C_{10}H_{10}O_2$	162.19	38.12	68.75	57.16
21	9.84	3-（2-丙烯基）-2-甲氧基-苯酚 phenol，2-methoxy-3-（2-propenyl）-	$C_{10}H_{12}O_2$	164.19	0.43	-	-

续表 1

No.	t/mim	化合物	分子式	相对分子质量	质量分数/%		
					叶	茎(去皮)	茎皮
22	10.18	α-毕澄茄烯 α-cubebene	$C_{15}H_{24}$	204.35	0.46	0.90	0.85
23	10.45	β-榄香烯 (-)-β-elemene	$C_{15}H_{24}$	204.35	0.35	0.70	0.59
24	11.08	石竹烯 caryophyllene	$C_{15}H_{24}$	204.35	2.79	1.50	1.23
25	11.29	α-佛手柑油烯 α-bergamotene	$C_{15}H_{24}$	204.35	t	-	0.20
26	11.79	α-石竹烯 α-caryophyllene	$C_{15}H_{24}$	204.35	0.52	0.63	0.50
27	11.95	别香橙烯 alloaromadendrene	$C_{15}H_{24}$	204.35	t	0.23	0.22
28	12.27	β-绿叶烯 β-patchoulene	$C_{15}H_{24}$	204.35	0.18	-	-
29	13.59	大香叶烯-*D* germacrene *D*	$C_{15}H_{24}$	204.35	0.12	-	0.38
30	12.76	γ-芹子烯 γ-selinene	$C_{15}H_{24}$	204.35	0.48	-	-
31	13.15	γ-荜澄茄烯 γ-cadinene	$C_{15}H_{24}$	204.35	t	-	0.17
32	13.34	(-)-β-荜澄茄烯 (-)-β-cadinene	$C_{15}H_{24}$	204.35	0.52	-	1.68
33	13.91	榄香醇 elemol	$C_{15}H_{26}O$	222.37	0.46	0.72	0.42
34	14.15	(*Z*)-橙花叔醇 (*Z*)-nerolidol	$C_{15}H_{26}O$	222.37	0.30	-	0.31
35	14.51	1,1,7-三甲基-4-亚甲基十氢-1H-环丙[e]并薁-7-醇 decahydro-1H-cyclopropa [e] azulen-7-ol; 1, 1, 7-trimethyl-4-methylene	$C_{15}H_{26}O$	222.37	0.15	1.28	-
36	15.53	γ-桉叶醇 γ-eudesmol	$C_{15}H_{26}O$	222.37	0.51	-	0.16
37	15.72	τ-依兰油醇 τ-muurolol	$C_{15}H_{26}O$	222.37	0.71	4.37	3.34
38	15.96	α-杜松醇 α-cadinol	$C_{15}H_{26}O$	222.37	1.20	5.87	-
39	25.20	六十九碳烷酸 nonahexacontanoic acid	$C_{69}H_{138}O_2$	999.07	t	-	0.22
40	6.35	(-)-α-松油醇 (-)-α-terpineol	$C_{10}H_{18}O$	154.25	-	0.47	-
41	7.20	胡椒酮 piperitone	$C_{10}H_{16}O$	152.23	-	0.21	-
42	10.62	(*E*)-α-香柠檬烯 (*E*)-α-bergamotene	$C_{15}H_{24}$	204.35	-	0.23	-
43	11.46	γ-依兰油烯 γ-muurolene	$C_{15}H_{24}$	204.35	-	0.22	-
44	11.57	β-荜澄茄烯 β-cubebene	$C_{15}H_{24}$	204.35	-	1.12	-
45	11.84	α-芹子烯 α-selinene	$C_{15}H_{24}$	204.35	-	1.80	-
46	12.30	(+)-δ-荜澄茄烯 (+)-δ-cadinene	$C_{15}H_{24}$	204.35	-	2.16	0.18
47	12.59	α-荜澄茄烯 (α-cadinene)	$C_{15}H_{24}$	204.35	-	0.10	-
48	13.00	橙花叔醇 nerolidol	$C_{15}H_{26}O$	222.37	-	0.60	-
49	13.42	二环大香叶烯 bicylogermacrene	$C_{15}H_{24}$	204.35	-	0.55	-
50	13.54	4,10-二甲基-7-异丙基二环[4.4.0]癸-1,4-二烯 4,10-dimethyl-7-isopropyl[4.4.0]-bicyclo-1,4-decadiene	$C_{15}H_{24}$	204.35	t	0.27	t
51	18.97	棕榈酸 hexadecanoic acid	$C_{16}H_{32}O_2$	256.42	-	0.38	-
52	3.53	(-)-α-蒎烯 (-)-α-pinene	$C_{10}H_{16}$	136.23	-	-	1.02
53	7.19	樟脑 camphor	$C_{10}H_{16}O$	152.23	-	-	0.36
54	8.04	(+)-α-萜品醇 (+)-α-terpineol	$C_{10}H_{18}O$	154.25	-	-	1.66
55	11.75	甲基丁子香酚 methyleugenol	$C_{11}H_{14}O_2$	178.23	-	-	0.25
56	12.80	异丁香酚 isoeugenol	$C_{10}H_{12}O_2$	164.20	-	-	0.13

续表 1

No.	t/mim	化合物	分子式	相对分子质量	质量分数/%		
					叶	茎(去皮)	茎皮
57	14.07	4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-(1α, 4aα, 8aα)-八氢萘 naphthalene, 4a, 5, 6, 8a-hexahydro-4, 7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1α, 4aα, 8aα)-1, 2,	$C_{15}H_{24}$	204.35	-	-	0.37
58	14.24	香橙烯 aromadendrene	$C_{15}H_{24}$	204.35	-	-	0.11
59	15.72	6,10,11,11-四甲基-7-三环[6.3.0.1(2,3)] 十一碳烯 tricyclo[6.3.0.1(2,3)]undec-7-ene, 6,10,11,11-tetramethyl-	$C_{15}H_{24}$	204.35	-	-	0.10
60	15.96	斯巴醇 spathulenol	$C_{15}H_{24}O$	220.35	-	-	0.50
61	16.26	γ-古芸烯 γ-gurjunene	$C_{15}H_{24}$	204.35	-	-	0.17
62	16.48	(+)-β-芹子烯 (+)-β-selinene	$C_{15}H_{24}$	204.35	-	-	0.18
63	17.82	2-甲基-4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯基)-2-丁酮 2-methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal	$C_{14}H_{22}O$	206.32	-	-	0.15
64	18.66	(7R,8R)-7-甲基-4-异亚丙基-8-羟基二环[5.3.1]十一碳-1-烯 7R, 8R-8-hydroxy-4-isopropylidene-7-methylbicyclo[5.3.1]undec-1-ene	$C_{15}H_{24}O$	220.35	-	-	0.15
65	28.21	二十碳烷 eicosane	$C_{20}H_{42}$	282.55	-	-	0.10

注: t 为 trace(微量)。

3 讨论

由表 1 分析结果可知,地枫皮叶的挥发油含量较高的成分有异黄樟脑(38.12%)、β-芳樟醇(13.26%)、桉树脑(9.52%)、β-蒎烯(7.43%)、α-蒎烯(5.53%)、d-萜品醇(3.47%)、石竹烯(2.79%)、4-萜品醇(2.41%)、(-)-樟脑(1.77%)、α-杜松醇(1.20%)、γ-萜品烯(1.08%)等,其茎(去皮)的挥发油含量较高的成分有异黄樟脑(68.75%)、α-杜松醇(5.87%)、α-蒎烯(5.53%)、τ-依兰油醇(4.37%)、(+)-δ-荜澄茄烯(2.16%)、α-芹子烯(1.80%)、β-芳樟醇(1.53%)、石竹烯(1.50%)、1,1,7-三甲基-4-亚甲基十氢-1H-环丙[e]并薁-7-醇(1.28%)、β-荜澄茄烯(1.12%)、γ-萜品烯(1.08%)等;其茎皮的挥发油含量较高的成分有异黄樟脑(57.16%)、β-芳樟醇(9.30%)、桉树脑(4.77%)、τ-依兰油醇(3.34%)、β-蒎烯(2.36%)、(-)-β-荜澄茄烯(1.68%)、(+)-α-萜品醇(1.66%)、石竹烯(1.23%)、4-萜品醇(1.11%)、(-)-α-蒎烯(1.02%)等。

从实验结果看,地枫皮叶含有丰富的挥发油,得油率达 1.27%,远高于茎(去皮)、茎皮两个部位。其 3 个部位挥发油主要成分均为异黄樟脑,但其他组分及含量相差较大,其中地枫皮叶共有 33 个化学成分与茎皮相同,而茎(去皮)仅有 14 个成分与其叶相同。另外,本研究中广西德保产的地枫皮叶、茎(去皮)及茎皮挥发油的主要成分与文献报道[2]广西都安产地枫皮树皮挥发油主要成分差别较大,前者化学成分以异黄樟脑为主,并由萜类及其含氧化合物组成,而后者含量最高的组分为黄樟醚,这可能由于植物部位或者产地以及气候等不同因素造成其挥发油化学成分也有所差异。挥发油在八角科植物中较为常见,异黄樟脑可用于配制皂用香精,目前市场需求量较大;萜类化合物具有止血、抗炎、止痛、消肿、健胃、降血压、清热解毒等功效[6]。本研究将为广西地枫皮资源的进一步开发利用提供科学依据。

[参考文献]

[1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 1575.

[2] 刘布鸣, 赖茂祥, 蔡全玲, 等. 地枫皮假地枫皮大八角 3 种植物挥发油化学成分对比分析[J]. 药物分析杂志, 1996, 16(4): 236.

[3] 黄平, 杨敏, 赖茂祥, 等. 中药地枫皮的化学成分研究[J]. 药学学报, 1996, 31(4): 278.

[4] 黄平, 西正敏, 郑学忠, 等. 中药地枫皮中三萜酸类成分研究[J]. 药学学报, 1997, 32(9): 704.

[5] 刘元, 韦焕英, 姚树汉, 等. 地枫皮类药理作用研究[J]. 湖南中医药导报, 1997, 3(2/3): 71.

[6] 国家中医药管理局情报中心. 植物药有效成分手册[M]. 北京: 北京人民出版社, 1986: 1301.

[责任编辑 邹晓翠]