

贵州野生与栽培山苍子油的提取与 GC-MS 分析

班大明, 赵欧(贵州师范大学, 贵阳 550001)

摘要: 目的 为贵州山苍子的提取工艺和引种栽培提供科学依据。方法 用正交实验优化水蒸气蒸馏的提取条件, 从野生和栽培的山苍子果实中提取山苍子油, 并用 GC-MS 对其进行定性定量分析。结果 通过对正交试验结果的比较得出最优化的提取条件, 并用 GC-MS 定性定量分析两者所含成分异同及相对百分含量。结论 栽培与野生山苍子油的主要化学成分基本相同, 且栽培的出油率更高, 可以大力推广栽培种植。

关键词: 山苍子; 正交试验; GC-MS

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1007-7693(2011)01-0051-04

GC-MS Analysis of Volatile Oil Obtained from Two Kinds of Litsea Cubebas

BAN Daming, ZHAO Ou(*Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China*)

ABSTRACT: OBJECTIVE The study can provide scientific theory for extraction and cultivation technologies of Guizhou Litsea cubeba. **METHODS** With steam distillation extraction method, cubeba fruits essential oil was extracted from the wild and cultivated fruits cubeba. The optimum conditions were determined by orthogonal test methods. The qualitative and quantitative analysis of cubeba fruits essential oil were carried out with GC-MS. **RESULTS** The optimum conditions were

基金项目: 贵州省科学技术基金项目(黔科合 J 字[2009]40 号)

作者简介: 班大明, 男, 博士, 副教授

Tel: 13984374705

E-mail: 25724316@qq.com

concluded by comparing the results of orthogonal test methods. And chemical components and relative contents were identified by GC-MS. **CONCLUSION** The chemical components of the wild and cultivated cubeba fruits essential oil were similar. And the cultivated *Litsea cubeba* contains much more essential oil than the wild. So it can be cultivated widely.

KEY WORDS: *Litsea cubeba*; orthogonal test method; GC-MS

山苍子(*Litsea cubeba*)别名山胡椒、木姜子,为樟科木姜子属的落叶灌木或小乔木^[1]。山苍子有 250 余种,中国约有 46 种,在我国广布于长江以南,广西、广东、福建、江西、江苏、浙江、湖南、云南、贵州、四川等省,迄今仍以野生为主,分布于低山丘陵区^[2]。山苍子的叶、花、根及果皮均含有芳香油,是重要的芳香植物,可提炼山苍子油,油中含柠檬醛、高级醇、有机酸,其中主要成分为柠檬醛^[3-4]。山苍子为雌雄异株植物,风媒体,对地理条件要求不高,在土壤瘠薄的山坡或山顶生长也较好^[5]。

研究表明柠檬醛有抗黄曲霉毒素的作用,直接用山苍子油能消除稻谷中的黄曲霉^[6]。山苍子油对蚕豆、玉米等作物的成虫有较高熏杀作用,此外山苍子油用于防治茶树、棉花黄萎病,防治茶毛虫和红锈草病都有一定的作用,且对人体无毒,不污染环境,又有宜人的香味。在制药方面,山苍子油具有抗心律失常作用。武汉第四制药厂试制医疗冠心病、心绞痛药取得成效^[6]。北京中医学院研究山苍子油作为抗真菌药物也取得成功。湖北省中药研究所用山苍子油制备妇炎清栓剂已取得成果。同时,山苍子油中的柠檬醛也是合成紫罗兰酮的重要原料。但是该资源目前处于低值单调的利用现状,此次对贵州安顺地区栽培的与贵州野生的山苍子油成分进行分析研究,以便全面了解其异同,为建立以栽培种植为基础、培育优良品种的种植技术,及合理开发利用黔产山苍子提供科学依据。

1 实验

1.1 材料

贵阳地区野生品为当年 12 月结果的山苍子果实;栽培品为安顺鸿祥绿色产业有限责任公司提供的当年 8~9 月所结的果实。由贵州师范大学分析测试中心杨占南副教授鉴定均为山苍子果实。

1.2 仪器和试剂

GC-MS(QP2010)(日本岛津),挥发油提取器(贵州渝达化工有限公司),正己烷(分析纯,成都市科龙化工仪器厂)。

1.3 气相色谱条件

载气: He; 石英毛细管柱 SE-54 MS(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 升温程序: 50 °C 保持 3 min, 以 5 °C·min⁻¹ 升至 90 °C 保持 3 min, 以 4 °C·min⁻¹ 速度升至 115 °C, 保持 1 min, 以 8 °C·min⁻¹ 升至 200 °C, 保持 1 min。柱前压: 80 kPa; 柱流量: 1 mL·min⁻¹; 进样量: 0.2 μL; 进样口温度: 270 °C; 分流比: 10:1。

1.4 质谱条件

离子源为 EI; 电离电压: 70 eV; 离子源温度: 270 °C; 质量范围: *m/z* 30~400; 扫描周期: 1 s。

1.5 提取方法

采用水蒸气蒸馏法,本实验选定 3 因素(粉碎粒度、浸泡时间、提取时间)、2 水平作正交实验,以挥发油的相对含量为考察指标。取野生和栽培品各 100 g,用挥发油提取器进行提取,收集挥发油并称重,挥发油为淡黄色,具有特殊刺激气味,正交试验结果见表 1(野生)及表 2(栽培)。

表 1 正交试验结果(野生)

Tab1 Result of orthogonal test (wild)

组别	粒度(A)	提取时间(B)/h	浸泡时间(C)/h	收率/%
1	不粉碎	3	8	1.28
2	不粉碎	4	6	1.31
3	粉末(未过筛)	3	6	1.27
4	粉末(未过筛)	4	8	1.38
K ₁	2.59	2.55	2.58	
K ₂	2.65	2.69	2.66	
R	0.06	0.14	0.08	

表 2 正交试验结果(栽培)

Tab 2 Result of orthogonal test(cultivated)

组别	粒度(A)	提取时间(B)/h	浸泡时间(C)/h	收率/%
1	不粉碎	3	8	1.40
2	不粉碎	4	6	1.48
3	粉末(未过筛)	3	6	1.32
4	粉末(未过筛)	4	8	1.60
K ₁	2.88	2.72	2.80	
K ₂	2.92	3.08	3.00	
R	0.04	0.36	0.20	

2 结果

2.1 正交实验的结果

表中的 K₁、K₂ 为相应水平的收率总和, R 为

极差, 即 $R=K_{\max}-K_{\min}$ 。根据这两项数据可得到最佳试验参数。从表 1 和表 2 可以看出: (A) $K_1<K_2$; (B) $K_1<K_2$; (C) $K_2>K_1$, 所以实验的最佳试验参数为: 粉末(未过筛)、浸泡 8 h、提取时间为 4 h, 且由 R 可知, 提取时间是主要的影响因素。两个品种所得挥发油的平均得油率及性状见表 3。

表 3 两个样品的得油率及性状(n=5)

Tab 3 Yields and character of volatileoil extracted from two different samples(n=5)

品种	性状	时间/h	平均收率/%
1	淡黄色	4	1.34
2	黄色	4	1.57

2.2 GC-MS 分析

取山苍子挥发油 0.2 μ L, 用气相色谱-质谱联用仪进行分析鉴定。两个品种提取的山苍子挥发

油的总离子流图见图 1。所得组分质谱图通过计算机数据库检索, 并与标准图谱核对, 再结合有关文献, 鉴定出两个品种中挥发油的化学组分, 并用峰面积归一法分别对其进行定量分析, 结果见表 4。

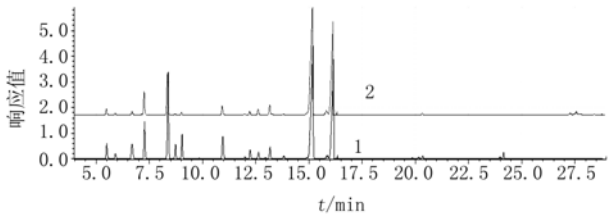


图 1 两种样品挥发油的总离子流图

1-野生; 2-栽培

Fig 1 The total ion chromatogram of the volatile oil from two different samples

1-wild; 2-cultivated

表 4 两种样品挥发油的化学成分分析结果

Tab 4 Analytical results of chemical components of the volatile oil extracted from two different samples

组别	保留时间/ ± 0.03 min	相似度	化合物	分子量	分子式	野生的含量/%	种植的含量/%
1	5.48	96	α -蒎烯	136	$C_{10}H_{16}$	1.51	1.30
2	5.89	94	苾烯; 樟脑萜	136	$C_{10}H_{16}$	0.94	0.43
3	6.69	95	β -蒎烯	136	$C_{10}H_{16}$	2.51	0.84
4	7.26	85	6-甲基-5-庚烯-2-酮	224	$C_{14}H_{24}O_2$	5.84	4.10
5	8.35	92	柠檬烯	136	$C_{10}H_{16}$	13.37	7.87
6	8.71	95	(E)-罗勒烯	136	$C_{10}H_{16}$	2.24	0.23
7	9.01	96	(E)-3,7-二甲基-3,6-辛二烯	136	$C_{10}H_{16}$	2.08	0.54
8	10.93	93	香橙油; 沉香油醇	154	$C_{10}H_{18}O$	3.52	2.20
9	11.98	89	α -柠檬醛	152	$C_{10}H_{16}O$	0.24	0.29
10	12.22	96	香茅醛	154	$C_{10}H_{18}O$	1.40	0.85
11	12.61	89	顺式马鞭草烯醇	152	$C_{10}H_{16}O$	1.14	1.35
12	12.95	94	龙脑	154	$C_{10}H_{18}O$	0.22	
13	13.16	88	薷烷	152	$C_{10}H_{16}O$	1.03	1.40
14	13.81	94	松油醇	154	$C_{10}H_{18}O$	0.53	
15	15.16	97	(Z)- β -柠檬醛	152	$C_{10}H_{16}O$	32.00	42.05
16	15.83	95	α -松油醇	154	$C_{10}H_{18}O$	0.75	1.68
17	16.13	97	(E)-柠檬醛	152	$C_{10}H_{16}O$	23.38	28.60
18	19.85	94	癸酸乙酯	200	$C_{12}H_{24}O_2$	0.13	
19	20.17	95	龙牛儿酸	168	$C_{10}H_{16}O_2$	0.25	
20	20.32	93	石竹烯	204	$C_{15}H_{24}$	0.48	0.42
21	23.98	90	石竹烯氧化物	220	$C_{15}H_{24}O$	0.32	
22	24.15	94	十二烷酸乙酯	228	$C_{14}H_{28}O_2$	0.71	
23	27.27	93	十八二烯酸甲酯	294	$C_{19}H_{34}O_2$		0.48
24	27.57	89	(E)-9-十八烯酸甲酯	296	$C_{19}H_{36}O_2$		1.07

3 讨论

通过正交实验的极差分析,优化了水蒸气蒸馏法提取山苍子油的实验条件,其中提取时间是主要影响因素,其次是浸泡时间与粒度。因此在提取时,要控制好提取时间,因为加热时间过长,提取温度过高,易使低沸点的挥发油成分发生分解,降低收率。

通过 GC/MS 分析,两种挥发油共检出 24 个组分。其中野生品所得挥发油分离出 26 个峰,检出 22 种化学成分,占挥发油总含量的 94.59%;栽培品所得挥发油共分离出 28 个峰,检出 18 种成分,占挥发油总含量的 95.70%。

通过比较两种挥发油的化学成分发现,所含主要成分基本相同,主要为: β -柠檬醛, (E)-柠檬醛, 柠檬烯等。而且栽培品中柠檬醛含量(70.99%)远大于野生品(55.62%)中含量,据此断定栽培品完全可满足大量提取柠檬醛的要求。而栽培品中的主要萜烯类化学成分与野生品中基本都相同,如柠檬醛、苾烯、柠檬烯、香茅醛、蒎烯等,这些化合物都是具有活性的有效成分,其分别具有驱虫、镇咳、抗菌、抗病毒等作用。

综合上述分析,尽管山苍子精油的化学组成复杂,野生与栽培品所得挥发油的成分、含量均有一定差异,但它们的主成分完全相同,仅在含量上有一定差别,且安顺地区栽培的山苍子中柠

檬醛含量高于野生品的含量,据此断定,可以大力推广山苍子的种植来满足提取柠檬醛的需求;同时安顺地区栽培品中的萜烯类化学成分与野生品中的基本相同,据此推测从某种程度上其具有替代野生品的价值。通过 GC/MS 分析手段,对两个品种提取的山苍子挥发油进行了定性、定量分析,对进一步合理开发利用山苍子在创制中成药新品种、综合利用等方面提供了一定的科学依据。

REFERENCE

- [1] CHEN X H. Study on technology of Litsea cubeba oil industrialization in China [J]. Flavour Fragrance Cosmetics(香料香精化妆品), 2002, 8(4): 31-37.
- [2] FANG X J. Function and application of Litsea cubeba extraction oil [J]. Hunan Forestry Sci Technol(湖南林业科技), 2007, 34(3): 82-84.
- [3] QING C. Chrestomathy of Organic Chemistry Lab Assistant (有机实验员读本) [M]. Shanghai: The Publishing Company of South China University of Technology, 2008: 105-110.
- [4] ZHAO M Q, SU C T, JI X M. Research advance of integrated utilization of litsea cubeba oil [J]. J Anhui Agricultural Sci(安徽农业科技), 2007, 35(25): 7866-7868.
- [5] CHEN M P, HE D T, MEI X B. The development and utilization of the wild Litsea cubeba in Jingning county [J]. Anhui Agriculture(现代农业科技), 2009, (18): 135, 138.
- [6] SHAN X J, WAN L, DONG X N. The researching progress of Litsea cubeba oil controlling epiphyte [J]. Chin J Mycology(中国真菌学杂志), 2007, 2(4): 253-256.