

草豆蔻挥发油化学成分的 GC/MS 研究

于 萍 崔兆杰 邱 琴¹ 刘廷礼¹ 李建光² (济南 250100 山东大学环境工程系; ¹ 济南 250100 山东大学实验中心; ² 济南 250100 山东大学环境工程系)

摘要 目的: 用气相色谱-质谱法对草豆蔻挥发油进行化学成分的分析。方法: 采用水蒸气蒸馏法从草豆蔻中提取挥发油。试用不同类型的毛细管柱进行分析, 找出最佳分析条件, 用归一化法测定各组分的相对百分含量, 并用气相色谱-质谱法对其化学成分进行鉴定。结果: 共鉴定了 37 个成分, 占挥发油总成分的 88% 以上。结论: 此方法稳定可靠, 重现性好, 适用于中药挥发油的化学成分分析。

关键词 草豆蔻; 挥发油; 气相色谱-质谱; 毛细管气相色谱

Study of chemical constituents of the essential oil from *Alpinia katsumadai* Hayata by GC-MS

Yu Ping, Cui Zhaojie, Qiu Q in¹, Liu Tingli¹, Li Jianguang² (Department of Environmental Engineering, Shandong Univ, Jinan 250100; ¹Experimental Center, Shandong Univ, Jinan 250100; ²Department of Environmental Engineering, Shandong Univ, Jinan 250100)

ABSTRACT **OBJECTIVE:** The chemical components of the essential oil from *Alpinia kaysumadai* Hayata were analyzed by GC-MS. **METHOD:** The essential oil was extracted from *Alpinia katsumadai* Hayata by steam distillation. The components analyzed with the different kinds of capillary columns. The optimum separated and analytical conditions were researched. The amount of the components from the essential oil were determined by normalization method. The components separated were identified by GC-MS. **RESULTS:** There are 37 components composed of about 88% of the total essential oil were separated and identified. **CONCLUSION:** The method is reliable, stabilize and has good repeatability. This method can be applied to the analysis of the essential oil components extracted from Chinese traditional medicine components.

KEY WORDS *Alpinia katsumadai* Hayata, essential oil, GC-MS, capillary GC

草豆蔻为姜科植物草豆蔻 *Alpinia katsumadai* Hayata. 的干燥近成熟种子, 主要分布于海南、雷洲半岛、广西玉林等地^[1]。具有燥湿健脾, 温胃止呕, 用于寒湿内阻, 脘腹胀满冷痛, 暖气呕逆, 不思饮食^[2]。草豆蔻挥发油的化学成分较为复杂, 而现已报道的草豆蔻挥发油成分较少^[3, 4], 且不同产地的草豆蔻挥发油成分也有明显的差异。本文采用广西玉林所产草豆蔻的干燥近成熟种子, 以水蒸气蒸馏法蒸出挥发油, 经无水硫酸钠干燥后, 进行毛细管气相色谱分析, 共分离出 42 个峰, 以归一化法计算了各个峰的相对含量, 用气相色谱-质谱法从中共鉴定了 37 个成分, 占挥发油总成分的 88% 以上。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

GC-9A 型气相色谱仪(日本岛津); C-R2A 型数据处理系统(日本岛津); HP-GC-5890-5970 BMSD 型色谱-质谱联用仪(美国)

1.2 试验材料与试剂

草豆蔻(采自广西玉林, 由山东大学生命科学院郑亦津

教授鉴定); 无水硫酸钠(分析纯, 天津市塘沽滨海化工厂)。

2 实验方法

2.1 挥发油的提取

将草豆蔻粉碎后, 用挥发油提取器按常规水蒸气蒸馏法提取挥发油, 经无水硫酸钠干燥后得挥发油, 收油率为 0.8%。挥发油为淡黄色透明油状物, 具有特殊浓郁香味。

2.2 气相色谱分析条件

石英毛细管柱 SE-54, 30m × 0.25mm; 色谱柱程序升温条件: 初始温度 80℃, 初始温度保持时间 6.5min, 升温速度 4℃/min, 最终温度 230℃, 最终温度保持时间 10min; 载气 N₂; 分流比 1: 50; 柱前压 49kPa; 检测器及气化室温度为 270℃。

2.3 气相色谱-质谱分析条件

石英毛细管柱 SE-54, 30m × 0.25mm; 色谱柱程序升温条件: 初始温度 80℃, 初始温度保持时间 6.5min, 升温速度 4℃/min, 最终温度 230℃, 最终温度保持时间 10min; 载气 He; 分流比 1: 50; 进样口温度 270℃; 离子源温度 280℃; 电离电压 70eV; 扫描质量范围 20~ 400AMU; 分辨率为 1000。

3 结果与讨论

气相色谱法已广泛应用于植物挥发油的分析^[5], 张莉等也曾用此方法对中草药挥发油进行过研究^[6]。在本试验中分别采用 SE-54、DB-1、OV-17 柱对草豆蔻挥发油进行了分离条件的选择, 经对照发现 SE-54 柱分离效率较高。在此基础上, 又对色谱条件进行了进一步研究, 确定了上述分析条件。

用毛细管色谱从草豆蔻挥发油中共分离出 42 个峰, 以面积归一化法测得挥发油各组相对含量。

按实验中的 GC-MS 条件对草豆蔻挥发油进行分析, 得其总离子流图如图 1 所示。

对总离子流图中的各峰经质谱扫描后得质谱图, 经过质谱计算机数据系统检索, 人工谱图解析, 并查对有关质谱资料^[7-9], 从基峰、相对丰度等几个方面进行直观比较, 同时还对一些主要成分采用标准物质对照, 分别对色谱峰加以确

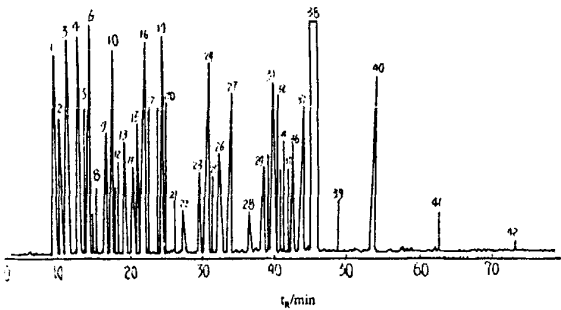


图 1 草豆蔻挥发油的总离子流图

认, 综合各项分析鉴定, 确定出草豆蔻挥发油中的化学成分, 结果列于表 1 中。

表 1 草豆蔻挥发油化学成分分析结果

峰号	化合物名称	分子式	分子量	相对含量(%)
1	α-蒎烯 α-pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	3.54
2	莰烯 camphene	C ₁₀ H ₁₆	136	1.81
3	β-蒎烯 β-pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	4.68
4	3-蒎烯 3-carene	C ₁₀ H ₁₆	136	7.43
5	1-甲基-3-(1-甲基乙基)苯 1-methyl-3-(1-methylethyl)-benzene	C ₁₀ H ₁₄	134	1.13
6	桉叶油素 eucalyptol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	12.52
7	3,7-二甲基-1,3,7-辛三烯 3,7-dimethyl-1,3,7-octatriene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.25
8	4-蒎烯 4-carene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.48
9	未鉴定 unidentified			1.67
10	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇 3,7-dimethyl-1,6-octadiene-3-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	3.92
11	1,3,3-三甲基-双环[2,2,1]庚-2-醇 1,3,3-trimethylbicyclo[2,2,1]heptan-2-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.51
12	反-对-薄荷烯-2-醇 trans-para-menth-2-en-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.69
13	1-环己基-1-烯-2-丙酮 1-cyclohexyl-ene-2-propanone	C ₉ H ₁₄ O	138	1.30
14	1,7,7-三甲基-双环[2,2,1]庚-2-醇 1,7,7-trimethylbicyclo[2,2,1]heptan-2-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1.01
15	4-甲基-1-(1-甲基)-3-环己烯-1-醇 4-methyl-1-(1-methylethyl)-3-cyclohexene-1-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1.77
16	α,α,4-三甲基-3-环己烯-1-甲醇 α,α,4-trimethyl-3-cyclohexene-1-methanol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	4.20
17	4-亚甲基-1-(1-甲基)双环[3,1,0]己-3-醇 4-methylene-1-(1-methylethyl)-bicyclo[3,1,0]hexan-3-ol	C ₁₀ H ₁₆ O	152	1.23
18	顺-对-薄荷烯-2-醇-1 cis-para-menth-2-en-ol-1	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1.23
19	3-苯基-2-丁酮 3-Phenyl-2-butanone	C ₁₀ H ₁₂ O	148	4.84
20	薰衣草醇 lavandulol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1.37
21	1,7,7-三甲基-双环[2,2,1]庚-2-醇-乙酸酯 1,7,7-trimethylbicyclo[2,2,1]heptan-2-ol acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	0.38
22	2-甲基-5-(1-甲基乙基)酚 2-methyl-5-(1-methylethyl)phenol	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.44
23	4-苯基-3-丁烯-2-酮 4-phenyl-3-buten-2-one	C ₁₀ H ₁₀ O	146	0.85
24	3-苯基-2-丙烯酸甲酯 3-phenyl-2-propenoic acid methyl ester	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	162	3.50
25	α-甲基-苯丙醇-乙酸酯 α-methyl-benzenepropanol-acerate	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	192	0.55
26	β-石竹烯 β-caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	1.13
27	α-石竹烯 α-caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	2.47
28	δ-杜松烯 δ-cadinene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.4
29	β-红没药烯 β-bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	204	1.00
30	未鉴定 unidentified			0.72
31	β-杜松烯 β-cadinene	C ₁₅ H ₂₄	204	2.51
32	α-香柠檬烯 α-bergamotene	C ₁₅ H ₂₄	204	1.62

(表续下页)

33	库贝醇 cubenol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0. 63
34	未鉴定 unidentified			0. 84
35	芹子-11-烯-4- α -醇 selin-11-en-4- α -ol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0. 63
36	α -桉叶油醇 α -eudesmol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1. 29
37	未鉴定 unidentified			1. 92
38	法呢醇 farnesol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	19. 83
39	橙花叔基乙酸酯 nerolidyl acetate	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	264	0. 36
40	十六酸 hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	3. 04
41	二十三烷 tricosane	C ₂₃ H ₄₈	324	0. 25
42	未鉴定 unidentified			0. 065

由上表可知,草豆蔻挥发油共分离出了 42 种组分,鉴定了其中的 37 种,已鉴定的化合物组分占总馏出组分的 88% 以上,占色谱总馏出峰面积的 94% 以上。在已鉴定的组分中,主要的几种组分如:法尼醇(19. 83%)、桉叶油素(12. 52%)、3-苯基-2-丁酮(4. 48%)、 β -蒎烯(4. 68%)、3-萜烯(7. 43%)、4-苯基-3-丁烯-2-酮(0. 75%)等与文献^[10]所报道的相同。在检出上述化合物的同时,我们还鉴定出了如:苾烯、3, 7-二甲基-1, 6-辛二烯-3-醇、 α , α , 4-三甲基-3-环己烯-1-甲醇、顺-对-薄荷烯-2-醇-1、熏衣草醇、石竹烯、库贝醇等 30 多种文献未曾在该药材中报道过的化合物,而文献中含量较高的聚伞花烃、律草烯、4-松油醇则未检出。这些差别与草豆蔻的产地、气候的不同有着密切的联系。

在已鉴定的化合物中,含量最高的是法尼醇,相对含量 19. 83%,其次为桉叶油素,相对含量 12. 53%。相对含量在 4% 以上的有:法尼醇、桉叶油素、3-苯基-2-丁酮等 6 种化合物;相对含量在 4% ~ 1. 0% 之间的有: α -蒎烯、 β -杜松烯、十六酸、 α -桉叶油醇、4-亚甲基-1-(1-甲基)双环[3, 1, 0]己-3-醇等 20 种化合物。在草豆蔻挥发油中,萜醇类组分如:法尼醇、3, 7-二甲基-1, 6-辛二烯-3-醇、熏衣草醇、 α -桉叶油醇等,相对含量为 38. 31%。倍半萜烯类组分如: α -蒎烯、 β -蒎烯、3-萜烯、 α -石竹烯、 β -石竹烯、 δ -杜松烯等,相对含量为 27. 32%。说明,萜醇类及倍半萜烯类组分相对含量较高。还有酯类化

合物 4 种,相对含量 4. 79%。此外,在草豆蔻挥发油中,还有少量的酮、酚、有机酸及饱和烷烃类化合物。

参考文献

- 1 中华人民共和国卫生部药政管理局. 中国药品生物制品鉴定所. 中药材手册. 北京: 人民卫生出版社, 1989, 9: 344~ 345
- 2 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中华人民共和国药典. 北京: 人民卫生出版社. 化学工业出版社. 1990 年版一部, 1990. 10. 214.
- 3 林启寿. 中草药成分化学. 北京. 科学出版社, 1977. 5. 575.
- 4 徐国均. 生药学. 北京. 人民卫生出版社, 1987. 6. 466
- 5 凌大奎, 朱永新, 王 维, 等. 气相色谱保留指数谱用于中药材鉴别的研究. 药物分析, 1995, 15(4): 13.
- 6 方洪矩. 挥发油的气相色谱分析. 中草药, 1982, 10: 34.
- 7 中国质谱学会有机专业委员会. 香料质谱图集, 1992.
- 8 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用. 北京. 科学出版社, 1987.
- 9 Heller S R, et al. GWA. EPA/NIH mass spectral data base. Washington, US: Government Printing office, 1978.
- 10 黄天来, 赵 萍, 冯美蓉等. 白豆蔻、草豆蔻、高莨菪挥发油成分研究. 广州中医学院学报, 1990, 7(2): 95.

收稿日期: 2000- 09- 28