

出, 仅检出茴香醚的几个衍生物, 分别是小茴香醇, 2-甲氧基-4-甲基-1-(1-甲乙基) 苯, 1-甲氧基-4-甲基-2-(1-甲乙基) 苯, 总含量约为 2.521%。分析其原

因可能为加工方法、地域、品种、环境及变异等因素引起的。通过对紫花前胡挥发油成分的分析, 为合理开发紫花前胡资源提供部分实验依据。

表 1 紫花前胡挥发油的化学成分及相对含量

Table 1 Chemical constituents and relative contents in volatile oil of *P. decursivum*

| 化合物名称 | 相对含量 | 化合物名称 | 相对含量 | 化合物名称 | 相对含量 |
|--------------------------------|--------|--|-------|---|-------|
| 己醛 | 1.126 | 1-(4-甲基苯基)-乙酮 | 0.622 | 1, α , 4a, β 8a, α)-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 8a-八 | 0.175 |
| 庚醛 | 0.692 | 6, 6-二甲基-双环[3.1.1]庚烷-2-烯-2-羧乙 | 0.629 | 氢-7-甲基-4-亚甲基-1-(1-甲乙基) 萘 | |
| α -蒎烯 | 15.128 | 基醛 | | 桉叶-4(14), 11-二烯 | 0.587 |
| 蒎烯 | 1.636 | (+)- α -松油醇 对薄荷-1-烯-8-醇 | 0.668 | 1-(1, 5-二甲基-4-己烯基)-4-甲基苯 | 0.425 |
| (1S)-6, 6-二甲基-2-亚甲基双环[3.1.1]庚烷 | 14.024 | 2-甲氧基-4-甲基-1-(1-甲乙基) 苯 | 0.113 | 2R-(2, α , 4a, α , 8a, β)-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, | 0.346 |
| β -蒎烯 | 0.060 | 1-甲氧基-4-甲基-2-(1-甲乙基) 苯 | 2.343 | 8a-八氢-4a, 8-二甲基-1-2-(1-甲基次乙 | |
| 辛醛 | 4.284 | (E)-2-癸醛 | 1.023 | 基) 萘 | |
| 1-甲基-3-(1-甲乙基) 苯 | 9.281 | 4-(1-甲乙基)-1-环己烯-1-羧乙基醛 | 0.606 | (R)-1-甲基-4-(1, 2, 2-三甲基环戊基) 苯 | 1.614 |
| 柠檬烯 | 1.600 | 酯酸(1S-内式)-1, 7, 7-三甲基-双环[2.2.1] | 1.335 | (S)-1-甲基-4-(5-甲基-1-亚甲基-4-己烯 | 1.711 |
| 4-萜烯 | 0.121 | 己烷-2-酯 | | 基) 环己烯 | |
| 3, 7-二甲基-1, 3, 7-辛三烯 | 0.035 | (E, E)-2, 4-癸二烯醛 | 1.615 | β 倍半水芹烯 | 1.275 |
| 3-萜烯 | 0.817 | (+)-环并异亚麻烯 | 0.079 | 1S-(1, α , 7, α , 8a, α)-1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 8a- | 0.109 |
| (E)-2-辛醛 | 0.404 | 1S-(1, α , 3a, α , 3b, β , 6a, β , 6b, α)]-十氢- | 0.125 | 八氢-1, 8a-二甲基-7-(1-甲基次乙基) 萘 | |
| (+)-4-萜烯 | 0.393 | 3a-甲基-6-亚甲基-1-(1-甲乙基) 环丁基 | | 3, 7, 11-三甲基-1, 6, 10-十二烷三炔 | 0.368 |
| 1-甲基-4-(1-甲乙基) 苯 | 1.002 | [1, 2, 3, 4] 二环戊烯 | | 氧化石竹烯 | 0.777 |
| 2-壬酮 | 0.404 | 1S-(1, α , 2, β , 4, β)]-1-次乙基-1-甲基-2, 4- | 0.488 | 胡萝卜醇 | 0.251 |
| 壬醛 | 1.221 | 二(1-甲基次乙基) 环己烷 | | 芹菜脑 | 0.236 |
| 外式小茴香醇 | 0.065 | 3R-(3, α , 3a, β , 7, β , 8a, α)]-, 八氢-3, 8, 8-三 | 1.768 | 丁酸(E), 3, 7-二甲基-2, 6-辛二烯酯 | 0.144 |
| 2, 2, 3-三甲基-1-乙醛基-3-环戊烯 | 0.403 | 甲基-6-亚甲基, 1H-3a, 7-亚甲基甘菊烷 | | (1S, 15S)-双环[13.1.0]十六烷-2-酮 | 0.069 |
| (1R)-6, 6-二甲基-双环[3.1.1]己烷-2-酮 | 0.031 | 罗汉柏烯 | 0.183 | 13-十四烷醛 | 0.051 |
| 1-(1, 4-二甲基-3-环己烯-1-基)-乙酮 | 0.303 | 1, 4-二甲氧基-2-甲基-5-异丙基苯 | 0.350 | 十四烷醛 | 0.040 |
| 6, 6-二甲基-2-亚甲基-双环[2.2.1]庚烷-3-酮 | 0.217 | α -石竹烯 | 0.368 | 棕榈酸甲酯 | 0.216 |
| (E)-2-壬醛 | 0.540 | 7, 11-二甲基-3-亚甲基-1, 6, 10-十二烷三烯 | 0.862 | 棕榈酸 | 0.964 |
| 龙脑 | 0.272 | 1S-(1, α , 4, β , 5, α)]-, 8-二甲基-4-(1-甲 | 0.660 | 9, 12-十八碳二烯酸甲酯 | 0.232 |
| 4-甲基-1-(1-甲乙基)-3-三环己烯-1-醇 | 1.534 | 基次乙基 1) 螺[4.5]癸-7-烯 | | (Z)-9-十八烯醛 | 0.320 |

References:

[1] Xu J F, Kong L Y. Studies on chemical constituents from the herb of *Peucedanum decursivum* (M. ic.) Maxim. [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2001, 26(3): 178-180.
 [2] Kong L Y, Hou B L. Studies on the volatile oil of *Peucedanum Dunn*. [J]. *J Shenyang Pharm Coll* (沈阳药学院学报), 1994, 3(11): 201-203.
 [3] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Science and

Technology Publishers, 1986.
 [4] Editorial Office of National Chinese Herbal Medicine Collection. *Collection of National Chinese Herbal Medicine* (全国中草药汇编) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1975.
 [5] Beijing Medical College, Beijing Traditional Chinese Medical College. *Component Chemistry of Chinese Herbal Medicine* (中草药成分化学) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1985.

迷迭香芳香油提取及成分分析

赵文军, 吴雪萍*

(中国科学院新疆理化技术研究所, 新疆 乌鲁木齐 830011)

迷迭香 *Rosmarinus officinalis* L. 系唇形科多

年生迷迭香属植物, 原产地中海沿岸, 现在世界各地

* 收稿日期: 2002-12-10

作者简介: 赵文军(1963-), 男, 山东人, 研究员, 毕业于兰州大学化学系有机化学专业, 一直从事天然产物的研究与开发工作。

E-mail: zhaowj@ms.xjb.an.cn

广为栽培。新鲜迷迭香植物枝、叶中含有挥发油 0.48% ~ 0.52%，干品含挥发油 0.5% ~ 2%，广泛应用于皂类、化妆品、洗涤剂、除臭剂的加香，其中含 α -蒎烯、蒎烯、1,8-桉叶素、龙脑、樟脑、 α -和 β -松油醇、松油烯-4-醇、马鞭草烯醇、醋酸龙脑酯等成分。迷迭香油对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、霍乱弧菌等有中等强度的抗菌作用。迷迭香制剂有健胃、发汗、安神、亢进消化机能，治各种头痛，亦有驱蚊作用^[1]。此外，迷迭香中提取的鼠尾草酚、鼠尾草酸、迷迭香酚及迷迭香二酚等有很强的抗氧化性能^[2]，从迷迭香中提取的食品抗氧化剂具有很好的应用前景。

本文采用水蒸汽蒸馏法与溶剂法提取迷迭香芳香油，应用气相色谱-质谱联用(GC-MS)仪分析鉴定了所得芳香油的化学成分，并用峰面积归一法计算了各成分的相对百分含量。

1 仪器和材料

美国 PE 公司 Turbo Mass Autosystem XL-GC 气质联用仪。迷迭香药材采自新疆香料公司种植基地，自然阴干；正己烷，分析纯；磷酸，分析纯。

2 实验方法

2.1 芳香油的提取

2.1.1 水蒸汽蒸馏法提取挥发油：(1)取干药材 100 g，用水蒸汽蒸馏提取挥发油，挥发油用无水硫酸钠干燥，得率为 2.65%，略带黄色，气味特异芳香。(2)取干药材 100 g，加入适量的 1% 磷酸水溶液润湿干药材，用水蒸汽蒸馏提取挥发油，挥发油用无水硫酸钠干燥，得率为 2.63%，略带黄色，气味特异芳香。

2.1.2 溶剂法提取精油：取干药材 100 g，用正己烷回流连续提取 6 h，过滤正己烷提取液，回收正己烷得黄色迷迭香精油，得率为 2.57%。

2.2 挥发油成分分析：采用 GC-MS 技术。GC 条件：色谱柱为 Supleco wax-10 柱(60 m × 0.25 mm, 0.25 μ m)，载气为氦气，色谱柱升温程序为初始 90 $^{\circ}$ C，3 $^{\circ}$ C/min 升至 190 $^{\circ}$ C，5.5 $^{\circ}$ C/min 升至 240 $^{\circ}$ C，分流比 50 : 1，进样口温度为 260 $^{\circ}$ C，进样量 0.3 μ L；MS 条件：离子源 EI，70 eV，离子源温度 200 $^{\circ}$ C，扫描范围为 35 ~ 400 amu。

3 结果

用 GC-MS 分别对水蒸汽蒸馏挥发油和溶剂连续提取的迷迭香精油进行了分析，分离出 37 个峰，用峰面积归一法计算各组份的相对百分含量，经计算机检索美国 NBS 标准谱库，确定了迷迭香芳香油中相对百分含量大于 0.2% 的 31 种化合物，分析鉴

定结果见表 1。

表 1 不同提取条件迷迭香芳香油成分分析结果 %

Table 1 Chemical constituents of rosemary aromatic oil with different extraction %

| 峰号 | 名称 | 不同提取条件的相对含量 | | |
|----|--------------------|-------------|---------------|-------|
| | | 水蒸汽蒸馏 | 1% 磷酸湿润/水蒸汽蒸馏 | 正己烷提取 |
| 1 | 三环烯 | 0.17 | 0.12 | 0.44 |
| 2 | α -蒎烯 | 22.17 | 25.92 | 32.41 |
| 3 | α -小茴香烯 | 0.05 | 0.04 | 0.09 |
| 4 | 蒎烯 | 7.28 | 6.61 | 6.51 |
| 5 | β -蒎烯 | 1.59 | 1.33 | 1.52 |
| 6 | 苧烯 | 0.30 | 0.30 | 0.19 |
| 7 | β -月桂烯 | 1.77 | 1.56 | 1.45 |
| 8 | α -水芹烯 | 3.08 | 2.81 | 2.60 |
| 9 | α -蒎品烯 | 1.76 | 1.65 | 1.42 |
| 10 | 柠檬烯 | 5.03 | 4.50 | 3.96 |
| 11 | 1,8-桉叶素 | 28.88 | 27.97 | 25.74 |
| 12 | γ -蒎品烯 | 1.66 | 1.48 | 1.29 |
| 13 | 1-甲基-3-异丙基苯 | 1.18 | 1.05 | 0.96 |
| 14 | 异松油烯 | 0.83 | 0.79 | 0.54 |
| 15 | 顺-3-己烯醇 | 0.07 | 0.08 | 0.14 |
| 16 | 芳樟醇 | 0.44 | 0.38 | 0.43 |
| 17 | 樟脑 | 7.36 | 6.56 | 5.39 |
| 18 | 萹烯 | 0.08 | 0.06 | 0.19 |
| 19 | (-)-异胡薄荷醇 | 0.56 | 0.52 | 0.40 |
| 20 | 醋酸龙脑酯 | 1.76 | 1.58 | 1.62 |
| 21 | 4-松品醇 | 1.07 | 1.00 | 0.63 |
| 22 | 反式-石竹烯 | 1.36 | 1.52 | 1.44 |
| 23 | (-)- α -蒎品醇 | 0.33 | 0.30 | 0.22 |
| 24 | 顺-香芹醇 | 0.05 | 0.03 | 0.07 |
| 25 | (+)- α -蒎品醇 | 3.61 | 3.95 | 3.17 |
| 26 | 龙脑 | 2.91 | 2.74 | 2.36 |
| 27 | 马鞭草烯酮 | 4.04 | 4.65 | 4.01 |
| 28 | 香茅醇 | 0.19 | 0.17 | 0.25 |
| 29 | 蒎烷醇 | 0.07 | 0.04 | 0.09 |
| 30 | 桃金娘烯醇 | 0.13 | 0.11 | 0.17 |
| 31 | 香叶醇 | 0.20 | 0.19 | 0.30 |

4 讨论

4.1 从迷迭香芳香油中共鉴定出了 31 种化合物，主要有 1,8-桉叶素、 α -蒎烯、樟脑、蒎烯、柠檬烯和马鞭草烯酮、醋酸龙脑酯。与文献^[3,4]报道的组份与含量不同，文献^[3]检出了 13 种成分，主要含有 α -蒎烯(32.26%)、1,8-桉叶素(31.58%)、蒎烯(7.58%)、樟脑(6.16%)、 β -蒎烯(5.10%)、水芹烯(3.82%)。文献^[4]用超临界 CO₂ 萃取得到的迷迭香油主要含有桉叶油素(19.878%)、龙脑(12.193%)、樟脑(11.248%)、马鞭草烯酮(11.166%)、 α -松油醇(6.309%)、 α -蒎烯(5.876%)、 α -石竹烯(5.486%)、 β -石竹烯(5.135%)、醋酸龙脑酯(3.818%)。说明产地对迷迭香油成分有影响。

4.2 美国专利^[5]报道，在提取迷迭香植物抗氧化成分时加入 1% 磷酸，具有稳定迷迭香植物中多酚类

抗氧化物成分的作用,为提取迷迭香挥发油和抗氧化成分,我们用 1% 磷酸水溶液润湿干药材,再进行水蒸汽蒸馏提取挥发油的实验,经检测用此方法提取的挥发油与直接水蒸汽蒸馏提取的挥发油在成分、含量、芳香性方面没有明显变化。

4.3 从表 1 可知,正己烷提取的迷迭香精油与水蒸汽蒸馏得到的挥发油在组成及含量上基本一致。

致谢:GC-MS 谱图由本所测试中心测定。

References:

[1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Science and

Technology Publishers, 1986.

- [2] Ling G T. *Handbook of Natural Food Additives* (天然食品添加剂手册) [M]. Beijing: Beijing Chemical Industry Press, 2000.
- [3] Chen Z F, Yang J L, Wang C D, *et al.* Chemical constituents and content analysis of domestic rosemary volatile oil [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2001, 32(12): 1085-1086.
- [4] Wang D J, Liu B, Chen K X, *et al.* Extraction of rosemary oil by supercritical CO₂ and GC-MS analysis [J]. *Flavour Frag Cosmetics* (香料香精化妆品), 2001, 67(4): 1-3.
- [5] Ben-Yosef G, Garbar A. Process to produce stabilized carnosic acid in high concentration [P]. US: 6335373 B1, 2002-01-01.

麸炒北苍术挥发油成分的分析 and 镇痛活性的研究

李霞¹, 杨静玉², 孟大利³, 李锐^{3*}, 王金辉^{3*}

(1. 天津大学化工学院 制药工程系, 天津 300072; 2. 沈阳药科大学 中药药理教研室, 辽宁 沈阳 110016; 3. 沈阳药科大学 天然药物化学研究室, 辽宁 沈阳 110016)

北苍术 *Atractylodes chinensis* (DC.) Koidz. 为《中华人民共和国药典》所载的苍术项下 2 种基源植物之一。苍术为菊科植物茅苍术 *A. lancea* (Thunb.) DC. 或北苍术的干燥根茎^[1]。性味辛、苦、温, 专入脾、胃, 具有燥湿健脾、辟秽化浊、祛风湿、解表、明目等诸功效。对北苍术挥发油的主要成分, 早期一些文献^[2]有过较详细的报道, 但关于麸炒北苍术的组份及相对含量并没有详细报道。本文采用气相色谱-质谱-计算机技术分析了工业生产所得的麸炒北苍术挥发油, 以了解其组成, 为苍术资源的进一步开发利用提供实验依据, 并采用扭体法考察了挥发油部分对醋酸所致的小鼠扭体反应抑制率的影响。

1 挥发油的成分分析

1.1 仪器和药品: 日本岛津公司 GC-MS-QP5050A, CLASS-5000 化学工作站。乙醚为分析纯; 麸炒北苍术由沈阳中药饮片厂购得。

1.2 挥发油的提取: 北苍术 60 kg, 水蒸汽蒸馏 16 h, 出油量约为 100 mL, 出油率 1.67 mL/kg。样品性状为红色的油状物。

1.3 挥发油的分析条件: 色谱条件: DB-5MS 石英毛细管(0.25 μm × 0.25 mm × 30 m); 程序升温:

起始温度 60 °C, 维持 2 min, 以 10 °C/min 升温至 270 °C, 维持 5 min; 载气 He; 柱内流速 1 mL/min; 进口温度 250 °C。质谱条件: EI 源电子能量 70 eV; 扫描范围 33 ~ 500 amu; 扫描速率 1 000 amu/s; 接口温度 230 °C; 倍增电压 1 200 V。进样量: 1 μL。

1.4 分析结果与讨论: 用上述仪器和条件对麸炒北苍术挥发油进行分离和检测, 对其总离子流程图经过 NIST 107 质谱库检索及标准图对照定性, 并按峰面积归一化测定各成分相对含量(表 1)。

气相色谱分析出麸炒北苍术挥发油中的 56 种成分, 经质谱鉴定了其中的 20 种化合物。从表 1 中可发现单萜和倍半萜类化合物约占挥发油总量的 80%, 含量最高的为 α-蒎烯(26.896%) 和 α-水芹烯(24.268%)。与文献^[3]报道比较, 可知南苍术挥发油中相对含量最高的为桉叶油醇(43.143%) 和愈创醇(16.887%), 而桉叶油醇的相对含量在麸炒的经苍术中较低, 愈创醇则几乎没有。二者比较除在萜类成分有一定差别外, 在麸炒北苍术中还发现了两种萜类化合物, 此系在各种苍术挥发油中首次析出和鉴定, 虽然含量不高(0.7% ~ 1%), 但为其作为抑菌、抗肿瘤、杀虫药物提供了可能。

2 镇痛活性的研究

* 收稿日期: 2002-09-30

作者简介: 李霞(1978-), 于沈阳药科大学获理学硕士学位, 现任天津大学化工学院制药工程系教师。Tel: (022) 87401546

* 通讯作者 博士生导师 Tel: (024) 23902286