分离效率高、无溶剂残留等特点,因此特别适用于某些中草药有效成分的提取和分离。

References:

[1] Shi G X, Yu L H, Liu J Y, et al. Studies on effecton of an-titumor of element [J]. *J Dalian Med Coll* (大连医学院学报), 1994, 16(2): 137.

[2] Wu W Y, Luo Y J, Cheng J H, et al. Image analysis of ac-tion in liver cancer cell DNA of mice by essential oil from *Curcuma phaeocaulis* [J]. *Chin J Integrated Tradit West Med Liver Dis* (中西医结合肝病杂志), 1999, 9(1): 18.

[3] Wang X S, Wang C F, Wang L Y. Observation the curative effect on treatment virus pneumonia by glucose injection of essential oil from *Curcuma phaeocaulis* [J]. *Res Tradit Chin Med* (中医药研究), 2000, 16(3): 16.

[4] Chen S L, You J, Wang G J. Extraction of essential oil from *Curcuma phaeocaulis* by supercritical fluid extraction [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2000, 31(12): 902.

[5] Cong P Z. *Applications of Mass Spectrometry in Natural Or-*

ganic Chemistry (质谱在天然有机化学中的应用) [M]. Bei-jing: Science Press, 1987.

[6] Wu S J, Zhao T, Qin Y Q, et al. *Componential Chemistry of Modern Chinese Traditional and Heral Drugs* (现代中草药成分化学) [J]. Beijing: China Medico-Pharmaceutical Science and Technology Publishing House, 2002.

[7] Adams R P. *Identification of Essential Oils Components by Gas Chromatography-mass Spectrometry* [M]. Illinois: Allured Publishing Co., 1995.

[8] Wang X F, Yao C, Hu C. Identification of essential oil from *Curcuma phaeocaulis* by GC-MS [J]. *J Chin Med Mater* (中草药材), 1991, 14(10): 35.

[9] Zhou X, Liang G Y, Shen W Y, et al. Study on chemical components of essential oil of *Rhizoma curcumae* [J]. *West China J Pharm Sci* (华西药科学杂志), 2002, 17(3): 201.

[10] Ge F H, Li Q, Wang H B, et al. The last evolvement and foreground of supercritical CO₂ fluid extraction in extraction of natural product and medicine analysis [J]. *J Chin Med Mater* (中草药材), 1995, 18(6): 316.

桂产、滇产草果挥发油化学成分的研究

赵 怡¹, 邱 琴², 张国英², 肖 中华², 刘廷礼^{2*}

(1. 山东大学 化学与化工实验教学中心, 山东 济南 250100; 2. 山东大学环境科学与工程学院, 山东 济南 250100)

草果为姜科植物草果 *A momum tsao-ko* Crevost et Lemaire 的干燥成熟果实。国产草果主产于云南、广西、贵州^[1]。草果燥湿温中、除痰截疟,用于寒湿内阻、脘腹胀痛、痞满呕吐、疟疾寒热^[2]。草果既是具有悠久历史的传统中药,又是烹调的重要香料。据有关史料记载,我国栽培、应用草果已有1 000多年的历史^[3]。对于草果挥发油化学成分的分析虽已有文献报道^[4],但由于草果挥发油成分较复杂,且不同产地也导致了草果组份及含量的明显差异。广西田林及云南保山产草果挥发油的化学成分目前尚未见报道。本研究采用广西田林及云南保山所产草果,以水蒸气蒸馏法提取挥发油,经无水硫酸钠干燥后,进行毛细管气相色谱分析。在广西田林产草果中共分离出64个峰,在云南保山产草果中共分离出54个峰。用气相色谱-质谱法从广西田林产草果中共鉴定了54个成分,从云南保山产草果中共鉴定了49个成分,分别占挥发油总成分的84%及90%以上。以归一化法计算了各个峰的体积分数。

1 仪器与试剂

- 1.1 仪器: GC-2010 型气相色谱仪(日本岛津); GCMS-QP-2010 型色谱-质谱联用仪(日本岛津)
- 1.2 试验材料: 草果 1(采自广西田林), 草果 2(采

自云南保山),经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 草果挥发油的提取:将草果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:广西产草果为1.58%,云南产草果为1.2%。挥发油均为淡黄色油状液体,具有特殊浓郁臭味。

2.2 气相色谱分析条件:色谱柱:石英毛细管柱 DB-5(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm);色谱柱程序升温条件:初始温度 60 ,保持 12 min 后以 6 /min 的速度升温至 260 并保持 30 min,载气 N₂;分流比 1 50;柱前压为 49 kPa;气化室及检测器温度均为 280 。

2.3 气相色谱-质谱分析条件:色谱柱:石英毛细管柱 DB-5(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm);色谱柱程序升温条件:初始温度 60 ,保持 12 min 后以 6 /min 的速度升温至 260 并保持 30 min,载气 N₂;分流比 1 50;柱前压为 49 kPa;进样口温度:280 ;离子源温度:250 ;电离电压:70 eV;扫描质量范围:35 ~ 400 amu;检测器电压:1.25 kV;扫描方式:EI 源;扫描间隔:0.5 s。

* 收稿日期:2004-04-12

3 结果与讨论

用毛细管气相色谱法从广西田林产草果挥发油中分离出 64 个峰, 从云南保山产草果挥发油中分离出 54 个峰, 采用气相色谱处理系统, 以面积归一化法测得挥发油各组份相对体积分数。按上述 GC-MS 条件对草果挥发油进行分析, 得其总离子流图, 对总离子流图中的各峰经质谱扫描后得质谱图, 经过质谱工作站系统检索, 人工谱图解析, 并查对有关质谱图集资料^[5-8], 从基峰相对丰度等几个方面进行直观比较, 从而确定出草果挥发油中的化学成分, 结果见表 1、2。

由表 1 可知, 广西产草果挥发油共分离出 64 种化合物, 鉴定了其中 54 种。已鉴定的化合物组份占总馏出组份的 84% 以上, 占色谱馏出峰面积的 95% 以上。在广西产草果挥发油中, 含量最高的组份为桉叶油素, 占 39.62%, 其次为香茅醛, 占 6.42%。相对含量较高的还有四双环[3, 3, 1, 0, 1(3, 9)]癸-10-酮(5.28%)、橙花基醇(4.12%)、反-柠檬醛(3.77%)、香叶基乙酸酯(3.01%)等。在已鉴定的化合物中, 桉叶油素、 α -蒎烯、 β -蒎烯、 α -水芹烯、 β -月桂烯、4-萜烯、4-香芹薄荷酮等 17 种化合物与文献报道的组份相同。在已鉴定的组份中, 有一些是文献未曾报道过的, 如 β -松油醇、香叶醇、香茅醛、橙花基醇、正丙基

安息香醛等 37 种化合物。

由表 2 可知, 云南产草果挥发油共分离出 54 种化合物, 鉴定了其中的 49 种。已鉴定的化合物组份占总馏出组份的 90% 以上, 占色谱总馏出峰面积的 97% 以上。在云南产草果挥发油中, 含量最高的组份为桉叶油素, 占 37.38%, 其次为 3, 7-二甲基-1, 6-辛二烯-3-醇, 占 7.91%。相对含量较高的还有 α -水芹烯(6.12%)、 α -蒎烯(2.20%)、 β -蒎烯(2.36%)、芳樟醇(1.22%)、4-松油醇(3.13%)等。在已鉴定的化合物中, 桉叶油素、 α -蒎烯、 β -蒎烯、 α -水芹烯、香叶醇、橙花叔醇等 19 种化合物与文献报道的组份相同。在已鉴定的组份中, 有一些是文献未曾报道过的, 如香柠檬薄荷油、香叶醛、 β -辛丙烯醛、榄香醇、3, 7-二甲基-1, 6-辛二烯-3-醇等 30 种化合物。

由表 1、2 可知, 在两地产草果挥发油中, 含量最高的组份均为桉叶油, 分别为广西 39.62%, 云南 37.38%。两种草果挥发油中的相同化合物共有 28 种, 其中含量较高的有: 桉叶油素(广西 39.62%, 云南 37.38%); α -蒎烯(广西 3.11%, 云南 2.20%); α -水芹烯(广西 2.74%, 云南 6.12%); 香叶醛(广西 2.92%, 云南 4.78%); 香叶基醋酸酯(广西 3.01%, 云南 3.68%)等。在两种草果挥发油中, 也有多种组份与含量的显著差别。

表 1 广西产草果挥发油化学成分分析结果

Table 1 Analytical results of chemical constituents of essential oil in *A. tsao-ko* from Tianlin, Guangxi

序号	化合物名称	体积分数/%	序号	化合物名称	体积分数/%	序号	化合物名称	体积分数/%
1	1,1-二甲基-2-丙烯基	0.01	23	2-壬酮	0.09	43	正丙基安息香醛	2.05
2	戊醛	0.04	24	4-萜烯	0.17	44	未鉴定	0.09
3	环丙基甲醇	0.13	25	2-庚基咪喃	0.39	45	异百里酚	0.26
4	未鉴定	0.03	26	未鉴定	0.11	46	冰片基溴化物	0.08
5	己醛	0.10	27	芳樟醇	0.92	47	未鉴定	2.53
6	庚醛	0.33	28	1, 7, 7-三甲基-双环[2, 2, 1]庚烷-2, 5-二醇	0.06	48	4-丙基安息香醛	0.46
7	α -侧柏烯	0.17	29	反-1-甲基-4-(1-甲基)-2-环己烯基-1-醇	0.11	49	3-甲基-3-苯基-2-丙烯醛	1.65
8	α -蒎烯	3.11	30	α -松油醇	0.57	50	香叶基乙酸酯	3.01
9	甲基庚烯酮	0.45	31	4-香芹薄荷醇	1.76	51	未鉴定	0.08
10	β -蒎烯	2.67	32	β -松油醇	3.25	52	乙酸-2-烯基-十一醌	0.66
11	辛酸乙醛	0.64	33	未鉴定	0.17	53	β -辛基丙烯醛	0.54
12	β -月桂烯	0.41	34	未鉴定	0.63	54	2-十三碳烯-1-醇	0.20
13	α -水芹烯	2.74	35	未鉴定	0.28	55	朱栾倍半萜	0.15
14	1,1-二甲基-2-(3-甲基-1, 3-丁二烯基)-环丙烷	0.19	36	辛烯-1-醇-乙酸酯	0.18	56	δ -杜松烯	0.14
15	1-异丙基-3-甲苯	1.17	37	乙酸辛酯	0.13	57	榄香醇	0.28
16	桉叶油素	39.62	38	香叶醛	2.92	58	反-橙花叔醇	1.93
17	反-罗勒烯	0.05	39	香茅醛	6.42	59	2-十四烯-1-醇-乙酸酯	0.09
18	反-2-辛醇	0.66	40	橙花基醇	4.12	60	γ -桉叶油醇	0.06
19	正-罗勒烯	0.36	41	反-柠檬醛	3.77	61	β -桉叶油醇	0.17
20	γ -松油烯	0.44	42	四双环[3, 3, 1, 0, 1(3, 9)]癸-10-酮	5.28	62	α -桉叶油醇	0.22
21	正-2-辛醇	0.16				63	未鉴定	0.16
22	1-辛醇	0.19				64	未鉴定	0.19

表 2 云南产草果挥发油化学成分分析结果

Table 2 Analytical results of chemical constituents of essential oil in *A. tsao-ko* from Baoshan, Yunnan

序号	化合物名称	体积分数/%	序号	化合物名称	体积分数/%	序号	化合物名称	体积分数/%
1	己醛	0.07	20	芳樟醇	1.22	37	正丙基安息香醛	2.17
2	α -侧柏烯	0.14	21	未鉴定	0.13	38	7-乙基-双环[4,3,0]壬-3-烯	0.25
3	α -蒎烯	2.20	22	1-甲基-4-(1-甲基)-2-环己烯-1-醇	0.07	39	1H-蒎-1-亚乙基八氢	0.2
4	香柠檬薄荷油	0.39	23	α -松油醇	0.53	40	未鉴定	1.09
5	β -蒎烯	2.36	24	β -松油醇	1.62	41	4-丙基安息香醛	0.37
6	辛酸乙醛	0.58	25	4-松油醇	3.13	42	1,3,3-三甲基-乙酞酯	0.07
7	β -月桂烯	0.78	26	未鉴定	0.19	43	3-甲基-3-苯基-2-丙烯醛	1.46
8	α -水芹烯	6.12	27	未鉴定	0.18	44	香叶基乙酞酯	3.68
9	3-萜烯	0.18	28	正-香芹醇	0.07	45	乙酸-2-烯基-十一酯	0.88
10	桉叶油素	37.38	29	癸醛	0.12	46	β -辛丙烯醛	0.90
11	反-罗勒烯	0.06	30	辛烯-1-醇-乙酞酯	0.40	47	2-三癸烯-1-醇	0.12
12	反-2-辛烯	0.94	31	辛酞乙酞酯	0.18	48	杜松烯	0.07
13	正-罗勒烯	0.71	32	正-柠檬醛	3.50	49	榄香醇	0.26
14	石芥苣烯	0.55	33	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇	7.91	50	反-橙花叔醇	1.56
15	正-2-辛醇	0.26	34	香叶醇	2.06	51	2-十四烯-1-醇乙酞酯	0.15
16	1-辛醇	0.20	35	香叶醛	4.78	52	β -蛇床烯醇	0.06
17	2-壬酮	0.07	36	四双环[3,3,1,0,1(3,9)]癸-10-酮	6.86	53	α -桉叶油醇	0.11
18	4-萜烯	0.24				54	未鉴定	0.42
19	3-戊基-环己烯	0.09						

另外,在两种草果挥发油中,文献报道中含量较高的组份巴豆醛(2.19%)、2-癸烯醛(8.85%)、反-2-十一烯醛(2.93%)均未检出。在同一种植物中,因生长地区与环境的不同,所含挥发油的成分和含量会有显著差别^[9]。两种草果的不同之处以及与文献报道的不同之处,可能是由于草果产地的不同所致。

由两表中可知,在两种草果挥发油中,倍半萜烯类组份及萜醛、萜醇类组份相对含量较高。此外,两种草果挥发油中还含有少量的酮、酚类化合物。

References:

[1] Drugery and Governmental Managing Bureau of Saotitation Ministry. National Institute of the Control of Pharmaceutical and Biological Products. *Chinese Traditional Medicine Material Marmal* (中药材手册) [M]. People's Medical Publishing House, 1989.
 [2] *Ch P* (中国药典) [S]. Vol 1. 2000.
 [3] Duan D W, Chen A G, Liu H M. The economic-benelits of

A momum tsao-ko Cultivation under forest in the tropical Yunnan [J]. *Ecol Econ* (生态经济), 1996 (5): 38.
 [4] Li Z Q, Luo L, Dai W H, et al. Chemical constituents of the essential oil on *A momum tsao-ko* from Yunnan Province [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 1998, 20(1): 119-122.
 [5] Cong P Z. *Application of Mass Spectrum in Natural Organic Chemistry* (质谱学在天然有机化学中的应用) [M]. Beijing: Science Press, 1987.
 [6] Masada Y. *Analysis of Essential oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry* [M]. New York: John Wile and Sons Inc, 1976.
 [7] Organic Specialty Commitree of Chinese Mass Spectrum Academy *Collection of Tllustrative Plates of Flavor Mass Sperctrum* (香料质谱图集) [M]. Beijing: Science Press, 1992.
 [8] Heller S R. *EPA/NIH Mass Spectral Data Base* [M]. Washington: Government Printing Office, 1978.
 [9] Lin Q. *The Component Chemistry of Chinese Traditional Medicine* (中草药成分化学) [M]. Beijing: Science Press, 1977.

美国 ALPHA 实验室认可
 美中国际合作中国企业

葡萄籽提取物

(原花青素 95%)

专业生产厂家

电话: 0086-022-26721040; 26723305; 26737125

传真: 0086-022-26721041

网址: <http://www.jf-natural.com>

Tianjin Jianfeng Natural Product R & D Co., Ltd

天津尖峰天然产物公司

天津北辰科技园科园路