

定性分析:用气相色谱-质谱计算机联用仪对挥发油进行分析鉴定。通过 NIST libraries 数据库检索,再结合有关文献进行人工谱图解析,确认毛老虎挥发油中的各个化学成分。

定量分析:按面积归一化法进行定量分析,求得各化学成分在挥发油中的相对质量分数。

## 2 结果

定性与定量分析结果:按前述实验步骤给出毛老虎挥发油的总离子流图。分析确认毛老虎挥发油中 22 种化学成分及在挥发油中相对质量分数列入表 1。

表 1 毛老虎挥发油化学成分分析结果

Table 1 Analysis of volatile oil from *H. suaveolens*

碳位	化合物	质量分数/%
1	2-甲基-5-(1-甲基乙基)二环[3.1.0]己-2-烯	0.71
2	1-辛烯-3-醇	3.95
3	己酸	2.01
4	(E)-3-己烯酸	18.58
5	桉树脑	38.31
6	2-己烯酸	1.53
7	3-仲丁基原甲酸酯	0.38
8	1,3,3-三甲基二环[2.2.1]庚-2-酮	0.52
9	苯乙醇	4.98
10	2-甲基-2-丙烯酸环氧乙基甲酯	0.18
11	3-甲基-3-羟基-2-丁酮	0.24
12	5-甲基-2-乙基呋喃	0.90
13	5-甲基-5-己烯-2-酮	0.63
14	2,3,3-三甲基二环[2.2.1]庚-2-醇	1.33
15	(+)- $\alpha$ -萜品醇	3.14
16	(Z)-乙酸-3-己烯酯	0.98
17	6-甲基-5-庚烯-2-酮	1.83
18	1,3,3-三甲基-2-氧杂二环[2.2.2]辛-6-醇	14.10
19	2,3-己二酮	1.77
20	3-甲氧基苯乙酮	1.03
21	2-甲氧基-4-(2-丙烯基)苯酚乙酸酯	1.56
22	(Z,E)- $\alpha$ -金合欢烯	1.34

## 3 讨论

3.1 由表 1 可知挥发油的主要成分为桉树脑(38.31%)、(E)-3-己烯酸(18.58%)、1,3,3-三甲基-2-氧杂二环[2.2.2]辛-6-醇(14.10%)。

3.2 采用不同方法对毛老虎挥发油进行提取,其结果列入表 2。

表 2 不同方法提取毛老虎挥发油结果的比较

Table 2 Results comparison of volatile oil in *H. suaveolens* extracted by different methods

方法	提取时间(t/h)	收率(%)
微波辐射提取	2	1.5
水蒸汽蒸馏	6	0.8
超声波提取	2	1.2

用微波提取法比常规水蒸汽蒸馏提取收率高,所用的时间仅为其 1/3。

3.3 确定的 22 种化学成分通过联用仪的计算机谱图库检索,相似度都在 75% 以上,有较高的可信度。

3.4 这些主要成分中有的具有较好的生理活性,如桉树脑具有解热、抗炎、抗菌、平喘和镇痛作用,与樟脑等成分组成复方制剂治疗头痛<sup>[3]</sup>,为配制中成药和开发资源提供了科学依据,并具有一定的指导意义。

## References:

[1] Zeng Z J, Li X W. Development of microwave-assisted organic chemistry [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 1999, 10: 304-309.

[2] Zhang D J, Liu C B, Xiu Z L, et al. Application of microwave technology in extraction of the active ingredients from plants [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2000, 31 (9): a-v-vi.

[3] Information Center of Chinese Herbal Medicine, State Pharmaceutical Administration of China. *Handbook of Active Constituents in Phytomedicine* (植物药有效成分手册) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1986.

# 鼠尾草挥发油提取及成分分析

赵文军, 吴雪萍, 高林, 向迎梅

(中国科学院新疆理化技术研究所, 新疆 乌鲁木齐 830011)

鼠尾草 *Salvia officinalis* L. 系唇形科鼠尾草属植物, 为多年生矮灌木, 具短木质茎, 分枝茂盛。原产于地中海地区, 现世界各地均有栽培, 在西方国家, 作为常见的芳香植物广泛用于烹调调味, 新鲜的

与干的鼠尾草也用于药用和制取精油, 鼠尾草与其粗油常用于治疗各种疾病, *Salvia* 来源于拉丁语, 词意为挽救与治愈。几个世纪以前, 在除痒、退烧和缓解神经痛方面, 一直是位于家庭用药的首位, 提取物

收稿日期: 2006-05-23

基金项目: 中国科学院西部特别支持项目

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, 现从事天然产物的研究。

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

和精油已用于治疗消化系统紊乱及控制盗汗,鼠尾草提取物具有雌激素样作用,用于缓解痛经与更年期障碍。鼠尾草提取物另外显著的特点是具有强的抗氧化活性<sup>[1]</sup>,其提取物在食品医药已经应用。用于提取精油的鼠尾草部位为其茎叶,一年采收一次,叶长4~5 cm,灰绿色,表面粗糙有绒毛,含1%~2.8%精油,主要成分为1,8-桉树脑、 $\alpha$ -崖柏酮、 $\beta$ -崖柏酮和樟脑,目前高品质的鼠尾草及其精油主要来源于南斯拉夫和阿尔巴尼亚。鉴于芳香植物化学成分受产地、品种、生长环境等因素影响,采用水蒸汽蒸馏法、溶剂法、超临界二氧化碳萃取法,对引种的*S. officinalis* L. 挥发成分进行提取,应用GC-MS技术分析鉴定了挥发油的化学成分,并用峰面积归一化法计算了各成分的质量分数。

1 仪器与试剂

Turbo Mass Autosystem XL-GC 气质联用仪(美国PE公司),HA121-50-02型超临界萃取装置(江苏南通华安超临界萃取有限公司)。鼠尾草*S. officinalis* L. 采自新疆芳香植物科技开发股份有限公司种植基地,自然阴干。二氧化碳为食品级,正己烷、无水硫酸钠均为分析纯。

2 方法

2.1 水蒸汽蒸馏法提取挥发油:取鼠尾草样品200 g按《中国药典》2005年版附录XD水蒸汽蒸馏法提取挥发油,用无水硫酸钠干燥得具芳香气味的无色油状液体,精油得率为0.87%。

2.2 溶剂法提取精油:鼠尾草粉碎,取鼠尾草样品

200 g,用500 mL正己烷连续回流提取6 h,提取液至室温后滤过,减压回收正己烷得棕黄色具芳香气味的精油,得率为4.9%。

2.3 超临界二氧化碳萃取法提取:鼠尾草粉碎,取样品200 g,装入萃取桶中,按照如下萃取条件进行萃取,萃取温度:45℃、萃取压力:20 MPa、分离温度:30℃、分离压力:4.5 MPa,萃取时间4 h,萃取物得率2.2%。

2.4 色谱条件:仪器:PE Turbomass-Autosystem XL;柱型:Rtx-130 m×0.25 mm×0.25 μm;程序升温:120℃保持5 min,2.8℃/min升至200℃,4.0℃/min升至300℃,保持4.5 min;进样口温度:310℃;分流比:50:1;载气流速103.5×10<sup>3</sup> Pa;载气:氦气(99.999%);离子源温度:200℃;传输线:260℃;扫描范围:25~550 amu;功率:70 eV;电离方式:EI;光电倍增:260 V。

3 结果

国内引种鼠尾草挥发油GC-MS分析结果见表1。

4 讨论

ISO9909标准规定鼠尾草精油主要成分为: $\alpha$ -崖柏酮(18%~43%)、 $\beta$ -崖柏酮(3%~8.5%)、樟脑(4.5%~24.5%)、1,8-桉树脑(5.5%~13%)、葑烯(0~12%)、蒎烯(1%~6.5%)、茨烯(1.5%~7%)、苈烯(0.5%~3%)、乙酸冰片酯(0~2.5%)<sup>[2]</sup>,分析结果表明从国内引种采收的鼠尾草中提取的精油品质可以达到优级,进而初步证明引种地适合鼠尾草生长,与原产地粗油品质一致,但精

表1 不同提取条件鼠尾草挥发油成分分析结果

Table 1 Analysis of volatile oils in *S. officinalis* with various extracting conditions

峰号	名称	不同提取条件的质量分数(%)			峰号	名称	不同提取条件的质量分数(%)		
		水蒸汽蒸馏	超临界CO <sub>2</sub> 萃取	正己烷提取			水蒸汽蒸馏	超临界CO <sub>2</sub> 萃取	正己烷提取
1	1,1-二甲基-2-[(2-甲基)-2-丙烯基]-环丙烷	0.20	—	—	16	乙酸松萜醇酯	0.11	0.51	—
2	$\alpha$ -蒎烯	3.47	0.13	0.35	17	$\alpha$ -葑草烯	1.35	0.65	0.86
3	茨烯	2.91	0.15	—	18	冰片	1.47	0.47	0.24
4	$\beta$ -蒎烯	0.96	0.86	—	19	(-)-石竹烯氧化物	0.18	0.31	0.56
5	$\beta$ -月桂烯	0.52	—	—	20	$\alpha$ -葑草烯氧化物	0.50	0.98	0.48
6	苈烯	0.85	—	—	21	香橙烯	2.97	5.18	2.37
7	1,8-桉树脑	5.94	0.85	0.88	22	$\alpha$ -红没药醇	0.11	0.28	0.50
8	$\gamma$ -松油烯	0.17	—	—	23	十八碳烷烃	—	—	9.95
9	1-异丙基-2-甲基苯	0.25	—	—	24	十六碳烯酸甲酯	0.51	0.10	0.10
10	$\alpha$ -崖柏酮	46.36	5.84	4.08	25	二十碳烷烃	—	—	6.32
11	$\beta$ -崖柏酮	5.76	1.05	0.70	26	泪柏醇	3.62	74.38	42.65
12	樟脑	20.13	3.75	2.90	27	绿花白千层醇	0.10	0.36	0.44
13	芳樟醇	0.16	0.22	—	28	二十二碳烷烃	—	1.85	7.18
14	乙酸冰片酯	0.45	0.10	—	29	Hinokione acetate	—	0.34	1.73
15	顺式石竹烯	0.97	0.21	0.3	30	二十四碳烷烃	—	0.62	11.05
					31	二十五碳烷烃	—	—	1.52

油产率较低。

研究结果表明提取方法不同,其挥发成分及其量差异很大。正己烷提取物产率最高,其植物蜡、泪柏醇量很高,分别占挥发成分的 40% 以上。超临界二氧化碳萃取物中植物蜡成分较少,其主要挥发成分为泪柏醇,高达 70%。水蒸汽蒸馏法提取的精油中植物蜡几乎没有,泪柏醇量较低,这与文献报道结果基本一致<sup>[3]</sup>。研究发现引种的鼠尾草中泪柏醇量很高,有开发价值。

对比分析表明水蒸汽蒸馏不适合提取二萜醇泪柏醇及植物蜡,而超临界 CO<sub>2</sub> 萃取对二萜醇泪柏醇有很好的选择性,对植物蜡的提取率较低,泪柏醇

可作为高级龙涎香料合成原料,因此利用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取分离技术不仅可以得到鼠尾草挥发油,还能得到价值高的泪柏醇。

#### References:

- [1] Cuvelier M, Berset C, Richard H. Antioxidative constituents in sage (*Salvia officinalis*) [J]. *J Agric Food Chem*, 1994, 42: 665-669.
- [2] Paula C, Manuel F F. Organ-and season-dependent variation in the essential oil composition of *Salvia officinalis* L. Cultivated at two different ways [J]. *J Agric Food Chem*, 2001, 49: 2908-2916.
- [3] Nativ D, Efraim L. Dynamics of yield components and essential oil production in a commercial hybrid sage (*Salvia officinalis* × *Salvia fruticosa* cv. *Neve Ya'ar* No. 4) [J]. *J Agric Food Chem*, 1999, 47: 4341-4345.

## 山麦冬多糖的分离纯化及单糖组成研究

韩凤梅,程伶俐,李路军,陈勇\*

(湖北大学 中药生物技术省重点实验室,湖北 武汉 430062)

山麦冬为百合科植物湖北麦冬 *Liriope spicata* (Thunb.) Lour. var. *prolifera* Y. T. Ma 的干燥块根,是湖北大宗地道药材。现代研究表明,其主要活性成分山麦冬多糖有降血糖、延缓衰老、抗疲劳、辅助抑制肿瘤、抗辐射等作用<sup>[1,2]</sup>。而目前对于山麦冬多糖的分离纯化及单糖组成分析尚未见报道。本实验分离纯化得到了一种水溶性山麦冬多糖,并对其相对分子质量及单糖组成进行了研究。

### 1 材料与与方法

1.1 主要仪器、试剂及材料:BSZ-160 自动部分收集器(上海青浦沪西仪器厂);TH-1000 梯度混合器(上海金达生化仪器有限公司);(2.5 cm×40 cm) 色谱柱(武汉大学玻璃仪器厂);UV-1601 紫外可见分光光度计(日本岛津公司);体积排阻色谱-多角度激光光散射仪(SEC-LLS, Wyatt Technology corporation, USA);7890 II 型气相色谱仪(上海天美科学仪器有限公司)。

山麦冬产于襄阳欧庙山麦冬药材基地,并经本室王万贤教授鉴定为湖北麦冬 *L. spicata* (Thunb.) Lour. var. *prolifera* Y. T. Ma。DEAE-纤维素(上海生化试剂公司);各种单糖均为国产生化试剂;正二十烷(GC, EINECS 204-018-1 TSCA);三甲基氯硅烷(CP, 中国医药集团上海化学

试剂公司);六甲基二硅氮烷(AR, 国药化学试剂有限公司);其余试剂均为分析纯。

1.2 多糖的提取、分离与纯化<sup>[3,4]</sup>:将山麦冬洗净,60℃干燥 2 h,粉碎。称取 100 g 置 500 mL 圆底烧瓶中,加石油醚 250 mL 于 60~90℃回流 1 h 脱脂,滤过,石油醚回收。滤渣挥干溶剂后以 80%乙醇 250 mL 浸渍过夜,80~90℃回流提取 2 次,每次 1.5 h,滤过,药渣加蒸馏水 500 mL 浸 1 h 后于 90℃温浸提取 40 min,滤过,再用 250 mL 蒸馏水 90℃温浸 30 min,过滤,合并滤液,减压浓缩至 75 mL。用 Savag 法脱蛋白质,加 1%活性炭脱色 2 次,抽滤,滤液加 95%乙醇使含醇量达 80%,冰箱静置过夜。过滤,残渣依次用 95%乙醇、无水乙醇、乙醚、丙酮洗涤后于 60℃烘干,得褐色山麦冬粗多糖 7 g。

用 DEAE-纤维素柱分离制备精制山麦冬多糖。吸取 0.5% 上述山麦冬粗多糖水溶液 2 mL 上 DEAE-纤维素柱(2.5 cm×36 cm),待多糖渗入 DEAE-纤维素中后,用蒸馏水洗脱,体积流量 1 mL/min,每 3 min 收集 1 管,隔管用苯酚硫酸法检测,直至无洗脱峰为止。

1.3 多糖相对分子质量测定方法<sup>[5]</sup>:多糖相对分子质量测定采用体积排阻色谱结合激光光散射检测器测定,实验条件为:G6000PWXL(7.8 mm×300