

GC-MS 法测定藏木香栽培品种挥发油的化学成分

杨月琴¹, 胡凤祖², 马世震², 张仲欣¹, 马海乐^{1*}

(1. 河南科技大学, 河南洛阳 471003; 2. 中国科学院西北高原生物研究所, 青海西宁 810001;)

摘要 [目的]基于气相色谱-质谱(GC-MS)法测定藏木香栽培品种挥发油的化学成分。[方法]采用水蒸气蒸馏法从藏木香栽培品种中提取挥发油,并用GC-MS联用仪对其挥发油的化学成分进行研究。[结果]分离并确认了37种成分,其主要成分是桉叶油二烯5,11(13)-内酯8,12,异-榄香烯,异-喇叭烯,桉叶油二烯4,11(13)-内酯8,12。[结论]分析获得的主要化学成分及其功效为藏木香这一天然药用植物资源的人工规范化栽培和进一步综合利用提供了科学依据。

关键词 GC-MS;藏木香栽培品种;挥发油

中图分类号 S567.23⁺9 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2008)25-10950-02

Determination of Chemical Compositions of the Essential Oil from Cultivated Variety *Inula racemosa* Hook. f. Based on GC-MS Method
YANG Yue-qin et al (College of Food and Bioengineering of Henan University of Science and Technology, Luoyang, Henan 471003)

Abstract [Objective] The research aimed to determine the chemical compositions of the essential oil from cultivated variety *Inula racemosa* Hook. f. based on gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS) method. [Method] Essential oil from cultivated variety *Inula racemosa* Hook. f. was extracted by steam distillation and analyzed by applying GC-MS. [Result] The results showed that 37 peaks were separated and identified. Further analysis showed that the extracted essential oil was mainly composed of Eudesm-5, 11(13)-dien-8, 12-olid, Iso-Elemene, Iso-Ledene, Eudesm-4, 11(13)-dien-8, 12-olide. [Conclusion] The main chemical compositions obtained and corresponding function provided scientific references for artificially standardized cultivation and integrated development of *Inula racemosa* Hook. f..

Key words GC-MS; *Inula racemosa* Hook. f.; Essential oil

藏木香(*Inula racemosa* Hook. f.)为菊科多年生高大草本植物,主要分布在四川、青海、甘肃、西藏等省区海拔2 000 m以上地区,独特的地理环境使其品质较高,疗效明显,为常用中藏药材。藏木香气味芳香浓郁,味甘、苦、辛,具有行气镇痛、健脾消食、温中和胃等功效,用于治疗慢性胃炎、胃肠功能紊乱等症^[1-3],在《晶珠本草》、《甘露之池》、《药物大全》、《宝库》、《藏医药选编》和《问语银鉴》中均有记载;此外,藏木香还大量被用于藏香的制作,广泛用于寺院和家庭,增益、怀爱、益智养性以及清净家宅,有辟秽通泰、化浊散郁、预防疾病等诸多功效。

目前,国内外对藏木香的研究报道甚少,仅见少量人工栽培试验和应用反相高效液相色谱法对藏木香中土木香内酯和异土木香内酯含量测定的研究报道^[4]。而菊科植物富含挥发油,其挥发油大多具有发汗、理气、止痛、抑菌、矫味等作用^[5-8]。为此,笔者采用气相色谱-质谱(GC-MS)法首次分析鉴定了藏木香栽培品种的挥发性化学成分,旨在为藏木香这一天然药用植物资源的人工规范化栽培和进一步综合利用提供科学的理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料 分析仪器:气相色谱-质谱联用仪(GC6890N/MSD5973N)。

植物材料:青海省大通宝库林场栽培藏木香。

1.2 方法

1.2.1 样品制备 将藏木香根部粉碎后,用水蒸气蒸馏法提取挥发油,得淡黄色澄清的挥发油(有特殊香味),密封保存。分析前用乙醚溶解,挥干乙醚,供分析用。

1.2.2 气相色谱-质谱联用仪的分析条件。气相色谱条件:GC汽化室温度250,美国J&W. HP-5(30 m ×0.25 mm ×0.25

μm)弹性石英毛细管柱,以4 /min的升温速率由80 程序升温至290,恒温30 min,载气为99.999%高纯氦。

质谱条件:MSD离子源为EI源,离子源温度230,电子能量70 eV;使用美国NIST02L质谱库。

2 结果与分析

用气相色谱法对藏木香栽培品种挥发油的化学成分进行分析,共分离并确认出37个组分(图1)。经气相色谱数据处理机用面积归一化法测得各组分的相对含量,并用气相色谱-质谱联用技术作挥发油的GC-MS总离子流色谱检测,所得质谱图经美国NIST02L质谱数据库检索,并按各峰的质谱裂片图与文献资料 and 标准图谱核对,从而确定了藏木香挥发油中的化学成分,分析鉴定结果见表1。

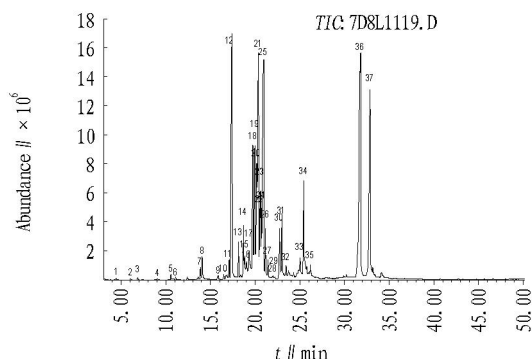


图1 藏木香栽培品种挥发油总离子流图

Fig. 1 Total ion current of the volatile oil from the cultivar of *Inula racemosa* Hook. f.

由表1可知,藏木香栽培品种挥发油化合物类型主要为萜烯类及其含氧衍生物等,主要成分是桉叶油二烯5,11(13)-内酯8,12,异-榄香烯,异-喇叭烯,桉叶油二烯4,11(13)-内酯8,12。

3 结论与讨论

据文献记载,倍半萜中的异-榄香烯能有效抑制癌细胞的生长,降低癌细胞RNA和DNA含量,且毒性很小,对人体

基金项目 省重点攻关项目(2006-034:09004004)。

作者简介 杨月琴(1975-),女,青海乐都人,硕士,讲师,从事功能性食品开发方面的研究。*通讯作者,教授,博士生导师。

收稿日期 2008-06-18

的造血功能和免疫功能影响较小,因此是一种具有理想的抗肿瘤作用的重要生理活性物质;*D*-苜烯为对人体无害的香料产品;柠檬烯在癌症预防和治疗中有作用;石竹烯等活性物质具有保护神经细胞和增强记忆能力的作用,对各类老年性痴呆脑萎缩有效;内酯也具有松弛平滑肌、解痉、抗菌以及降压作用^[9-10]。该试验结果表明,藏木香栽培品种挥发油化合物类型主要为萜烯类及其含氧衍生物等,主要成分是桉叶油

二烯 5,11(13)-内酯-8,12,异-榄香烯,异-喇叭烯,桉叶油二烯 4,11(13)-内酯-8,12。由此可知,藏木香栽培品种的市场应用前景十分广阔,其挥发油成分可研发为香料、空气清新剂,调制化妆品、皂用及洗涤剂用香精;另外,在药用方面,其可以逐步替代资源告急、天然储量越来越少的野生资源,实现野生藏木香植物的保护性开发和可持续发展,为药品生产提供优质、安全、稳定的药源。

表 1 藏木香栽培品种挥发油化学成分分析

Table 1 The chemical constituents of the volatile oil from the cultivar of *Inula racemosa* Hook. f.

| 峰号 | 分子量 | 分子式 | 化合物名称 | 保留时间 min | 相对含量 % |
|----------|------------------|--|---|----------------|------------------|
| Peak No. | Molecular weight | Molecular formula | Name of compounds | Retention time | Relative content |
| 1 | 136 | C ₁₀ H ₁₆ | <i>D</i> -苜烯 D-Limonene | 4.418 | 0.06 |
| 2 | 158 | C ₉ H ₁₈ O ₂ | 辛酸甲酯 Octanoic acid, methyl ester | 6.029 | 0.04 |
| 3 | 154 | C ₁₁ H ₂₂ | 十一烯-1 1-Undecene | 6.841 | 0.08 |
| 4 | 152 | C ₁₀ H ₁₆ O | 甲基-异丁烯基-二氢吡喃 2H Pyran, 3,6-dihydro-4-methyl-2-(2-methyl-1-propenyl) | 9.062 | 0.03 |
| 5 | 168 | C ₁₂ H ₂₄ | 十二烯-1 1-Dodecene | 10.548 | 0.18 |
| 6 | 162 | C ₁₁ H ₁₄ O | 苯戊醛 Benzeneptanal | 11.104 | 0.08 |
| 7 | 180 | C ₁₃ H ₂₄ | 1,12-十三碳二烯 1,12-Tridecadiene | 13.887 | 0.38 |
| 8 | 182 | C ₁₃ H ₂₆ | 1-十三碳烯 1-Tridecene | 14.061 | 0.70 |
| 9 | 204 | C ₁₅ H ₂₄ | 桥环倍半萜烯 bridge-cyclo Sesquiterpane | 15.866 | 0.14 |
| 10 | 204 | C ₁₅ H ₂₄ | Aciphylene (无译名) | 16.498 | 0.16 |
| 11 | 204 | C ₁₅ H ₂₄ | 异-榄香烯 Isr-Elemene | 17.081 | 0.62 |
| 12 | 204 | C ₁₅ H ₂₄ | 异-榄香烯 Isr-Elemene | 17.4 | 12.55 |
| 13 | 204 | C ₁₅ H ₂₄ | -石竹烯 -caryophyllene | 18.129 | 0.97 |
| 14 | 204 | C ₁₅ H ₂₄ | -香柠檬烯 -Bergamotene | 18.698 | 1.29 |
| 15 | 204 | C ₁₅ H ₂₄ | 斯巴烯 Spathulene | 18.823 | 0.47 |
| 16 | 204 | C ₁₅ H ₂₄ | -香柠檬烯 -Bergamotene | 19.052 | 0.26 |
| 17 | 204 | C ₁₅ H ₂₄ | C13-类异戊二烯酮-2 5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethyl- | 19.337 | 0.59 |
| 18 | 204 | C ₁₅ H ₂₄ | 杜松二烯 Cadindiene | 19.754 | 4.77 |
| 19 | 204 | C ₁₅ H ₂₄ | 桉叶油二烯 Eudesmadiene | 19.969 | 4.96 |
| 20 | 204 | C ₁₅ H ₂₄ | 雪松烯 Himachalene | 20.184 | 3.61 |
| 21 | 204 | C ₁₅ H ₂₄ | 异-喇叭烯 Isr-Ledene | 20.378 | 10.78 |
| 22 | 224 | C ₁₄ H ₂₄ O | 异丁酸-柠檬酯 2-methyl propanoic acid citrenyl ester | 20.531 | 1.32 |
| 23 | 210 | C ₁₅ H ₃₀ | 十五烯-1 1-Pentadecene | 20.607 | 1.49 |
| 24 | 204 | C ₁₅ H ₂₄ | 异-红没药烯 Isr-Bisabolene | 20.718 | 1.05 |
| 25 | 204 | C ₁₅ H ₂₄ | 异-榄香烯 Isr-Elemene | 20.968 | 13.60 |
| 26 | 224 | C ₁₄ H ₂₄ O ₂ | 异丁酸-柠檬酯 2-methyl propanoic acid citrenyl ester | 21.156 | 1.27 |
| 27 | 204 | C ₁₅ H ₂₄ | 异-红没药烯 Isr-Bisabolene | 21.427 | 0.50 |
| 28 | 204 | C ₁₅ H ₂₄ | 反式-红没药烯 Trans-Bisabolene | 21.989 | 0.09 |
| 29 | 204 | C ₁₅ H ₂₄ | 桉叶油二烯 Eudesmadiene | 22.211 | 0.08 |
| 30 | 220 | C ₁₆ H ₂₈ | 十六碳三烯 Hexadecatriene | 22.746 | 1.40 |
| 31 | 218 | C ₁₆ H ₂₆ | 十六碳四烯 Hexadecatetriene | 23.003 | 1.80 |
| 32 | 224 | C ₁₆ H ₃₂ | 1-十六碳烯 1-Hexadecene | 23.468 | 0.33 |
| 33 | 220 | C ₁₅ H ₂₄ O | -氧化红没药烯 -Bisabolene epoxide | 25.023 | 0.61 |
| 34 | 234 | C ₁₇ H ₃₀ | 十七碳三烯 Heptadectriene | 25.439 | 3.12 |
| 35 | 232 | C ₁₇ H ₂₈ | 十七碳四烯 Heptadectettriene | 26.189 | 0.28 |
| 36 | 232 | C ₁₅ H ₃₀ O ₂ | 桉叶油二烯 5,11(13)-内酯-8,12 Eudesmr-5,11(13)-diene-8,12-olide | 31.819 | 19.89 |
| 37 | 232 | C ₁₅ H ₃₀ O ₂ | 桉叶油二烯 4,11(13)-内酯-8,12 Eudesmr-4,11(13)-diene-8,12-olide | 32.881 | 10.49 |

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [2] 杨永昌,何廷农,卢生莲,等. 藏药志[M]. 西宁:青海人民出版社,1991.
- [3] 中国科学院西北高原生物研究所. 青海经济植物志[M]. 西宁:青海人民出版社,1987.
- [4] XIAO Y C, HU F Z. Determination of alantolactone and isosalantolactone in herb

- Inula racemosa* Hook. f. by RP-HLCL[J]. Chin Pharm J, 2007, 42(7): 491 - 493.
- [5] WANG XL, LUAN Y, LIU YJ, et al. GC determination alantolactone in herb *Inula helenium* L. [J]. J Shandong Univ Trad Chin, 2005, 29(4): 322 - 323.
- [6] LANG Z Y, ZHANG D L, LIU C S, et al. Determination of chemical composition of the essential oil from *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg by GC-MS [J]. Nat Sci J Hainan Univ, 2005, 23(3): 228 - 232.

(下转第 10957 页)

(11.41%), 十六烷酸(4.82%), 1,2,3-三甲氧基-5-(2-丙烯基)-苯(3.84%), 斯巴醇(3.19%), 1-二十二碳烯(2.82%), 石

表 1 鸡皮果叶挥发油化学成分

Table 1 Chemical constituents of the volatile oil from the leaves of *Clausena anisumrallens*

| 序号 Serial number | 保留时间 Retention time min | 化合物 Compound | 分子式 Molecular formula | 相对分子质量 Relative mole- cular weight | 相对质量分数 Relative mass fraction % | 匹配度 Matching degree % |
|------------------------|-------------------------------|---|--|--|---------------------------------------|-----------------------------|
| 1 | 4.91 | 3-萜烯 3-Carene | C ₁₀ H ₁₆ | 136.13 | 1.37 | 92 |
| 2 | 5.31 | 4-甲基-1-(1-次甲基)-双环[3.1.0]己烷 4-Methylene-1-(1-methylethyl)-bicyclo[3.1.0]hexane | C ₁₀ H ₁₆ | 136.13 | 1.07 | 93 |
| 3 | 5.59 | 3,7,7-三甲基-双环[4.1.0]庚-2-烯 3,7,7-Trimethyl-bicyclo[4.1.0]hept-2-ene | C ₁₀ H ₁₆ | 136.13 | 0.89 | 92 |
| 4 | 8.39 | (+)-4-萜烯 (+)-4-Carene | C ₁₀ H ₁₆ | 136.13 | 24.84 | 99 |
| 5 | 17.41 | 石竹烯 Caryophyllene | C ₁₅ H ₂₄ | 204.19 | 2.79 | 94 |
| 6 | 21.25 | 大根香叶烯 B Germacrene B | C ₁₅ H ₂₄ | 204.19 | 11.41 | 99 |
| 7 | 30.76 | 斯巴醇 Spathulenol | C ₁₅ H ₂₄ O | 220.18 | 3.19 | 96 |
| 8 | 32.92 | 1,2,3-三甲氧基-5-(2-丙烯基)-苯 1,2,3-Trimethoxy-5-(2-propenyl)-benzene | C ₁₂ H ₁₆ O ₃ | 208.11 | 3.84 | 97 |
| 9 | 33.44 | 4-甲氧基-6-(2-丙烯基)-1,3-苯并二恶唑 4-Methoxy-6-(2-propenyl)-1,3-benzodioxole | C ₁₁ H ₁₂ O ₃ | 192.08 | 28.97 | 99 |
| 10 | 33.96 | 1-甲基咪唑-5-甲醛 1-Methylimidazole-5-carboxaldehyde | C ₅ H ₆ N ₂ O | 110.05 | 2.75 | 95 |
| 11 | 35.43 | 2,5-二甲氧基-4-乙基苯甲醛 2,5-Dimethoxy-4-ethylbenzaldehyde | C ₁₁ H ₁₄ O ₃ | 194.09 | 0.39 | 92 |
| 12 | 35.69 | 1,2,3-三甲氧基-5-(2-丙烯基)-苯 1,2,3-Trimethoxy-5-(2-propenyl)-benzene | C ₁₂ H ₁₆ O ₃ | 208.11 | 0.52 | 93 |
| 13 | 36.15 | (Z)-2-(2-丁烯)-3-甲基-2-环戊烯-1-酮 (Z)-2-(2-Tutenyl)-3-methyl-2-cyclopenten-1-one | C ₁₀ H ₁₄ O | 150.10 | 1.36 | 94 |
| 14 | 37.37 | 5-异丙烯基-2-甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚烷-2-醇 5-Isopropenyl-2-methyl-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2-ol | C ₁₀ H ₁₆ O ₂ | 168.12 | 1.98 | 96 |
| 15 | 38.06 | 十六烷酸 n-Hexadecanoic acid | C ₁₆ H ₃₂ O ₂ | 256.24 | 4.82 | 98 |
| 16 | 38.65 | 叶绿醇 Phytol | C ₂₀ H ₄₀ O | 296.31 | 0.49 | 92 |
| 17 | 40.58 | 十五烷酸 Pentadecanoic acid | C ₁₅ H ₃₀ O ₂ | 242.22 | 1.18 | 94 |
| 18 | 40.69 | 1-二十二碳烯 1-Docosene | C ₂₂ H ₄₄ | 308.34 | 2.82 | 96 |
| 19 | 42.28 | 十三烷酸 Tridecanoic acid | C ₁₃ H ₂₆ O ₂ | 214.19 | 2.61 | 96 |
| 20 | 44.52 | 2-十五烷醇 2-Pentadecanol | C ₁₅ H ₃₂ O | 228.25 | 1.83 | 95 |

竹烯(2.79%)。

3 结论与讨论

鸡皮果是广西西南地区的特有植物,该植物作为香料和药物在当地具有悠久的历史。从当前研究看,果实的开发利用较多,其他部分尚无开发。研究表明,叶挥发油化合物的主要类型为烯类,含油量较丰富,可考虑开发为香精香料。

对鸡皮果叶挥发油化学成分的分析,将为创制中成药新

品种,开发天然香料和综合利用等方面提供科学依据。

参考文献

- [1] 黄峰,何锐扬,雷艳梅. 极具发展前景的山黄皮果[J]. 中国热带农业, 2005(4):30-31.
- [2] 谭江文,黄永平. 山黄皮是石山贫困地区农民增收致富的门路——关于龙州、崇左、扶绥等县发展山黄皮的调查[J]. 广西林业,2004(4):22-23.
- [3] 梁华松. 龙州山黄皮产量预计超 5 000 吨[J]. 世界热带农业信息,2006(8):13.

(上接第 10951 页)

- [7] YIN H Q, QI X L, HUA H M, et al. The chemical constituents from *Saussurea lappa* C. B Clarke[J]. Chin J Med Chem,2005,15(4):217-220.
- [8] QIU Q, CUI Z J, ZHANG G Y, et al. A study on chemical constituents for the essential oil of *Aristolochia debilis* Sieb, et Zucc. by supercritical fluid extraction and steam distillation[J]. J. Shandong Univ,2005,40(1):103-108.

- [9] CHENG W I, LI J P, WANG Z M, et al. The variation of gene expression profile in radio sensitivity to kidney cancer cells induced by γ -elementen[J]. Chin J Uro,2007,2:17-20.
- [10] WANG Z R, NI N Z. Determination of dehydrocostus lactone in *Dahuokuo pill* by TLC scanning[J]. Trad Chin Drug Res & Chini Pharm,2006,17(4):284-285.