

## 山胡椒叶及果实挥发性成分分析

孙慧玲<sup>1</sup>, 王俊霞<sup>1</sup>, 顾雪竹<sup>2</sup>, 康文艺<sup>1\*</sup>

(1. 河南大学中药研究所, 河南 开封 475004; 2. 中国中医科学院中药研究所, 北京 100700)

**[摘要]** 目的: 分析山胡椒不同部位的挥发性成分。方法: 利用顶空固相微萃取技术 (SPME) 从山胡椒叶及果实中提取挥发性成分, 采用 GC-MS 联用仪结合保留指数进行鉴定。结果: 山胡椒叶挥发油共鉴定出 25 个化合物, 占挥发油总成分的 96.51%, 主要成分为 *D*-吉玛烯 (45.56%)、(+)-喇叭烯 (5.76%)、石竹烯 (5.75%) 等; 山胡椒果实挥发油共鉴定出了 33 个化合物, 占挥发油总成分的 99.73%, 主要成分为  $\beta$ -顺-罗勒烯 (31.90%)、可巴烯 (12.75%)、 $\alpha$ -石竹烯 (8.06%) 等。二者共有挥发性成分 14 个。结论: 山胡椒叶及果实主要挥发性成分有明显不同。

**[关键词]** 山胡椒; 挥发性成分; 固相微萃取; 气相色谱-质谱法

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)07-0094-04

## Analysis of Volatile Compounds From Leaves and Fruits of *Lindera glauca*

SUN Hui-ling<sup>1</sup>, WANG Jun-xia<sup>1</sup>, GU Xue-zhu<sup>2</sup>, KANG Wen-yi<sup>1\*</sup>

(1. Institute of Chinese Materia Medica, Henan University, Kaifeng 475004, China;

2. Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Medicinal Science, Beijing 100700, China)

**[Abstract]** **Objective:** To analyze the chemical components of essential oil from leaves and fruits of *Lindera glauca*. **Method:** The essential oil was collected by solid-phase microextraction (SPME). The chemical constituents were separated and identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) combined with Kovats index. **Result:** Twenty-five and thirty-three species of chemical components were identified by GC-MS. The content of the identified compounds extracted from leaves and fruits were 96.51% and 99.73% of the total volatile substances, respectively. *D*-germacrene (45.56%), (+)-ledene (5.76%) and caryophyllene (5.75%) were the most abundant volatile compounds released from leaves. The main chemical components of the fruit were (*Z*)- $\beta$ ,7-dimethyl-1,3,6-octatriene (31.90%), copaene (12.75%),  $\alpha$ -caryophyllene (8.06%). Fourteen compounds were owned in both leaves and fruits. **Conclusion:** The main volatile compounds from leaves of *L. glauca* are obviously different from fruits.

**[Key words]** *Lindera glauca*; volatile compounds; solid-phase microextraction; GC-MS

樟科山胡椒属植物山胡椒 *Lindera glauca* (Sieb. et Zucc.) BL. 又名牛荆条, 牛筋树。根、枝、叶及果均可入药。山胡椒叶味苦、辛, 性微寒, 主治疮痍肿毒, 风湿痹痛, 跌打损伤, 外伤出血, 皮肤瘙痒, 蛇虫咬伤; 果实味辛, 性温, 归肺、胃经, 主治脘腹冷痛, 胸

满痞闷, 哮喘<sup>[1-2]</sup>。检索文献发现, 山胡椒的研究报道主要集中在 20 世纪 80 年代<sup>[3-10]</sup>, 近年来鲜见对该植物的相关报道。芳香油又叫挥发油、精油, 是一种重要的化工原料, 它是一类化学成分极其复杂的混合物, 这类化学物质大都有挥发性和气味, 具多种用途。文献 [4] 报道山胡椒叶中含芳香油约 1%, 果实含芳香油约 3.1%。刘立鼎等<sup>[5]</sup>用水蒸气蒸馏法从山胡椒叶中鉴定了 37 个化合物, 并对叶精油对病原微生物的影响进行研究。张荣玉等<sup>[6]</sup>发现山胡椒叶中挥发油具有一定的镇痛、显著的平喘作用。刘

**[收稿日期]** 20101112(003)

**[第一作者]** 孙慧玲, 高级实验师, 从事中药活性成分研究

**[通讯作者]** \* 康文艺, 教授, 研究方向: 中药活性成分及新药, Tel: 0378-3880680, E-mail: kangweny@hotmail.com

立鼎<sup>[7]</sup>等鉴定了果实挥发油的13种化学成分,杨得坡等<sup>[8]</sup>采用比较了山胡椒果实水蒸气蒸馏和溶剂提取所得挥发油的化学成分差异。马振亚等<sup>[9]</sup>研究了山胡椒果实挥发油对流感病毒等病原微生物的影响。吴远举等<sup>[10]</sup>试用山胡椒果实挥发油,促使家蚕自动登簇,取得较好的效果。本文首次采用固相微萃取装置提取山胡椒叶及果实的挥发性成分并进行研究。

## 1 材料

山胡椒叶与果实于2010年7月采集于贵州省黔南州地区的尧人山保护区,由黔南州民族师范学院郭治友副教授鉴定为樟科山胡椒属植物山胡椒 *L. glauca*. 的叶及果实,标本存于河南大学中药研究所。

6890 N型气相色谱-5975型质谱联用仪(美国安捷伦公司),手动固相微萃取进样器和65  $\mu\text{m}$  聚二甲基硅氧烷(PDMS-DVB)萃取头(美国Supelco公司), $\text{C}_6 \sim \text{C}_{26}$ 正构烷烃样品(美国Alfa Aesar公司)。

## 2 方法

**2.1 挥发性成分的提取** 使用前先将SPME的萃取纤维头在气相色谱的进样口老化10 min,老化温度为250  $^{\circ}\text{C}$ ,载气体积流量1.0  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。分别取阴干山胡椒叶及果实各0.7 g,置于5 mL的样品瓶中,盖上盖子,插入65  $\mu\text{m}$  PDMS萃取纤维头,于80  $^{\circ}\text{C}$ 下顶空取样30 min后,立即取出,在气相色谱仪进样口(250  $^{\circ}\text{C}$ )脱附1 min。

### 2.2 GC-MS分析条件

**2.2.1 色谱条件** HP-5 MS石英弹性毛细管柱(0.25  $\mu\text{m} \times 250 \mu\text{m} \times 30.0 \text{m}$ );载气为高纯氦气(99.999%),流速1.0  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;进样口温度250  $^{\circ}\text{C}$ ;色谱柱初始温度50  $^{\circ}\text{C}$ (保持1.0 min),以3  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至120  $^{\circ}\text{C}$ (保持2 min),最后以4  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至210  $^{\circ}\text{C}$ (保持10 min)。不分流进样。

**2.2.2 质谱条件** 电离方式:EI源,电离能量70 eV;离子源温度250  $^{\circ}\text{C}$ ;四级杆温度150  $^{\circ}\text{C}$ ;传输线温度280  $^{\circ}\text{C}$ ;四级杆温度150  $^{\circ}\text{C}$ ;电子倍增器电压1765 V。质量扫描范围  $m/z$ 30~440,谱图检索:采用RTLPEST3.L和NIST05.L进行检索。

**2.3 保留指数测定** 按照文献[11-12]。将色谱正构烷烃样品( $\text{C}_8 \sim \text{C}_{26}$ )各取等量混合后,按上述GC

条件进行色谱分析,测定各正构烷烃的保留时间,然后再在完全相同的条件下,将挥发性成分样品进行分析,测定各组分的保留时间,计算出各组分的Kovats保留指数。

## 3 结果与讨论

按上述实验方法和条件,对固相微萃取法提取的山胡椒叶及果实的挥发性成分进行GC-MS分析,计算机质谱数据系统检索(RTLPEST3.L和NIST05.L),面积归一化法确定各成分的质量分数,各组分按照从气相色谱HP-5MS柱中流出的顺序,结果山胡椒叶挥发油分离出30个组分,共鉴定出25个化学成分,占挥发油总量的96.51%。山胡椒果实挥发油分离出34个组分,共鉴定出33个化学成分,占挥发油总量的99.73%。结果见表1。

结果表明,山胡椒不同部位叶及果实的挥发性成分有一定差别,二者共有成分14个,其中可巴烯和 $\alpha$ -石竹烯在山胡椒果实中的含量(12.75%、8.06%)显著高于叶(1.87%、0.66%)中,其他共有成分两部位含量相差不大。叶的主要成分为D-吉玛烯(45.56%)、(+)-喇叭烯(5.76%)、石竹烯(5.75%)、 $\delta$ -杜松烯(4.99%) A者占挥发油总量的62.06%。山胡椒果实挥发油中主要成分是 $\beta$ -顺-罗勒烯(31.90%)、可巴烯(12.75%)、 $\alpha$ -石竹烯(8.06%)、 $\delta$ -杜松烯(6.48%) A者占果实挥发油总量的59.19%。从结果看出,甘菊环类衍生物为山胡椒叶所特有,随着保留时间的延长,所鉴定出的组分结构趋于复杂。

采用SPME技术提取山胡椒叶及果实中的挥发性成分,并经GC-MS分析鉴定出的成分种类均高于水蒸气蒸馏和溶剂提取法提取所得挥发性成分。由于质谱不能分辨构象异构等异构体,有时不同保留时间出的峰通过质谱库的检索可能为同一物质,而根据保留指数的性质,在相同的色谱条件下任何药材中同一组分应该具有相同的保留指数<sup>[13]</sup>,因此,采用GC-MS分析并结合保留指数方法可对提取的组分进行联合准确的定性。本试验所分析的山胡椒叶及果实挥发油的主要化学成分与刘立鼎等<sup>[5,8]</sup>分析的山胡椒相应部位挥发油的主要化学成分有较大差异,这些差异可能是因为药材产地、采收时间不同等原因引起的。

表 1 山胡椒叶及果实挥发油化学成分

No.	化合物	<i>t</i> /min	KI	质量分数/%	
				叶	果实
1	ethanol 乙醇	1.496	-	-	1.27
2	acetic acid 乙酸	2.355	755	-	0.80
3	thujene 侧柏烯	4.556	921	-	0.35
4	1 <i>R</i> -α-pinene 1 <i>R</i> -α-蒎烯	4.706	927	3.25	3.58
5	camphene 茨烯	5.064	942	2.33	2.09
6	β-pinene β-蒎烯	5.740	970	2.78	1.81
7	β-myrcene β-月桂烯	6.123	986	1.66	2.07
8	(1 <i>S</i> )-3,7,7-trimethyl-bicyclo[4.1.0]hept-3-ene (+)-3-萜烯	6.590	1005	-	3.35
9	limonene 柠檬烯	7.190	1024	3.14	-
10	<i>D</i> -limonene <i>D</i> -柠檬烯	7.199	1025	-	1.73
11	eucalyptol 桉树脑	7.290	1028	-	3.64
12	( <i>E</i> )-3,7-dimethyl-1,3,6-octatriene ( <i>E</i> )-β-罗勒烯	7.490	1034	-	0.85
13	3,7-dimethyl-1,3,6-octatriene 罗勒烯	7.765	1043	1.39	-
14	( <i>Z</i> )-3,7-dimethyl-1,3,6-octatriene β-顺-罗勒烯	7.940	1049	-	31.90
15	α-phellandrene α-水芹烯	8.007	1051	-	0.49
16	1-methyl-4-(1-methylethyl)-1,4-cyclohexadiene γ-松油烯	8.116	1054	-	0.48
17	α-terpinolene α-异松油烯	8.899	1080	-	0.62
18	3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol 芳樟醇	9.508	1100	0.36	-
19	( <i>Z</i> )-3,7-dimethyl-2,6-octadienal β-柠檬醛	14.034	1236	1.46	-
20	3,7-dimethyl-2,6-octadienal 柠檬醛	15.051	1267	1.58	-
21	γ-pyrone γ-焦烯	16.885	1323	0.62	-
22	α-cubebene α-毕澄茄烯	17.377	1338	0.57	1.46
23	copaene 可巴烯	18.336	1368	1.87	12.75
24	(-)-β-bourbonene β-波旁烯	18.461	1372	0.80	-
25	(-)-β-elemene β-榄香烯	18.744	1381	2.09	0.88
26	( <i>Z</i> )-7-tetradecenal ( <i>Z</i> )-7-十四烯醛	19.386	1401	-	0.47
27	caryophyllene 石竹烯	19.570	1406	5.75	3.49
28	2-isopropyl-5-methyl-9-methylene-bicyclo[4.4.0]dec-1-ene 2-异丙基-5-甲基-9-亚甲基-双环[4.4.0]癸-1-烯	19.903	1415	1.60	0.37
29	α-guaiene α-愈创木烯	20.145	1422	0.62	-
30	α-caryophyllene α-石竹烯	20.837	1442	0.66	8.06
31	γ-muurolene γ-衣兰油烯	21.629	1464	-	1.21
32	<i>D</i> -germacrene <i>D</i> -吉玛烯	21.921	1468	45.56	2.69
33	(+)-β-selinene β-桉叶烯	22.021	1475	-	0.58
34	α-selinene α-桉叶烯	22.287	1483	-	1.35
35	(+)-ledene (+)-喇叭烯	22.321	1484	5.76	-
36	α-muurolene α-衣兰油烯	22.496	1489	2.42	1.55
37	γ-cadinene γ-杜松烯	22.938	1501	2.49	0.99
38	δ-cadinene δ-杜松烯	23.188	1510	4.99	6.48
39	1,4-cadinadiene 1,4-杜松二烯	23.580	1523	-	0.30
40	α-cadinene α-杜松烯	23.696	1527	0.96	-
41	nerolidol 橙花叔醇	24.680	1560	-	0.60
42	spathulenol 匙叶桉油烯醇	24.855	1566	1.80	-
43	humulene epoxide II 葎草烯环氧化物 II [1 <i>S</i> -(1.α.,3.α.β.,4.α.,7.α.β.)]-octahydro-1,7a-	25.697	1595	-	0.99
44	dimethyl-4-(1-methylethenyl)-1,4-methano-1 <i>H</i> -indene [1 <i>S</i> -(1.α.,3.α.β.,4.α.,7.α.β.)]-八氢-1,7a-二甲基-4-(1-甲基乙烯基)-1,4-亚甲基-1 <i>H</i> -茛	26.939	1645	-	0.48

## 棕榈花蕾化学成分研究

卢汝梅<sup>1</sup>, 张宏建<sup>1</sup>, 谭新武<sup>2</sup>, 李兵<sup>1</sup>

(1. 广西中医学院, 南宁 530001; 2. 深圳市丹纳科技有限公司, 广东 深圳 518040)

[摘要] 目的: 研究棕榈花蕾的化学成分。方法: 采用大孔吸附树脂色谱、硅胶色谱、凝胶渗透色谱等方法进行分离纯化, 利用理化检验和波谱分析进行化合物结构鉴定。结果: 从棕榈花蕾中分离了 8 个化合物, 鉴定其中 6 个化合物的结构, 分别为异香草酸(isovanillic acid, I)、 $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol, II)、薯蓣皂苷(dioscin, III)、5-咖啡酰氧基莽草酸(5-O-caffeoylshikimic acid, IV)、咖啡酸(caffeic acid, V)、芦丁(rutin, VI)。结论: 化合物 I, II, IV~VI 为首次该植物中分离得到。I, IV 为首次从棕榈属植物中分离得到。

[关键词] 棕榈花蕾; 化学成分; 5-咖啡酰氧基莽草酸

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2011)07-0097-03

## Studies on Chemical Constituents from Bud of *Trachycarpus fortunei*

LU Ru-mei<sup>1</sup>, ZHANG Hong-jian<sup>1</sup>, TAN Xin-wu<sup>2</sup>, LI Bing<sup>1</sup>

(1. Guangxi Traditional Chinese Medical University, Nanning 530001, China;

2. Shenzhen Dana Technology Co. Ltd., Shenzhen 518040, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents from the bud of *Trachycarpus fortunei*. **Method:**

[收稿日期] 20101109(015)

[基金项目] 广西中医学院研究生导师课题(Y2007087)

[第一作者] 卢汝梅, 教授, 医学博士, 从事中药民族药化学成分与质量标准研究, Tel: 13507714262, Fax: 0771-3134025, E-mail: lrm1969@163.com

### [参考文献]

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草. 第 7 卷[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 64.
- [2] 丁宝章, 王遂义, 高增义, 等. 河南植物志. 第 1 册[M]. 郑州: 河南科学技术出版社, 1981: 545.
- [3] 余德贵. 山胡椒的药理作用[J]. 基层中药杂志, 1996, 10(4): 41.
- [4] 钱学射, 肖正春. 山胡椒的研究与利用[J]. 中国野生植物资源, 1985(2): 2.
- [5] 刘立鼎, 顾静文, 陈京达. 山胡椒叶子化学成分及其应用[J]. 江西科学, 1992, 10(1): 38.
- [6] 张荣玉, 赵德化, 盛宝恒. 山胡椒等三种中药挥发油的药理观察[J]. 第四军医大学学报, 1985, 6(3): 200.
- [7] 刘立鼎, 陈京达, 兰胜桂. 山胡椒果实化学成分研究

及应用试验[J]. 植物学报, 1982, 24(3): 252.

- [8] 杨得坡, 王发松, 任三香, 等. 山胡椒果实挥发油的化学成分与抗真菌活性[J]. 中药材, 1999, 22(6): 295.
- [9] 马振亚, 柳莉. 山胡椒果实挥发油对流感病毒等病原微生物的影响[J]. 陕西新医药, 1984, 13(3): 58.
- [10] 吴远举, 尤丽华, 刘立鼎, 等. 山胡椒挥发油促进家蚕登簇试验[J]. 陕西农业科学, 1982(3): 41.
- [11] 孙慧玲, 张倩, 李东, 等. 故相微萃取/气相色谱/质谱法分析锦鸡儿茎挥发性成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(10): 63.
- [12] 康文艺, 姬志强, 王金梅. 普通风丫蕨叶挥发性成分分析[J]. 中成药, 2009, 31(3): 439.
- [13] 梁晟, 李雅文, 赵晨曦, 等. GC-MS 结合保留指数对中药挥发油的定性[J]. 分析测试学报, 2008, 27(1): 84.

[责任编辑] 邹晓翠