

## 茅苍术挥发油化学成分的 GC/MS 分析

邱琴 刘廷礼

董岩

(山东大学实验中心 济南 250100)

(山东德州学院化学系 德州 253023)

**摘要** 采用水蒸气蒸馏法从茅苍术中提取挥发油。试用不同类型的毛细管柱进行分析,找出最佳分析条件,用归一化法测定其百分含量,用气相色谱-质谱法对茅苍术挥发油化学成分进行鉴定。共鉴定了 57 个成分,占挥发油总成分的 82% 以上。本方法稳定可靠,重现性好,适用于中药挥发油的化学成分分析。

**关键词** 茅苍术 挥发油 气相色谱-质谱 毛细管气相色谱

## 1 引言

茅苍术为菊科植物茅苍术 *Atractylodes lancea* (Thunb.) DC. 或北苍术 *Atractylodes chinensis* (DC.) Koidz. 的干燥根茎。主产于江苏、河南、安徽、山东、浙江、江西、湖北、四川等省<sup>[1]</sup>。茅苍术燥湿健脾,祛风,散寒,明目。用于脘腹胀满,泄泻,水肿,脚气痿痹,风湿痹痛,风寒感冒,雀目夜盲<sup>[2]</sup>。茅苍术挥发油的化学成分较复杂,而现已报道的茅苍术挥发油成分甚少<sup>[3]</sup>,且不同产地的茅苍术挥发油成分可能有较大不同<sup>[4]</sup>。本文采用山东平邑蒙山所产茅苍术的干燥根茎,以水蒸气蒸馏法提取挥发油(收油率为 4.1%),经无水硫酸钠干燥后,进行毛细管气相色谱分析,共分离出 69 个峰,以归一化法计算了各个峰的相对含量,用气相色谱-质谱法从中共鉴定了 57 个成分,占挥发油总组分的 82% 以上。

## 2 实验部分

## 2.1 茅苍术挥发油的提取

将茅苍术(采于山东平邑蒙山。经山东大学生命科学院郑亦津教授鉴定)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。收油率为 4.1%,挥发油为淡黄色透明油状物,具有特殊浓郁香味。

## 2.2 气相色谱分析条件

日本岛津公司所产 GC-9A 型气相色谱仪;色谱柱:SE-54(25m × 0.25mm, 0.25 $\mu$ m)弹性石英毛细管柱;色谱柱程序升温条件:初始温度 80 $^{\circ}$ C,保持 10min 后,以 4 $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 240 $^{\circ}$ C 并保持 15min;载气 N<sub>2</sub>,柱前压为 49kPa;分流比为 1:50;气化室及检测器温度均为 260 $^{\circ}$ C。

## 2.3 气相色谱-质谱分析条件

美国惠普公司产 HP-GC-5890-5970 BMSD 型色谱-质谱联用仪;色谱性:SE-54(25m × 0.25mm, 0.25 $\mu$ m)弹性石英毛细管柱;色谱柱程序升温条件:初始温度 80 $^{\circ}$ C,保持 10min 后,以 4 $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 240 $^{\circ}$ C 并保持 15min;载气 He,柱前压为 49kPa,分流比为 1:50;进样口温度 260 $^{\circ}$ C,离子源温度 270 $^{\circ}$ C;电离电压 70eV;质量扫描范围:30 ~ 40AMU。

## 3 结果与讨论

3.1 在上述实验条件下,分别采用 SE-54、OV-17、DB-1 柱对茅苍术挥发油进行了分离条件的选择,经对照发现 SE-54 柱分离效率较高。在此基础上,又对色谱条件进行了进一步研究,从而确定了上述分析条件。

3.2 用毛细管气相色谱法从茅苍术挥发油中共分离出 69 个峰,采用气相色谱数据处理系统,以面积归一化法测得挥发油各组分相对百分含量。

3.3 按上述的 GC-MS 条件对茅苍术挥发油进行分析,得其总离子流图(如图 1 所示)。

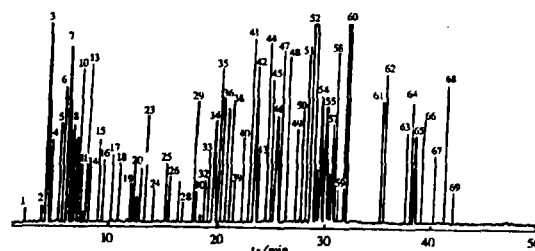


图 1 茅苍术挥发油的总离子流图

对总离子流图中的各峰经质谱扫描后得到质谱图,经过质谱计算机数据系统检索,人工谱图解析,按各色谱峰的质谱裂片图与文献核对,查对有

质谱资料<sup>[5-8]</sup>,对基峰、质荷比和相对丰度等方面进行直观比较,同时还对一些主要组分采用标准物质对照,分别对各色谱峰加以确认,综合分析鉴定,确定出茅苍术挥发油中的化学成分(结果列于表1)。

表1 茅苍术挥发油化学成分分析结果

序号	化合物名称	分子式	分子量	相对含量(%)
	Hexanal 己醛	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100	0.04
	2-methyl-5-(1-methylethyl)-bicyclo[3,1,0]hexane 2-甲基-5-(1-甲基)-双环[3,1,0]己稀	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.05
3	Alpha-pinene α-蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	10.90
	2,2-dimethyl-3-methylene-bicyclo[2,2,1]hexane 2,2-二甲基-3-亚甲基-双环[2,2,1]己烷	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.20
	Beta-pinene β-蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.26
	Beta-myrcene β-月桂烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.39
7	Alpha-phellandrene α-水芹烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	9.45
	3-carene 3-3 薷烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	1.46
	1-methyl-4-(1-methylethyl)-1,3-cyclohexadiene 1-甲基-4-(1-甲基)-1,3-环己二烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	1.21
	1-methyl-3-(1-methylethyl)-benzene 1-甲基-3-(1-甲基)-苯	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	0.51
	4-methyl-1(1-methylethyl)-bicyclo[3,1,0]hexane 4-甲基-1-(1-甲基)-双环-[3,1,0]己烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.14
	3,7-dimethyl-1,3,6-octatriene 3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.03
	3,7-dimethyl-1,3,7-octatriene 3,7-二甲基-1,3,7-辛三烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.59
	1-methyl-4-(1-methylethyl)-1,4-cyclohexadiene 1-甲基-4-(1-甲基)-1,4-环己二烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.13
	1-methyl-4-(1-methylethylidene)-cyclohexene 1-甲基-4-(1-亚甲基)-环己烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.20
	3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.16
	Cis-pinene hydrate 顺-水合蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.17
	4-terpineol 4-萜品醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	154	0.16
	carvenone 香芹烯酮	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.10
	4-methyl-1-(1-methylethyl)-3-cyclohexene-1-ol 4-甲基-1(1-甲基)-3-环己烯-1-醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.15
	unidentified 未鉴定			0.07
	Alpha, alpha, 4-trimethyl-3-cyclohexene-1-methanol a, a, 4-三甲基-3-环己烯-1-甲醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.12
	(1α,1α, 2α, 5α)-4,6,6-trimethyl-bicyclo[3,1,1]hept-3-en-2-ol (1 a, 2a, 5a)-4,6,6-三甲基-双环[3,1,1]庚-3-烯-2-醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.28
	Trans-piperitol 反-薄荷醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.09
	3,7-dimethyl-2,6-octadien 3,7-二甲基-2,6-辛二烯	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.14
	9-decen-1-ol 9-癸烯-1-醇	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	156	0.11
	1,7,7-trimethyl-bicyclo[2,2,1]heptan-2-ol-acetate 1,7,7-三甲基-双环[2,2,1]庚-2-醇-乙酸酯	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	0.10
	5-methyl-2-(1-methylethyl)-phenol 5-甲基-2-(1-甲基)-酚	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	0.06
	3,7-dimethyl-2,6-octadienoic acid-methyl ester 3,7-二甲基-2,6-辛二烯酸甲酯	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	182	0.35
	Cis-sabinyl acetate 顺-桉基醋酸酯	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194	0.08
	Beta-caryophyllene β-石竹烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.02
	3,7-dimethyl-propanoic acid-6-octen-ol 3,7-二甲基-丙酸-6-辛烯-醇	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	212	0.11
	2-methyl-3,7-dimethyl-propanoic acid-2,6-octadienyl ester 2-甲基-3,7-二甲基-丙酸-2,6-辛二烯基酯	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	224	0.19
	Geranyl valerate 香叶基戊酸酯	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	238	1.56
	Unidentified 未鉴定			0.57
36	Alpha-elemene α-榄香烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.37
	Alpha-farnesene α-法尼烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.29
	Beta-element β-榄香烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.36
	Unidentified 未鉴定		0.10	
	Alpha-caryophyllene α-石竹烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.21
	Beta-chamigrene β-花柏烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.84
	Caryophyllene oxide 石竹烯氧化物	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	5.62
	Alpha-himachalene α-雪松烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.18
	7,11-dimethyl-3-methylene-1,6,10-dodecatriene 7,11-二甲基-3-亚甲基-1,6,10-十二碳三烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.78
	[1s-(1α,3α,β,4α,8α,β)]-4,8,8-trimethyl-9-methylene-decahydro-1,4-methanoazulene [1s-(1α,3α,β,4α,8α,β)]-4,8,8-三甲基-9-亚甲基-十氢-1,4-亚甲基奥	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.46
46	Elemol 榄香醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	1.73
52	Hinesol 苍术醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	28.21
57	Gamma-eudesmol γ-桉叶油醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	1.46
60	Attractylodin 苍术素	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	218	17.15

由表 1 可知,已鉴定的化合物占总馏出组分的 82% 以上,占色谱总馏山峰面积的 92% 以上。在已鉴定的组分中,主要的几种组分如:苍术素(17.15%),苍术醇(28.21%), $\alpha$ -水芹烯(9.45%), $\alpha$ -蒎烯(10.90%),榄香醇(1.73%), $\gamma$ -桉叶油醇(1.46%)等均与文献<sup>[9]</sup>所报道的相同。另外,与文献报道相同的组分还有: $\beta$ -石竹烯, $\alpha$ -榄香烯等共 8 种化合物,但各种组分的相对含量与文献有所不同。在检出上述化合物的同时,我们还多鉴定出 30 多种化合物,这些可能是茅苍术与北苍术之间的差别,也可能是由于产地、气候的下同所致。在已鉴定的化合物中,含量最高的是苍术醇,相对含量 28.21%,其次为苍术素,相对含量 17.15%。另外,相对含量较高的组分还有: $\alpha$ -蒎烯(10.90%), $\alpha$ -水芹烯(9.45%),石竹烯氧化物(5.62%)等。

在茅苍术挥发油中,萜醇类组分如:苍术醇,3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇,4-萜品醇,反-薄荷醇,衣兰油醇等,相对含量为 32.79%;倍半萜烯类组分如: $\alpha$ -蒎烯, $\beta$ -蒎烯, $\beta$ -月桂烯, $\alpha$ -水芹烯,3-萜烯, $\beta$ -花柏烯,苍术素等,相对含量为 50.94%,说明,萜醇类组分及倍半萜烯类组分相对含量较高。此外,还有酯类化合物组分 6 种,相对含量为 2.52%。在已鉴定的化合物中,含量在 2% ~ 1%

之间的组分还有:1-甲基-4-(1-甲乙基)-1,3-环己二烯,香叶基戊酸酯等 6 种化合物。此外,在茅苍术挥发油中还含有少量的醛、酮、酚、烷烃及苯系物类化合物。

#### 参考文献

1. 中华人民共和国卫生部药政管理局. 中国药品生物制品检定所. 中药材手册 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1989. 9. 123
2. 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中华人民共和国药典 [M]. 北京: 人民卫生出版社. 化学工业出版社. 1990 年版一部 1990. 10. 134
3. 张宏桂, 吴广宜, 刘松艳等. 关苍术挥发油成分分析. 白求恩医科大学学报. 1994, 20 (1) : 28
4. 高桥真太郎. 药志. 1959, 79: 541
5. 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社. 1987
6. Masada Y. Analysis of Essential oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry [M]. New York: John Wiley and sons. Inc. 1976
7. 中国质谱学会有机专业委员会. 香料质谱图集 [M]. 1992
8. Heller S R, et al. GWA. EPA/NIH mass spectral data base [M]. Washington, US: Government Printing office, 1978
9. 刘树芬, 黄惠云, 曲涛等. 气相色谱/质谱法测定苍术挥发油包合前后的成分与含量. 中国医院药学杂志, 1993, 13 (5) : 212

## Determination of Chemical Constituents of the Essential Oil from *Atractylodes lancea* (Thunb.) DC. by GC-MS

Qiou Qin Liou Tingli

(Experimental Center, Shandong Univ, Jinan 250100)

Dong Yan

(Department of Chemistry, Dezhou Colleage, Dezhou 250100)

**Abstract** The essential oil was extracted from *Atractylodes lancea* (Thunb.) DC. by steam distillation. The components were analyzed with the different kinds of capillary columns, the optimum separation and analytical conditions were studied, the amount of the components from the essential oil were determined by normalization method. The components separated were identified by GC-MS. There were 57 components composed in about 82% of the total essential oil which were separated and identified. The method is reliable, stable and has good repeatability, this method can be applied to the analysis of the essential oil components extracted from traditional Chinese medicines.

**Key words** *Atractylodes lancea* (Thunb.) DC. essential oil GC-MS capillary GCz