

茴香菖蒲精油化学成分的研究

程菊英 唐改福

(广西植物研究所)

摘 要

利用色谱—质谱联用方法,结合薄层层析、气相层析、红外和核磁共振光谱等鉴定了茴香菖蒲全株的精油成分为: α -派烯, β -水芹烯,伪柠檬烯,异龙脑,胡椒酚甲醚,大茴香脑,槐香烯, β -石竹烯等17种以上。为进一步开发利用茴香菖蒲精油提供科学依据。

关键词 茴香菖蒲; 精油; 化学成分; 质谱

茴香菖蒲又名香菖蒲(*Acorus illicioides* F. N. Wei et Y. K. Lee, sp. nov., ined.)系天南星科菖蒲属植物。民间用它治风湿骨痛,无名肿毒,痢疾,腹痛等。该精油具有浓郁的茴香味,民间常用全草作为调香剂,所以民间又称狗肉香。

经作者研究,发现茴香菖蒲精油的主要成分与石菖蒲及菖蒲的精油成分^[2]有所不同。茴香菖蒲叶油为淡黄色透明液体,根油为无色透明液体,经上海轻工业部香料工业科学研究所评香,认为“油具有强烈的茴香味,可用。”经天津市劳动卫生研究所,中国人民解放军181医院,桂林医专等有关单位药理试验,致癌试验,抑菌试验,认定该油无致癌物质,对变异型鼠伤寒杆菌有明显的抑制作用。

实 验 与 材 料

样品:本研究所用茴香菖蒲精油系用广西融水县汪洞自然分布区秋季采集的鲜株,经常压蒸馏8小时,乙醚萃取,脱水后回收乙醚所得的淡黄色液体。全株出油率1.5—2.0%。

其理化常数测定为: d_4^{20} 0.9543, n_D^{20} 1.5097, 酸值:0.08, 酯值:10.90。

方 法 与 结 果

1、茴香菖蒲精油的GC分析:分析仪器为Pye Unicam GC 304型气相色谱仪。分析条件:色谱柱为SE—30 WCOT 石英毛细管柱,长30米,内径0.2毫米,柱温90℃开始保留2分钟以后,以6℃/分程序升温至200℃,汽化室温度为200℃。氮为载气,分流比30:1,尾吹37.5毫升/分。同时,还采用PEG柱进行测定,色谱图见(图1)。

2、茴香菖蒲精油的GC/MS/DS的分析鉴定

色谱/质谱联用分析所用的仪器为 Finnigan 4201 色谱/质谱/计算机联用仪。

样品经色谱/质谱分析所得各组分(峰)的质谱数据,输入使用 INCOS 数据系统的计算机,并通过 NIH/EPA/MSDC 系统磁盘中计算机谱库(美国国家标准局谱库 NBB

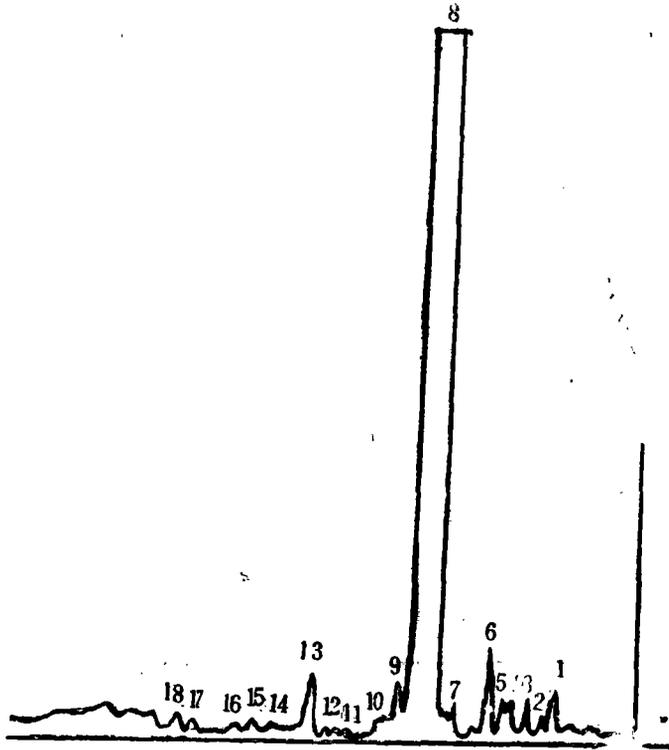


图1 茴香菖蒲精油气相色谱图

Fig 1. GC of the essential oil from the leaves and roots of *Acorus illicioides*

LIBRARY) 进行检索, 以及查阅有关质谱资料^[4,5,6,7], 共鉴定出18个已知化学成分。作者还将色谱/质谱/计算机鉴定的主要化合物——胡椒酚甲醚, 进行分离通过IR, 核磁共振谱进一步确证。

同时应用归一化法, 通过其总离子流图(见图2), 计算其百分含量。分析结果见表1。

3、峰8的分离与鉴定

取15克茴香菖蒲油, 以硅胶(青岛产)吸附, 干装于柱顶进行柱层析, 依次用石油醚, 石油醚: 醋酸乙酯(6:1)洗脱, 取石油醚: 醋酸乙酯(6:1)的第二流分, 重上120—180目硅胶柱, 以无水乙醚洗脱, 薄层层析指导, 合并相同4—15流分, 再上200—260目硅胶柱, 以石油醚: 醋酸乙酯(17:1)洗脱, 得第29流分, 经薄层层析检查为一个斑点, 在紫外光灯254nm下有强烈吸收, GC检查为一个峰。经红外光谱液膜法 cm^{-1} 3060, 1588, 1515cm^{-1} (芳核), 1470cm^{-1} ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1250, 1175, 1035cm^{-1} (OCH_3), 994, 913cm^{-1} ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) 815cm^{-1} (苯环相邻氢西外振动)。核磁共振谱(CDCl_3) δ 3.32 (2H, d, $J=6.5\text{Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), δ 3.79 (3H, s, $-\text{OCH}_3$) δ 4.91 (2H, d, $J=12\text{Hz}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), δ 6.75, 7.15 (2H, d, $J=8$, 8.1Hz 芳H)。质谱 m/e 148 (M^+100 , 147 (42), 133 (32), 121 (61), 117 (48), 115 (38), 105 (40), 91 (42), 79 (32), 78 (44), 77 (72), 51 (48), 38 (48)。以上测试数据与文献[4][8]报道一致。确定为胡椒酚甲醚(methyl chavicol)。

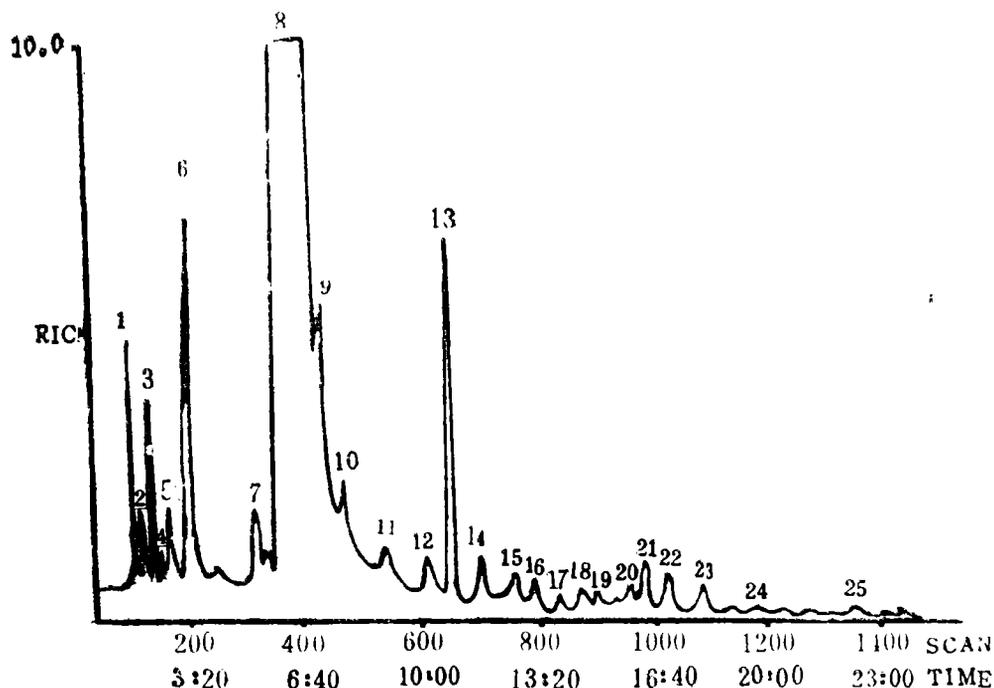


图2 茴香菖蒲精油总离子流图

Fig 2 Diagram of ion current of the essential oil from the leaves and roots of *Acorus illicioides*

讨 论

研究表明, 茴香菖蒲精油含有74.03%胡椒酚甲醚, 它与菖蒲^[2], 石菖蒲^{[2] [3]}精油主要成分不同。

在研究过程中还发现不同生长期其精油含量、成分有所变化, 其规律性有待进一步研究。

本文承成桂仁副研究员审阅, 并提出宝贵意见。中国科学院感光化学研究所质谱组康致泉、蒋可同志协助进行质谱分析; 中国科学院华南植物研究所资源室芳香组陆碧瑶同志协助进行气相色谱分析; 河南化学研究所核磁组汪茂田同志协助进行¹H NMR分析; 广西植物研究所韦发南、李荫昆同志协助植物鉴定; 参加工作的还有李莉华同志, 特此一并致谢。

表 1 茴香菖蒲精油各化合物的鉴定方法和含量
 Table 1 Method of identification and content of the essential oil of *Acorus illicoides*

峰号(扫描)	化 合 物	保 留 时 间	含 量(%)	鉴 定 方 法
Peak NO scan	Compound	Retention time	Content	method of identification
1 (122)	α -蒎烯 (α -pinene)	2'20"	1.02	TLC, GC-MS
2 (130)	β -葑烯 (β -fenchene)	2'10"	0.66	GC-MS
3 (141)	β -水芹烯 (β -phellandrene)	2'21"	3.23	GC-MS
4 (145)	伪柠檬烯 (pseudolimonene)	2'25"	0.92	GC-MS
5 (178)	对聚伞素 (P-cymene)	2'58"	1.20	TLC, GC-MS
6 (199)	葑烯-3 (carene-3)	3'19"	2.57	GC-MS
7 (311)	异龙脑 (isborneol)	5'11"	0.83	GC-MS
8 (371)	胡椒酚甲醚 (methyl chavicol)	6'11"	74.03	TL, GC-MS IR, IH NMR
9 (415)	大茴香脑 (anethole)	6'55"	5.85	TLC, GC-MS
10 (457)	侧柏醇 (thujyl alcohol)	7'37"	2.93	GC-MS
11 (525)	r-榄香烯 (r-elemene)	8'45"	0.75	GC-MS
12 (599)	榄香烯 (elemene)	9'59"	0.43	GC-MS
13 (639)	β -石竹烯 (β -caryophyllene)	10'39"	2.85	GC-MS
14 (685)	β -芹子烯 (β -selinene)	11'25"	0.4	GC-MS
15 (743)	异-石竹烯 (isocaryophyllene)	12'23"	0.23	GC-MS
16 (778)	r-杜松烯 (r-cadinene)	12'58"	0.20	GC-MS
17 (814)	榄香醇 (elemol)	13'34"	0.11	GC-MS
18 (850)	unidentified	14'10"	0.14	GC-MS
19 (861)	unidentified	14'21"	0.14	GC-MS
20 (936)	unidentified	15'36"	0.30	GC-MS
21 (953)	unidentified	15'53"	0.37	GC-MS
22(1000)	unidentified	16'40"	0.47	GC-MS
23(1060)	雅槛兰二烯酮 (eremophile-dienone)	17'40"	0.27	GC-MS

参 考 文 献

- (1) 中华人民共和国商业部土产产品局, 中国科学院植物研究所主编, 1961: 中国经济植物志(下册)1514, 1974页。
- (2) 林启寿编著, 1977: 中草药成分化学, 科学出版社, 574—575页。
- (3) 向仁德、姚志成, 1983: 石菖蒲挥发油化学成分的研究, 中药通报, 8(5)。
- (4) Heller, S. R., 1978: EPA/NIH/Mass Spectral Base, vols. 1—2 (U. S. G. Government Printing office,)
- (5) Heller, S. R., 1980: EPA/NIH/Mass spectral Data Base Supplement 1.
- (6) Mass Spectrometry Data Centre (ed), 1984: Eight Peak Index of Mass Spectra, Vol. 1.
- (7) Yasuhide Yurawa et al, 1973: Spectral Atlas of Terpenes and the Related Compounds, Hirokawa Publishing Company, Inc. Tokyo.
- (8) 藤田安二等, 1971: 药学杂志(日)91, 132.

STUDIES ON THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF ESSENTIAL OILS OF ACORUS ILLICIOIDES

Cheng Ju-ying and Tang Gai-fu
(Guangxi Institute of Botany)

Key words Acorus illicioides, Essential oils, Chemical constituents, Mass spectral

ABSTRACT Thi paper shows the chemical constituents of the essential oils from the leaves and roots of Acorus illicioides F. N. Wei et Y. K Lee (ined.) grown in Guangxi. By the aid of TLC, GC, GC-MS-DS., IR., ¹H-NMR., the following components have been separated and identified: α -pinene, β -fenchene, β -phellandrene, pseudolimonene, carene-3, ioborneol, methyl chavicol, anethole, thujol, elemene, β -caryophyllene, β -selinene, isocaryophyllene, r-cadinene, eremophiladienone. 74.03% of Essential oil is methyl chavicol. This will provide scientific basis for further development of essential oils of plants of Acorus illicioides.