

# 胀果甘草叶挥发性化学成分的分析研究

马君义,张继\*,姚健(西北师范大学生命科学院,兰州 730070)

**摘要:**目的 分析胀果甘草叶的挥发性化学成分。方法 采用水蒸气蒸馏法提取,运用毛细管气相色谱-质谱联用法分析测定,用计算机检索 NIST02 质谱数据库确定其挥发性化学成分,用面积归一化法进行定量分析。结果 经毛细管色谱分离出 56 个峰,并且确认了其中的 46 种化合物,所鉴定化合物的含量占精油总量的 82.1%。结论 胀果甘草叶的挥发性化学成分主要为十九烷(9.75%)、二十九烷(7.98%)以及子丁香烯(7.36%)、(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,5 $\alpha$ )-2,6,6-三甲基-二环[3,1,1]庚烷(5.83%)、2,6,11-三甲基-十二烷(5.31%)、1-氯-十八烷(4.81%)、十八烷(4.70%)、(E)-乙酸-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-酯(4.64%)、二十烷(3.44%)、1-二十二烯(3.43%)、(-)-E-蒎烷(3.07%)、甲壬酮(2.48%)等,上述十二种化合物的含量占总量的 62.80%。

**关键词:**胀果甘草;挥发油;化学成分;气相色谱-质谱联用

中图分类号:R284.2 文献标识码:A 文章编号:1007-7693(2007)01-0001-04

## Studies on Chemical Composition of Volatile Oil from the Leaves of *Glycyrrhiza Inflata*

MA Jun-yi, ZHANG Ji\*, YAO Jian (College of Life Science, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

**ABSTRACT: OBJECTIVE** To analyse the chemical composition of volatile oil from the leaves of *Glycyrrhiza Inflata* Batal. **METHODS** The volatile oil was extracted by distillation, the constituents were isolated and identified by capillary GC-MS technique and compared with the NIST02 standard MS database by computer. The relative content of each component was calculated by area normalization method. **RESULTS** 56 peaks were isolated, and 46 of them were identified which accounted for 82.1% of the volatile oil. **CONCLUSION** The major chemical constituents of volatile oil were nonadecane (9.75%), nonacosane (7.98%), caryophyllene (7.36%), (1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,5 $\alpha$ )-2,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]heptane (5.83%), 2,6,11-trimethyl-dodecane (5.31%), 1-chloro-octadecane (4.81%), octadecane (4.70%), (E)-acetate, 3,7-dimethyl-2,6-octadien-1-ol (4.64%), eicosane (3.44%), 1-docosene (3.43%), (-)-E-pinane (3.07%), 2-undecanone (2.48%) respectively. The above 12 compounds accounted for 62.80% of the total quantity.

**KEY WORDS:** *Glycyrrhiza Inflata* Batal.; volatile oil; chemical composition; GC-MS

胀果甘草 (*Glycyrrhiza Inflata* Batal.) 为多年生草本植物,主要分布于内蒙古、新疆、甘肃等地,我国野生胀果甘草的分布面积达 14.67 万  $\text{hm}^2$  (约 222 万亩),人工栽培面积也在迅速扩大。胀果甘草是我国药典记载的三种药用甘草之一,其主要成分为甘草酸、甘草次酸、甘草甜素等三萜皂苷类化合物和甘草素、异甘草素等黄酮类化合物,具有镇咳祛痰、清热解暑、补脾和胃、调和诸药等功效,能够抗炎、抗病毒、抗变态反应、保肝、抑制爱滋病病毒,提高机体抗肿瘤的能力,中医处方离不开甘草,有“十方九草”之说。美国食品与药物管理局将甘草甜素列入“公认的安全物质”中最甜的甜味剂,我国卫生部将甘草列入“既为药品又可作为食品”的第一批公布名单中,被广泛用于食品、饮料、化工、烟草、印染、酿造、国防等工业中<sup>[1-4]</sup>。有关胀果甘草化学成分的提取、分离、含量测定多有研究,但有关其叶的挥发性化学

成分,尚未见有研究报道。本研究利用 GC-MS 联用仪首次对人工栽培的胀果甘草叶的精油进行全面、系统的分析,对我国胀果甘草的药用提供实验依据。

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料及挥发油提取

*Glycyrrhiza Inflata* Batal. 经西北师范大学植物研究所王镜泉教授鉴定并引种栽培的 6 年生胀果甘草,其腊叶标本和生药标本均存放于西北师范大学植物研究所标本室。取阴干的胀果甘草叶 50g,按中国药典 2000 年版用水蒸气蒸馏法在循环蒸馏器中进行蒸馏提取挥发油,蒸馏时间为 5 h,所得油状液体用乙醚萃取后为淡黄色,得率为 0.14%。

#### 1.2 仪器与测定条件

气相色谱-质谱-计算机联用仪 (HP6890/5973 型,美国

基金项目:甘肃省自然科学基金资助项目 (ZS001-A25-011-Z)

作者简介:马君义 (1967-),男,讲师,硕士,主要研究方向为资源植物化学。E-mail: sky506@nwnu.edu.cn

\* 通讯作者:张继 Tel: 13321287662 E-mail: zjtt66@21.cn.com

Hewlett-Packard公司)。气相色谱条件:石英毛细管柱 HP-5MS, 30 m × 0.25 mm,膜厚 0.25 μm。升温程序:从 60℃开始,以 2.5℃/min 升到 210℃,再以 10℃/min 升到 280℃,载气为 He,柱流量 1.2 mL/min,进样口温度:280℃。质谱条件:EI源;电离电压:70 eV;离子源温度:230℃,扫描范围:33~550 amu,进样量:0.4 μL,分流比:20:1。

### 1.3 实验方法

水蒸气蒸馏法提取挥发油;GC-MS联用测定各成分量。

## 2 结果与讨论

表 1 胀果甘草叶挥发油成分气-质联用分析结果

Table 1 Analytical results of the essential chemical constituents from the leaves of *G. inflata* Batal. analyzed by GC-MS

| 峰号      | 化合物名称   | 化学式  | 分子量 | 保留时间 /min    | 相对含量 /%    |
|---------|---|--|-----|--------------|------------|
| 1       | 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇<br>(1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl)  | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O                | 154 | 11.37        | 1.68       |
| 2       | 4-甲基-1-(1-甲基己基)-3-环己烯-1-醇<br>(3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-(1-methyl) )  | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O                | 154 | 12.68        | 1.24       |
| 3       | (+)-α-蒈品醇 [(+)-α-Terpinol]  | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O                | 154 | 13.03        | 1.01       |
| 4       | 2-氨基苯甲酸-3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-酯<br>(1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl, 2-aminobenzoate)                                 | C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> N | 273 | 13.49        | 2.58       |
| 5       | 甲壬酮 (2-Undecanone)  | C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O                | 170 | 14.04        | 2.48       |
| 6       | (Z)-乙酸-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-酯<br>(2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl, acetate, (Z)-)                                    | C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>   | 196 | 14.97        | 0.55       |
| 7       | (E)-乙酸-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-酯<br>(2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl, acetate, (E)-)                                    | C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>   | 196 | 15.22        | 4.64       |
| 8       | 待定 (Undetermination)  |  |     | 15.48        | 0.15       |
| 9       | 子丁香烯 (Caryophyllene)  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                  | 204 | 16.15        | 7.36       |
| 10      | α-子丁香烯 (α-Caryophyllene)  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                  | 204 | 16.59        | 0.37       |
| 11      | 6,10-二甲基-2-十一酮<br>(2-Undecanone, 6,10-dimethyl)   | C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O                | 198 | 16.71        | 0.21       |
| 12      | 大根香叶烯 D (Germacrene D)  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                  | 204 | 16.90        | 0.24       |
| 13      | 待定 (Undetermination)  |  |     | 17.09        | 0.27       |
| 14      | (1S-顺式)-1,2,3,4-四氢-1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)萘<br>[Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methyl) -, (1s-cis)] | C <sub>15</sub> H <sub>21</sub>                  | 201 | 17.35        | 0.90       |
| 15      | 1,2-二氢-2,5,8-三甲基萘<br>(Naphthalene, 1,2-dihydro-2,5,8-trimethyl)   | C <sub>15</sub> H <sub>16</sub>                  | 196 | 17.63        | 0.10       |
| 16      | 十六烷 (Hexadecane)  | C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>                  | 266 | 17.92        | 0.56       |
| 17      | 1-Z-5, E-7-十二-3烯 (1, Z-5, E-7-Dodecatriene)   | C <sub>12</sub> H <sub>20</sub>                  | 164 | 18.14        | 0.32       |
| 18      | 子丁香氧化物 (Caryophyllene Oxide)  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O                | 220 | 18.23        | 2.82       |
| 19      | 2,2,5-三甲基-3,4-己二酮<br>3,4-Hexanedione, 2,2,5-trimethyl-  | C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>    | 156 | 18.40        | 0.16       |
| 20      | 待定 (Undetermination)  |  |     | 18.53        | 0.62       |
| 21 (22) | 十七烷 (Heptadecane)   | C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>                  | 240 | 19.07(19.15) | 2.36(0.22) |
| 23      | α-毕澄茄醇 (α-Cadinol)  | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O                | 222 | 19.41        | 0.31       |
| 24      | 10-甲基-十九烷 (10-Methylnadecane)   | C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>                  | 282 | 19.55        | 0.18       |
| 25      | 2,6,10-三甲基-十二烷<br>(Dodecane, 2,6,10-trimethyl)  | C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>                  | 212 | 19.77        | 0.08       |
| 26      | 待定 (Undetermination)  |  |     | 20.10        | 0.20       |
| 27      | 十八烷 (Octadecane)  | C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>                  | 254 | 20.16        | 4.70       |
| 28      | 2,6,10,14-四甲基-十六烷<br>(Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl)  | C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>                  | 282 | 20.28        | 1.58       |

| 峰号         | 化合物名称  | 化学式                                | 分子量 | 保留时间 /min           | 相对含量 /%          |
|------------|--|------------------------------------|-----|---------------------|------------------|
| 29         | 1-氯-十四烷 (Tetradecane, 1-chloro)  | C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> Cl | 232 | 20.54               | 0.07             |
| 30         | (1 $\alpha$ , 2 $\beta$ , 5 $\alpha$ )-2, 6, 6-三甲基-二环[3, 1, 1]庚烷<br>Bicyclo[3.1.1]heptane, 2, 6, 6-trimethyl-, (1 $\alpha$ , 2 $\beta$ , 5 $\alpha$ )- | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>    | 138 | 20.61               | 5.83             |
| 31         | 1-十八烯 (1-Octadecene)   | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>    | 252 | 20.69               | 1.74             |
| 32         | 二十烷 (Eicosane)   | C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>    | 282 | 20.77               | 3.44             |
| 33         | 待定 (Undetermination)   |                                    |     | 20.83               | 2.61             |
| 34(35)     | 二十九烷 (Nonacosane)  | C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>    | 408 | 20.86(20.91)        | 2.88(5.10)       |
| 36         | (-)-E-蒎烷 ((-)-E-Pinane)  | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>    | 138 | 21.06               | 3.07             |
| 37(38, 39) | 十九烷 (Nonadecane)   | C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>    | 268 | 21.13(21.20)(21.61) | 1.67(6.24)(1.84) |
| 40         | 1-十七烯 (1-Heptadecene)  | C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>    | 238 | 21.66               | 1.17             |
| 41         | 1-十九烯 (1-Nonadecene)   | C <sub>19</sub> H <sub>38</sub>    | 266 | 21.71               | 1.54             |
| 42         | 1-氯-十八烷 (Octadecane, 1-chloro-)  | C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> Cl | 288 | 21.83               | 4.81             |
| 43         | 待定 (Undetermination)   |                                    |     | 21.92               | 1.54             |
| 44         | 1-二十七醇 (1-Heptacosanol)  | C <sub>27</sub> H <sub>56</sub> O  | 396 | 21.97               | 1.78             |
| 45         | 1-二十二烯 (1-Docosene)  | C <sub>22</sub> H <sub>44</sub>    | 308 | 22.04               | 3.43             |
| 46         | 2, 6, 11-三甲基-十二烷<br>(Dodecane, 2, 6, 11-trimethyl-)  | C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>    | 212 | 22.19               | 5.31             |
| 47(48)     | 二十一烷 (Heneicosane)   | C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>    | 296 | 22.59(23.25)        | 0.18(2.59)       |
| 49         | 叶绿醇 (Phytol)   | C <sub>20</sub> H <sub>39</sub> O  | 295 | 23.88               | 1.15             |
| 50         | 待定 (Undetermination)   |                                    |     | 23.92               | 1.08             |
| 51         | Z-2-十八烯-1-醇 (Z-2-Octadecen-1-ol)   | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O  | 268 | 23.98               | 1.15             |
| 52         | 2-甲基-Z, Z-3, 13-十八碳二烯醇<br>(2-Methyl-Z, Z-3, 13-otadecadienol)  | C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O  | 280 | 24.05               | 1.22             |
| 53         | 待定 (Undetermination)   |                                    |     | 24.46               | 0.12             |
| 54         | 二十三烷 (Tricosane)   | C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>    | 324 | 25.91               | 0.13             |
| 55         | 待定 (Undetermination)   |                                    |     | 28.61               | 0.22             |
| 56         | 待定 (Undetermination)   |                                    |     | 28.64               | 0.25             |

## 2.2 讨论

由表 1 可见, 胀果甘草叶的挥发性化学成分主要为烷、烯、酯、醇类化合物, 其中含量最多的是十九烷, 占 9.75%, 其次是二十九烷, 占 7.98%; 以及子丁香烯 (7.36%); (1 $\alpha$ , 2 $\beta$ , 5 $\alpha$ )-2, 6, 6-三甲基-二环[3, 1, 1]庚烷 (5.83%); 2, 6, 11-三甲基-十二烷 (5.31%); 1-氯-十八烷 (4.81%); 十八烷 (4.70%); (E)-乙酸-3, 7-二甲基-2, 6-辛二烯-1-酯 (4.64%); 二十烷 (3.44%); 1-二十二烯 (3.43%); (-)-E-蒎烷 (3.07%); 甲壬酮 (2.48%) 等, 上述 12 种化合物的含量占总量的 62.80%。经文献<sup>[11-13]</sup>查证: 甲壬酮呈柑橘类油脂和芸香似香气, 是我国 GB2760-1996 规定的允许使用的食用香料。子丁香烯具有一定的平喘作用, 为治疗慢性支气管炎的有效成分之一。

在 56 种挥发性化学成分中, 烷烃有 21 种, 烯烃有 8 种, 醇类有 8 种, 酯类有 3 种, 酮类有 3 种, 芳香烃有 2 种, 可见, 脂肪烃是胀果甘草叶挥发油的重要组成部分, 含量在 1% 以上的组分有 30 种, 占精油总量的 93.95%。

综上, 胀果甘草中除了含有三萜皂苷类、黄酮类化合物、生物碱类化合物外<sup>[1, 3-4, 9-10]</sup>, 还含有一定量的挥发性成分。因此, 研究合理的工艺流程, 使胀果甘草的全成分得到深度开发, 进一步开展胀果甘草资源的综合利用, 更好的为医药、畜牧业、食品工业、日用化工等领域服务。

## 参考文献

- [1] XIAO P G. Modern Chinese Materia Medica (新编中药志) [M]. Vol 1. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 259-279.
- [2] ZHENG H Z, DONG Z H, YU J. Modern Study of Traditional Chinese Medicine (中药现代研究与应用) [M]. Vol 2. Beijing: Xueyuan Press, 1997: 1256.
- [3] ZHANG J, YAO J, DING L, *et al.* Advancement of research on the utilization of Glycyrrhiza [J]. Grassland and Turf (草原与草坪), 2000, 2: 12-14.
- [4] ZHANG S Z, YAO J, YANG Y L, *et al.* Natural resources of spiceberry in Gansu [J]. J Gansu Sci (甘肃科学学报), 1993, 5 (4): 10-13.
- [5] CONG P Z, SU K M. Handbook of Analytical Chemistry (分析化学手册) [M]. Vol 9. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 101-375.
- [6] MASADA Y. Analysis of Essential Oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry [M]. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1976.
- [7] JENNING W, SHIBOMOTO T. Qualitative Analysis of Flavor and Fragrance Volatiles by Glass Capillary Gas Chromatography [M]. New York: Academic Press, 1980.
- [8] ADAMS R P. Identification of Essential Oils by Ion Trap Mass Spectroscopy [M]. New York: Academic Press, 1989.

- [ 9 ] ZHANG J, MA J Y, YANG Y L, Studies on the chemical constituents of essential oil from the roots of *Glycyrrhiza pallidiflora*[ J]. Chin Pharm J(中国药学杂志), 2002, 37(12): 902-904.
- [ 10 ] ZHANG J, MA J Y, WANG Y F, *et al.* Analysis of leaf volatile chemical components of *Glycyrrhiza pallidiflora*[ J]. Acta Prataculturae Sinica(草业学报), 2004, 13(3): 103-105.
- [ 11 ] Chemical Industry Press. Encyclopedia of Chinese Chemical Products(中国化工产品大全)[ M ]. Vol1. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 1998: 526.
- [ 12 ] WANG J. Dictionary of Chemical Technology (化工辞典)[ M ]. 4th ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 231.
- [ 13 ] Information Center of Chinese Herbal Medicine, State Administration of Traditional Chinese Medicine of People's Republic 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.

收稿日期: 2005-04-14