

## 韶关野生竹叶花椒挥发油含量与组分分析

刘发光, 肖艳辉, 何金明\*, 谭茗芊

(韶关学院 英东农业科学与工程学院, 广东 韶关 512005)

**摘要:** 为了明确韶关野生竹叶花椒果实挥发油含量与组分, 以野生竹叶花椒青果和熟果为试材, 采用水蒸气蒸馏法提取挥发油, 用气相色谱-质谱联用仪对其进行定性分析, 并按峰面归一化法计算其成分的相对百分含量。结果表明: 韶关野生竹叶花椒每 100 g 青果的挥发油含量为 1.66 mL, 主要成分为桉树脑(59.11%)、柠檬烯(17.63%)、桉烯(8.91%)和月桂烯(3.54%)等; 每 100 g 熟果的挥发油含量为 1.40 mL, 主要成分为桉树脑(39.31%)、柠檬烯(26.93%)、月桂烯(7.25%)和桉烯(6.37%)。韶关野生竹叶花椒青果与熟果挥发油主要成分相同, 但其相对含量存在一定差异; 竹叶花椒在由青转熟的发育过程中, 单萜类化合物含量增加并主要表现为柠檬烯含量增加, 而单萜含氧衍生物含量降低并主要表现为桉树脑含量降低。

**关键词:** 韶关; 竹叶花椒; 挥发油

**中图分类号:** R284      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1004-3268(2013)02-0046-04

## Analysis of Volatile Oil Content and Components of Wild *Zanthoxylum armatum* DC. in Shaoguan City

LIU Fa-guang, XIAO Yan-hui, HE Jin-ming\*, TAN Ming-qian

(Yingdong College of Agricultural Science and Engineering, Shaoguan University, Shaoguan 512005, China)

**Abstract:** In order to make clear the content and components of volatile oil from fruits of wild *Zanthoxylum armatum* DC. in Shaoguan city, firstly volatile oil from green fruits and ripe fruits of *Z. armatum* was extracted by steam distillation method, respectively, and secondly the components were analyzed by GC-MS and the relative contents were calculated according to the peak area normalization method. The results showed that content of volatile oil in 100 g of green fruits was 1.66 mL, and the main components were listed as follows: cineole (59.11%), limonene (17.63%), sabinene (8.91%) and myrcene (3.54%). While the content of volatile oil in 100 g of ripe fruits was 1.40 mL, and the main components contained cineole (39.31%), limonene (26.93%), myrcene (7.25%) and sabinene (6.37%). It was indicated that the volatile oil in green fruits and ripe fruits of wild *Z. armatum* in Shaoguan was comprised by almost the same main components but in different relative contents. During fruit maturity of wild *Z. armatum*, the content of monoterpenes increased with increasing limonene content, while the content of monoterpene oxygenated derivatives decreased mainly as the cineole content decreasing.

**Key words:** Shaoguan; *Zanthoxylum armatum* DC.; volatile oil

竹叶花椒(*Zanthoxylum armatum* DC)又名竹      主要分布于我国东南各省区<sup>[1]</sup>。竹叶花椒果实味  
叶椒、花椒、土花椒、山花椒, 为芸香科半常绿灌木,      辛、性温、微苦。果实入药主治胃腹冷痛、胃肠功能

收稿日期: 2012-09-19

基金项目: 广东省科技计划项目(2011B030900015); 香港铭源基金项目(2010-01)

作者简介: 刘发光(1964-), 男, 广东雄县人, 讲师, 本科, 主要从事植物资源研究。E-mail: 573927027@qq.com

\* 通讯作者: 何金明(1973-), 男, 满族, 内蒙古开鲁人, 副教授, 博士, 主要从事芳香植物资源研究。E-mail: jmlh-3183@163.com

紊乱、蛔虫腹痛、风寒牙痛、气管炎等症<sup>[2]</sup>。竹叶花椒的化学成分主要有挥发油、生物碱、黄酮类等,其中挥发油含量与组分是决定其药效和用途的重要指标之一。不同地区的竹叶花椒果实以及同一地区花椒的不同部位挥发油含量及其成分相对含量存在较大差别<sup>[3-5]</sup>。野外调查表明,韶关地区分布着野生竹叶花椒,而关于韶关地区野生竹叶花椒的挥发油含量与组分情况尚未见报道。鉴于此,研究了韶关野生竹叶花椒果实的挥发油含量及其组分,以期对韶关野生竹叶花椒挥发油的开发利用提供理论依据。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料与来源

供试材料为韶关野生竹叶花椒青果及熟果。青果取样时间为2011年8月9日,熟果为2011年9月25日;取样地点:韶关南雄主田镇;取样方法:折取花椒果枝后于4℃条件下贮存。

### 1.2 方法

1.2.1 挥发油的提取与含量测定 取样后第2天用挥发油测定器提取挥发油并测定其含量。具体方法:摘取竹叶花椒果实100g,放入组织捣碎机中,加入少量水捣碎后,转入1000mL的蒸馏瓶,累计加水600mL,加热,从水沸腾起开始计时,保持微沸蒸馏3h,蒸馏结束后静置30min,收集上层挥发油,并计算挥发油含量(每100g供试新鲜样品提取的精油体积数)。重复3次。

1.2.2 挥发油成分的定性与定量分析 提取的挥发油稀释10000倍后用GC-MS(Trace GC-2000/DSQ, Thermo Finnigan, USA)进行分析。GC条件:色谱柱为DB5石英毛细管柱,30m×0.25mm×0.25μm;载气为高纯氮(99.999%);柱流量1.0mL/min,不分

流;柱前压100kPa;进样口温度230℃,传输线温度230℃;进样量1μL。程序升温为柱温50℃保持0.5min,以10℃/min升高到230℃,保持3min。DSQ条件:电离方式EI;电子能量70eV;离子源温度250℃;流量扫描范围50~350m/z;开始扫描时间7.5min;发射电流100mA。

挥发油成分的鉴定是在参考以前科研人员工作的基础上<sup>[3-9]</sup>,根据各成分的保留系数,同时利用NIST(2002)标准谱库进行。各种精油成分的相对百分含量用峰面积归一法确定。

1.2.3 数据处理 利用SPSS软件包进行方差分析,采用Duncans新复极差法进行平均数的差异显著性检验。

## 2 结果与分析

### 2.1 韶关野生竹叶花椒青果及熟果挥发油含量

经蒸馏提取测定,韶关野生竹叶花椒每100g青果挥发油含量为(1.66±0.15)mL,每100g熟果挥发油含量为(1.40±0.10)mL,说明竹叶花椒果实由青转熟过程中,其挥发油含量降低。

### 2.2 韶关野生竹叶花椒果实挥发油成分分析

韶关竹叶花椒青果、熟果挥发油在DB5石英毛细管柱上的总离子流图谱分别如图1、图2所示。

经GC-MS检测分析,韶关野生竹叶花椒青果、熟果挥发油分别含19和18种组分,已鉴定组分的峰面积占总峰面积的96.07%、93.61%。青果和熟果共检测出22种成分,其中二者共有成分15种。从单个组分的相对含量分析,青果的主要成分有桉树脑(59.11%)、柠檬烯(17.63%)、桉烯(8.91%)、月桂烯(3.54%)、α-蒎烯(1.32%)和石竹烯(1.23%)等;熟果主要成分有桉树脑(39.31%)、

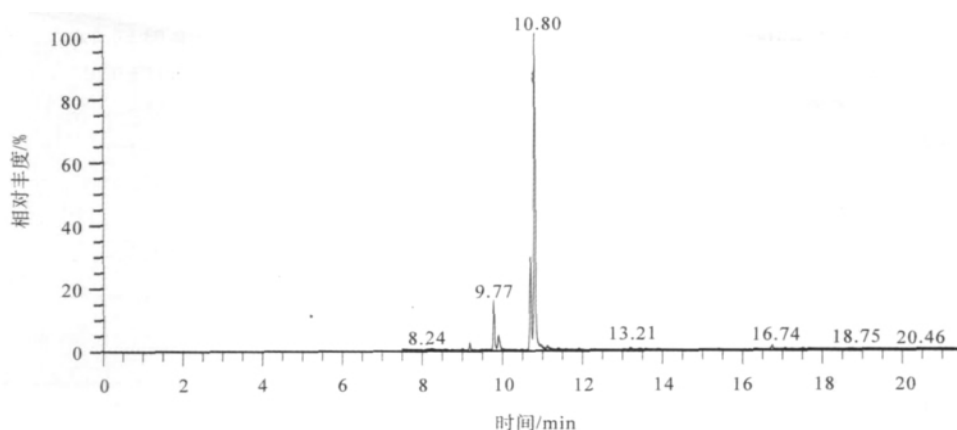


图1 韶关野生竹叶花椒青果挥发油总离子流图谱

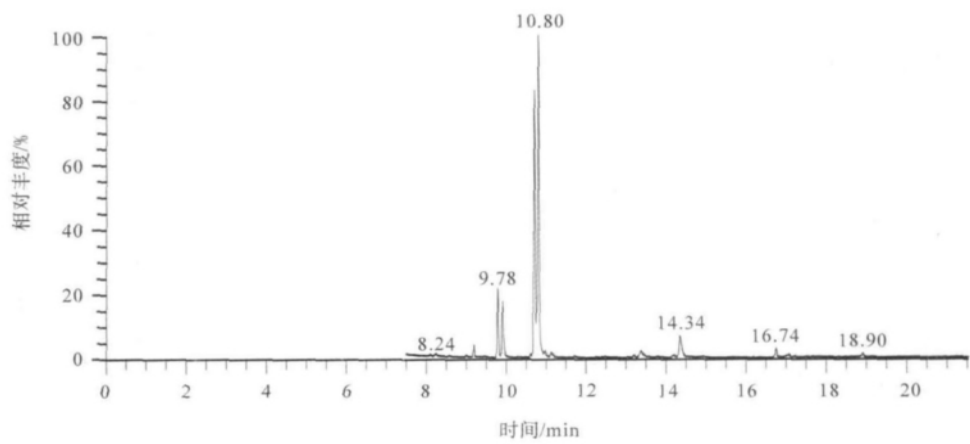


图 2 韶关野生竹叶花椒熟果挥发油总离子流图谱

柠檬烯(26.93%)、月桂烯(7.25%)、桉烯(6.37%)、3-Cyclohexen-1-one, 2-isopropyl-5-methyl-(5.98%)、2-Cyclohexen-1-one, 4-(1-methylethyl)-(2.07%)、石竹烯(1.39%)和 $\alpha$ -蒎烯(1.15%)等(表 1)。

比较可知,韶关野生竹叶花椒果实在逐渐成熟过

程中(青果变为熟果),其挥发油中桉树脑相对含量显著降低,柠檬烯和月桂烯相对含量显著升高,而且在熟果中检测到了青果未出现的 3 种成分,即 3-Cyclohexen-1-one, 2-isopropyl-5-methyl-、2-Cyclohexen-1-one, 4-(1-methylethyl)-和石竹烯氧化物(表 1)。

表 1 韶关野生竹叶花椒果实挥发油成分及其相对含量

序号	成分	保留时间/ min	分子式	分子量	相对含量/%	
					青果	熟果
1	崖柏烯	9.00	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.33±0.09a	0.22±0.01a
2	$\alpha$ -蒎烯	9.18	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	1.32±0.11a	1.15±0.10a
3	桉烯	9.77	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	8.91±0.42a	6.37±0.69b
4	月桂烯	9.90	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	3.54±0.18b	7.25±0.09a
5	$\alpha$ -松油烯	10.48	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.17±0.01a	0.06±0.01b
6	柠檬烯	10.69	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	17.63±0.26b	26.93±2.90a
7	桉树脑	10.80	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	59.11±0.45a	39.31±1.94b
8	葛缕醇	10.96	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.12±0.03b	0.27±0.01a
9	葛缕醇异构体	11.13	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.81±0.09a	0.83±0.09a
10	$\beta$ -松油醇	11.40	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.34±0.02a	0.04±0.00b
11	异松油烯	11.59	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.17±0.01a	0.07±0.01b
12	芳樟醇	11.74	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.12±0.01b	0.46±0.01a
13	松油醇异构体 1	11.91	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.43±0.03	—
14	$\alpha$ -松油醇	12.30	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.03±0.00b	0.18±0.01a
15	松油醇异构体 2	13.04	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.17±0.01	—
16	萜烯醇 1	13.21	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.59±0.01a	0.43±0.07a
17	2-Cyclohexen-1-one, 4-(1-methylethyl)	— 13.37	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	138	—	2.07±0.04
18	松油醇异构体 3	13.44	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.54±0.04	—
19	3-Cyclohexen-1-one, 2-isopropyl-5-methyl	— 14.34	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	—	5.98±1.24
20	石竹烯	16.74	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1.23±0.27a	1.39±0.08a
21	吉马烯 D	17.52	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.51±0.06	—
22	石竹烯氧化物	18.90	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	—	0.66±0.10
合计					96.07±0.59a	93.61±0.22a

注:“—”表示未检测到;同行数字后不同小写字母表示在 0.05 水平上差异显著。

按照分子结构,从韶关野生竹叶花椒挥发油鉴定出的组分[2-Cyclohexen-1-one, 4-(1-methyleth-

yl)-和石竹烯氧化物除外]可以分为单萜类化合物、单萜含氧衍生物和倍半萜类化合物 3 类,其中单萜

含氧衍生物( $C_{10}H_{16}O$ 和 $C_{10}H_{18}O$ )数量最多,有11种(青果10种,熟果8种,二者共有成分7种);其次为单萜类化合物( $C_{10}H_{16}$ ),有7种(青果与熟果均7种);最后是倍半萜类化合物( $C_{15}H_{24}$ ),仅有2种(青果2种,熟果1种)(表1)。

由表2可知,单萜类化合物及其含氧衍生物是韶关野生竹叶花椒果实挥发油的主要成分,这2类成分的峰面积之和占已鉴定成分峰面积的绝大部分,其中青果为98.19%,熟果为97.87%。其中,青果挥发油中单萜含氧衍生物含量显著高于熟果,而单萜类化合物的含量显著低于熟果,说明韶关野生竹叶花椒在由青转熟的发育过程中,单萜类化合物含量呈增加趋势,而其含氧衍生物含量则呈降低趋势。

表2 各类成分的峰面积占已鉴定成分峰面积的比例 %

材料	单萜含氧衍生物	单萜类化合物	倍半萜类化合物
青果	64.81a	33.38b	1.81a
熟果	52.95b	44.92a	1.48a

注:同列数字后不同小写字母表示在0.05水平差异显著。

### 3 结论与讨论

本试验结果表明,韶关野生竹叶花椒每100 g青果提取挥发油1.66 mL,每100 g熟果提取挥发油1.40 mL。青果挥发油中鉴定出19种成分,熟果挥发油中鉴定出18种成分,二者共有成分为15种。青果与熟果主要成分相同,但各成分相对含量差异较大,青果主要成分为桉树脑(59.11%)、柠檬烯(17.63%)、桉烯(8.91%)和月桂烯(3.54%);熟果主要成分为桉树脑(39.31%)、柠檬烯(26.93%)、月桂烯(7.25%)和桉烯(6.37%)。韶关野生竹叶花椒果实由青转熟的发育过程中,单萜化合物含量呈增加趋势(主要表现为柠檬烯含量增加),而其含氧衍生物含量呈降低趋势(主要表现为桉树脑含量降低)变化。

刘建华等<sup>[3]</sup>报道的贵州竹叶花椒挥发油的提取率为0.4%(质量分数),根据花椒挥发油的相对密度0.93 g/mL,将本研究中每100 g韶关野生竹叶花椒提取的挥发油1.40~1.66 mL换算为质量分数,为1.30%~1.54%。在二者提取方法基本一致的前提下,不同产地竹叶花椒挥发油提取率差异如此之大,原因可能是:第一,不同产地的生态因子不同;第二,供试材料的新鲜程度不同,刘建华等<sup>[3]</sup>研

究的供试花椒来源于药店,而本研究的供试花椒直接从花椒树上摘取,并于第2天即进行挥发油的提取分析。刘建华等<sup>[3]</sup>报道的贵州竹叶花椒挥发油的主要组分为柠檬烯(即柠檬烯,21.75%)、 $\beta$ -石竹烯(11.19%)、 $\alpha$ -蒎草烯(10.86%)、L-芳樟醇(10.63%)等,而本研究中韶关野生竹叶花椒熟果挥发油的主要成分为桉树脑(39.31%)、柠檬烯(26.93%)、月桂烯(7.25%)和桉烯(6.37%)等,二者的主要成分中只有柠檬烯为共有成分。这种差异一方面可能是产地因素造成的,即不同产地的不同生态环境造成了竹叶花椒挥发油组分的差异;另一方面可能是贮藏因素引起的,贵州竹叶花椒购买于药店,可能贮藏了很久,在贮藏过程中,挥发油不但会挥发损失,还可能发生转化,如氧化、分解等。

林聪丽等<sup>[4]</sup>与黄爱芳等<sup>[5]</sup>对浙产竹叶花椒的枝、皮和叶的挥发油成分进行了报道,认为浙产竹叶花椒含有丰富的药用活性成分,具有一定的开发价值。由于竹叶花椒挥发油含量与成分组成受产地影响,因此,有必要对韶关野生竹叶花椒进行进一步的研究,如不同居群、不同器官的挥发油含量与成分组成等方面的研究,以便为韶关野生竹叶花椒的开发利用奠定基础。

#### 参考文献:

- [1] 何金明,肖艳辉,杨丽娟. 韶关山苍子果实挥发油含量与组分分析[J]. 广东农业科学, 2011(22): 114-116.
- [2] 李鸿飞,程波范,段志荣,等. 平顺县大红袍花椒的种植与管理[J]. 山西农业科学, 2010, 38(7): 134-135.
- [3] 刘建华,高玉琼,霍昕. 竹叶椒挥发油成分的研究[J]. 贵州大学学报, 2003, 20(1): 61-63.
- [4] 林聪丽,周子晔,林观样,等. 浙江产竹叶椒枝皮挥发油化学成分的研究[J]. 医药导报, 2011, 30(9): 1145-1146.
- [5] 黄爱芳,林崇良,林观样,等. 浙产竹叶椒叶挥发油化学成分的研究[J]. 海峡药学, 2011, 23(4): 40-42.
- [6] 吴刚,秦民坚,张伟,等. 椿叶花椒叶挥发油化学成分的研究[J]. 中国野生植物资源, 2011, 30(3): 60-63.
- [7] 贾利蓉,赵志峰,雷绍荣,等. 汉源青花花椒挥发油的成分分析[J]. 食品与机械, 2008, 24(3): 105-108.
- [8] 李江涛,李苗. 花椒挥发油的化学成分分析[J]. 天然产物研究与开发, 2007(19): 426-429.
- [9] 杨荀芳,秦军,田瑶珠. 青花椒挥发油的化学成分的研究[J]. 贵州化工, 2010, 35(3): 31-33.