

木香挥发油超声辅助提取工艺优化 及其化学成分分析

叶耀辉, 马亚男, 乔欣

(江西中医药大学药学院, 江西南昌 330004)

摘要: 本文研究响应面法优化超声辅助法提取木香挥发油的工艺, 同时并对木香挥发油成分进行研究。在单因素试验的基础上, 采用 Box-Behnken 响应面法设计试验, 运用 3 因素 3 水平, 以木香挥发油的得率为响应指标, 考察液料比、提取温度、超声时间对木香挥发油得率的影响; 并对最佳提取工艺下超声提取的挥发油进行 GC-MS 分析, 采用峰面积归一化法, 确定各成分的相对含量并进行鉴定。结果表明最佳工艺为: 料液比 1:21、提取温度 50 ℃、超声时间 36 min, 经验证此条件下的挥发油得率为 5.60%, 与理论值 5.70% 相比差别不大, 表明此法较为准确; 采用 GC-MS 分析所得到的挥发油成分中, 共鉴定出 35 种化合物, 占总挥发油组分的 92.03%。其中相对含量较高的成分为石竹素、(-)-异芳香烃-(V)、1-甲基环庚烯、1,4-环丁二烯、4-(1-甲基戊基)-1-环己烯-1-羧醛、11,11-二甲基螺环[2,9]十二烷-3,7-二烯等, 其中含量最高的为 1,4-环丁二烯。因此, 响应面法优选超声辅助法提取木香挥发油工艺准确、可靠; 超声辅助法能应用于木香挥发油的提取。使用 GC-MS 法能为木香药材的质量鉴别提供较好的依据。

关键词: 超声辅助法; 响应面法; 木香挥发油; GC-MS 分析

文章编号: 1673-9078(2021)03-139-146

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.3.0845

Optimization of Ultrasonic Assisted Extraction of Volatile Oil from *Aucklandia odorifera* and Its Chemical Components Analysis

YE Yao-hui, MA Ya-nan, QIAO Xin

(School of Pharmacy, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China)

Abstract: In this work, response surface methodology (RSM) was used to optimize the ultrasonic assisted extraction of volatile oil from *Aucklandia odorifera*. On the basis of single factor experiment, the box Behnken response surface method was used to design the experiment. The yield of *Aucklandia* volatile oil was used as the response index and the effects of liquid-solid ratio, extraction temperature and ultrasonic time on the yield of *Aucklandia* volatile oil were investigated. The volatile oil extracted by ultrasonic under the optimal extraction process was analyzed by GC-MS, and the peak area normalization method was used. Their content was also determined. The results showed that the optimum technical parameters were as follows: the ratio of material to liquid of 1:20, the extraction temperature of 50 ℃ and the ultrasonic time of 36 min. The yield of volatile oil under this condition was 5.60%, which was close to the theoretical value of 5.70%. The results showed that this method was more accurate. GC-MS analysis indicated that a total of 35 compounds were identified, accounting for 92.03% of the total volatile oil components. The components with high contents were caryophyllin, (-)-isoaromatic hydrocarbon-(V), 1-methylcycloheptene, 1,4-cyclobutadiene, 4-(1-methylamyl)-1-cyclohexene-1-carboxylaldehyde, 11,11-dimethyl spirocyclic [2,9] dodecane-3,7-diene. The content of 1,4-cyclobutadiene was highest. Therefore, the technology of ultrasonic assisted extraction of volatile oil from *Radix Aucklandiae* could be accurate and reliable, and the ultrasonic assisted method could be applied to the extraction of volatile oil from *Radix Aucklandiae*. GC-MS method could provide a good basis for the quality identification of *Radix Aucklandiae*.

引文格式:

叶耀辉, 马亚男, 乔欣. 木香挥发油超声辅助提取工艺优化及其化学成分分析[J]. 现代食品科技, 2021, 37(3): 139-146

YE Yao-hui, MA Ya-nan, QIAO Xin. Optimization of ultrasonic assisted extraction of volatile oil from *Aucklandia odorifera* and its chemical components analysis [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(3): 139-146

收稿日期: 2020-09-07

基金项目: 高校博士科研启动基金项目 (2018WBZR010)

作者简介: 叶耀辉 (1973-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 中药资源与品质评价研究

Key words: ultrasonic assisted method; response surface method; volatile oil from *Radix Aucklandiae*; GC-MS analysis

木香始载于《神农本草经》，列为上品^[1]，木香又名蜜香《名医别录》、青木香《木香经集注》、南木象《世医得效方》、广木香《普济方》^[2]。木香为菊科植物木香 (*Aucklandia lappa* Decne.) 的干燥根，现代研究表明木香内含挥发油、生物碱、树脂、菊糖及甾醇等成分，其性温，味辛、苦，归脾、胃、大肠、胆、三焦经，具有行气止痛、健脾消食的功效^[3]。中医常用来治疗消化不良、呕吐、胃部胀满、腹痛和腹泻等症，具有行气止痛、芳香健胃的功效，是常用理气药。药理研究表明，木香挥发油具有显著的生理活性，木香挥发油具有抗炎、抗肿瘤、抗湿热、泻痢解痉、降压抗菌等作用^[4]。目前木香挥发油提取方法主要有水蒸气蒸馏法、溶剂提取法、超临界二氧化碳萃取法、微波萃取法等^[5-8]。近年来除了上面所述的几种挥发油提取方法，关于用超声辅助法提取挥发油的研究也较多。杨丽霞等^[9]采用超声提取法提取石菖蒲挥发油，以挥发油得率(%)及 β -细辛醚含量(mg/g)为指标，以 3 因素 5 水平星点设计考察料液比、超声时间和超声功率对提取工艺的影响，运用效应面法优选石菖蒲中挥发油的超声提取工艺，最终优选的提取工艺为料液比 0.08 g/mL、超声时间 36.56 min、超声功率 181.64 W，并验证此工艺稳定可行。谢志新等^[10]以料液比、粉碎粒径、超声时间作为考察因素，采用单因素试验和正交试验，对超声波辅助提取八角茴香油的工艺参数进行了研究，同时以维生素 C 标准品作为对照，通过测定其对羟自由基、超氧阴离子自由基及 DPPH 自由基的清除能力考察其体外抗氧化活性。结果最佳提取工艺的最佳条件是料液比 1:15、粉碎粒径 60 目、超声时间 30 min。目前关于采用超声辅助法提取木香挥发油的研究报道较少，基于此，本研究采用响应面法优选超声提取木香挥发油的工艺，同时采用 GC-MS 法对挥发油成分进行分析，对木香挥发油的研究具有一定的意义。

1 材料与方法

1.1 仪器

Agilent 7890A-5975C 型气质联用仪，美国 Agilent 公司；SQP 型万分之一电子天平，赛多利斯科学仪器(北京)有限公司；KQ200DB 型数控超声波清洗器，昆山市超声仪器有限公司。

1.2 材料

木香药材购于安徽亳州中药材大市场，经龚千锋教授鉴定为菊科植物木香 (*Aucklandia lappa* Decne.) 干燥的根；石油醚 (60~90 °C，分析纯)，西陇科学股份有限公司；无水 Na_2SO_4 (分析纯)，西陇科学股份有限公司；其他试剂均为分析纯。

1.3 方法

1.3.1 木香挥发油的提取

精密称取 3 g 柴胡药材，置于合适锥形瓶中，按试验设计方案加入一定体积的石油醚和一定的提取温度，超声辅助提取一定时间后，加入约 3 g 的无水 Na_2SO_4 过滤，蒸发浓缩后称重。

1.3.2 得油率的计算

$$\text{木香挥发油得率}/\% = \frac{M1}{M2} \times 100\%$$

式中：M1 为木香挥发油质量 (g)，M2 为木香药材粉末质量 (g)。

1.3.3 单因素分析

1.3.3.1 料液比对木香挥发油得率的影响

在时间和温度一定条件下，考察料液比 (g/mL) (1:5、1:10、1:15、1:20、1:25、1:30) 对木香挥发油得率的影响。

1.3.3.2 提取温度对木香挥发油得率的影响

在料液比和时间一定条件下，考察提取温度 (25、30、40、50、60、70 °C) 对木香挥发油得率的影响。

1.3.3.3 提取时间对木香挥发油得率的影响

在料液比和温度一定条件下，考察提取时间 (20、25、30、35、40、45 min) 对木香挥发油得率的影响。

1.3.4 响应曲面法优化超声辅助提取工艺

按照 Box-Behnken 试验设计基本原理，在单因素试验结果的基础上，优化选取料液比、提取温度及超声时间 3 个影响因素，以木香挥发油得率为指标，采用 3 因素 3 水平的响应曲面分析方法进行试验，因素水平见表 1。共 17 个试验点，其中 12 个分析因点，5 个中心点。

表 1 因素水平

Table 1 Factor levels

因素	水平		
	-1	0	1
A 料液比/(g/mL)	1:15	1:20	1:25
B 提取温度/°C	40	50	60
C 超声时间/min	30	35	40

1.3.5 木香挥发油 GC-MS 分析

1.3.5.1 GC 条件

进样量: 1.0 μL ; 进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$; 进样口分流比: 50:1; 载气: He 气。色谱柱: 毛细石英管柱 (30 $\text{m} \times 250 \mu\text{m} \times 0.25 \mu\text{m}$); 柱流速: 1.0 mL/min , 平均线 37 cm/sec ; 升温程序: 初始温度 75 $^{\circ}\text{C}$, 以 5 $^{\circ}\text{C/min}$ 升至 120 $^{\circ}\text{C}$, 保持 10 min , 再以 3 $^{\circ}\text{C/min}$ 升至 150 $^{\circ}\text{C}$, 保持 10 min , 再以 10 $^{\circ}\text{C/min}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min 。

1.3.5.2 MS 条件

MS 电离能量: 70 eV ; 电子倍增管电压: 1847 V ; 离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$; 四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$; 质量扫描范围: 30~550 u 。

2 结果与讨论

2.1 单因素分析

2.1.1 料液比对木香挥发油得率的影响

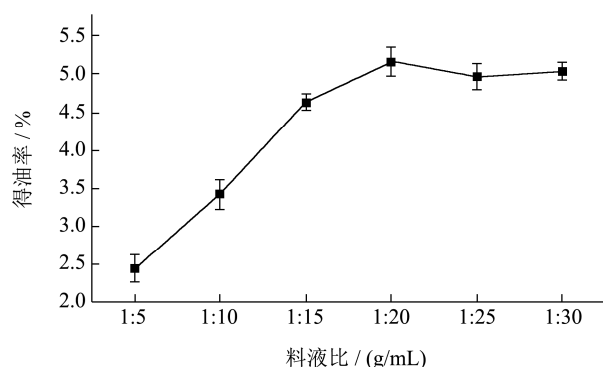


图1 料液比对木香挥发油得率的影响

Fig.1 Effect of solid-liquid ratio on extraction rate of volatile oil from *Aucklandia odora*

由图1可知, 料液比大于 1 g:20 mL 时, 木香挥发油的得率随着提取溶剂的增加而显著增大。当料液比小于 1 g:20 mL 时, 木香挥发油的得率并没有随着提取溶剂比例的增加而增加, 而是总保持在一定水平。这是由于在设定的条件下当料液为 1 g:20 mL 时挥发油已经基本溶于溶剂中。故从多方面考虑, 选择最佳料液比为 1 g:20 mL。

2.1.2 提取温度对木香挥发油得率的影响

由图2可以看出, 当提取温度从室温 (25 $^{\circ}\text{C}$) 到 50 $^{\circ}\text{C}$ 时, 木香挥发油得率随着提取温度增加而不断增大。提取温度不断地增加, 分子的热运动加剧, 加快木香挥发油成分向外扩散, 得油率增大。当温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ 时, 木香挥发油得率达到最大。但随着温度不断扩大, 木香挥发油得率逐渐下降, 这可能是温度过高会破坏木香挥发油中化学成分, 或者是使其中的成分

挥发。故最佳提取温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ 。

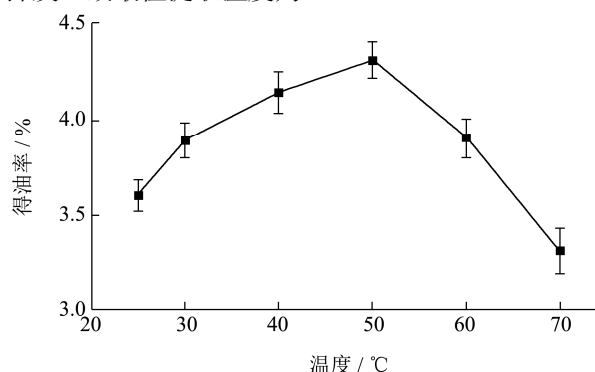


图2 提取温度对木香挥发油得率的影响

Fig.2 Effect of extraction temperature on extraction rate of volatile oil from *Aucklandia odora*

2.1.3 提取时间对木香挥发油得率的影响

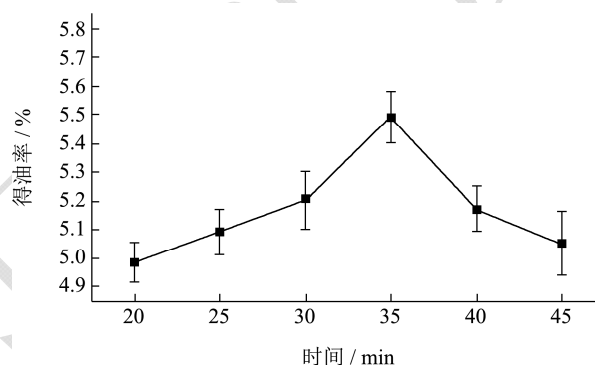


图3 提取时间对木香挥发油得率的影响

Fig.3 Effect of extraction time on extraction rate of volatile oil from *Aucklandia odora*

如图3显示, 随着超声提取时间的逐渐增加, 木香挥发油得率呈现出先增加后降低的趋势。在 35 min 时, 木香挥发油得率达到最高。超声提取时间短时, 木香挥发油提取不充分, 提取率低; 超声时间过长, 木香挥发油中有效成分挥发或分解或破坏, 提取率下降。故选择超声时间 30 min 为最佳超声时间。

2.2 Box-Behnken 试验设计

2.2.1 响应面试验结果与分析

响应面 Box-Behnken 试验设计及结果如表2所示。采用响应面软件 Design-Expert.V8.0.6 软件对表2中数据进行多元回归分析, 分析结果见表3。同时, 以木香挥发油得率 Y 为响应值, 料液比(A)、提取温度(B)、超声时间(C)为自变量, 得到拟合方程:

$$Y = 5.68 + 0.17A - 0.027B + 0.11C - 0.018AB + 0.18AC - 0.38BC - 0.89A^2 - 1.02B^2 - 0.60C^2$$

表2 Box-Behnken 试验设计及结果

Table 2 Design and results of Box-Behnken test

No	A	B	C	得油率 Y/%
1	1	1	0	3.86±0.09
2	1	0	-1	4.06±0.13
3	0	0	0	5.61±0.12
4	0	0	0	5.57±0.11
5	-1	0	1	3.97±0.10
6	0	1	1	3.75±0.12
7	0	0	0	5.77±0.13
8	-1	0	-1	4.03±0.07
9	1	-1	0	4.00±0.08
10	0	0	0	5.72±0.12
11	1	0	1	4.72±0.10
12	0	1	-1	4.38±0.09
13	0	-1	-1	3.63±0.07
14	0	0	0	5.73±0.11
15	0	-1	1	4.51±0.09
16	-1	-1	0	3.66±0.08
17	-1	1	0	3.59±0.10

表3 回归模型方差分析结果

Table 3 Analysis of variance results of regression model

项目	平方和	自由度	均方	F 值	Prob>F
模型	11.21	9	1.25	164.10	<0.0001
A	0.24	1	0.24	31.82	0.0008
B	0.00605	1	0.00605	0.80	0.4016
C	0.09	1	0.09	11.90	0.0107
AB	0.001225	1	0.001225	0.16	0.6998
AC	0.13	1	0.13	17.08	0.0044
BC	0.57	1	0.57	75.11	<0.0001
A ²	3.32	1	3.32	436.99	<0.0001
B ²	4.34	1	4.34	571.57	<0.0001
C ²	1.5	1	1.5	198.07	<0.0001
残差	0.053	7	0.007589		
失拟项	0.024	3	0.007975	1.09	0.4486
净误差	0.029	4	0.0073		
总误差	11.26	16			

注: 模型相关系数 $R^2=0.9953$, 调整决定系数 $R^2_{adj}=0.9892$, $p<0.05$ 表明模型或考察因素有显著影响; $p<0.001$ 表面影响高度显著。

通常使用数学模型来描述重要的自变量与R响应之间的关系, 其中二阶多项式模型是优化研究中广泛应用的经验模型^[11,12]。在模型中, F 值越大, p 值越小, 越表示对各自响应变异性更显著影响^[13]。回归模型 $p<0.0001$, 表明回归模型达极显著水平; 因素 A、C、

AC、BC、A²、B²、C² 的 $p<0.05$ 或 $p<0.001$, 表明其对挥发油得率的差异影响较显著或极显著, 而因素 B、AB 的 $p>0.05$, 均表现其对挥发油得率的差异影响不显著。失拟项 $p=0.4486>0.05$, 不显著, 模型相关系数 $R^2=0.9953$, 调整决定系数 $R^2_{adj}=0.9892$, 信噪比 $S/N=31.224>>4$, 表明模型可靠, 说明该模型成立。以上数据均表明该回归方程的拟合度与可信度较好, 实验误差较小, 实验设计合理, 该模型可用于超声辅助提取木香挥发油工艺结果的分析与预测。

2.2.2 响应面分析

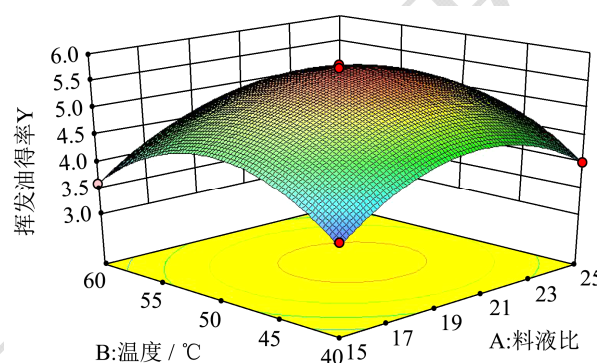


图4 料液比、温度交互作用对木香挥发油得率的影响的响应面图

Fig.4 Response surface diagram of the effect of solid-liquid ratio and temperature interaction on the yield of *Aucklandia* volatile oil

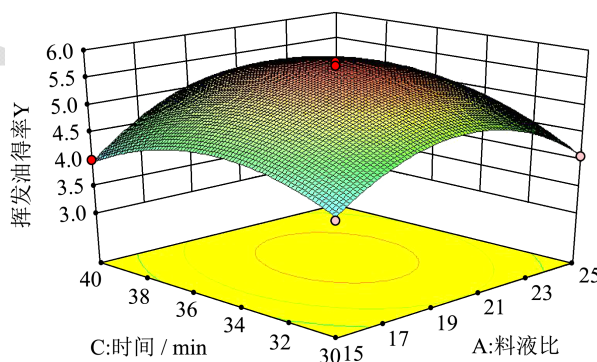


图5 料液比、时间交互作用对木香挥发油得率的影响的响应面图

Fig.5 Response surface diagram of the effect of solid-liquid ratio and time interaction on the yield of volatile oil of *Aucklandia odorifera*

根据回归方程绘制响应曲面图, 分析料液比、提取温度、超声时间三个因素两两之间交互作用对响应值的影响。判断 3D 图根据形成的平面坡面陡峭度来判断显著性, 坡面越陡峭, 因素的交互作用显著; 坡面平缓, 则交互作用不显著^[14]。各个因素之间的交互作用对木香挥发油的提取率的影响见下图。图 4 至图 6 为各因素之间的交互作用的响应图, 由图知料液比

和时间交互作用, 温度和时间交互作用显著, 与表 3 中显著性分析结果一致。

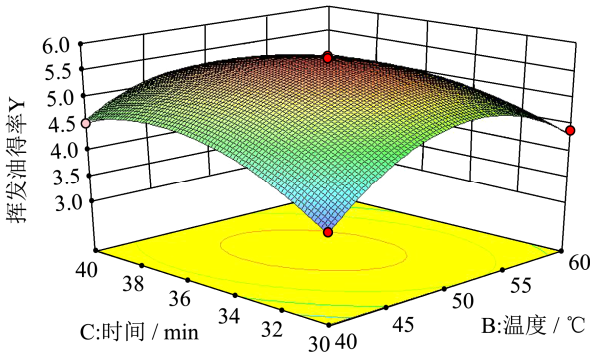


图 6 时间、温度交互作用对木香挥发油得率的影响的响应面图

Fig.6 Response surface diagram of the effect of time and temperature interaction on the yield of *Aucklandia* volatile oil

2.2.3 验证试验

运用 Design-Expert.V 8.0.6 软件求解回归方程, 以挥发油得率为响应指标, 得到的最佳工艺参数为料液比为 1:20.55, 提取温度为 49.64 ℃, 超声提取时间为 35.58 min, 得油率为 5.70%。为利于具体实验操作, 调整最佳工艺参数为料液比为 1:21, 提取温度为 50 ℃, 超声提取时间为 36 min。采用调整后的最佳工艺进行 3 次平行实验, 得到挥发油平均得油率为 5.60% (RSD 为 1.17%), 与理论预测值 5.70% 无显著差异, 表明了模型预测性良好。

2.3 木香挥发油 GC-MS 分析

采用调整后的最佳超声提取工艺提取木香挥发油适量, 按“2.4”项下 GC-MS 条件进行气质分析, 得其总离子流色谱图 (图 7), 所得分离组分与 NIST11.L 质谱库中数据匹配及人工谱图解析和参考相关文献 [15-17], 确定化合物名称, 并应用色谱峰面积归一化法

计算各挥发油成分的相对质量分数, 结果见表 4。结果表明共分离出 56 个峰, 鉴定了其中的 35 个化合物, 占木香挥发油的 92.03%, 所得的化合物大多为烯烃类化合物。其中含量较高 (≥1.00%) 的成分有: 石竹素 (1.50%)、(-)-异芳香烃-(V) (1.06%)、1-甲基环庚烯 (1.96%)、1,4-环丁二烯 (27.12%)、4-(1-甲基戊基)-1-环己烯-1-羧醛 (4.78%)、11,11-二甲基螺环[2,9]十二烷-3,7-二烯 (8.34%)、2-(3,8-二甲基-1,2,3,5,6,7,8,8a-八溴二苯醚-5-偶氮烯基)-2-甲基氧氟烷 (3.80%)、3-苯基-1-环己烯 (9.23%)、2-(2-甲基-2-丙烯基)-2-环己烯-1-酮 (27.70%) 等。杨琴芳等 [16] 采用有机溶剂法提取木香的挥发油, 并用气相色谱-质谱 (GC-MS) 联用法对挥发油进行化学成分的分析鉴定, 从挥发油中共鉴定了 54 种化学成分, 其中含量较高的成分包括去氢木香内酯 (39.13%)、二氢去氢木香内酯 (14.36%)、木香烯内酯 (2.75%)、单紫杉烯 (6.18%)、愈创木烯 (2.09%)、β-榄香烯 (1.57%)、α-木香醇 (1.53%)。陈飞龙等 [18] 采用水蒸气蒸馏法提取木香的挥发油, 用气相色谱-质谱 (GC-MS) 联用法对挥发油进行化学成分的分析鉴定, 从挥发油中共鉴定了 46 种化学成分, 不同产地木香挥发油的主要成分组成均为内酯类、萜类化合物, 其主要成分分别为去氢木香内酯、木香烯内酯、二氢广木香内酯、三环[8.6.0.0(2,9)]十六-3,15-二烯、α-广木香醇、β-广木香醇、顺式法呢醇、α-姜烯等成分。与杨琴芳、陈飞龙等研究的木香挥发油差异较大。木香主要活性成分去氢木香内酯和木香烯内酯含量较少, 可能与超声处理并未完全破坏木香细胞结构, 使药效成分未完全溶出有关, 但超声辅助法具有设备简单、操作方便等优点, 超声提取木香挥发油仍具有一定价值。

表 4 木香挥发油 GC-MS 分析

Table 4 Analysis of volatile oil from *Aucklandia odora* by GC-MS

序号	T/min	化合物名称	化合物名称	分子式	分子量	相对含量/%
1	17.473	Cyclohexane,1-ethenyl-1-Methyl-2,4-bis(1-Methylethenyl)-,(1S,2S,4R)-	β-榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.58
2	19.001	2-Butanone,4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-	7,8-二氢紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₂ O	194	0.46
3	19.333	1-caryophyllene	反式石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.37
4	19.809	alpha-Ionone	α-紫罗酮	C ₁₃ H ₂₀ O	192	0.66
5	21.478	10-dimethyl-(E)-5,9-undecadien-2-one	香叶基丙酮	C ₁₃ H ₂₂ O	194	0.69
6	23.189	beta-Curcumene	β-姜黄素	C ₁₅ H ₂₄	204	0.12
7	23.386	1-(1,5-Dimethyl-4-hexenyl)-4-methylbenzene	α-姜黄烯	C ₁₅ H ₂₂	202	0.72

转下页

接上页

8	23.547	3-Buten-2-one,4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)	β -紫罗兰香酮	C ₁₃ H ₂₀ O	192	0.99
9	24.078	1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-4a,8-dimethyl-2-(1-methylethenyl)-, [2R-(2 α ,4 α ,8 α)]-Naphthalene	1,2,3,4,4a,5,6,8a-辛氢化-4a,8-二甲基-2-(1-甲基乙烯基)-, [2R-(2 α ,4 α ,8 α)]-萘	C ₁₅ H ₂₂	202	0.34
10	25.291	(R)-2,4a,5,6,7,8-Hexahydro-3,5,5,9-tetramethyl-1H-benzocycloheptene	R-2,4A,5,6,7,8-六氢-3,5,5,9-四甲基-1H-苯并环庚三烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.22
11	26.811	Humulene	A-葎草烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.11
12	27.083	Cyclohexanemethanol,4-ethenyl-,alpha.,alpha.,4-trimethyl-3-(1-methylethenyl)-, (1R,3S,4S)-	榄香醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.35
13	27.914	3,7,11-Trimethyl-3-hydroxy-6,10-dodecadien-1-yl acetate	3,7,11-Trimethyl-3-hydroxy-6,10-dodecadien-1-yl acetate	C ₁₇ H ₃₀ O ₃	282	0.13
14	28.790	Caryophyllene oxyde	石竹素	C ₁₅ H ₂₄ O	220	1.50
15	31.393	eudesm-4-en-11-ol	桉叶-4,11-二烯	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.25
16	32.460	beta-Eudesmol	β -桉叶醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.68
17	32.741	(-)-Isoaromadendrene-(V)	(-)-异芳香烃-(V)	C ₁₅ H ₂₄	204	1.02
18	33.273	1-Cyclohexene-1-carboxaldehyde,4-(1-methylethenyl)-	4-(1-甲基戊基)-1-环己烯-1-羧醛	C ₁₀ H ₁₄ O	150	4.78
19	33.452	1-Methylcycloheptene	1-甲基环庚烯	C ₈ H ₁₄	110	1.20
20	33.819	1,4-Cyclooctadiene	1,4-环丁二烯	C ₈ H ₁₂	108	27.12
21	34.620	3,4,4a,5,8,8a-hexahydro-8a-methyl-,trans-1(2H)-Naphthalenone	3,4,4a,5,8,8a-六氢基化-8a-甲基-反式-1(2H)-萘酮	C ₁₁ H ₁₆ O	164	0.88
22	34.892	Guaia-9,11-diene	Guaia-9,11-diene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.49
23	35.421	trans-alpha-Bergamotene	反式- α -佛手甘氨酸	C ₁₅ H ₂₄	204	0.48
24	36.503	3-(2-Isopropyl-5-methylphenyl)-2-methylpropionic acid	3-(2-异丙基-5-甲基苯-2-甲基丙酸	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	220	0.37
25	36.839	alpha-Bergamotenol	α -佛手萝卜素	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.28
26	40.674	11,11-Dimethyl-spiro[2,9]dodeca-3,7-dien	11,11-二甲基螺环[2,9]十二烷-3,7-二烯	C ₁₄ H ₂₂	190	8.34
27	40.983	2-(3,8-Dimethyl-1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-5-azulenyl)-2-methyloxirane	2-(3,8-二甲基-1,2,3,5,6,7,8,8a-八溴二苯醚-5-偶氮)-2-甲基氧氟烷	C ₁₅ H ₂₄ O	220	3.08
28	42.233	1-Oxaspiro[2.5]octane,5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-	5,5-二甲基-4-(3-甲基-1,3-丁二烯基)-1-氧杂环[2.5]辛烷	C ₁₄ H ₂₂ O	206	0.54
29	43.175	Dehydrocostuslactone	去氢木香内酯	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	232	0.32
30	44.333	5,8,11,14,17-Eicosapentaenoic acid, methyl ester, (all-Z)-	5,8,11,14,17-二十碳五烯酸甲酯	C ₂₁ H ₃₂ O ₂	316	0.22
31	44.907	7,10,13,16-Docosatetraenoic acid, methyl ester	7,10,13,16-二十二碳四烯酸甲酯	C ₂₃ H ₃₈ O ₂	347	0.44
32	45.168	Methylcosa-5,8,11,14,17-pentaenoate	5,8,11,14,17-戊烯酸甲酯	C ₂₁ H ₃₂ O ₂	317	0.20
33	45.711	Benzene, 2-cyclohexen-1-yl-	3-苯基-1-环己烯			9.23
34	46.148	Costunolide	木香烯内酯	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	232	0.67
35	46.665	2-(2-Methyl-2-propenyl)-2-cyclohexen-1-one	2-(2-甲基-2-丙烯基)-2-环己烯-1-酮	C ₁₀ H ₁₄ O	150	22.70

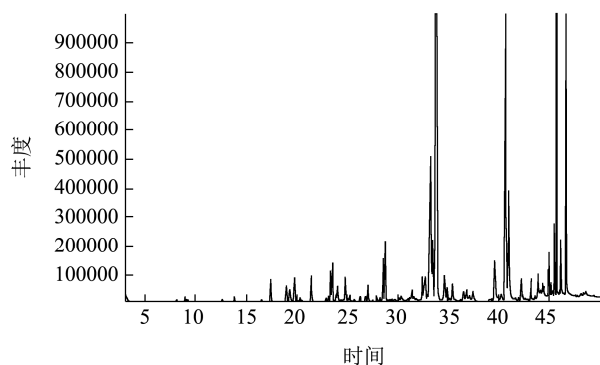


图7 木香挥发油 GC 总离子色谱图

Fig.7 GC total ion chromatogram of volatile oil from *Aucklandia odorifera*

3 结论

3.1 Box-Behnken 响应面法与均匀设计和传统正交设计相比较,具有高精密度、较少的试验周期和次数的优势,模型预测性较好,其分析方法相对更加恰当,更加接近实际情况。本研究运用响应面法考察料液比、提取温度、超声时间对木香挥发油得率的影响,以木香挥发油得率为响应值,得各因素与响应值的回归方程,求解方程,得最佳超声提取工艺为:料液比为1:21,温度 50 ℃,时间 36 min。经过试验验证,实测值与预测值具有较好的对应关系,说明响应面法优化提取工艺可以准确筛选出最佳提取工艺参数。

3.2 气相色谱-质谱联用(GC-MS)方法是一种对被测样品的组分实现定性定量分析的方法,近年来被广泛地应用到中药材成分分析方面^[19,20]。本研究采用 GC-MS 法分析木香挥发油组成成分,共分离出 56 个峰,鉴定了其中的 35 个化合物,占木香挥发油的 92.03%,检测出石竹素、(-)-异芳香烃-(V)、1,4-环丁二烯(27.12%)、2-(2-甲基-2-丙烯基)-2-环己烯-1-酮等成分。这表明使用 GC-MS 法检测木香挥发油组分是可行的、可靠的。

参考文献

- [1] 吴普,孙星衍,孙冯冀.神农本草经[M].北京:人民卫生出版社,1997:186
WU Pu, SUN Xing-yan, SUN Feng-ji. Shennong Herbal Classic [M]. Beijing: People's Health Publishing House, 1997: 186
- [2] 宋立人,洪恂,丁绪亮,等.现代中药学大辞典[M].北京:人民卫生出版社,2001:330-332
SONG Li-ren, HONG Xun, DING Xu-liang, et al. Dictionary of Modern Chinese Medicine [M]. Beijing: People's Health Association, 2001: 330-332
- [3] 国家药典委员会.中华人民共和国药典[S].一部.北京:化学工业出版社,2015:25
State Pharmacopoeia Committee. Pharmacopoeia of the People's Republic of China [S]. Volume I. Beijing: Chemical Industry Press, 2015: 25
- [4] 魏华,彭勇,马国需,等.木香有效成分及药理作用研究进展[J].中草药,2012,43(3):613-620
WEI Hua, PENG Yong, MA Guo-xu, et al. Research progress on active components and pharmacological effects of *Aucklandia odorata* [J]. Chinese Herbal Medicine, 2012, 43(3): 613-620
- [5] 毛婷,刘佳,包保全,等.正交试验法优选木香挥发油的提取工艺[J].中国民族民间医药,2015,24(16):24-25
MAO Ting, LIU Jia, BAO Bao-bao, et al. Optimization of extraction process of volatile oil from *Aucklandia* by orthogonal test [J]. Chinese Folk Medicine, 2015, 24(16): 24-25
- [6] 回瑞华,侯冬岩,李铁纯.微波萃取木香挥发性化学成分的气相色谱质谱分析[J].质谱学报,2003,24(4):471-476
HUI Rui-hua, HOU Dong-yan, LI Tie-chun. Analysis of volatile components in *Aucklandia odorata* by microwave extraction [J]. Acta Mass Spectrometry, 2003, 24(4): 471-476
- [7] 易海燕,何桂霞,郭建生,等.超临界 CO₂ 萃取和水蒸气蒸馏法提取木香挥发油的比较研究[J].湖南中医药大学学报,2010,30(1):34-36
YI Hai-yan, HE Gui-xia, GUO Jian-sheng, et al. Comparative study on the extraction of volatile oil from *Aucklandia odorata* by supercritical CO₂ extraction and steam distillation [J]. Journal of Hunan University of Traditional Chinese Medicine, 2010, 30(1): 34-36
- [8] 陈军辉,杨佰娟,李文龙,等.加速溶剂萃取技术在中药有效成分分析中的应用[J].色谱,2007,25(5):628-632
CHEN Jun-hui, YANG bai-juan, LI Wen-long, et al. Application of accelerated solvent extraction technology in the analysis of effective components of traditional Chinese medicine [J]. Chromatography, 2007, 25(5): 628-632
- [9] 李佳桥,余修亮,曾林晖,等.响应面试验优化超声波辅助提取莲房原花青素工艺[J].食品科学,2016,37(12):40-45
LI Jia-qiao, YU Xiu-liang, ZENG Lin-hui, et al. Optimization of ultrasonic assisted extraction of proanthocyanidins from lotus seed by response surface methodology [J]. Food Science, 2016, 37(12): 40-45
- [10] 杨丽霞,王颖莉.星点设计效应面法优选超声提取石菖蒲挥发油的工艺研究[J].化学试剂,2020,42(6):704-708
YANG Li-xia, WANG Ying-li. Optimization of ultrasonic

- extraction of volatile oil from *Acorus tatarinowii* by central composite design response surface methodology [J]. Chemical Reagent, 2020, 42(6): 704-708
- [11] Herrera M C, Castro L D. Ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from strawberries prior to liquid chromatographic separation and photodiode array ultraviolet detection [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1100(1): 1-7
- [12] Gunst R F. Response Surface Methodology. Process and product optimization using designed experiments [J]. Technometrics, 2008, 38(3): 284-286
- [13] LI Quan-hong, FU Cai-li. Application of response surface methodology for extraction optimization of germinant pumpkin seeds protein [J]. Food Chemistry, 2005, 92(4): 701-706
- [14] 谢志新,陈琳琳,张文州,等.八角茴香挥发油超声辅助提取及抗氧化性研究[J].中国调味品,2018,43(4):124-128
XIE Zhi-xin, CHEN Lin-lin, ZHANG Wen-zhou, et al. Ultrasonic assisted extraction and antioxidant activity of volatile oil from *Illicium verum* [J]. Chinese Condiment, 2018, 43(4): 124-128
- [15] 邱琴,崔兆杰,刘廷礼,等.GC/MS 法测定木香挥发油化学成分[J].理化检验(化学分册),2001,8:346-348
QIU Qin, CUI Zhao-jie, LIU Ting-li, et al. Determination of chemical constituents of volatile oil from *Aucklandia odorata* [J]. Physical and Chemical Examination (Chemical Section), 2001, 8: 346-348
- [16] 杨琴芳,赵筱斐,袁吕江.木香挥发油成分的GC-MS分析[J].现代盐化工,2019,46(1):60-62
YANG Qin-fang, ZHAO Xiao-fei, YUAN Lv-jiang. GC-MS analysis of volatile oil from *Aucklandia odorata* [J]. Modern Salt Chemical Industry, 2019, 46(1): 60-62
- [17] 张旭,姜滢津子,侯影,等.木香及其麸煨品挥发油化学成分的气相色谱-质谱联用测定[J].时珍国医国药,2011,22(6): 1355-1357
ZHANG Xu, JIANG Qi-jinzi, HOU Ying, et al. Determination of chemical constituents of volatile oil from *Aucklandia odorata* and its bran simmered products by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Shizhen Guoyi Guoyao, 2011, 22(6): 1355-1357
- [18] 陈飞龙,谭晓梅,汤庆发,等.不同产地木香挥发油成分的GC-MS 分析比较[J].中国药房,2011,22(23):2187-2189
CHEN Fei-long, TAN Xiao-mei, TANG Qing-fa, et al. GC-MS analysis and comparison of volatile oil from *Radix Aucklandia* from different habitats [J]. Chinese Pharmacy, 2011, 22(23): 2187-2189
- [19] 谢景,何金明.GC-MS 技术在植物挥发油检测分析中的应用研究进展[J].韶关学院学报,2020,41(6):61-65
XIE Jing, HE Jin-ming. Application of GC-MS in the analysis of plant volatile oil [J]. Journal of Shaoguan University, 2020, 41(6): 61-65
- [20] 张会,郭磊,王军民,等.GC-MS 用于花果香气成分研究进展[J].食品研究与开发,2020,41(5):213-219
ZHANG Hui, GUO Lei, WANG Jun-min, et al. Research progress on aroma components of flowers and fruits by GC-MS [J]. Food Research and Development, 2020, 41(5): 213-219

(上接第 219 页)

- [17] ZOU Jia-qiang, LI Peng-fei. Modelling of litchi shelf life based on the entropy weight method [J]. Food Packaging and Shelf Life, 2020, 25: 100509
- [18] 刘孝平,刘路,邹雨珂,等.基于熵权法的响应面优化罗望子果肉活性物质酶法浸提工艺[J].热带作物学报,2020,41(5): 1013-1021
LIU Xiao-ping, LIU Lu, ZOU Yu-ke, et al. Response surface optimization of enzymatic extraction of tamarind pulp by entropy weight method [J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2020, 41(5): 1013-1021