

基于 UPLC-Q-Orbitrap-HRMS 及 GC×GC-MS 技术分析八角茴香化学成分

周 熙, 刘 畅, 王李平, 刘倩宝, 谢梦婷, 黄 芳, 吴惠勤, 罗辉泰

(广东省科学院测试分析研究所(中国广州分析测试中心), 广东省化学测量与应急检测技术重点实验室,

广东省中药质量安全工程技术研究中心, 广东 广州 510070)

摘要: 本研究基于超高效液相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱(UPLC-Q-Orbitrap-HRMS)及二维气相色谱-质谱(GC×GC-MS)分析八角茴香的化学成分。八角茴香甲醇提取物采用 Waters BEH C18 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)分离, 以 0.1% 甲酸水溶液-乙腈为流动相进行梯度洗脱; 电喷雾离子源(ESI)负离子模式下对色谱流出物进行质谱检测, 根据化合物精确质量数、二级质谱信息及相关文献对主要色谱峰进行分析鉴定。八角茴香挥发性成分采用顶空固相微萃取进样, DB-Heavywax(30 m×250 μm, 0.25 μm)与 DB-17 MS(1.1 m×180 μm, 0.18 μm)毛细管柱在程序升温下分离, 电子电离(EI)源电离, 质量扫描范围 m/z 45~550。结合 NIST 标准谱库检索与文献信息, UPLC-Q-Orbitrap-HRMS 和 GC×GC-MS 分别鉴定出八角茴香中 108 个(66 个萜类、8 个苯丙素类、7 个烷烃、10 个酯类、5 个酮类、3 个醇类及 9 个其他化合物)和 45 个(13 个苯丙素类、8 个酚酸类、18 个黄酮类及 6 个其他化合物)化学成分。本研究对八角茴香化学成分进行了全面系统的定性分析, 可为其药效物质基础、质量控制、药理作用机制等研究提供技术支持。

关键词: 八角茴香; 超高效液相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱(UPLC-Q-Orbitrap-HRMS); 二维气相色谱-质谱(GC×GC-MS)

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2026)02-0166-09

DOI: 10.7538/zpxb.2025.0081

CSTR: 32365.14.zpxb.2025.0081

Analysis of Chemical Components of Anisi Stellati Fructus by UPLC-Q-Orbitrap-HRMS and GC×GC-MS

ZHOU Xi, LIU Chang, WANG Li-ping, LIU Qian-bao, XIE Meng-ting, HUANG Fang,

WU Hui-qin, LUO Hui-tai

(Guangdong Provincial Engineering Research Center for Quality and Safety of Traditional Chinese Medicine,

Guangdong Provincial Key Laboratory of Chemical Measurement and Emergency Test Technology,

Institute of Analysis, Guangdong Academy of Sciences (China National Analytical Center, Guangzhou),

Guangzhou 510070, China)

Abstract: Anisi Stellati Fructus is the fruit of *Illicium verum* Hook. F. (Chinese star anise), which is a significant Chinese medicinal herb. It is reported to possess antimicrobial, antiviral, and antioxidant properties, and has also been documented to improve digestion and alleviate symptoms of dysentery, dyspepsia, asthma, flatulence, menstrual irregularities, colic, inflammation, bronchitis, and rheumatic

diseases. At present, a variety of compounds have been isolated from *Anisi Stellati Fructus*. This study systematically investigated the chemical components of *Anisi Stellati Fructus* by a method of ultra-high-performance liquid chromatography-quadrupole Orbitrap high-resolution mass spectrometry (UPLC-Q-Orbitrap-HRMS) combined with comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry (GC×GC-MS). For the non-volatile constituents, the methanol extract of *Anisi Stellati Fructus* was separated prior to MS analysis using a Waters BEH C18 column (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) with a gradient elution system consisting of 0.1% formic acid aqueous solution and acetonitrile as the mobile phase. Mass spectrometric detection was performed under both positive and negative electrospray ionization (ESI) modes, and the major chromatographic peaks were identified based on accurate mass measurements, secondary mass spectral fragmentation patterns, consulting literature reports, mass spectrometry databases, fragmentation regularities of mass spectra, retention time, as well as reference compounds. For the volatile components, headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) was employed for sample introduction. The separation was achieved using a combination of DB-Heavywax (30 m×250 μm, 0.25 μm) and DB-17 MS (1.1 m×180 μm, 0.18 μm) capillary columns under temperature programming. Electron ionization (EI) was used for ionization, with a mass scanning range of m/z 45-550. The identification of volatile compounds was accomplished by combining NIST standard spectral library searches with information from published literatures. The results showed that UPLC-Q-Orbitrap-HRMS identifies 45 compounds, including 13 phenylpropanoids, 8 phenolic acids, 18 flavonoids, and 6 other compounds. Meanwhile, GC×GC-MS identifies 108 volatile components, which are categorized into 66 terpenoids, 8 phenylpropanoids, 7 alkanes, 10 esters, 5 ketones, 3 alcohols, and 9 other compounds. This comprehensive and systematic qualitative analysis of the chemical constituents of *Anisi Stellati Fructus* provides a solid foundation for further research on its pharmacodynamic material basis, quality control, and pharmacological mechanisms.

Key words: *Anisi Stellati Fructus*; ultra performance liquid chromatography-quadrupole/Orbitrap high resolution mass spectrometry (UPLC-Q-Orbitrap-HRMS); comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry (GC×GC-MS)

八角茴香为木兰科植物八角茴香 *Illicium verum* Hook. F. 的干燥成熟果实^[1], 别名有大茴香、五香八角、八角大茴、八角等^[2]。八角茴香具有温阳散寒、理气止痛之功效, 常用于治疗寒疝腹痛、肾虚腰痛、胃寒呕吐、脘腹冷痛等病症^[1]。作为常用的药食同源中药材, 其对炎症、病毒感染、细菌感染、心脑血管疾病、肿瘤、疼痛等具有一定的治疗作用^[2]。

不同类型的化学成分共同形成了八角茴香的药用特性。目前, 从八角茴香中鉴定到的化合物主要包括苯丙素类、黄酮类、酚酸类、萜类等^[3-4]。苯丙素类化合物是八角茴香中起抗炎作用的主要药效成分, 其中, 反式茴香脑可通过降低炎症因子表达和抑制炎症因子转移治疗皮炎

和过敏性肺部炎症^[5-6]; 莽草酸是八角茴香的特征性成分, 对肝癌细胞具有显著的抑制作用^[7], 在预防或治疗脂肪肝和高血脂症方面具有潜在的药效作用^[8]; 黄酮类和酚类化合物是在八角茴香中起抗氧化作用的主要药效成分^[4]。

《中国药典》2020年版第一部规定了八角茴香的性状、鉴别方法和含量测定^[1], 其对八角茴香的质量评价主要依据反式茴香脑含量, 但单一的化学成分含量无法反映其整体质量。中药物质基础研究是实现中药现代化的基础, 是中药质量控制的前提。利用不同的分析技术全面表征八角茴香的物质基础, 对于进一步开发利用具有重要意义。目前, 八角茴香化学成分主要通过分离纯化单体, 利用波谱解析进行鉴定, 但存在实

验周期长、效率低等问题。近年来,基于高效液相色谱-高分辨质谱(HPLC-HRMS)技术的高分辨率、高灵敏度的定性能力和强大的结构表征能力,使其广泛应用于天然产物非挥发性成分研究^[9]。同时,二维气相色谱-质谱(GC×GC-MS)联用技术因具备强大的分离能力,使其在天然产物挥发性成分研究中展现出显著优势^[10]。

本研究利用超高效液相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱(UPLC-Q-Orbitrap-HRMS)及GC/GC-MS技术对八角茴香的化学成分进行定性分析,并结合化合物对照品信息、文献报道及质谱数据库,旨在为八角茴香的质量控制、安全性评价及药效物质基础研究提供科学依据。

1 实验部分

1.1 仪器与装置

Orbitrap exploris 120 UPLC-HRMS: 美国 Thermo Fisher 公司产品;GC-MS QP2010 气相色谱-质谱联用仪: 日本岛津公司产品;TP-114 型电子天平: 德国 Sartorius 公司产品;Allegra 64R 型高速冷冻离心机: 美国 Beckman 公司产品;KQ2200 型台式机械超声波清洗器: 东莞市超声波设备有限公司产品。

1.2 样品与试剂

八角茴香药材: 采自广西藤县大黎乡来历村(E: 110°30', N: 23°52')。

芦丁、莽草酸、异鼠李素-3-O-葡萄糖苷、香草酸-4-β-D-葡萄糖苷、槲皮素对照品: 上海诗丹德生物技术有限公司产品;没食子酸: 中国食品药品检定研究院产品;甲醇、乙腈、甲酸: 均为色谱纯, 德国 Merck 公司产品;水: 屈臣氏蒸馏水。

1.3 样品制备

将八角茴香药材粉碎过筛后,精密称取 2.0 g 样品于 25 mL 比色管,加入 10 mL 甲醇,称重,浸泡 30 min 后,超声 30 min,放冷至室温,甲醇补重,摇匀,静置后取上清液,过 0.22 μm 滤膜。

精密称取 50 mg 八角茴香药材粉末,置于 20 mL 顶空瓶中,顶空固相微萃取;将固相微萃取头(50/30 μm DVB/CAR/PDMS)插入顶空瓶中,60 °C 恒温 30 min,吸附萃取样品上方气相部分;萃取完全后转移至气相进样口,250 °C 解吸 5 min,待 GC×GC-MS 分析。

1.4 UPLC-Q-Orbitrap-HRMS 分析

Waters BEH C18 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm);流动相: 0.1%甲酸水溶液(A)-乙腈(B);梯度洗脱: 0~3 min(5%B), 3~25 min(5%~50%B), 25~30 min(50%~70%B), 30~35 min(70%~95%B), 35~37 min(95%B), 37.0~37.1 min(95%~5%B), 37.1~40 min(5%B);流速 0.3 mL/min;柱温 35 °C;进样量 1 μL。

电喷雾电离源(ESI);正负离子模式同时扫描;喷雾电压 3.5 kV;鞘气流速 6.3 L/min;离子传输管温度 325 °C;辅助加热器温度 350 °C;质量扫描范围 m/z 100~1 500;碰撞能 30%、50%、70%。

1.5 GC×GC-MS 分析

一维色谱柱: DB-Heavywax(30 m×250 μm, 0.25 μm);二维色谱柱: DB-17 MS(1.1 m×180 μm, 0.18 μm);进样口温度 250 °C,进样量 0.5 μL,不分流进样;隔垫吹扫流速 3 mL/min;升温程序: 40 °C 保持 2 min,以 6 °C/min 升至 250 °C,并保持 3 min;载气为氦气,恒流模式,流速 1.0 mL/min。调制器条件: 进口热区偏置始终高于柱箱 30 °C,出口热区偏置始终高于柱箱 30、120 °C,全二维分析调制周期为 4 s。

电子电离(EI)源;电离能量 70 eV,离子源温度 200 °C;四极杆温度 150 °C;传输线温度 280 °C;质量扫描范围 m/z 45~500;采集速率 50 spectra/s。

1.6 数据分析

UPLC-Q-Orbitrap-HRMS 结果采用 Xcalibur 3.0 软件进行分析,通过查阅文献,建立八角茴香相关成分数据库,包括化合物名称、相对分子量、分子式、化学结构等,并结合二级质谱碎片信息、保留时间、相关文献及数据库对化合物进行结构解析。GC×GC-MS 结果采用 GC2Solver 软件分析,利用 NIST 数据库与文献信息对八角茴香中挥发性成分进行鉴定。

2 结果与讨论

2.1 UPLC-Q-Orbitrap-HRMS 分析

本实验比较了 50%甲醇、甲醇、乙醇 3 种溶剂的提取效果,结果表明,甲醇的提取效果最好;同时比较了超声 10、30、60 min 的提取效率,结果表明,超声 30 min 可有效提取目标物。按照

1.4节条件对提取的样品溶液进行分析,其正负离子模式下的总离子流图示于图1。通过与对照品、分子离子峰精确质量数、二级谱图等信息

进行比对,并结合文献和化合物数据库,共鉴定出45个成分,分别为13个苯丙素类、8个酚酸类、18个黄酮类及6个其他化合物,结果列于表1。

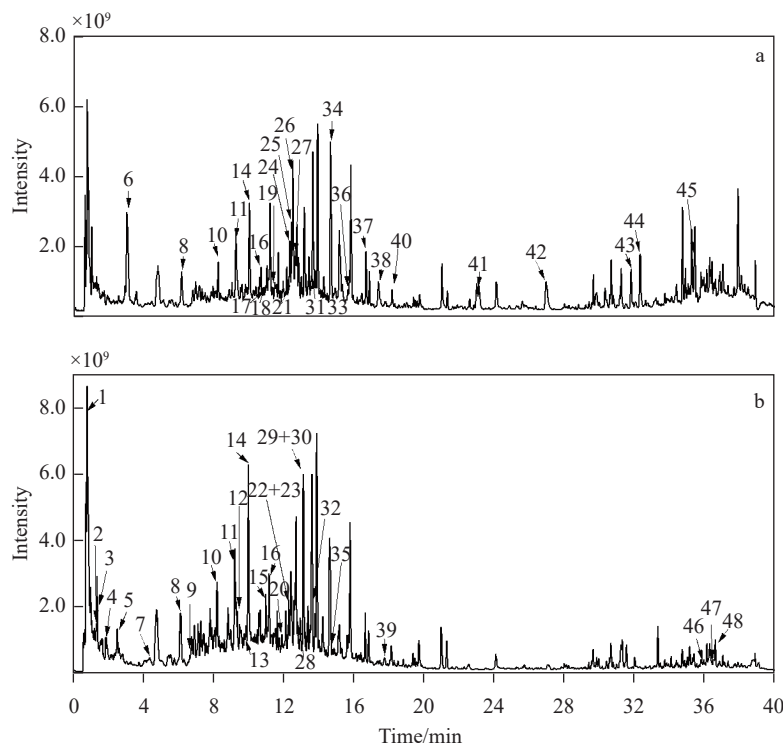


图1 正(a)、负(b)离子模式下,八角茴香的液相色谱-高分辨质谱总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatograms of Anisi Stellati Fructus by UPLC-HRMS under positive and negative ion modes

2.1.1 苯丙素类 苯丙素类化合物是八角茴香的重要化学成分,包括简单苯丙素及其衍生物。结合文献数据与对照品,在八角茴香中共鉴定出13个苯丙素类成分。以化合物10、11、13、14为例,4个化合物的精确质量数均为 m/z 362.180 8 $[M+NH_4]^+$,分子式为 $C_{16}H_{24}O_8$,且二级谱图一致,其特征二级碎片离子为 m/z 165.091 0 $[M-C_6H_{12}O_6+H]^+$,是化合物脱掉糖基并形成双键得到的。结合文献^[11],推测这4个化合物为1-(4'-Methoxyphenyl)-propan-1-ol-2-*O*-*D*-glucopyranoside的4个立体异构体,其质谱裂解途径示于图2。同时,化合物45的精确质量数为 m/z 165.090 9 $[M+H]^+$,其二级质谱图与上述4个化合物的特征碎片离子的二级质谱图一致,推测为1'-羟基甲基丁香酚。

2.1.2 黄酮类 八角茴香中黄酮类化合物主要包含槲皮素、山奈酚与异鼠李素等3种苷元及

其相关的糖苷类化合物^[12-13]。结合文献数据与对照品,在八角茴香中共鉴定出18个黄酮类化学成分。以化合物36为例,根据精确质量数 m/z 303.049 7 $[M+H]^+$ 得到其分子式为 $C_{15}H_{10}O_7$,通过对对照品比对,确认其为槲皮素。化合物15、16、17、18、20、21、29通过源内裂解均产生特征二级碎片离子 m/z 303.049 9,其与化合物36的二级谱图一致。因此,推测它们为槲皮素的糖苷类衍生物。以化合物15、16为例,根据精确质量数确定其分子式为 $C_{27}H_{30}O_{16}$ 。在正离子模式下,该化合物丢失糖基,形成特征二级碎片离子 m/z 465.102 9 $[M-C_6H_{10}O_4+H]^+$ 和 m/z 303.049 9 $[M-C_6H_{10}O_4-C_6H_{10}O_5+H]^+$,其质谱裂解途径示于图3。通过对对照品比对,确定化合物16为芦丁,化合物15为芦丁同分异构体。同理,确定化合物17、18分别为槲皮素-3-*O*-葡萄糖苷同分异构体和槲皮素-3-*O*-葡萄糖苷,化合物20、21为槲皮

表 1 UPLC-Q-Orbitrap-HRMS 鉴定结果
Table 1 Identification results using UPLC-Q-Orbitrap-HRMS

序号 No.	保留时间 t_R /min	质荷比 m/z	加合方式 Ion mode	分子式 Formula	化合物名称 Compound name	二级碎片 MS/MS (m/z)	类型 Class
1*	0.83	173.0456	[M-H] ⁻	C ₇ H ₁₀ O ₅	莽草酸 Shikimic acid	137.0245, 111.0452, 93.0346, 73.0295	其他
2*	1.34	169.0143	[M-H] ⁻	C ₇ H ₆ O ₅	没食子酸 Gallic acid	125.0245, 81.0345	酚酸
3	1.40	299.0773	[M-H] ⁻	C ₁₃ H ₁₆ O ₈	4-羟基苯甲酸-葡萄糖苷 4-Hydroxybenzoic acid glucoside	137.0244, 93.0346	酚酸
4*	1.92	329.0878	[M-H] ⁻	C ₁₄ H ₁₈ O ₉	香草酸-4-β-D-葡萄糖苷 Vanillic acid 4-β-D-glucopyranoside	167.0351	酚酸
5	2.55	315.1086	[M-H] ⁻	C ₁₄ H ₂₀ O ₈	原儿茶酸 4-O-β-葡萄糖苷 Protocatechuic acid 4-O-β-glucoside	153.0558, 123.0452	酚酸
6	3.02	193.1333	[M+H] ⁺	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O	N-(4-Aminobutyl)benzamide	176.1070, 105.0334, 72.0808	其他
7	4.73	137.0244	[M-H] ⁻	C ₇ H ₆ O ₃	4-羟基苯甲酸 4-Hydroxybenzoic acid	93.0346	酚酸
8	6.28	289.0718	[M-H] ⁻	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	儿茶素 Catechin	207.0650, 147.0441, 139.0390, 123.0441	其他
9	6.82	329.0878	[M-H] ⁻	C ₁₄ H ₁₈ O ₉	香草酸-4-β-D-葡萄糖苷同分异构体 Vanillic acid 4-β-D-glucopyranoside isomer	167.0351	酚酸
10	8.28	362.1808	[M+NH ₄] ⁺	C ₁₆ H ₂₄ O ₈	1-(4'-Methoxyphenyl)-propan-1-ol-2-O-D-glucopyranoside	165.0910, 147.0805	苯丙素
11	9.28	362.1808	[M+NH ₄] ⁺	C ₁₆ H ₂₄ O ₈	1-(4'-Methoxyphenyl)-propan-1-ol-2-O-D-glucopyranoside	165.0910, 147.0805	苯丙素
12	9.36	359.0984	[M+HCOO] ⁻	C ₁₄ H ₁₈ O ₈	4-O-β-D-吡喃葡萄糖基苯甲酸甲酯 4-O-β-D-Glucopyranosy loxybenzoic acid methyl ester	151.0402	酚酸
13	9.86	362.1808	[M+NH ₄] ⁺	C ₁₆ H ₂₄ O ₈	1-(4'-Methoxyphenyl)-propan-1-ol-2-O-D-glucopyranoside	165.0910	苯丙素
14	10.00	362.1808	[M+NH ₄] ⁺	C ₁₆ H ₂₄ O ₈	1-(4'-Methoxyphenyl)-propan-1-ol-2-O-D-glucopyranoside	165.0910, 147.0805	苯丙素
15	11.04	611.1595	[M+H] ⁺	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	芦丁同分异构体 Rutin isomer	465.1029, 303.0499	黄酮
16*	11.21	611.1595	[M+H] ⁺	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	芦丁同分异构体 Rutin isomer	465.1029, 303.0499	黄酮
17	11.31	465.1027	[M+H] ⁺	C ₂₁ H ₃₀ O ₁₂	槲皮素-3-O-β-D-半乳糖苷 Quercetin-3-O-β-D-galactosides	303.0497	黄酮
18	11.52	465.1027	[M+H] ⁺	C ₂₁ H ₃₀ O ₁₂	槲皮素-3-O-葡萄糖苷(异槲皮苷) Isoquercitrin	303.0497	黄酮
19	11.77	595.1657	[M+H] ⁺	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	山柰酚-3-O-葡萄糖(1-2)-鼠李糖苷或其同分异构体 Kaempferol-3-O-glucosyl(1-2) rhamnoside or isomer	449.1062, 287.0549	黄酮
20	11.93	435.0921	[M+H] ⁺	C ₂₀ H ₁₈ O ₁₁	槲皮素-3-O-β-D-木糖苷及其同分异构体 Quercetin-3-O-β-D-xylosides or isomer	303.0497	黄酮
21	12.15	435.0921	[M+H] ⁺	C ₂₀ H ₁₈ O ₁₁	槲皮素-3-O-β-D-木糖苷及其同分异构体 Quercetin-3-O-β-D-xylosides or isomer	303.0497	黄酮
22	12.25	595.1650	[M+H] ⁺	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	山柰酚-3-O-葡萄糖基(1-2)-鼠李糖苷或其同分异构体 Kaempferol-3-O-glucosyl(1-2) rhamnoside or isomer	449.1062, 287.0549	黄酮
23	12.32	625.1753	[M+H] ⁺	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₆	异鼠李素-3-O-芸香糖苷 Isohammettin-3-O-rutinoside or isomer	479.1190, 317.0656	黄酮

续表

序号 No.	保留时间 t_R /min	质荷比 m/z	加合方式 Ion mode	分子式 Formula	化合物名称 Compound name	二级碎片 MS/MS (m/z)	类型 Class
24	12.34	346.1859	[M+NH ₄] ⁺	C ₁₆ H ₂₄ O ₇	1-(4-Methoxyphenyl)propan-1-ol-2- <i>O</i> - β - <i>D</i> -glucopyranoside	149.0962, 121.0648, 85.0284	苯丙素
25	12.43	327.1588	[M+H] ⁺	C ₂₀ H ₂₂ O ₄	去氢双丁香酚 Dehydrodieugenol	163.0754, 137.0597	苯丙素
26	12.49	625.1750	[M+H] ⁺	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₆	异鼠李素-3- <i>O</i> -芸香糖苷 Isorhamnetin-3- <i>O</i> -rutinoside or isomer	479.1190, 317.0656	黄酮
27	12.66	479.1185	[M+H] ⁺	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₂	异鼠李素-3- <i>O</i> -葡萄糖苷同分异构体 Isorhamnetin-3- <i>O</i> -glucoside isomer	317.0654	黄酮
28*	12.87	479.1185	[M+H] ⁺	C ₂₃ H ₂₂ O ₁₂	异鼠李素-3- <i>O</i> -葡萄糖苷 Isorhamnetin-3- <i>O</i> -glucoside	317.0654	黄酮
29	13.10	449.1082	[M+H] ⁺	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	槲皮素-3- <i>O</i> - α - <i>L</i> -鼠李糖苷 Quercetin-3- <i>O</i> - α - <i>L</i> -rhamnosides	303.0498, 287.0917	黄酮
30	13.15	490.2277	[M+NH ₄] ⁺	C ₂₂ H ₃₂ O ₁₁	(<i>E</i>)-2-(Prop-1-enyl)-5-methoxyphenol-1- <i>O</i> - α - <i>L</i> -rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- <i>O</i> - β - <i>D</i> -glucopyranoside	344.1709, 309.1177, 293.1388, 275.1280, 165.0910, 164.0918, 147.0653, 129.0547, 85.0284	苯丙素
31	13.49	449.1081	[M+H] ⁺	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	异鼠李素-3- <i>O</i> - α - <i>L</i> -阿拉伯糖苷及其同分异构体 Isorhamnetin 3- <i>O</i> - α - <i>L</i> -arabinoside or isomer	317.0655	黄酮
32	13.69	449.1080	[M+H] ⁺	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	异鼠李素-3- <i>O</i> - α - <i>L</i> -阿拉伯糖苷及其同分异构体 Isorhamnetin 3- <i>O</i> - α - <i>L</i> -arabinoside or isomer	317.0654	黄酮
33	13.99	490.2279	[M+NH ₄] ⁺	C ₂₂ H ₃₂ O ₁₁	(<i>E</i>)-2-(Prop-1-enyl)-5-methoxyphenol-1- <i>O</i> - β - <i>D</i> -glucopyranoside-(1 \rightarrow 6)- <i>O</i> - α - <i>L</i> -rhamnopyranosyl	327.1447, 311.1486, 293.1382, 275.1283, 165.0909, 137.0597, 129.0547, 85.0284, 71.0492	苯丙素
34	14.57	327.1435	[M+H] ⁺	C ₁₆ H ₂₂ O ₇	(<i>E</i>)-1-(2-Hydroxy-5-methoxyphenyl)propene- β - <i>D</i> -glucopyranoside	165.091, 137.0597	其他
35	14.67	167.0351	[M-H] ⁻	C ₈ H ₈ O ₄	香草酸 Vanillic acid	123.0452, 108.0217	酚酸
36	15.65	303.0497	[M+H] ⁺	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	槲皮素 Quercetin		黄酮
37	16.69	165.0909	[M+H] ⁺	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	丁香酚 Eugenol	147.0805, 133.0649, 91.0541	苯丙素
38	17.38	163.0752	[M+H] ⁺	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	(<i>E</i>)-3-(4-Methoxyphenyl)acrylaldehyde	145.0648, 135.0804, 55.0179	苯丙素
39	17.79	287.0550	[M+H] ⁺	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	山柰酚 Kaempferol	153.0183, 121.0284	黄酮
40	18.20	317.0653	[M+H] ⁺	C ₁₆ H ₁₂ O ₇	异鼠李素 Isorhamnetin	302.0421, 285.0384, 274.0460, 153.0183, 151.0388	黄酮
41	23.12	137.1324	[M-H ₂ O+H] ⁺	C ₁₀ H ₁₈ O	橙花醇同分异构体 Nerol isomer	95.0854, 81.0698, 67.0542, 57.0699	其他
42	26.70	149.0960	[M+H] ⁺	C ₁₀ H ₁₂ O	茴香脑 Anethole	121.0647	苯丙素
43	31.81	205.1948	[M-H ₂ O+H] ⁺	C ₁₅ H ₂₆ O	反式-橙花叔醇 <i>trans</i> -Nerolidol	149.1325, 135.1169, 121.1011, 107.0855, 93.0698, 81.0698	其他
44	32.32	203.1428	[M-H ₂ O+H] ⁺	C ₁₄ H ₁₈ O	茴香苷 Foeniculin	175.1117, 147.0805, 107.0490, 83.0854, 69.0699	苯丙素
45	35.41	165.0909	[M+H] ⁺	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1'-羟基甲基丁香酚 1'-Hydroxystrogole	147.0805, 123.0805, 91.0542	苯丙素

注: *表示用对照品验证

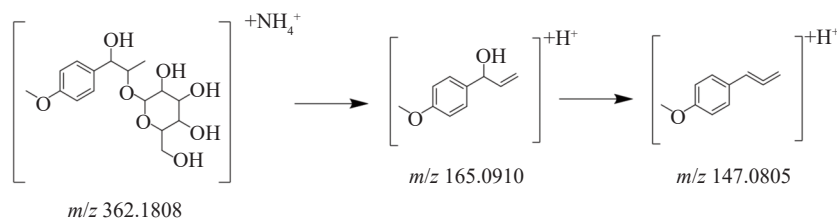


图2 化合物10、11、13、14的质谱裂解途径

Fig. 2 Fragmentation pathways of compounds 10, 11, 13, 14

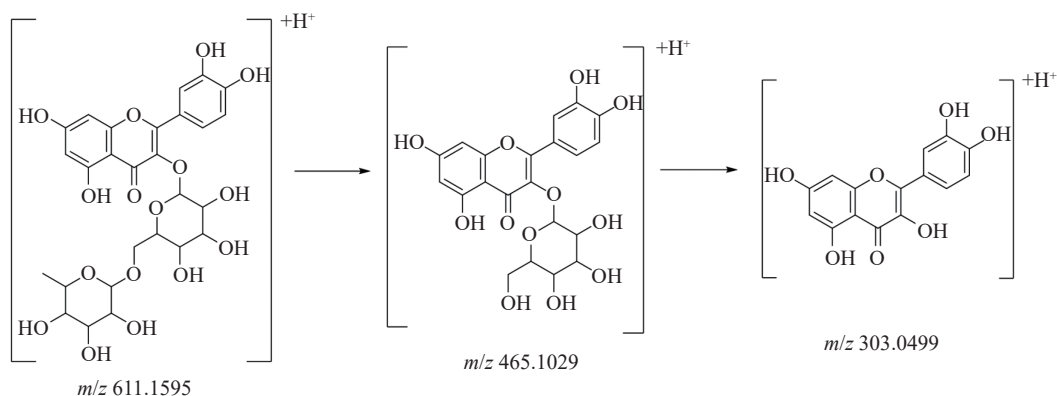


图3 化合物16的质谱裂解途径

Fig. 3 Fragmentation pathways of compound 16

素-3-*O*- β -D-木糖苷及其同分异构体, 化合物29为槲皮素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷。

2.1.3 酚酸类 酚酸是植物中天然存在的一类酚类物质, 具有抗氧化、抗菌消炎、抗肿瘤等作用^[14]。八角茴香中酚酸类化合物主要为没食子酸、原儿茶酸、4-羟基苯甲酸及其糖苷类化合物。结合文献、二级图谱和对照品信息, 共鉴定出八角茴香中8个酚酸类化合物。以化合物5为例, 根据其精确质量数 m/z 167.0351 [M-H]⁻ 得到分子式为 C₈H₈O₄, 二级谱图中生成特征碎片离子 m/z 123.0452 [M-COO-H]⁻ 与 m/z 108.0217 [M-COO-CH₃-H]⁻, 根据文献^[15]推测其为香草酸, 质谱裂解途径示于图4。化合物4、9的精确质量数为 m/z 329.0878 [M-H]⁻, 分子式为 C₁₄H₁₈O₉;

通过源内裂解产生特征二级碎片离子 m/z 167.0351, 进一步得到该碎片离子的二级谱图, 与化合物5的二级谱图一致, 推测其为香草酸葡萄糖苷或其同分异构体。通过对照品比对, 确定化合物4为香草酸-4- β -D-葡萄糖苷。

2.2 GC×GC-MS 分析

按照1.3节方法制备供试品溶液, 1.5节条件进样分析, 得到八角茴香挥发性成分的总离子流图, 示于图5。利用NIST质谱数据库检索匹配, 采用峰面积归一化法计算相对含量, 共鉴定出108种挥发性成分, 包含66个萜类、8个苯丙素类、7个烷烃、10个酯类、5个酮类、3个醇类、9个其他类等化合物, 详细信息列于附表1(请登录《质谱学报》官网 <https://zpxb.xml-journal.net> 下

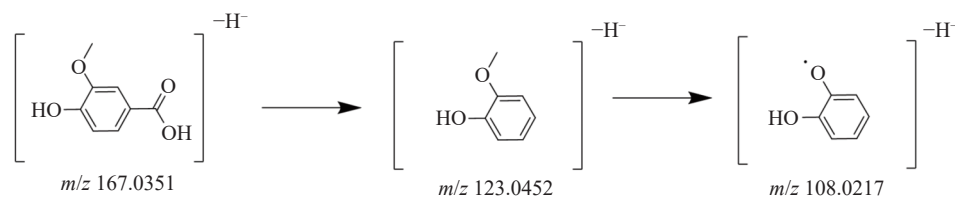


图4 化合物5的质谱裂解途径

Fig. 4 Fragmentation pathway of compound 5

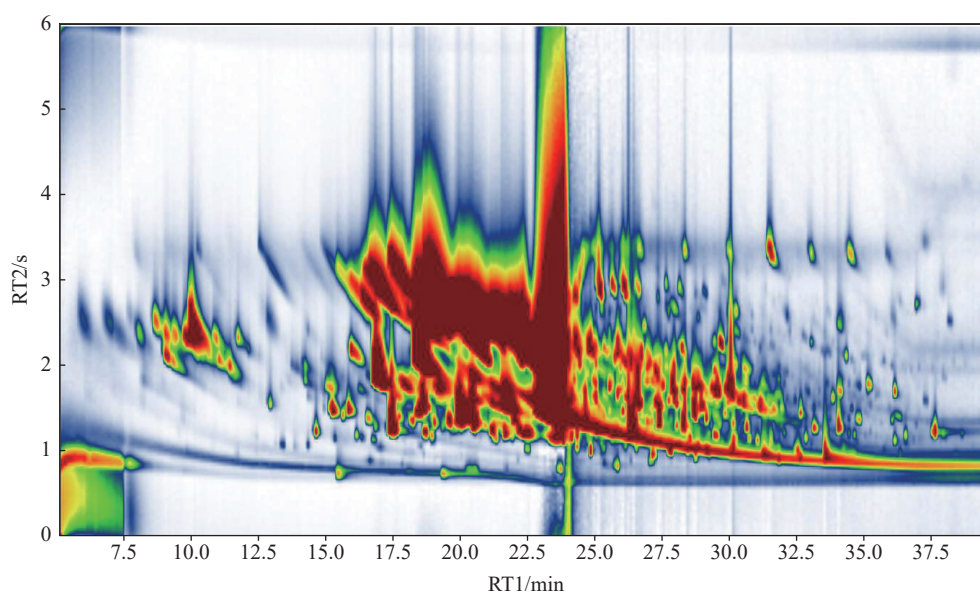


图5 八角茴香挥发性成分的 GC×GC-MS 总离子流图

Fig. 5 Total ion chromatogram of Anisi Stellati Fructus by GC×GC-MS

载)。挥发性成分是八角茴香重要的药效物质, 具有显著的抗菌、杀虫、抗病毒等功效^[4]。由附表 1 可知, 八角茴香主要挥发性物质为萜类与苯丙素类。其中, (+)-香橙烯与 β -石竹烯是含量最高的萜类化合物, 4-烯丙基苯甲醚与反式茴香脑是含量最高的苯丙素类化合物。

二维气相色谱相较于常规的一维 GC-MS 具有更好的分离度与峰容量, 能够鉴定更多的化学成分。王强强等^[16]利用固相微萃取结合 GC-MS 鉴定了八角茴香中 60 种化合物, 仅为本研究鉴定数量的 55.6%。

3 结论

本研究基于 UPLC-Q-Orbitrap-HRMS 及 GC×GC-MS 技术, 结合各数据库及相关文献, 对八角茴香的非挥发性及挥发性化学成分进行分析, 分别鉴定出 45 种和 108 种化学成分, 包括苯丙素类、酚酸类、黄酮类、萜类、烷烃、酯类、酮类、醇类等, 其中苯丙素、黄酮、萜类是主要的化学成分。本研究可为八角茴香的药效物质基础研究提供数据支撑, 同时为其质量控制提供依据。

参考文献:

[1] 国家药典委员会. 《中国药典》第一部[M]. 北京: 中国

医药科技出版社, 2020.

[2] 代琪, 李佳棚, 叶俏波, 罗霄, 李及, 张良. 八角茴香的来源考证、化学成分、药理作用及现代应用综述[J]. 中国药物评价, 2024, 41(6): 452-458.

DAI Qi, LI Jiaxu, YE Qiaobo, LUO Xiao, LI Ji, ZHANG Liang. Review on the origin, chemical composition, pharmacological effects and modern application of star anise[J]. Chinese Journal of Drug Evaluation, 2024, 41(6): 452-458(in Chinese).

[3] 陈思. 八角的化学成分研究[D]. 广州: 暨南大学, 2021.

[4] 侯振丽, 胡爱林, 石旭柳, 马晶军, 闫建昆. 八角茴香的化学成分及生物活性研究进展[J]. 中药材, 2021, 44(8): 2 008-2 017.

HOU Zhenli, HU Ailin, SHI Xuliu, MA Jingjun, YAN Jiankun. Research progress on chemical constituents and biological activities of *Illicium verum* L[J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2021, 44(8): 2 008-2 017(in Chinese).

[5] SUNG Y Y, KIM S H, KIM D S, LEE J E, KIM H K. *Illicium verum* extract and *trans*-anethole attenuate ovalbumin-induced airway inflammation via enhancement of Foxp³⁺ regulatory T cells and inhibition of Th2 cytokines in mice[J]. Mediators of Inflammation, 2017, 2 017: 7 506 808.

[6] SUNG Y Y, KIM H K. *Illicium verum* extract suppresses IFN- γ -induced ICAM-1 expression via blockade of JAK/STAT pathway in HaCaT human keratinocytes

- [J]. *Journal of Ethnopharmacology*, 2013, 149(3): 626-632.
- [7] 朱开梅, 顾生玖, 顾小文, 骆彩珍. 八角中莽草酸对人肝癌 HepG-2 细胞增殖及 NF- κ B 蛋白表达的影响[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(1): 126-129.
ZHU Kaimei, HU Shengjiu, GU Xiaowen, LUO Caizhen. Influence of shikimic acid on proliferation and expression of nuclear Factor- κ B in human hepatoma HepG2 cells[J]. *Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae*, 2014, 20(1): 126-129(in Chinese).
- [8] KIM M J, SIM D Y, LEE H M, LEE H J, KIM S H. Hypolipogenic effect of shikimic acid *via* inhibition of MID1IP1 and phosphorylation of AMPK/ACC[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2019, 20(3): 582.
- [9] 王天山, 付子卓, 蒋方龙. 两类大戟二萜的高分辨 ESI-MS/MS 质谱裂解规律及诊断离子解析[J]. 分析测试学报, 2023, 42(2): 141-149.
WANG Tianshan, FU Zizhuo, JIANG Fanglong. Analysis on fragmentation patterns and diagnostic ions of two types of euphorbia diterpenoid by high-resolution tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2023, 42(2): 141-149(in Chinese).
- [10] 钱沉鱼, 陈啸天, 肖雪, 周雪倩, 王玉梅, 向章敏. 基于全二维气相色谱-四极杆飞行时间质谱高通量检测独活挥发油化学成分[J]. 分析测试学报, 2022, 41(1): 78-90.
QIAN Chenyu, CHEN Xiaotian, XIAO Xue, ZHOU Xueqian, WANG Yumei, XIANG Zhangmin. Analysis of volatile components in radix angelicae pubescentis essential oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2022, 41(1): 78-90(in Chinese).
- [11] LEE S W, LI G, LEE K S, JUNG J S, XU M L, SEO C S, CHANG H W, KIM S K, SONG D K, SON J K. Preventive agents against sepsis and new phenylpropanoid glucosides from the fruits of *Illicium verum*[J]. *Planta Med*, 2003, 69(9): 861-864.
- [12] KNACKSTEDT J, HERRMANN K. Flavonolglykoside der Lorbeerblätter (*Laurus nobilis* L.) und der Sternanisfrüchte (*Illicium verum* Hook. fil.)[J]. *Zeitschrift Für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 1981, 173(4): 288-290.
- [13] 商艳丽, 史荣军. 八角茴香果实中酚苷类成分的研究[J]. 中成药, 2016, 38(1): 107-110.
SHANG Yanli, SHI Rongjun. Phenolic glycosides from the fruits of *Illicium verum*[J]. *Chinese Traditional Patent Medicine*, 2016, 38(1): 107-110(in Chinese).
- [14] 汪怡, 徐倩菲, 陆杰霖, 张泽鹏, 李青松, 刘菊. 基于一测多评及基准关联度研究经典名方旋覆代赭汤中酚酸类成分量值传递规律及影响因素[J]. 中草药, 2025, 56(5): 1 596-1 606.
WANG Yi, XU Qianfei, LU Jielin, ZHANG Zepeng, LI Qingsong, LIU Ju. Quantity transfer law and influencing factors of phenolic acids in classical prescription Xuanfu Daizhe Decoction based on QAMS and standard relation[J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*, 2025, 56(5): 1 596-1 606(in Chinese).
- [15] 袁经权, 周小雷, 王硕, 缪剑华, 柯昌强, 杨新洲. 八角茴香化学成分的研究[J]. 中成药, 2010, 32(12): 2 123-2 126.
YUAN Jingquan, ZHOU Xiaolei, WANG Shuo, MIAO Jianhua, KE Changqiang, YANG Xinzhou. Chemical constituents from *Illicium verum*[J]. *Chinese Traditional Patent Medicine*, 2010, 32(12): 2 123-2 126(in Chinese).
- [16] 王强强, 廖惠云, 姚忠, 孙芸. 固相微萃取和溶剂萃取结合 GC-MS 分析八角茴香化学成分[J]. 中国调味品, 2020, 45(10): 130-134.
WANG Qiangqiang, LIAO Huiyun, YAO Zhong, SUN Yun. Analysis of chemical components of star anise by solid-phase microextraction and solvent extraction combined with GC-MS[J]. *China Condiment*, 2020, 45(10): 130-134(in Chinese).

(收稿日期: 2025-06-12; 修回日期: 2025-08-09)