

黄柏果中挥发性成份的研究

侯冬岩 回瑞华 李铁纯

(鞍山师范学院分析测试研究中心 鞍山 114005)

[摘要]报道了用同时蒸馏萃取装置(SDE)提取黄柏树果实-黄柏果中挥发性物质,测得黄柏果中挥发油的含量为 2.43%,用 GC/MS 法从黄柏果挥发油中分离并确认出 23 种化学成份,用峰面积归一化法通过 GI701BA 化学工作站数据处理系统得出各化学成份在挥发油中的百分含量,其中主要成份为月桂烯(36.32%)、-香茅醇(25.30%)、-蒎烯(14.05%)、蒎烯(1.96%)、2-甲基-6-亚甲基-1,7-辛二烯-3-醇(1.85%)、-檀香萜烯(1.72%)、乙酸牦牛儿酯(1.57%)、三环烯(1.56%)、-杜松醇(1.43%)、白昌烯(1.21%)。加入其他成份,共占总检出量的 95.71%。

关键词:黄柏果 挥发性成份 同时蒸馏-萃取装置 气相色谱-质谱法

1 前言

黄柏果系芸香料(Rutaceae)多年生木本植物黄柏树(Phellodendron Amurense Rupr.)果实。黄柏(为黄柏树除去栓皮的干燥树皮)呈板片状,黄色、性寒、味苦、具有清热燥湿、泻火解毒、退虚热等功效^[1-2];黄柏还具有独特的抗真菌作用^[3-4];黄柏树是具有广泛药用价值的植物,有人对其化学成份进行过研究^[5];但对黄柏果的挥发性成份的研究很少见报道。为了进一步研究其应用价值,本文用同时蒸馏-萃取装置(SDE)提取了黄柏果挥发性成份,获得具有特殊香味的淡黄色澄明液体,测定其含为 2.43%。采用气相色谱-质谱-计算机联用技术对其挥发油中化学成份进行了分离,通过检索 Nis98 谱图库,并结合标准质谱图和有关文献^[6-8];最后确认了 23 个化学成份。同时还运用了峰面积归一化法,通过 GI701BA 化学工作站数据处理系统,求得各化学成份在挥发油中的百分含量,这将进一步开发利用黄柏树资源提取生产天然香料和创制中成药新品有一定的指导意义。

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

美国 Hewlett packard 6890-5973 气相色谱-质谱-计算机联用仪(GC-MS-DS);同时蒸馏-萃取(SDE)装置(图 1);1-11-1-2 型电子恒温水浴锅;深圳天南海北实业有限公司产品;R-201 型旋转蒸发器;上海中科机械研究产品;无水硫酸钠:分析纯;黄柏果:

2001-10-08 收

第一作者简介:侯冬岩,男,鞍山师范学院,联系电话:13804911480

辽宁省西丰县黄柏树的果实。

2.2 同时蒸馏 - 萃取法提取

生药黄柏果品采用自辽宁西丰县,经辽宁大学环境与生命科学技术学院董厚德教授鉴定为 *Phellodendron amurese* Rupr. 的果实。粉碎(过 60 目筛),备用。取 100 g 黄柏果粉末置于 1000 mL 单颈试样烧瓶中,加入 300 mL 去离子水,接在 SDE 装置的一端,控制温度在 100 ~ 110 °C 之间保持沸腾,另取 50 mL 重蒸乙醚置于 250 mL 单颈萃取烧瓶中,接在 SDE 装置的另一端,以恒温水浴加热萃取烧瓶,在 40 °C 下连续萃取 2 h。黄柏果挥发性成份的乙醚萃取液用高温活化过的无水硫酸钠脱水,密封保存于 - 10 °C 冰箱中。然后用旋转蒸发器除去乙醚,获得具有特殊香味的淡黄色澄明液体,回收率为 2.43 %,备用。

2.3 气相色谱 - 质谱测定

气相色谱条件 色谱柱:HP-1 弹性石英毛细管柱 25 m × 0.2 mm × 0.33 μm;柱温:60 °C (2 min) - (2 °C/min) - 160 °C (至完成分析);汽化温度:220 °C;溶剂延迟 3 min;传输线温度:170 °C;进样量:0.2 μL(石油醚溶液);载气:He;载气流速:2 mL/min;分流比:80:1。

质谱条件 离子源:EI源;离子源温度:200 °C;电子能量:70 eV;捕捉电流 34.6 μA;电子倍增器电压:1200 V;质量范围:20 ~ 500 amu。

2.4 实验步骤

定性分析 取黄柏果挥发油 0.2 μL,用气相色谱 - 质谱 - 计算机联用仪进行分析鉴定,再通过 GI70BA 化学工作站数据处理系统,检索 Nrst98 谱图库,并分别与八峰索引及 EPA/NIH 质谱图集的标准谱图进行对照、复合,再结合有关文献进行人工谱图解析,确认黄柏果挥发油的各化学成份。

定量分析 通过 GI701BA 化学工作站数据处理系统,按峰面积归一化法进行定量分析,求得各化学成份在挥发油中的百分含量。

3 结果与讨论

按前述实验步骤进行实验的结果,由化学工作站给出总离子流图,如图 2 所示。

最后将确认的黄柏果挥发油中的 23 种化学成份及求得的各化学成份在挥发油中的百分含量列于表 1。

从黄柏果的挥发油中,鉴定出 23 种化合物,占挥发油总量的 95.71 %,其主要成份为月桂烯(Myrcene)、- 香茅醇(- Citronellol)、- 蒎烯(- Pinene)。月桂烯相对含量为 36.83 %、- 香茅醇为 25.30 %, - 蒎烯为 14.05 %,不存在 5.5 - 二甲基糠醛醚和甲基壬

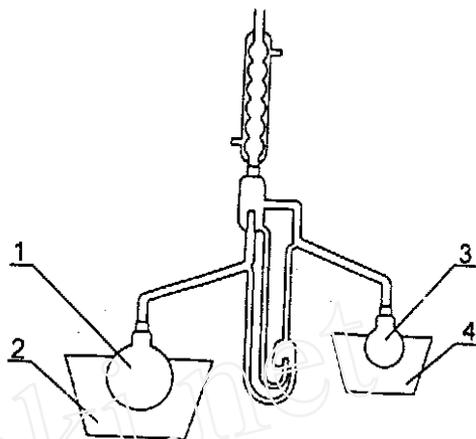


图 1 DSE 装置

Fig. 1 Simultaneous distillation and extraction equipment

1. 试样瓶 (sample bottle); 2. 电热套 (electric heater); 3. 萃取瓶 (extraction bottle); 4. 恒温水浴 (thermostat)

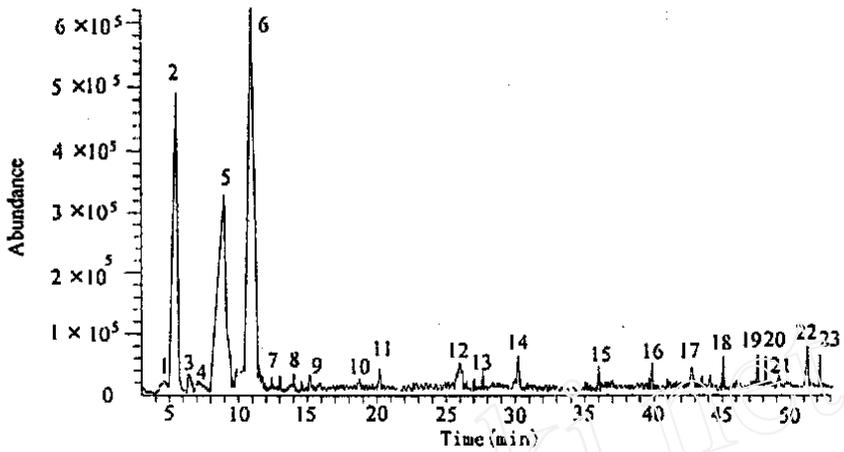


图 2 黄柏果挥发油总离子流图

Fig. 2 GC/MS total ion chromat gram of Cortex phellodendri Fruits

酮,这一结论与文献[1]记载有区别,另外与文献[1]记载的黄柏果挥发油的主成份香叶烯(即月桂烯)含量为 92%也不相同。

表 1 黄柏果挥发性化学成份鉴定结果

Table 1. Identified chemical components of volatile substances from phellodendron fruits

峰号	成分	化学式	相对分子量	相对含量
1	4-carene (萹烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	1.96
2	- pinene (- 蒎烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	14.05
3	tricyclene(三烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	1.56
4	2-methyl-6-methyl-1,7-octadien-3-ol (2-甲基-6-亚甲基,7-辛=烯-3-醇)	C ₁₀ H ₁₅ O	151	1.85
5	- Citronellol (- 香茅醇)	C ₁₀ H ₂₀ O	156	25.30
6	Myrene(月桂烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	36.32
7	- Myrene (- 月桂烯)	C ₁₀ H ₁₆	136	0.51
8	Germacrene(大香叶烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.62
9	Caryophyllene(石竹烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.50
10	- Calcorene (- 白菖考烯)	C ₁₅ H ₂₀	200	0.92
11	Aromadendrene(香橙烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.34
12	Geranylacetate(乙酸牦牛儿酯)	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	1.57
13	- Cadinene (- 杜松烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.65

峰号	成分	化学式	相对分子量	相对含量
14	- Santalene(- 檀香萜烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	1.72
15	Bomyl acetate(乙酸冰片酯)	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	0.49
16	Cadinene(杜松烯)	C ₅ H ₂₄	204	0.82
17	Calarene(白菖烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	1.21
18	Fenesent(金合欢烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.98
19	- Ylangene(- 衣兰油烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.82
20	- Humulene(- 律草烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.72
21	- Guaiene(- 愈创木烯)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.39
22	- Cadinol(- 杜松醇)	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1.43
23	Caryophyllene oxide(石竹烯氧化物)	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.97

鉴定出的 23 个组份多是单萜和倍半萜。萜类是存在于植物界的一类化合物,其生物活性是多方面的,并且是某些中药的主要有效成份。因此,研究萜类化合物对阐明中药药性,探讨中医药理论显然也是一个重要课题。

黄柏果挥发油是一种很好的天然香料,并具有很高的药用价值和经济价值。所以,应当开展黄柏果挥发油在香料、医药、食品、涂料等方面的开发利用的研究。

黄柏果挥发油的收率与实验条件和操作方法有关,我们采用了同时蒸馏-萃取提取法,提高了黄柏果挥发油的收率,同时大大减少了乙醚的用量,改善了实验环境。

通过对黄柏果挥发油成份和含量的分析评价,将对其药理、创制中成药新品,开发天然香料及综合利用等方面提供了依据。

参 考 文 献

- 1 任仁安主编. 中药鉴定学(M). 上海:上海科学技术出版社,1986,301~304
- 2 肖崇厚主编. 中药化学(M). 上海:上海科学技术出版社,1997,144
- 3 曹仁烈,孙在原等. 中药水浸剂在试管内抗皮肤真菌的观察(J). 中华皮肤科杂志,1957,(4):286~290
- 4 张树臣. 黄柏的抗菌作用(文献综述)(J). 哈尔滨中医,1965,(6):33
- 5 侯冬岩,回瑞华. 黄柏成份的提取及中成药中黄柏成份的测定(J). 特产研究,1994,(2):38
- 6 Heller S R, Milne GWA. EPA/NIH Mass Spectral Data Base(M). Washington:US - Government Printing Office 1978, Vol. 1~4
- 7 江苏新医学院编,中药大辞典(附编)(M). 上海:上海科学技术出版社,1979,305~587
- 8 施钧慧,汪聪慧. 香料质谱图集(M). 北京:中国质谱学会有机专业委员会,1992

Study on Volatile Components of the Fruit from *Phellodendron Amurense* Rupr.

Hou Dongyan ,Hui Ruihua ,LI Tiechun

(Analytical and Testing Research Center Anshan Teachers College ,Anshan 114005 ,China)

Received 2001 - 10 - 08

Abstract

The volatile oil of the fruit from *phellodendron Amurense* Rupr. is obtained by simultaneous distillation and extraction equipment. The volatile oil is analyzed by GC/MS and about 23 compounds were founded. The constituents have been identified ,the major ones being myrcene (36.32 %) , - citronellol (25.30 %) , - pinene (14.05 %) ,4 - carene (1.96 %) ,2 - methyl - 6 - methylene - 1 ,7 - octadien - 3 - ol (1.85 %) , - santalene (1.72 %) , Geranylacetate (1.57 %) ,tricyclene (1.56 %) , - cadinol (1.43 %) and calarene (1.21 %) .

Key Words : *phellodendron Amurense* Rupr. Fruit ,volatile components ,simultaneous distillation - extraction facility ,GC/MS