

棘茎橐木不同部位挥发油成分的比较

陈美航*, 舒华, 陈仕学, 赵成刚, 唐帮成, 周曾艳

(贵州省铜仁学院, 贵州 铜仁 554300)

[摘要] 目的: 分析梵净山产棘茎橐木不同部位挥发油化学成分。方法: 采用水蒸气蒸馏萃取法, 运用毛细管气相色谱-质谱联用法结合计算机检索对棘茎橐木叶、根皮和茎皮 3 个部位挥发油的化学成分进行分析和鉴定, 并用气相色谱面积归一化法测定各组分的相对百分含量。结果: 从梵净山棘茎橐木 3 个部位挥发油中共鉴定出 95 种化合物, 共有成分有 8 种, 其主要成分是倍半萜类及其氧化物, 其次是烷烃、醛类、酯类和脂肪酸。结论: 各部位的棘茎橐木挥发油在种类和相对含量方面都存在一定的差异性。

[关键词] 棘茎橐木; 挥发油; 化学成分; 气相色谱-质谱联用

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)12-0124-05

[doi] 10.11653/syfy2013120124

Analysis and Comparison of Chemical Constituents of Essential Oils from Defirient Parts of *Aralia echinocaulis*

CHEN Mei-hang*, SHU Hua, CHEN Shi-xue, ZHAO Cheng-gang, TANG Bang-cheng, ZHOU Zeng-yan
(Tongren College, Tongren 554300, China)

[Abstract] **Objective:** To compare the chemical constituents of the volatile oils from different parts of *Aralia echinocaulis*. **Method:** The volatile oils were extracted from leaves, roots bark and stems bark of *A. echinocaulis* by steam distillation, and GC-MS was used to analyze the chemical constituents. The relative percentage of each chemical constituent was calculated using peak areas normalization. **Result:** A total of 95 compounds were identified from three volatile oils of *A. echinocaulis*. There were 8 kinds of the same composition, and the main component was sesquiterpenes and their oxides, the second component was alkanes, aldehydes, esters and fatty acids. **Conclusion:** The comparative analysis shows that volatile oils of *A. echinocaulis* of different parts have some differences in composition and content.

[Key words] *Aralia echinocaulis*; volatile oil; chemical constituents; GC-MS

棘茎橐木系五加科橐木属多年生亚乔木植物, 生于海拔 400~2 700 m 的杂木林中, 广泛分布于西南、东北、西北等地^[1]。传统药用部位为根皮和树皮, 具有补气安神、强精滋肾、祛风活血、除湿止痛之功效, 用于治疗神经衰弱、风湿性关节炎、肝炎等^[2]。橐木的化学成分具有好的药理活性, 其中太白橐木总皂苷可降低糖尿病小鼠的血糖^[3]; 橐木皂

苷对小鼠肝癌 H22 具有较好的抑瘤率^[4]; 黔棘茎橐木可以通过抑制炎症细胞因子, 从而实现对佐剂性关节炎大鼠的治疗作用^[5]; 橐木皂苷有抗炎镇痛作用^[6]等。目前对头序橐木^[7]、黄毛橐木^[8]和长白橐木^[9]挥发油有报道, 但对棘茎橐木挥发油仅有其提取工艺的研究^[10], 而未见化学成分报道。植物的挥发油提取方法主要有固相微萃取法、常压水蒸气蒸馏并同时萃取法、超临界流体萃取法、柱吸附-溶剂洗脱法和减压蒸馏萃取法等, 其中水蒸气蒸馏萃取法具有制备简单、使用快速等优点^[11-13]。为此, 本文采用水蒸气蒸馏萃取法提取, 运用毛细管气相色谱-质谱联用法结合计算机检索对梵净山产棘茎橐

[收稿日期] 20121213(017)

[基金项目] 贵州省铜仁市科技计划项目(2012-63-3)

[通讯作者] * 陈美航, 硕士, 讲师, 从事有机化学研究, Tel: 18286032175, E-mail: chenmeihang0123@126.com

木叶、茎皮、根皮 3 个部位挥发油的化学成分进行分析和鉴定,为合理开发梵净山资源开发、药材的质量评价提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料 梵净山棘茎橐木叶、茎皮和根皮,于 2011 年 09 月采自贵州梵净山自然保护区,经铜仁学院生物科学与化学系副教授付素静鉴定五加科橐木属棘茎橐木 *Aralia echinocaulis* Hand-Mazz。

HP6890/5975C 型 GC-MS 联用仪,购自美国安捷伦公司;挥发油提取器购自北京中西远大科技有限公司;98-1-B 型电子调温电热套,购自天津泰斯特公司。所用试剂均为市售分析级。

1.2 方法

1.2.1 挥发油的提取^[12] 称取梵净山棘茎橐木叶、茎皮、根皮各 300.00 g,成长宽各 1~2 cm 的碎片,用挥发油提取器提取挥发油,微沸状态下回流提取 8 h,然后用正己烷洗下挥发油,并用无水硫酸钠干燥,过滤,低温保存,用于气质联用分析。

1.2.2 气相色谱条件 色谱柱为 ZB-5MSI (0.25 $\mu\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$) 弹性石英毛细管柱,柱温 45 $^{\circ}\text{C}$ (保留 2 min),以 5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 300 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,汽化室温度 250 $^{\circ}\text{C}$,载气为高纯 He (99.999%),柱前压 7.62 psi,载气流量 1.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,进样量 1 μL ,分流比 40:1,溶剂延迟时间 3.0 min。

1.2.3 质谱条件 离子源为 EI 源,离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$,四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$,电子能量 70 eV,发射电流 34.6 μA ,倍增器电压 1 164 V,接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$,质量范围 m/z 20~450。

1.2.4 棘茎橐木不同部位挥发油化学成分测定 按上述 1.2.2 条件进行气相色谱-质谱分析,由化学工作站绘出棘茎橐木各部位挥发油的总离子流图。通过 G1701BA 化学工作站数据处理系统检索获得初步鉴定结果,再根据所得质谱图与 Nist 2005 和

Wiley275 标准质谱图集进行核对,结合有关文献进行人工谱图解析,确认挥发油中的各个化学成分,按峰面积归一化法求得各化学成分在精油中的相对百分含量。

2 结果与讨论

2.1 结果 不同部位的梵净山产棘茎橐木挥发油成分按上述测定条件进行 GC-MS 分析,挥发油成分的总离子流图见图 1~3。经计算机谱库检索及人工谱图解析确定化合物结构,并用峰面积归一化法计算各成分相对含量,结果见表 1。

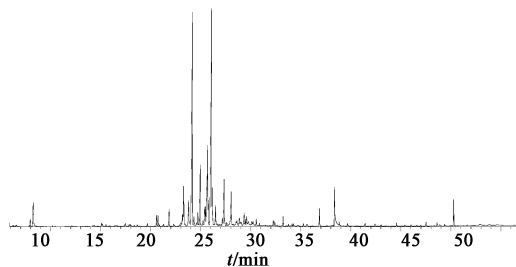


图 1 棘茎橐木叶挥发油总离子流图谱

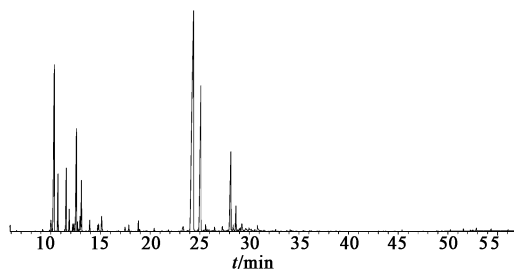


图 2 棘茎橐木根皮挥发油总离子流图谱

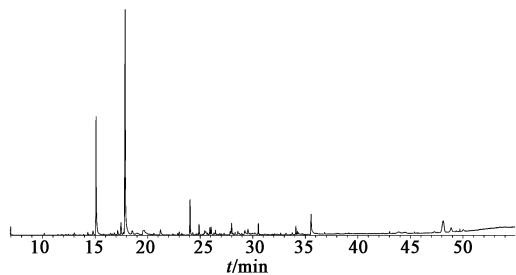


图 3 棘茎橐木茎皮挥发油总离子流图谱

表 1 棘茎橐木各部位挥发油的化学成分

No.	名称	化学式	相对含量/%		
			叶	根皮	茎皮
1	(Z)-3-hexenol (叶醇)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	0.372		
2	(E)-2-hexen-1-ol ((E)-2-己烯-1-醇)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	1.208		
3	1-hexanol (1-己醇)	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	0.508		
4	heptanal (正庚醛)	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$		0.114	
5	α -thujene (α -侧柏烯)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$		0.661	

续表 1

No.	名称	化学式	相对含量/%		
			叶	根皮	茎皮
6	α -pinene (α -蒎烯)	C ₁₀ H ₁₆		12.796	0.180
7	camphene (莰烯)	C ₁₀ H ₁₆		2.307	
8	sabinene (香桉烯)	C ₁₀ H ₁₆		0.104	
9	β -Pinene (β -蒎烯)	C ₁₀ H ₁₆		2.927	
10	β -myrcene (β -月桂烯)	C ₁₀ H ₁₆		0.897	
11	octanal (辛醛)	C ₈ H ₁₆ O		0.371	0.178
12	α -phellandrene (α -水芹烯)	C ₁₀ H ₁₆		0.442	
13	δ -3-carene (δ -3-萜烯)	C ₁₀ H ₁₆		6.326	0.108
14	α -terpinene (α -松油烯)	C ₁₀ H ₁₆		0.327	
15	<i>o</i> -cymene (邻伞花烃)	C ₁₀ H ₁₄		0.780	
16	<i>i</i> -limonene (柠檬烯)	C ₁₀ H ₁₆		2.281	0.433
17	γ -terpinene (γ -松油烯)	C ₁₀ H ₁₆			0.138
18	1-octanol (正辛醇)	C ₈ H ₁₈ O	0.119		
19	linalool oxide (氧化芳樟醇)	C ₁₀ H ₁₈ O ₂			0.312
20	α -terpinolene (α -异松油烯)	C ₁₀ H ₁₆		0.588	0.844
21	<i>L</i> -linalool (<i>L</i> -芳樟醇)	C ₁₀ H ₁₈ O	0.204	0.703	19.330
22	nonanal (壬醛)	C ₉ H ₁₈ O	0.186	0.105	
23	(<i>E</i>)-2-hexen-1-ol [(<i>E</i>)-2-己烯-1-醇]	C ₁₁ H ₁₈	0.101		
24	β -terpineol (β -松油醇)	C ₁₀ H ₁₈ O			0.361
25	(<i>E</i>)-2-nonenal ((<i>E</i>)-2-壬烯醛)	C ₉ H ₁₆ O			0.333
26	δ -terpineol (δ -松油醇)	C ₁₀ H ₁₈ O			0.741
27	terpinene (松油烯)	C ₁₀ H ₁₈ O	0.214		
28	terpinene-4-ol (油烯-4-醇)	C ₁₀ H ₁₈ O		0.228	1.777
29	α -terpineol (α -松油醇)	C ₁₀ H ₁₈ O	0.121	0.362	37.008
30	3-cyclohexene-1-propanal (3-环己烯-1-丙醛)	C ₉ H ₁₄ O			0.444
31	β -cyclocitral (β -环柠檬醛)	C ₁₀ H ₁₆ O	0.110		
32	thymyl methyl ether (2-异丙基-5-甲基茴香醚)	C ₁₁ H ₁₆ O		0.488	
33	(<i>Z</i>)-2-decenal (<i>Z</i>)-2-癸烯醛	C ₁₀ H ₁₈ O	0.178		3.462
34	geraniol (香叶醇)	C ₁₀ H ₁₈ O			
35	(-)-bornyl acetate ((-)-乙酸龙脑酯)	C ₁₂ H ₂₀ O ₂		0.124	
36	dihydroedulan II (二氢鸡蛋果素 II)	C ₁₃ H ₂₂ O	0.683		0.317
37	dihydroedulan I (二氢鸡蛋果素 I)	C ₁₃ H ₂₂ O	0.629		
38	(<i>E,E</i>)-2,4-decadienal ((<i>E,E</i>)-2,4-癸二烯醛)	C ₁₀ H ₁₆ O			1.182
39	theaspirane B (茶香螺烷 B)	C ₁₃ H ₂₂ O	0.126		
40	δ -elemene (δ -榄香烯)	C ₁₅ H ₂₄	1.136		
41	α -longipene (α -长叶蒎烯)	C ₁₅ H ₂₄	0.166		
42	longicyclene (环长叶烯)	C ₁₅ H ₂₄	0.142		0.203
43	β -damascenone (β -大马酮)	C ₁₃ H ₁₈ O	0.289		0.435
44	(<i>E</i>)-caryophyllene ((<i>E</i>)-石竹烯)	C ₁₅ H ₂₄	0.179		
45	(β)-elemene (β -榄香烯)	C ₁₅ H ₂₄	3.123	0.488	0.259
46	junipene(桉烯)	C ₁₅ H ₂₄	2.095	0.114	
47	β -caryophyllene (β -石竹烯)	C ₁₅ H ₂₄	20.711	39.445	4.118
48	α -bergamotene (α -香柑油烯)	C ₁₅ H ₂₄	0.673		0.209
49	aromadendrene (香橙烯)	C ₁₅ H ₂₄	0.399		

续表 1

No.	名称	化学式	相对含量/%		
			叶	根皮	茎皮
50	(<i>E</i>)- β -farnesene ((<i>E</i>)- β -金合欢烯)	C ₁₅ H ₂₄	0.824		0.167
51	α -humulene (α -石竹烯)	C ₁₅ H ₂₄	4.173	13.393	1.309
52	5-sec-butylpyrogallol (5-异丁基-1,2,3-苯酚)	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	0.391		
53	γ -curcumene (γ -姜黄烯)	C ₁₅ H ₂₂			0.141
54	ar-curcumene (芳-姜黄烯)	C ₁₅ H ₂₂	1.085		0.432
55	germacrene D (大根香叶烯-D)	C ₁₅ H ₂₄	2.662	0.313	0.657
56	(<i>Z,E</i>)- α -farnesene ((<i>Z,E</i>)- α -金合欢烯)	C ₁₅ H ₂₄	4.940		
57	α -guaiene (α -愈创木烯)	C ₁₅ H ₂₄	1.402		0.252
58	(<i>E,E</i>)- α -farnesene ((<i>E,E</i>)- α -金合欢烯)	C ₁₅ H ₂₄	21.847		0.976
59	β -bisabolene (β -没药烯)	C ₁₅ H ₂₄	1.758		1.047
60	α -cedrene (α -柏木烯)	C ₁₅ H ₂₄	0.323		
61	γ -cadinene (γ -杜松烯)	C ₁₅ H ₂₄			0.293
62	β -sequiphellandrene (β -倍半水芹烯)	C ₁₅ H ₂₄	1.194		0.820
63	α -calacorene (α -二去氢菖蒲烯)	C ₁₅ H ₂₀			0.209
64	sequiphellandrene hydrate (水合倍半水芹烯)	C ₁₅ H ₂₆ O	0.522		
65	d-nerolidol (反式苦橙油醇)	C ₁₅ H ₂₆ O	3.230	0.235	0.352
66	germacrene B(大根香叶烯 B)	C ₁₅ H ₂₄	0.241		
67	farnesyl acetate (金合欢醇乙酸酯)	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	0.202		
68	caryophyllene oxide (氧化石竹烯)	C ₁₅ H ₂₄ O	2.708	6.365	1.409
69	humulene epoxide (萜草烯环氧化物)	C ₁₅ H ₂₄ O	0.437	1.25	
70	spathulenol (油烯醇)	C ₁₅ H ₂₄ O	0.261	0.112	
71	γ -muurolene (衣兰油烯)	C ₁₅ H ₂₄		0.552	0.982
72	methyl dodecadienoate (十二碳二烯酸甲酯)	C ₁₃ H ₂₂ O ₂	0.396		
73	<i>t</i> -muurolol(τ -依兰油醇)	C ₁₅ H ₂₆ O		0.193	1.336
74	7-hexadecyne (7-十六炔)	C ₁₆ H ₃₀	0.690		
75	α -bisabolol (α -红没药醇)	C ₁₅ H ₂₆ O	0.319	0.172	
76	4-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-2-cyclohexen-1-one (4-(1,5-二甲基-4-己烯基)-2-环己烯-1-酮)	C ₁₄ H ₂₂ O	0.316		
77	pentadecanal (十五醛)	C ₁₅ H ₃₀ O	0.331		1.230
78	farnesol (法尼醇)	C ₁₅ H ₂₆ O		0.537	
79	farnesyl acetate (乙酸法呢醇酯)	C ₁₇ H ₂₈ O ₂			0.188
80	6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone (6,10,14-三甲基-2-十五酮)	C ₁₈ H ₃₆ O	0.519		
81	methyl glycol phthalate (邻苯二甲酸二甲氧乙酯)	C ₁₄ H ₁₈ O ₆	0.108		0.282
82	(<i>Z</i>)-9-octadecenal ((<i>Z</i>)-9-十八癸烯醛)	C ₁₈ H ₃₄ O ₆			0.905
83	methyl-7,10,13-hexadecatrienoate (十六碳三烯酸甲酯)	C ₁₇ H ₂₈ O	0.145		0.404
84	isophytol (异植醇)	C ₂₀ H ₄₀ O	0.183		
85	palmitic acid (棕榈酸)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂			3.461
86	butyl phthalate (邻苯二甲酸丁酯)	C ₁₆ H ₂₂ O	0.111		
87	geranyl linalyl ester (香叶基芳樟酯)	C ₂₀ H ₃₄ O	1.017		0.232
88	phytol (植物醇)	C ₂₀ H ₄₀ O	3.472		
89	tricosane (二十三烷)	C ₂₃ H ₄₈	0.149		
90	bis(2-ethylhexyl) adipate (己二酸二辛酯)	C ₂₂ H ₄₂ O ₄			0.296
91	pentacosane (二十五烷)	C ₂₅ H ₅₂	0.170		
92	heptacosane (正二十七烷)	C ₂₇ H ₅₆	0.210		
93	squalene (角鲨烯)	C ₃₀ H ₅₀	0.101		
94	nonacosane (正二十九烷)	C ₂₉ H ₆₀	1.351		
95	hentriacontane (正三十一烷)	C ₃₁ H ₆₄	0.116		

2.2 讨论 由图 1~3 和表 1 可知,从棘茎橐木的叶、根皮和茎皮挥发油中共鉴定出 95 种化合物,*L*-芳樟醇、 α -松油醇、 β -榄香烯、 β -石竹烯、(α -石竹烯)、大根香叶烯-*D*、反式苦橙油醇和氧化石竹烯 8 种为 3 个部位共有化学成分,共同化学成分分别占挥发油总量的 36.932% (叶)、61.304% (根皮)和 64.442% (茎皮)。其中棘茎橐木叶中含量高(*E, E*)- α -金合欢烯 (21.847%) 和 β -石竹烯 (20.711%);棘茎橐木根皮中含量高的是 β -石竹烯 (39.445%) 和 α -石竹烯 (13.393%);棘茎橐木茎皮中含量高的是 α -松油醇 (37.08%) 和 *L*-芳樟醇 (19.330%)。但叶中含有其他 2 个部位不具有的成分有 28 种,占挥发油总质量的 18.710%;根皮中含有其他 2 个部位不具有的成分有 12 种,占挥发油总质量的 9.708%;茎皮中含有其他 2 个部位不具有的成分有 12 种,占挥发油总质量的 7.787%。

梵净山产棘茎橐木不同部位的挥发油成分主要是萜类及其氧化物,其次是烷烃、醛类、酯类和脂肪酸。研究发现主要成分萜类具有较好的药理活性,其中 β -石竹烯及其衍生物具有抗炎、抗溃疡、镇咳和镇痛作用等^[14], β -榄香烯具有广谱的抗肿瘤活性、毒副作用轻微的突出优点^[15]等。

3 结论

通过对梵净山不同部位的棘茎橐木挥发油成分比较分析,发现棘茎橐木各部位挥发油在种类和相对含量方面都存在一定的差异性,其中叶中含量最高的是(*E, E*)- α -金合欢烯 (21.847%)、根皮中含量高的是 β -石竹烯 (39.445%) 和茎皮中含量高的是 α -松油醇 (37.008%)。这分析结果能为贵州省梵净山的棘茎橐木的药用研发提供了一定的参考和依据,有利于更好更充分开发利用中药材棘茎橐木资源。

[参考文献]

[1] 中国科学院《中国植物志》编委会. 中国植物志. 第

5 卷 [M]. 北京: 科学出版社, 1998.

[2] 王忠壮, 胡晋江. 橐木属植物的生物研究及应用 [M]. 上海: 第二军医大学出版社, 2001.

[3] 杨志福, 汤海峰, 贾艳艳, 等. 太白橐木总皂苷对糖尿病小鼠血糖血脂及抗氧化作用的影响 [J]. 解放军药学报, 2008, 24(2):110.

[4] 任美萍, 刘明华, 陈怡, 等. 橐木皂苷抗肿瘤活性研究 [J]. 时珍国医国药, 2009, 20(10):2417.

[5] 乔为平, 乔晓彧, 隋艳华, 等. 黔棘茎橐木对佐剂性关节炎大鼠治疗作用及机制探讨 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(10):165.

[6] 任美萍, 刘艳, 李蓉, 等. 橐木皂苷抗炎、镇痛作用的实验研究 [J]. 泸州医学院学报, 2012, 35(2):133.

[7] 王忠壮, 郑汉臣, 苏中武, 等. 头序橐木根皮中挥发油、氨基酸及微量元素的测定 [J]. 第二军医大学学报, 1994, 15(5):438.

[8] 刘军民, 徐鸿华. 黄毛橐木形态组织鉴定及挥发油成分分析 [J]. 中药材, 2000, 23(9):524.

[9] 杜凤国, 姜炳文, 胡荣. 长白橐木挥发油成分分析 [J]. 植物研究, 2001(1):110.

[10] 朱敏英. 超临界 CO₂ 萃取棘茎橐木根皮挥发油的实验研究 [J]. 安徽医药, 2005, 9(7):491.

[11] 方小平, 卢永书, 吴琼, 等. 贵州省不同地区的凹叶厚朴挥发油成分 GC-MS 分析 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(17):142.

[12] 郭占京, 黄宏妙, 刘雄民, 等. 超临界 CO₂ 萃取藿香蓟精油的化学成分研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(12):120.

[13] 袁旭江, 林励, 谭翠明. 两产地罗勒挥发油化学成分比较 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(11):121.

[14] 陈旭冰, 全诚, 陈光勇. β -石竹烯的研究进展 [J]. 山东化工, 2011, 40(7):34.

[15] 史虹, 柳力敏, 刘磊, 等. β -榄香烯的研究现状 [J]. 山西医药杂志, 2011, 40(1):1211.

[责任编辑 顾雪竹]