

苦楝皮不同部位挥发油化学成分分析

杨焯, 王祥培*, 徐锋, 杨贤友
(贵阳中医学院, 贵阳 550002)

[摘要] **目的:** 分析比较苦楝干皮、枝皮和根皮挥发油的化学成分, 为苦楝皮的开发利用提供一定实验依据。**方法:** 采用水蒸气蒸馏法提取苦楝干皮、枝皮和根皮中的挥发油, 并用气相色谱-质谱法分离并分析鉴定其成分, 应用归一化法测定各组分的相对百分含量。**结果:** 从苦楝干皮、枝皮和根皮中分别鉴定出 47, 62, 56 个化学成分。苦楝干皮与枝皮的主要成分为棕榈酸, 相对含量分别为 38.574%, 27.178%; 苦楝根皮的主要成分为 α -可巴烯, 相对含量为 18.057%。**结论:** 苦楝皮不同部位的挥发性成分存在差异, 综合开发利用苦楝皮药材资源时应分部位提取。

[关键词] 苦楝皮; 挥发油; 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)14-0084-05

[doi] 10.11653/syfy2013140084

Analysis on Chemical Constituents of Volatile Oils from Different Part of Meliae Cortex

YANG Ye, WANG Xiang-pei*, XU Feng, YANG Xian-you

(Guiyang College of Traditional Chinese Medicine, Guiyang 550002, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze and compare the chemical constituents of the volatile oil from trunk, branch and root bark of *Melia azedarach*. **Method:** The volatile oil was extracted by steam distillation and analyzed by GC-MS. The relative content of each constituent was calculated by normalization. **Result:** 47, 62 and 56 components were separated and identified respectively from trunk, branch and root bark of *M. azedarach*. The main composition of volatile oil of trunk, branch and root bark was linoleic acid (38.574%, 27.178%, respectively), root bark was α -copaene (18.057%). **Conclusion:** The volatile components in different parts of meliae Cortex are also significantly different. Meliae Cortex can be extracted and utilized on the basis of different parts.

[Key words] *Melia azedarach*; volatile oil; GC-MS

苦楝皮为楝科植物川楝或楝的干燥树皮和根皮, 味苦, 性寒, 有毒, 具有杀虫疗癣的功效, 临床用于蛔虫病, 虫积腹痛; 外治疥癣瘙痒等症^[1]。苦楝皮的化学成分主要为三萜类化合物川楝素和异川楝素, 此外还含有 β -谷甾醇、苦楝萜酮内酯、苦楝皮

萜酮、苦楝萜酸甲酯、4,8-二羟基-1-四氢萜酮、丁二酸和 5-羟甲基-2-呋喃甲醛等化合物^[2-4]。由于苦楝皮有毒, 口服常伴有恶心、呕吐等副作用产生, 因此以外用为主, 而苦楝皮的挥发油为外治疥癣瘙痒的主要成分之一。目前只见苦楝花与苦楝子挥发油的研究报道^[5-6], 但苦楝皮挥发油的化学组成未能阐明, 并且苦楝皮的药用部位来源较多, 挥发性成分是否存在差异未见报道。本文采用水蒸气蒸馏法提取苦楝干皮、枝皮、根皮的挥发油, 采用 GC-MS 法进行定性分析, 旨在为综合开发利用丰富的苦楝皮药材资源提供基础数据和参考。

1 材料

1.1 药材 野生苦楝干皮、枝皮、根皮于 2012 年 6

[收稿日期] 20121225(019)

[基金项目] 贵州省优秀科技教育人才省长专项基金(黔省专合字[2011]60)

[第一作者] 杨焯, 硕士, 从事中药、民族药的品种鉴定与质量控制研究

[通讯作者] * 王祥培, 教授, 博士, 从事中药、民族药的品种鉴定与质量控制的研究, Tel: 13809494182, E-mail: wxp0123@126.com

月采集自贵州麻江县黄秧坝(N:26.541 7°,E:107.637°,H:902.90 m),经贵阳中医学院生药实验室王祥培教授鉴定为楝科植物楝 *Melia azedarach* L. 的干燥干皮、枝皮、根皮。

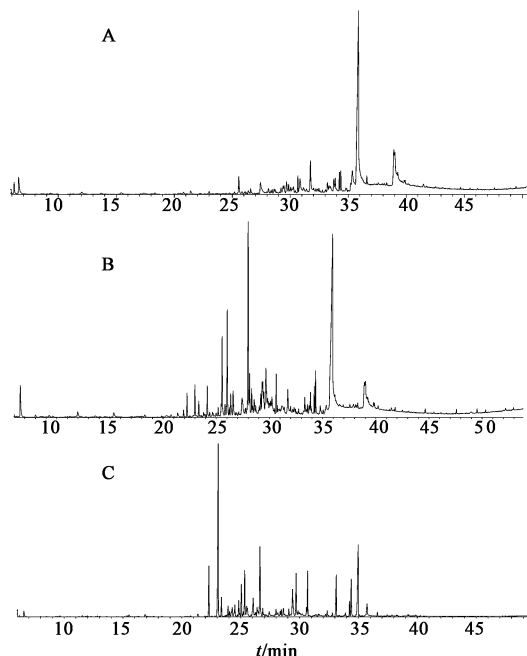
1.2 仪器与试剂 HP6890/5975C 型 GC-MS 联用仪(美国安捷伦公司),挥发油提取器(符合 2010 年版《中国药典》一部附录 XD 挥发油测定法的有关标准)。正己烷、无水硫酸钠均为分析纯。

2 方法

2.1 挥发油的提取 分别称取粉碎的苦楝干皮、枝皮、根皮 100 g,置于挥发油提取器中,加水 2 000 mL,浸泡过夜(7 h),加入 4 mL 正己烷,加热提取 6 h,得到有特殊气味无色的液体约 3.5 mL(含正己烷),经无水硫酸钠脱水后,得供试品。

2.2 气相-质谱的条件 色谱柱为 ZB-5MSI 5% Phenyl-95% DiMethylpolysiloxane (0.25 μm × 0.25 mm,30 m)弹性石英毛细管柱,柱温 45 °C(保留 2 min),以 5 °C·min⁻¹升温至 300 °C,保持 2 min;汽化室温度 250 °C;载气为高纯 He(99.999%);柱前压 7.62 psi,载气流量 1.0 mL·min⁻¹,分流比 40:1,溶剂延迟时间 3.0 min。离子源为 EI 源,离子源温度 230 °C,四极杆温度 150 °C,电子能量 70 eV,发射电流 34.6 μA,倍增器电压 1 264 V,接口温度 280 °C,质量范围 *m/z* 20 ~ 450。

2.3 气相-质谱的分析 按上述实验条件进样,得到各挥发油中挥发性成分的总离子流图(图 1)。对总离子流图中的各峰经质谱计算机数据系统检索及核对 Nist2005 和 Wiley275 标准质谱图,用峰面积归一化法测定了各化学成分的相对质量分数。结果见表 1。



A. 干皮;B. 枝皮;C. 根皮

图 3 苦楝皮不同部位挥发油总离子流

表 1 苦楝干皮、枝皮、根皮挥发油成分对照

峰号	<i>t_R</i> /min	化合物	分子式	相对分子质量	相对含量/%		
					干皮	枝皮	根皮
1	6.20	3-methyl-thiophene 3-甲基-噻吩	C ₅ H ₆ S	98	0.944	-	-
2	6.59	hexanal 己醛	C ₆ H ₁₂ O	100	2.443	2.024	0.813
3	8.02	(<i>Z</i>)-2-hexenal (<i>Z</i>)-2-己烯醛	C ₆ H ₁₀ O	98	-	0.233	0.073
4	9.30	heptanal 庚醛	C ₇ H ₁₄ O	114	0.243	0.210	0.057
5	9.46	2,4-dimethylthiophene 2,4-二甲基噻吩	C ₆ H ₈ S	112	-	-	0.067
6	9.64	amyl acetate 乙酸戊酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	-	0.150	0.155
7	11.54	<i>P</i> -cymene 对异丙基苯甲烷	C ₁₀ H ₁₄	134	-	-	0.154
8	11.98	2-pentyl-furan 2-戊基-呋喃	C ₉ H ₁₄ O	138	0.558	0.530	0.131
9	12.64	(<i>E,Z</i>)-2,4-heptadienal (<i>E,Z</i>)-2,4-庚二烯醛	C ₇ H ₁₀ O	110	-	-	0.083
10	12.83	2-methyl-2-bornene	C ₁₁ H ₁₈	150	-	-	0.084
11	13.00	1,2,4-trimethylbenzene 1,2,4-三甲苯	C ₉ H ₁₂	120	-	-	0.091
12	15.35	nonanal 壬醛	C ₉ H ₁₈ O	142	0.606	0.546	0.216
13	15.52	diisopropyl sulfone 异丙醚	C ₆ H ₁₄ O ₂ S	150	-	-	0.309
14	16.88	durol 杜烯	C ₁₀ H ₁₄	134	-	-	0.448

续表 1

峰号	t_R /min	化合物	分子式	相对分子质量	相对含量/%		
					干皮	枝皮	根皮
15	17.33	endo-borneol endo-冰片	$C_{10}H_{18}O$	154	0.459	-	-
16	18.29	decanal 癸醛	$C_{10}H_{20}O$	156	0.339	0.278	0.113
17	19.85	(E)-2-decenal (E)-2-癸烯醛	$C_{10}H_{18}O$	154	-	0.092	0.041
18	20.25	nonoic acid 壬酸	$C_{10}H_{20}O$	158	-	0.266	-
19	20.74	(E,E)-2,4-decadienal (E,E)-2,4-癸二烯醛	$C_{10}H_{16}O$	152	0.342	0.184	0.156
20	21.37	(E,Z)-2,4-decadienal (E,Z)-2,4-癸二烯醛	$C_{10}H_{16}O$	152	0.547	0.446	0.453
21	21.93	bicycloelemene 双环榄香烯	$C_{15}H_{24}$	204	-	0.295	-
22	22.29	α -cubebene α -葎澄茄油萜	$C_{15}H_{24}$	204	-	0.982	4.257
23	22.52	(E)-2-tridecenal (E)-2-十三烯醛	$C_{13}H_{24}O$	196	-	0.071	-
24	22.82	cyclosativene	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	0.241
25	23.03	α -copaene α -可巴烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.353	1.436	18.057
26	23.36	β -cubebene β -葎澄茄油萜	$C_{15}H_{24}$	204	-	0.726	1.646
27	23.81	isocaryophyllene 异石竹烯	$C_{15}H_{24}$	204	-	0.182	-
28	23.88	α -gurjunene α -古芸烯	$C_{15}H_{24}$	204	-	0.154	-
29	23.94	α -bergamotene α -佛手柑油烯	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	1.012
30	24.03	α -cedrene α -香松烯	$C_{15}H_{24}$	204	-	0.120	0.577
31	24.19	β -caryophyllene β -石竹烯	$C_{15}H_{24}$	204	-	1.325	0.509
32	24.28	γ -muurolene γ -衣兰油烯	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	0.901
33	24.38	γ -elemene γ -榄香烯	$C_{15}H_{24}$	204	-	0.203	-
34	24.44	(Z,E)- α -farnesene (Z,E)- α -金合欢烯	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	0.417
35	24.50	widdrene	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	1.026
36	24.64	aromadendrene 香橙烯	$C_{15}H_{24}$	204	-	0.180	-
37	24.74	geranyl acetone 香叶基丙酮	$C_{13}H_{22}O$	194	-	-	0.251
38	24.84	β -patchoulene β -广藿香烯	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	1.374
39	25.04	(E)- α -bisabolene (E)- α -红没药烯	$C_{15}H_{24}$	204	-	0.165	3.116
40	25.27	alloaromadrene	$C_{15}H_{24}$	204	0.173	0.356	4.257
41	25.34	β -acoradinene β -菖蒲二烯	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	4.404
42	25.47	α -amorphene α -紫穗槐烯	$C_{15}H_{24}$	204	-	0.617	1.198
43	25.58	AR-curcumene 芳姜黄烯	$C_{15}H_{22}$	202	1.950	3.979	0.838
44	25.83	eremophilene 艾里莫芬烯	$C_{15}H_{24}$	204	-	0.715	-
45	26.01	calarene 白菖油萜	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	0.835
46	26.08	bicyclogermacrene 牛儿烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.116	5.256	1.772
47	26.23	γ -curcumene γ -姜黄烯	$C_{15}H_{24}$	204	-	0.372	-
48	26.39	(Z)- γ -bisabolene (Z)- γ -没药烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.476	0.959	0.783
49	26.61	δ -cadinene δ -毕澄茄烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.566	1.565	7.486
50	26.87	cadina-1,4-diene 杜松烷-1,4-二烯	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	0.824
51	27.46	lauric acid 月桂酸	$C_{12}H_{24}O_2$	200	2.388	1.185	0.771
52	27.49	germacrene B 香叶烯乙	$C_{15}H_{24}$	204	-	0.927	-
53	28.01	spathulenol 斯巴醇	$C_{15}H_{24}O$	220	0.130	9.742	0.715

续表 1

峰号	t_R /min	化合物	分子式	相对分子质量	相对含量/%		
					干皮	枝皮	根皮
54	28.14	caryophyllene oxide 石竹烯氧化物	$C_{15}H_{24}O$	220	0.553	2.304	0.562
55	28.34	epiglobulol 表蓝桉醇	$C_{15}H_{26}O$	222	-	1.195	-
56	28.36	viridiflorol 绿花白千层醇	$C_{15}H_{26}O$	222	0.215	-	0.433
57	28.46	tetradecanal 肉豆蔻醛	$C_{14}H_{28}O$	212	0.290	-	0.563
58	28.64	α -cedrol α -雪松醇	$C_{15}H_{26}O$	222	0.454	1.001	-
59	29.31	isospathulenol 异斯巴醇	$C_{15}H_{24}O$	220	-	1.547	-
60	29.41	α -cadinol α -杜松醇	$C_{15}H_{26}O$	222	0.618	1.614	3.372
61	29.49	γ -cadinene γ -毕澄茄烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.823	1.358	0.781
62	29.71	τ -muurolol	$C_{15}H_{26}O$	222	1.298	2.711	4.179
63	30.15	cadalin 4-异丙-1,6-二甲萜	$C_{15}H_{18}$	198	0.187	-	-
64	30.31	heptadecane 十七烷	$C_{17}H_{36}$	240	0.632	0.913	-
65	30.68	hexadecanal 十六醛,棕榈醛	$C_{16}H_{32}O$	240	1.109	1.583	3.548
66	30.75	megastigmatrienone 巨豆三烯酮	$C_{13}H_{18}O$	190	-	0.334	-
67	31.59	mintsulfide	$C_{15}H_{24}S$	236	-	-	0.192
68	31.76	myristic acid 肉豆蔻酸	$C_{14}H_{28}O_2$	228	3.711	1.694	-
69	32.49	anthracene 蒽	$C_{14}H_{10}$	178	0.224	-	-
70	33.12	未定		232	-	-	4.421
71	33.20	hexadeca-7,11-dien-1-ol	$C_{16}H_{30}O$	238	1.181	-	-
72	33.36	6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone 6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	$C_{18}H_{36}O$	268	0.628	0.717	-
73	33.76	pentadecanoic acid 十五烷酸	$C_{15}H_{30}O_2$	242	1.452	0.420	-
74	33.90	butyl phthalate 邻苯二甲酸二丁酯	$C_{16}H_{22}O_4$	278	1.405	0.739	0.431
75	34.26	9,12-octadecadienal 9,12-十八碳二烯醛	$C_{18}H_{32}O$	264	1.274	1.008	1.252
76	34.37	(Z,Z,Z)-7,10,13-hexadecatrienal (Z,Z,Z)-7,10,13-十六碳三烯醛	$C_{16}H_{26}O$	234	1.602	1.864	3.662
77	34.77	isobutyl phthalate 邻苯二甲酸二异丁酯	$C_{16}H_{22}O_4$	278	-	0.522	-
78	35.38	9-hexadecenoic acid 9-十六烯酸	$C_{16}H_{30}O_2$	254	5.417	1.259	-
79	35.84	palmitic acid 棕榈酸	$C_{16}H_{32}O_2$	256	38.574	27.178	1.825
80	36.63	epimanoyl oxide	$C_{20}H_{34}O$	290	0.703	-	0.333
81	38.96	linoleic acid 亚油酸	$C_{18}H_{32}O_2$	280	4.571	1.818	-
82	39.02	oleic acid 油酸	$C_{18}H_{34}O_2$	282	7.180	2.394	-
83	39.26	stearic acid 硬脂酸	$C_{18}H_{36}O_2$	284	2.111	0.882	0.111
84	41.50	tricosane 二十三烷	$C_{23}H_{48}$	324	0.364	0.203	-
85	41.82	methyl ent-16-kauren-19-oate	$C_{21}H_{32}O_2$	316	-	0.163	-
86	44.69	pentacosane 二十五烷	$C_{25}H_{52}$	352	0.123	0.183	-
87	46.16	hexacosane 二十六烷	$C_{26}H_{54}$	366	0.099	-	-
88	47.61	heptacosane 二十七烷	$C_{27}H_{56}$	380	0.157	0.185	-
89	49.48	squalene 角鲨烯	$C_{30}H_{50}$	410	0.151	0.181	-
90	52.95	hentriacontane 三十一烷	$C_{31}H_{64}$	436.5	-	0.123	-

3 结果与讨论

由表 1 可知,苦楝干皮中鉴定出 47 个化合物,占挥发油相对含量的 90.410%;苦楝枝皮中鉴定出 62 个化合物,占挥发油相对含量的 92.564%;苦楝根皮中鉴定出 56 个化合物,占挥发油相对含量的 86.376%;其中苦楝干皮棕榈酸,相对含量为 38.574%;其次为油酸(7.180%)、9-十六烯酸(5.417%)、亚油酸(4.571%)等;枝皮的棕榈酸的相对含量较高,为 27.178%,其次为斯巴醇(9.742%)、牛儿烯(5.256%)、芳姜黄烯(3.979%)等;苦楝根皮的主要成分为 α -可巴烯,相对含量为(18.057%),其次为 δ -毕澄茄烯(7.486%)、 β -菖蒲二烯(4.404%)、 α -葎澄茄油萜(4.257%)等。

苦楝皮各部位的挥发油化合物中,苦楝干皮、枝皮、根皮中共有的化合物有 25 个,在各自挥发油中的相对含量分别为 60.597%,69.937%,56.341%;而苦楝干皮与枝皮共有的化合物 37 个,在各自挥发油中的相对含量分别为 85.437%,80.905%;苦楝干皮与根皮共有的化合物 28 个,在各自挥发油中的相对含量分别为 61.805%,57.670%;苦楝枝皮与根皮共有的化合物 34 个,在各自挥发油中的相对含量分别为 74.347%,67.913%。

苦楝干皮挥发油中含有较多脂肪酸,根皮挥发油相对干皮而言,脂肪酸的含量少而单萜和倍半萜类化合物含量较高,而枝皮中脂肪酸和单萜和倍半萜化合物的含量均较高;其中脂肪酸具有很强的抗炎和炎症修复合活性^[7],而单萜和倍半萜类化合物通常具有抗菌消炎的作用,例如 α -可巴烯, δ -毕澄茄烯具有抗菌消炎的作用^[8], α -古芸烯有抗炎镇痛解热作用^[9], β -石竹烯和 γ -榄香烯,这 2 个倍半萜烯具有一定的自由基清除能力^[10-11]等;苦楝皮挥发油中外治疥癣瘙痒等症的活性成分可能是脂肪酸、单萜和倍半萜类化合物,但它们间的其他类成分在药效作用是否存在差异,则有待于进一步的研究。

为避免产地、采集时间等外在因素对药材挥发油的化学成分的影响^[12-14],本文的苦楝干皮、枝皮、根皮均取自同一植株。经分析,苦楝干皮、枝皮、根皮挥发油中的化学组成种类及相对含量有较为明显

的差异。但从不同来源苦楝皮各部位挥发油中共有化合物情况可以看出,枝皮与干皮更为相似,而两者与根皮差异较大;从资源保护角度,建议苦楝皮药材应以枝皮与干皮为主。

[参考文献]

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2010:189.
- [2] 颜滢,黄晨. 苦楝皮的化学成分研究[J]. 药学实践杂志,2011,29(4):285.
- [3] 刘少超,白虹,唐文照,等. 苦楝皮化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(6):93.
- [4] 杨光忠,陈玉,张世璇. 苦楝皮的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发,1998,10(4):45.
- [5] 丁凤伟,彭艳丽,李明,等. 苦楝花挥发油 GC-MS 分析[J]. 食品与药品,2010,12(3):99.
- [6] 王祥培,吴林菁,吴红梅,等. 苦楝子挥发油化学成分分析[J]. 安徽农业科学,2010,38(17):8953.
- [7] 肖寄平,张炜煜,杨雪,等. 地龙中脂肪酸成分研究[J]. 时珍国医国药,2010,21(11):2760.
- [8] 凌冰,张茂新,孔垂华. 飞机草挥发油的化学组成及其对植物、真菌和昆虫生长的影响[J]. 应用生态学报,2003,14(5):744.
- [9] 赵莹,张媛,王喆之. 腊梅花挥发油成分分析及生物活性初探[J]. 时珍国医国药,2010,21(3):622.
- [10] 朱华年,朱永胜,胡丰林. 腊梅叶提取物的清除自由基活性及薄层色谱和液质联用分析[J]. 安徽农学通报,2007,13(16):30.
- [11] 先宏,吴可,孙存普. 中药抗氧化活性主要成分及其自由基清除作用[J]. 国外医学:中医中药分册,2003,25(3):150.
- [12] 王祥培,许士娜,吴红梅,等. 鲜、干品芭蕉根挥发油化学成分的 GC-MS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(8):82.
- [13] 袁焱,陈超,鞠海,等. 不同产地野菊花挥发油化学成分比较研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2009,15(11):31.
- [14] 郝俊杰,王祥培,李雨生,等. 桃枝挥发油化学成分的 GC-MS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2010,16(16):45.

[责任编辑 邹晓翠]