

水蒸气蒸馏与超临界 CO₂ 萃取香胶木叶
挥发油化学成分的 GC-MS 分析

周燕园*

(桂林医学院, 广西 桂林 541004)

〔摘要〕 目的:考察水蒸气蒸馏法(SD)和超临界萃取法(SFE-CO₂)得到的香胶木叶挥发油化学成分差别。方法:用 GC-MS 对香胶木叶挥发油进行测定,并用色谱峰面积归一化法测定各成分的相对百分含量。结果:SD 获得挥发油中分离出 33 个峰,鉴定了其中 19 个组分,占提取物总量的 71.94%,其中的主要成分是叶醇(43.90%),青叶醛(7.42%),2,4-二叔丁基苯酚(4.80%)等。SFE-CO₂ 获得的挥发油中分离出 55 个峰,鉴定了其中 33 个组分,占提取物总量的 81.51%,其中的主要成分是角鲨烯(11.85%),桉油精(9.95%),(+)- α -松油醇(5.34%)等。结论:两种提取方法得到的香胶木叶挥发油组分与相对含量差别较大,该实验结果为了解其挥发性成分及进一步开发应用提供了依据。

〔关键词〕 香胶木;超临界二氧化碳萃取;水蒸气蒸馏;气相色谱-质谱

〔中图分类号〕 R284.1 〔文献标识码〕 A 〔文章编号〕 1005-9903(2012)02-0116-03

Chemical Constituents in Essential Oil from *Litsea glutinosa*
by Steam Distillation and SFE-CO₂ by GC-MS

ZHOU Yan-yuan*

(Guilin Medical University, Guilin, 541004, China)

〔Abstract〕 **Objective:**To compare chemical constituents of the essential oil of *Litsea glutinosa* (Lour.) C. B. Rob. were extracted by steam distillation (SD) and supercritical-CO₂ fluid extraction (SFE-CO₂). **Method:** The chemical components of the essential oil were separated and identified by GC-MS, Their relative contents were determined by normalization of peak area. **Result:** In essential oil extracted by SD 33 peak were separated and 19 of them were identified representing 71.94% of the total contents. The volatile constituents were mainly the (Z)-3-Hexen-1-ol (43.90%), (E)-2-Hexenal (7.42%), 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-Phenol (4.80%). In essential oil extracted by SFE-CO₂ 55 peak were separated and 33 of them were identified representing 81.51% of the total contents. The volatile constituents were mainly the squalene (11.85%), eucalyptol (9.95%), (+)-. α -Terpineol (5.34%). **Conclusion:** The constituents of essential oils extracted by SFE-CO₂ were different from that of extraction by SD. The result provided evidence for understanding the constituents of essential oils and explitation of *Litsea glutinosa* (Lour.) C. B. Rob.

〔Key words〕 *Litsea glutinosa* ; SFE-CO₂ ; SD; GC-MS

香胶木系樟科木姜子属植物潺槁树,别名大疳根、潺槁木姜、山胶木、青桐胶、野果木、牛耳枫、山加龙、三苦花等,主要分布于广西、广东、福建、云南等

地,具有拔毒生肌止血,消肿止痛的功效,主治疮疖痈肿,跌打损伤,外伤出血等症^[1]。广西民间用于治疗泄泻,跌打损伤,腮腺炎等。据有关文献报道^[2-3],已从其植物潺槁树中分离得到介子酸、对羟基桂皮酸和 α -苯基肉桂酸 3 种单体化合物,本实验采用水蒸气蒸馏法(SD)和超临界流体萃取法(SFE-CO₂)提取香胶木叶挥发油,用气相色谱-质谱联用技术分离并鉴定了挥发油的化学成分,为香胶

〔收稿日期〕 20101102(002)
〔通讯作者〕 *周燕园,副教授,硕士,从事药物、天然药物、中药及民族药的质量与成分分析及药理活性研究,
Tel:0773-5891880, E-mail:zhou-yanyuan@163.com

木的综合开发利用提供实验依据。

1 材料

1.1 仪器 HL-(5 + 1)/50Mpa-II AQ 型超临界 CO₂ 流体萃取仪(杭州华黎公司), Agilent5973N-6890 气相色谱质谱联用仪(美国, agilent), 高速中药粉碎机(武义县屹立工具有限公司), BP211D 电子分析天平(德国, Sartorius), 高速微量离心机(LG16-W, 北京医用离心机厂)

1.2 药材 香胶木叶采自广西南宁市高峰林场, 经广西中医学院刘寿养副教授鉴定为樟科木姜子属植物潺槁树 *Litsea glutinosa* (Lour.) C. B. Rob. 的叶。样品经自然阴干备用。

2 挥发油成分的提取

2.1 水蒸气蒸馏法提取 根据《中国药典》2005 年版附录 XD 挥发油测定法^[7], 将自然阴干的香胶木叶样品粉碎过一号筛, 称取 150 g 置于 2 000 mL 圆底烧瓶中, 加水 1 500 mL, 加入沸石, 提取香胶木叶的挥发油, 得淡黄色的油液, 出油率为 0.15%。

2.2 超临界 CO₂ 法萃取 将粉碎过一号筛的 100 g 香胶木叶装入萃取罐内, 超临界二氧化碳萃取。萃取釜压力 25 MPa, 温度 50 ℃, 流量 10.2 kg·h⁻¹; 分离釜 1 压力 4.5 MPa, 温度 43 ℃; 分离釜 2 压力 5.5 MPa, 温度 35 ℃, 萃取时间为 60 min, 收集提取物称重, 得黄褐色油状物 0.555 9 g, 萃取率为 0.56%。

将上述 2 份样品分别加重蒸乙醚溶解并稀释, 用无水硫酸钠除去水分, 离心后取上清液注入气质联用仪进行分析。

3 GC-MS 分析条件

3.1 SD 法气相色谱条件 HP-5MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm); 柱温初始温度 50 ℃ 保持 4 min, 以 2 ℃·min⁻¹ 升至 55 ℃, 保持 0 min, 最后以 8 ℃·min⁻¹ 升至 230 ℃, 保持 3 min; 溶剂延迟 3.0 min; 进样口温度为 250 ℃; 载气为高纯 He; 载气流量为 0.8 mL·min⁻¹; 进样量 2 μL; 无分流比。

3.2 SFE-CO₂ 法气相色谱条件 HP-5MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm); 柱温初始温度 70 ℃ 保持 3 min, 以 3 ℃·min⁻¹ 升至 90 ℃, 保持 8 min, 再以 3 ℃·min⁻¹ 升至 120 ℃, 保持 8 min, 再以 3 ℃·min⁻¹ 升至 180 ℃, 保持 3 min; 再以 3 ℃·min⁻¹ 升至 230 ℃, 保持 3 min, 最后以 3 ℃·min⁻¹ 升至 270 ℃, 保持 4 min, 溶剂延迟 3.0 min, 进样口温度为 250 ℃, 载气为高纯 He, 载气流量为 0.8 mL·min⁻¹, 进

样量 2 μL, 无分流比。

3.3 质谱条件 质谱接口温度 280 ℃, 电离方式 EI, 电子能量 70 eV, 离子源温度 230 ℃, 四极杆温度 150 ℃; 倍增器电压 1 247 V, 扫描范围 *m/z* 45 ~ 550; 扫描间歇 2.94 次/秒。

4 结果

分别按分析条件进样, 得香胶木叶挥发油的总离子流图。所得色谱和质谱信息经数据处理系统与谱库(Nist02.1, Wiley275.1)自动检索、人工检索和解析, 鉴定出匹配度达 80% 以上的化合物, 分析结果见表 1。由表 1 可知 SD 法鉴定出的化合物有 19 个, 占挥发油总量的 71.94%。SFE-CO₂ 法鉴定出的成分有 33 个, 占挥发油总量的 81.51%。

5 讨论

上述实验结果表明, 用 SD 和 SFE-CO₂ 2 种方法提取香胶木叶挥发性成分, 所得化学成分相差较大。SD 法鉴定出的化合物有 19 个, 占挥发油总量的 71.94%, 其中的主要成分是叶醇(43.90%), 青叶醛(7.42%), 2,4-二叔丁基苯酚(4.80%)等。SFE-CO₂ 法鉴定出的成分有 33 个, 占挥发油总量的 81.51%, 其中的主要成分是角鲨烯(11.85%), 桉油精(9.95%), (+)-α-松油醇(5.34%)等。SD 法是经典的挥发油提取方法, 得到的成分较真实的反应了挥发油成分, 而 SFE 方法利用的原理是二氧化碳在超临界状态下的液态形式对脂溶性强的成分进行提取, 得到的为脂溶性成分。

SD 法提取的香胶木叶挥发油中主要化学成分为萜烯类成分: 叶醇(43.90%), 含量较高, 是重要的醇类香料, 应用于香精配方, 调合精油, 化妆品及食品香料中。可见 SD 法适合于香胶木叶中叶醇的提取, 该法具有提取率高、产品纯度好、流程简单、工艺稳定的特点。SFE-CO₂ 法提取的香胶木叶挥发油中主要化学成分为萜类化合物, 其中包括角鲨烯、桉油精、(+)-α-松油醇、植醇、冰片、石竹烯、(-)-4-萜品醇、萹类、*Z*-β-松油醇等, 这些萜类化合物具有止血、抗炎、止痛、消肿、健胃、清热解毒等多种功效, 而且多数具有较强的香气和生物活性, 是医药、食品、化妆品工业的重要原料。

本试验对同一批次的香胶木叶药材进行研究, 可为了解其挥发性成分提供一定依据, 为综合利用这一广西民间常用中草药打下基础。

表 1 SD 法与 SFE-CO₂ 法提取香胶木叶挥发油化学成分分析结果

序号	化合物名称	分子式	相对分子	相对含量/%	
			质量	水蒸气	超临界
1	2-hexenal, (E)-青叶醛	C ₆ H ₁₀ O	98	7.42	—
2	3-hexen-1-ol, (Z)-叶醇	C ₆ H ₁₂ O	100	43.90	—
3	2-hexen-1-ol, (E)- (E)-2-己烯-1-醇	C ₆ H ₁₂ O	100	3.47	—
4	eucalyptol 桉油精	C ₁₀ H ₁₈ O	154	—	9.95
5	terpineol, Z-. beta.- Z-β-松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	—	0.32
6	fenchol, exo-外-莜醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	—	0.96
7	octane, 3,3-dimethyl-3,3-二甲基辛烷	C ₁₂ H ₂₆	170	0.79	—
8	undecane, 4,7-dimethyl-4,7-二甲基十一烷	C ₁₃ H ₂₈	184	0.81	—
9	borneol 冰片	C ₁₀ H ₁₈ O	154	—	4.71
10	3-cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-, (R)-(-)-4-萜品醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	—	2.42
11	(+)-. alpha.-terpineol (+)-α-松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	226	0.57	0.82
12	hexadecane 十六烷	C ₁₆ H ₃₄	226	0.57	0.82
13	undecane, 4,8-dimethyl-4,8-二甲基十一烷	C ₁₃ H ₂₈	184	0.47	—
14	undecane, 4,6-dimethyl-4,6-二甲基十一烷	C ₁₃ H ₂₈	184	0.47	0.23
15	undecane, 4,7-dimethyl-4,7-二甲基十一烷	C ₁₃ H ₂₈	184	0.75	—
16	decane, 2-methyl-2-甲基癸烷	C ₁₁ H ₂₄	156	0.65	—
17	heptadecane 十七烷	C ₁₇ H ₃₆	240	0.65	—
18	tetradecane 十四烷	C ₁₄ H ₃₀	198	1.08	—
19	propanal, 2-methyl-3-phenyl-2-甲基-3-苯基丙醛	C ₁₀ H ₁₂ O	148	—	1.74
20	undecane 十一烷	C ₁₁ H ₂₄	156	0.76	2.21
21	3-cyclohexene-1-methanol, . alpha., . alpha., 4-trimethyl-, acetate 乙酸松油酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	—	3.49
22	caryophyllene 石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	204	—	3.40
23	pentadecane 十五烷	C ₁₅ H ₃₂	212	0.48	1.30
24	phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-2,4-二叔丁基苯酚	C ₁₄ H ₂₂ O	206	4.80	5.28
25	1H-cycloprop [e] azulen-7-ol, decahydro-1, 1, 7-trimethyl-4-methylene-, [1ar-(1a. alpha., 4a. alpha., 7. beta., 7a. beta., 7b. alpha.)] 1aR-(1α,4α,7β,7aβ,7bα)-十氢-1,1,7-三甲基-4-甲烯基-1H-环丙基[e]萸	C ₁₅ H ₂₄	204	—	1.82
26	asarone, . alpha.-α-细辛醚	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	208	—	0.49
27	triacontane 三十烷	C ₃₀ H ₆₂	422	—	0.88
28	docosane 二十二烷	C ₂₂ H ₄₆	310	2.21	3.06
29	heneicosane 二十一烷	C ₂₁ H ₄₄	296	0.94	1.89
30	tetratetracontane 四十四烷	C ₄₄ H ₉₀	619	—	0.22
31	hexatriacontane 三十六烷	C ₃₆ H ₇₄	506	1.24	—
32	heptacosane 二十七烷	C ₂₇ H ₅₆	380	0.48	—
33	benzaldehyde, 2,4,5-trimethoxy-2,4,5-三甲氧基苯甲醛	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	196	—	0.63
34	2-propenoic cid, 3-(4-methoxyphenyl)-, ethyl ester 甲氧基肉桂酸乙酯	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	206	—	1.89
35	tetradecanoic acid 十四酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	—	0.31
36	dotriacontane 三十二烷	C ₂₆ H ₆₆	450	—	0.64
37	hexacosane 二十六烷	C ₂₆ H ₅₄	366	—	1.29
38	hexadecanoic acid, ethyl ester 十六酸乙酯	C ₁₈ H ₂₆ O ₂	284	—	0.77
39	phytol 植醇	C ₂₀ H ₄₀ O	296	—	4.79
40	linoleic acid ethyl ester 亚油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	308	—	0.49
41	9-octadecenamide, (Z) 油酸酰胺	C ₁₈ H ₃₅ NO	281	—	1.49
42	matricarin 母菊内酯酮	C ₁₇ H ₂₀ O ₅	304	—	0.59
43	squalene 角鲨烯	C ₃₀ H ₅₀	410	—	11.85
44	1H-cycloprop [e] azulen-7-ol, decahydro-1, 1, 7-trimethyl-4-methylene-, [1ar-(1a. alpha., 4a. alpha., 7. beta., 7a. beta., 7b. alpha.)] 1aR-(1α,4α,7β,7aβ,7bα)-十氢-1,1,7-三甲基-4-甲烯基-1H-环丙基[e]萸	C ₂₉ H ₆₀	409	—	2.11
45	nonacosane 二十九烷	C ₂₉ H ₆₀	409	—	2.11

[参考文献]
[1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 [M]. 第三卷. 上海:上海科学技术出版社,1999:76.
[2] 王雪,王先坤. 香胶木化学成份研究 [J]. 黔南民族医
[3] 文洁,周法兴. 潺槁树的化学成分研究 [J]. 中药材. 1997,10(2):9.
1997,20(4):191.
[责任编辑 蔡仲德]