

# 水蒸气蒸馏法与超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法提取青翘挥发油的化学成分比较

邓超澄<sup>\*</sup>, 朱小勇, 韦建华, 卢汝梅, 卢澄生  
(广西中医学院药学院, 南宁 530001)

[摘要] 目的: 分析比较青翘挥发油的化学成分。方法: 采用水蒸气蒸馏法(SD)及 CO<sub>2</sub> 超临界萃取法(SFE)提取青翘挥发油, 并用气相色谱-质谱联用法分析鉴定其化学成分。结果: SD法提取的挥发油分离出 87 个色谱峰, 共鉴定 58 个化合物, 占挥发油总量的 96.99%, SFE 提取的挥发油法分离出 100 个色谱峰, 鉴定 39 个化合物, 占挥发油总量的 60.50%。结论: SD 法提取的挥发油主要化学成分是  $\alpha$ -蒎烯,  $\beta$ -蒎烯, (-)-4-松油醇, 对伞花烃; SFE 法提取的挥发油主要化学成分是努特卡酮,  $\alpha$ -蒎烯, 对甲氧基桂皮酸乙酯。2 种提取方法的化学成分及其含量有较大差异。

[关键词] 青翘; 挥发油; CO<sub>2</sub> 超临界萃取; 水蒸气蒸馏; 气相色谱-质谱联用

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-9903(2010)16-0076-05

## Comparison for Essential Oils from *Forsythia suspense* by Steam Distillation and Supercritical Carbon Dioxide Extraction

DENG Chao-cheng<sup>\*</sup>, ZHU Xiao-yong, WEI Jian-hua, LU Ru-mei, LU Cheng-sheng

(Guangxi Traditional Chinese Medical University, Department of Pharmacy, Nanning 530001, China)

**[Abstract] Objective:** To analyze the chemical constituents of the essential oils from *Forsythia suspense* by different extraction method. **Method:** The essential oils were extracted by steam distillation (SD) and by supercritical carbon dioxide extraction (SFE) accordingly, and then the constituents were separated and identified by GC-MS. **Result:** Eighty-seven compounds were isolated and 58 compounds were identified by SD that composed about 96.99% of the total essential oils; And 100 compounds were isolated and 39 compounds were identified by SFE that composed about 60.50% of the total essential oils. **Conclusion:** The principal chemical constituents of the essential oils by SD are  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene (-)-4-terpineol, *p*-cymene. And the principal chemical constituents of the essential oils by SFE are nootkatone,  $\alpha$ -pinene, transeethyl-*p*-methoxycinnamate. There are differences in the chemical constituents and contents by the two extraction methods.

**[Key words]** *Forsythia suspense*; essential oils; steam distillation; supercritical carbon dioxide extraction; GC-MS

连翘 *Forsythia suspense* (thunb.) vahl 为木犀科植物连翘的干燥果实, 分布在我国山西、河南、陕西、山东等地, 其主要含有连翘苷、连翘酯苷、齐墩果酸等, 有强心、利尿、镇吐等药理作用, 具清热解毒、消

肿散结的功效, 主治风湿感冒、温病、热淋尿闭、痈疽、肿毒、瘰疬、癭瘤等症<sup>[1]</sup>。根据其采收期不同, 连翘可分为青翘和老翘 2 种, 秋季果实初熟尚带绿色时采收, 除去杂质, 蒸熟, 晒干, 习称“青翘”, 目前临床多习惯用老翘, 对青翘的研究较少。有文献报道青翘中的主要有效成分连翘酯苷、连翘苷、芸香苷以及抗菌活性均高于老翘<sup>[2-4]</sup>。近来有文献报道利用水蒸气蒸馏法以及超临界 CO<sub>2</sub> 萃取技术对陕西洛南

[收稿日期] 20100723(005)

[通讯作者] \* 邓超澄, 学士, 讲师, 主要从事中药化学成分及质量标准研究, Tel: 13977197531, E-mail: mnhouyucheng@163.com

产青翘挥发性成分中  $\alpha$ -蒎烯含量进行研究,发现超临界 CO<sub>2</sub> 萃取技术总收油率相对较高,其中  $\alpha$ -蒎烯含量也更高<sup>[5]</sup>,但文中并未涉及青翘挥发油中其他成份。本实验拟采用水蒸气蒸馏提取法(SD)及超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法(SFE)对青翘挥发油进行提取,采用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)对其挥发性成分进行了分离鉴定,对比 2 种方法提取的挥发油成分和含量的差别,为青翘资源的进一步开发利用提供科学依据。

## 1 仪器与材料

美国 Agilent5973N 气相色谱-质谱联用仪; 华黎 HL-(5+1) L/50 MPa-AQ 型超临界流体(CO<sub>2</sub>) 萃取装置; 青翘购自广西玉林中药材市场,经广西中医学院中药研究所刘寿养副教授鉴定为 *F. suspense* 之干燥未成熟果实。无水乙醚、无水硫酸钠(均为分析纯)。

## 2 方法与结果

### 2.1 挥发油的提取

**2.1.1 水蒸气蒸馏法** 青翘晾干后剪碎,称取 100 g,用 600 mL 蒸馏水浸泡 1 h 后,用挥发油提取器按常规方法水蒸气蒸馏提取至挥发油量不再增加。用无水乙醚萃取馏出液,取乙醚层用无水硫酸钠干燥过夜,挥去乙醚,得到黄色油状液体 0.62 g,得率为 0.62%。

**2.1.2 CO<sub>2</sub> 超临界萃取法:** 青翘晾干后剪碎,称取

100 g,用 CO<sub>2</sub> 超临界萃取仪提取,提取条件是萃取釜压力 28 MPa,温度 50℃,分离釜 I 压力 12 MPa,温度 40℃,分离釜 II 压力 5 MPa,温度 30℃,CO<sub>2</sub> 流量 14 kg·h<sup>-1</sup>,萃取 1.5 h,得黄色黏稠油状物 2.88 g,收率为 2.88%。

### 2.2 气相色谱-质谱测定条件

**2.2.1 气相色谱条件** 色谱柱 HP-5MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm); 进样量 0.4 μL,不分流;载气为氦气,流速 1.0 mL·min<sup>-1</sup>;柱初温 70℃,保持 3 min,以 20℃·min<sup>-1</sup> 升温至 175℃,保持 4 min,以 15℃·min<sup>-1</sup> 升温至 200℃,保持 1 min,再以 15℃·min<sup>-1</sup> 升温至 235℃,保持 1 min。倍增器电压 1 294 V;接口温度 280℃。

**2.2.2 质谱条件** 电离方式 EI 电子能量 70 eV;离子源温度 230℃;扫描质量范围 *m/z* 40~550。

**2.3 化学成分分析比较** 样品用重蒸乙醚稀释离心后进样,按上述 GC-MS 条件对青翘挥发油进行分析鉴定,所得色谱和质谱信息经计算机数据处理系统进行自动检索和人工检索、对照和解析,鉴定青翘挥发油中的化学成分。SD 法提取的挥发油中共分离出 87 个色谱峰,共鉴定 58 个化合物,用面积归一化法确定了各成分的质量分数,已鉴定化合物占挥发油总量的 96.99%。SFE 法提取的挥发油中共分离出 100 个色谱峰,共鉴定 39 个化合物,已鉴定化合物占挥发油总量的 60.50%。结果见表 1。

表 1 青翘挥发油化学成分

No.	<i>t</i> /min		化合物	分子式	相对分子质量	质量分数/%	
	SD	SFE				SD	SFE
1	4.10	-	环萜烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.04	-
2	4.15	4.04	3-崖柏烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	1.51	0.24
3	4.32	-	$\alpha$ -蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	13.39	1.94
	4.56	4.37	茨烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	1.32	0.10
5	5.00	5.23	$\beta$ -水芹烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	2.65	1.29
6	5.14	4.73	$\beta$ -蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	23.94	7.20
7	5.20	-	6-甲基-5-庚烯-2-酮	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	126	0.05	-
8	5.27	-	$\beta$ -月桂烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	1.69	0.29
9	5.54	-	$\beta$ -水芹烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.12	-
10	5.64	5.12	3-萜烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.05	0.29
11	5.75	-	异松油烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.30	-
12	5.93	5.29	对伞花烃	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	10.24	3.05
13	5.99	-	$\beta$ -3-萜烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	5.05	0.29
14	6.04	5.38	桉叶油素	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	2.04	0.18

续表 1

No.	<i>t</i> /min		化合物	分子式	相对分子质量	质量分数 /%	
	SD	SFE				SD	SFE
15	6.29	-	罗勒烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.05	-
16	6.50	5.67	石芥宁烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	1.53	1.47
17	7.02	5.99	(+)-4-萜烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.92	0.90
18	7.19	-	芳樟醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.38	-
19	7.48	-	葑醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.46	-
20	7.60	-	反-1-甲基-4-异丙基-2-环己烯-1-醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.19	-
21	7.92	-	反式马鞭草烯醇	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.65	-
22	8.01	-	樟脑	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.22	-
23	8.08	-	外-甲基-苡尼醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.14	-
24	8.31	-	2(10)-蒎烯-3-酮	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	0.33	-
25	8.37	-	龙脑	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.65	-
26	8.59	-	(-)-4-松油醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	10.48	-
27	8.78	-	松油醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	4.65	-
28	8.86	-	桃金娘烯醇	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.79	-
29	9.01	-	反薄荷醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.13	-
30	9.08	-	(-)-马鞭草烯酮	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	0.05	-
31	9.19	-	顺式香芹醇	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.04	-
32	9.59	7.44	枯茗醛	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	148	6.28	0.38
33	10.20	-	4-异丙基-1-甲酰基-1-环己烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.09	-
34	10.36	-	1,7,7-三甲基-二环[2.2.1]-2-庚基乙酸酯	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	0.63	-
35	10.59	-	麝香草酚	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	152	0.32	-
36	11.25	-	乙酸松油酯	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	0.52	-
37	11.62	8.50	胡椒烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.28	0.75
38	11.69	-	突厥蔷薇酮	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O	190	0.03	-
39	11.78	-	-榄香烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.20	-
40	11.87	-	甲基丁子香酚	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	178	0.07	-
41	11.98	-	-古芸烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.03	-
42	12.08	-	石竹烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.52	-
43	12.36	-	-石竹烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.19	-
44	12.42	9.25	香橙烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.17	0.24
45	12.50	-	-依兰油烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.11	-
46	12.55	-	-葎澄茄油烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.17	-
47	12.60	-	-芹子烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.17	-
48	12.63	11.51	朱栾倍半萜	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.19	0.28
49	12.66	-	-依兰油烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.17	-
50	12.69	-	-红没药烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.07	-
51	12.76	-	-杜松烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.34	-
52	12.81	-	-杜松烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.88	-

续表 1

No.	t/mim		化合物	分子式	相对分子质量	质量分数 / %	
	SD	SFE				SD	SFE
53	13.00	-	橙花叔醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.29	-
54	13.06	-	1,1,6-三甲基-1,2-二氢萘	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub>	172	0.03	-
55	13.19	-	石竹烯氧化物	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	0.55	-
56	13.32	-	1,5,5,8-四甲基-12-环氧二环[9.1.0]-3,7-十二碳二烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	0.13	-
57	13.41	-	-桉叶油醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.18	-
58	13.45	-	-杜松醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.33	-
59	-	5.34	D-苧烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	-	0.99
60	-	6.88	4-松油醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	1.39
61	-	7.00	-松油醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	-	0.42
62	-	7.66	十三烷	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	184	-	0.40
63	-	8.55	十四烷	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	198	-	0.28
64	-	8.94	1,1,7-三甲基-4-亚甲基-十氢-1H-环丙萸	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	0.48
65	-	9.12	4a,8-二甲基-2-异丙烯基-1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢萘	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	0.68
66	-	9.38	十五烷	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	212	-	1.67
67	-	9.43	吉玛烯 D	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	0.17
68	-	9.48	别香橙烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	0.31
69	-	9.53	雅槛蓝烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	2.63
70	-	9.57	2,5-二叔丁基苯酚	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	206	-	1.10
71	-	9.78	萆澄茄油烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	0.81
72	-	10.04	-白昌考烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	-	0.45
73	-	10.35	4-甲基-7-异丙基-1,4,5,6,7,7a-六氢-2H-茛-2-酮	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	192	-	0.50
74	-	10.44	十七烷	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	240	-	0.67
75	-	10.81	细辛脑	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	208	-	1.82
76	-	11.86	(-)-匙叶桉油烯醇	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	222	-	2.48
77	-	13.07	对甲氧基桂皮酸乙酯	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	206	-	4.51
78	-	13.54	10-甲基十九烷	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	282	-	1.30
79	-	13.90	努特卡酮	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	196	-	15.44
80	-	14.94	十九烷	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	268	-	2.22
81	-	16.25	三十四烷	C <sub>34</sub> H <sub>70</sub>	478	-	0.89

### 3 讨论

由表 1 分析可知,水蒸气蒸馏法提取的挥发油中主要含萜烯类化合物(29 个占 66.29%)、萜类的含氧衍生物(23 个占 23.92%),还有少量芳香族化合物,几乎不含脂肪族化合物,其中含量较高的成分有 -蒎烯、-蒎烯、(-)-4-松油醇和对伞花烃。超临界 CO<sub>2</sub> 提取物主要含萜烯类化合物(22 个成分占 24.85%)、萜类的含氧衍生物(5 个成分占 19.91%),脂肪族化合物(8 个成分占 7.93%)和部

分芳香族化合物,其中含量较高的成分有努特卡酮、-蒎烯和对甲氧基桂皮酸乙酯。

通过比较可知,二者组分及含量相差较大,其中仅有 16 种相同成分,相同成分中,含量较高的为 -蒎烯和对伞花烃。水蒸气蒸馏法提取的挥发油共分离出 87 种成分,以挥发性高的单萜、倍半萜及其含氧衍生物为主,几乎不含脂肪族化合物。而超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法提取的挥发油分离出的成分达 100 种,大相对分子质量的成分相对较多,且其中脂肪族化

合物种类及其含量都明显多于水蒸气蒸馏法提取的挥发油,这可能是由于水蒸气蒸馏法的提取温度高、受热时间长,易造成热不稳定及易氧化成分的破坏与挥发损失,对部分组分有破坏作用。木犀科的许多植物都含有丰富的挥发油,其中的化学成分特别是萜类化合物有广泛的生理活性,因此青翘挥发油的药理作用也很值得我们深入研究,这些研究必将为青翘资源的进一步开发利用提供科学依据。

#### [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]. 上海:上海科学技术出版社,1999: 5458.

(上接第 75 页)

经过实验比较,采用药典常规方法处理参芪颗粒中人参皂苷  $Rg_1$ 、 $Re$ 、 $Rb_1$ ,采用乙腈与水或磷酸水溶液等梯度洗脱,其分离度和峰形不能满足实验要求,这是由于本品处方含多味中药组成,活性成分多,在近紫外区测定人参皂苷时其他成分干扰大,故根据文献<sup>[2-3]</sup>报道及我们对多种样品处理方法的比较,结果显示采用本文 2、3 项下的方法处理样品,减少了杂质的干扰,能够很好的满足实验要求。

- [2] 丁冈,刘延泽. 中药连翘及其同属植物的研究近况 [J]. 中药材,1994,17(10): 42.
- [3] 李书渊,施玉旋,罗婷. 青翘与青翘种子及老翘中连翘苷的含量测定 [J]. 时珍国医国药,2006,17(9): 1720.
- [4] 郝丽晓,高天爱,郝晓宏. 高效液相色谱法测定青翘与老翘中芸香苷的含量 [J]. 中国药物与临床,2006,6(2): 131.
- [5] 肖会敏,王四旺,谢艳华,等. 2 种提取青翘挥发油工艺的比较研究 [J]. 第四军医大学学报,2006,27(16): 1512.

[责任编辑 邹晓翠]

#### [参考文献]

- [1] 中国药典[S]. 一部. 2005: 87.
- [2] 胡海波,史道芬,潘文,等. HPLC 测定颐和春口服液人参皂苷  $Rg_1$ 、 $Re$ 、 $Rb_1$  的含量 [J]. 南京医科大学学报:自然科学版,2009,29(2): 200.
- [3] 王旭,邬国庆,张小茜. HPLC 测定进口西洋参中人参皂苷  $Rg_1$ 、 $Re$ 、 $Rb_1$  的含量 [J]. 中国实验方剂学,2004,10(6): 27.

[责任编辑 仝燕]