

# 黄荆子超临界 CO<sub>2</sub> 萃取物化学成分的研究

张利\*, 朱化雨, 宋兴良, 孙爱德 (山东临沂师范学院化学系, 临沂市 276005)

中图分类号 R284.1 文献标识码 A 文章编号 1001-0408(2006)19-1514-03

**摘要** 目的:分析黄荆子超临界 CO<sub>2</sub> 萃取物的挥发性成分。方法:采用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法对黄荆子药材进行提取,运用毛细管气相色谱-质谱法对萃取物的挥发性成分进行分析,用气相色谱面积归一化法测定各成分的相对百分含量。结果:经毛细管色谱分离出 91 个峰,并鉴定出了其中的 60 个化合物,所鉴定的化学成分约占色谱峰总面积的 96%。其主要化学成分为正癸醇(71.22%)、2,5,5,8a-四甲基-八氢-2H-苯并吡喃(4.96%)、石竹烯(2.29%)、环己烯(1.86%)、蛇床子素(1.77%)、4-羟基-4-甲基-2-戊酮(1.61%)、9-(3-丁烯基)蒽(1.11%)等。结论:本研究可为进一步开发利用黄荆子提供科学依据。  
**关键词** 黄荆子;超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法;毛细管气相色谱-质谱法

**Analysis of Chemical Components in Essential Oil of the *Negundo Chastetree* Fruit of Supercritical CO<sub>2</sub> Fluid Extraction by Gas Chromatography/Mass Spectrometry**  
ZHANG Li, ZHU Hua yu, SONG Xin glian g, SUN Aide (Department of Chemistry, Lin yi Normal University, Lin yi 276005, China)

**ABSTRACT** OBJECTIVE: To analyze the chemical compositions in essential oil of the *Negundo Chastetree* Fruit of supercritical CO<sub>2</sub> fluid extraction. METHODS: The chemical compositions of the volatile oil of the *Negundo Chastetree* Fruit extracted by supercritical CO<sub>2</sub> fluid were analyzed by capillary GC-MS method and the relative component percentage of each component was determined by GC area normalization method. RESULTS: 91 peaks were separated by capillary GC-MS and of the 60 peaks corresponding compounds were identified, which account for about 96% of the total area. The main chemical compositions were as follows: alcohols (71.22%), 2,5,5,8a-tetramethyl-2H-chromene (4.96%), cyclohexene (2.29%), cyclohexene (1.86%), osthole (1.77%), 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone (1.61%), 9-(3-butenyl) anthracene (1.11%), etc. CONCLUSION: This study can be served as a scientific basis for the further exploitation and utilization of the *Negundo Chastetree* Fruit.

**KEYWORDS** *Negundo Chastetree* Fruit; Supercritical CO<sub>2</sub> fluid extraction; Gas chromatography/mass spectrometry

沂蒙山荆棵 (*Vitex negundo* L.) 属马鞭草科植物, 学名荆条, 别名荆柴、牡荆、黄荆条, 果实名为黄荆子 (*Negundo Chastetree* Fruit)。据考证,《本草纲目拾遗》对此有相关记载<sup>[1]</sup>：“黄荆子, 性温, 味辛、苦; 归膀胱、肝、胃经。用于风热感冒头痛, 齿龈肿痛, 目赤多泪, 目暗不明, 头晕目眩<sup>[2]</sup>”。超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取 (Supercritical CO<sub>2</sub> fluid extraction) 是近 20 年来迅速发展起来的一种新型萃取分离技术。超临界流体 (SCF) 兼有液体和气体双重特性, 密度与液体相近, 渗透性好, 扩散系数为液体的 10 倍~100 倍, 故能对多种物质进行溶解和浸取, 减压后溶解能力又大大降低, 整个过程兼具提取和蒸馏双重作用。因此, 超临界萃取技术应用于天然产物方面的研究日趋活跃<sup>[3,4]</sup>。本文中, 笔者研究了采用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法对黄荆子挥发性成分进行提取的方法, 并利用毛细管气相色谱-质谱 (GC-MS) 法对萃取物的化学成分进行了初步研究, 以期为黄荆子的进一步研究和综合利用提供更多的科学依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器与试剂

SPE-ED 超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取装置 (美国 ASI 公司); QP 2010 GC/MS 仪 (日本岛津公司)。丙酮为分析纯。

### 1.2 药材

黄荆子, 采自马鞭草科植物荆棵的干燥成熟果实 (来自无污染的沂蒙山森林公园), 由朱化雨教授鉴定。

### 1.3 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取

取黄荆子干燥药材样品, 粉碎后过 40 目筛。称取样品粉末 80g, 按下述条件进行萃取: 萃取压力 38MPa, 萃取缸温度 50℃, 分离阀温度 100℃, CO<sub>2</sub> 流速 30kg/h。设定萃取缸、分离阀的温度, 接通加热开关, 在萃取缸、分离阀的温度达到设定温度后, 将 CO<sub>2</sub> 通入萃取缸, 等压力平衡后, 打开放空阀排除空气, 关闭放空阀, 将电极点拨到所需的压力, 启动压缩泵, 加压到所需压力, 静态萃取 15min, 从分离阀取得萃取物 1.25g, 用丙酮稀释, 定容至 25ml, 供 GC-MS 分析用。

### 1.4 分析条件

气相色谱条件: 色谱柱为 Rtx-1MS 石英毛细管柱

\* 实验师。研究方向: 天然药物分析。电话: 0539-2060181

999 三九医药 本栏目由 深圳市三九医药贸易公司 协办

**参附注射液** ※ 社保甲类 ※ 独家专利

电话: 0755-82419231 82430127 传真: 0755-82265593

(30m ×0.25mm, 0.25μm), 载气为氦气, 色谱柱初始温度为 60, 保留 10 min, 以 8 /min 速度升温至 280。进样口的温度为 250, 载气为氦气, 进样 0.1μl, 分流比为 30:1。质谱条件: 离子源 EI, 电子能量 70eV, 扫描范围 45amu ~ 520amu, 检测器温度 250。以丙酮为空白进行试验。

## 2 结果

试验结果表明, 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取黄荆子挥发油的收率约为

1.65%。GC/MS 总离子流色谱显示萃取产物的成分较为复杂, 从挥发油中分离出约 91 个峰, 将色谱中的各峰经质谱扫描后得质谱, 通过 NIST 质谱数据系统检索, 谱图解析并核对质谱标准图, 从基峰、相对丰度等几个方面进行直观比较, 分别加以确认, 鉴定了 60 个化合物。各成分的质量分数按面积归一法计算得到, 所鉴定的化学成分约占色谱峰总面积的 96%, 分析鉴定结果详见表 1。

表 1 黄荆子超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取物的化学组成及质量分数

峰号	化合物名称	质量分数 (%)	峰号	化合物名称	质量分数 (%)
1	环己烯	1.86314	(14), 11-	桉叶烷二烯 2,4- 二甲基 -11- 亚甲基 -3-	氮杂三环
24	羟基 -4- 甲基 -2- 戊酮	1.6132[5]	.3. 1.0(4,9) ]-2-	十一碳烯	0.07
3	乙基环己烷	0.07338	(14), 9(11), 12-	松香三烯	0.34
4	己酸	0.1434	(7a- 异丙烯基 -4,5- 二甲基 - 八氢 -1H-4-	烯 - 茛菪基) 甲醇	0.12
5	- 蒎烯	0.1835	十氢 -1,1,4,7-	四甲基 -1H- 环丙[e] 酮	醇
6	桉叶油素	0.4236	,2,5,8a-	五甲基 - - 乙烯基 -1-	十氢化萘丙醇
7	辛醇	0.0837		蛇床子素	1.77
8	正癸醇	71.22381,1,3-	三甲基 -2,3-	二氢 -3 (4- 羟基苯基) -1H-	茛菪 -5-
92,4-	二癸烯醛	0.113914-	甲基 -8-	十六烷醇	0.42
102,4,5-	三甲基 -3- 环己烯 -1- 甲醇乙酸酯	0.19401-	甲基 -2-	铃兰氨酸异丙酯	0.11
113-	十二烷醇	0.12412,6,10,15,19,23-	四碳二醇	六甲基 -2,6,14,18,22-	五烯 -10,11-
12	- 石竹烯	2.2942E	piputran jivol0		.20
137,11-	二甲基 -3- 亚甲基 -1,6, 10-	0.39433E-4	(2,2,6-	三甲基 -7-	氧杂二环[4,1 .0]庚烷基) -3-
14	- 石竹烯	0.084411-	烯 -2-	醇	0.10
15	大根香叶烯 B0	.07451H-	桉叶烯 -1-	醇	0.09
162-	甲基 -4- (2,6,6- 三甲基 -1- 环己烯) 丁醛	0.09467-	吡咯并[3 .2-d] 咪啉 -2,4	二酮	0.11
17	十氢 -1,1,7- 三甲基 -4- 亚甲基 -1H- 环丙[e] 酮	0.09473	十六烷基 - 螺[4 .5]- 癸烷		0.27
18	氧化石竹烯	0.48486-	,7, 12 -	三羟基 - 胆甾烷醇	0.08
1910,10-	二甲基 -2,6- 二甲氨基 - 二环[7 .2 .0]十一烷 -5-	0.11492,5,5,8a-	(3- 乙酰基 -1- 环丙烯基) -3-	羟基 -6-	甲基 -2-
20	乙酰胺	0.09503-	四甲基 - 八氢 -2H-	苯并吡喃	4.96
216-	(2- 咪喃基) -6- 甲基 -2- 庚酮	0.0951	二十四烷		0.05
226,10,14-	三甲基 -2- 十五烷酮	0.11521,2-	呋喃甲酰胺乙酸甲酯		0.09
23	- 甲基紫罗兰酮	0.4953	苯甲酸二辛酯		0.38
24	六氢 -1H-1,3a- 桥亚乙基并环戊二烯基 -5-	0.205417,21-	十四氢 -1,4-	二甲基 -7-	(1- 甲基乙基亚基) -1-
253,4-	二甲基 -2 (3- 甲基丁酰基) 苯甲酸甲酯	0.6655	二羟基 -3,20-	孕甾二醇	0.59
268,13-	环氧 -labd-14-	0.2856	二十八烷		0.08
27	草烷 -1,6- 二烯 -3-	0.6457	三十六烷		0.46
28	,2,5,5,8a- 五甲基 - - 乙烯基 -1-	0.0658	棕榈酸十四(烷) 酯		0.18
299-	(3- 丁烯基) 萜	1.1159	鱼鲨烯		0.22
30	异海松三烯	0.1960	四十烷		0.20
			亚麻酸甘油酯		0.42

由表 1 可知, 黄荆子超临界 CO<sub>2</sub> 萃取物中主要成分有正癸醇 (71.22%)、2, 5, 5, 8a-四甲基-八氢-2H-苯并吡喃 (4.96%)、-石竹烯 (2.29%)、环己烯 (1.86%)、蛇床子素 (1.77%)、4-羟基-4-甲基-2-戊酮 (1.61%)、9-(3-丁烯基) 萜 (1.11%)、17, 21-二羟基-3, 20-孕甾二醇 (0.59%)、-甲基紫罗兰酮 (0.49%)、氧化石竹烯 (0.48%)、桉叶油素 (0.42%)、三十六烷 (0.42%)、亚麻酸甘油酯 (0.42%) 等。化合物类型包括烯类、醇类、酮类、酯类、香豆素类、甾类以及二萜类、三萜类等。已知 -石竹烯 (Caryophyllene) 具有一定的平喘作用; -蒎烯 (Pinene) 具有明显的镇咳和祛痰作用, 并且有抗真菌作用; 蛇床子素 (Osthole) 具有抗高血压、抗心律失常、抗衰老、抗肿瘤、抗骨质疏松症等功效<sup>[2]</sup>。但黄荆子其它挥发性成分的药理活性还有待于进一步研究。

常、抗衰老、抗肿瘤、抗骨质疏松症等功效<sup>[2]</sup>。但黄荆子其它挥发性成分的药理活性还有待于进一步研究。

## 3 讨论

黄荆子在我国分布广, 资源丰富, 其挥发油中主要成分 -石竹烯具有明显的祛痰作用和一定止咳作用, 并能扩张气管和支气管平滑肌。黄荆子的祛痰、止咳、平喘作用大概与此有关。利用超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取技术萃取黄荆子挥发油及其化学成分的研究, 将为中药黄荆子的进一步开发利用提供科学依据。

## 参考文献

- [1] 赵学敏. 本草纲目拾遗[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1983: 97.

