

秦岭德昌香薷不同提取方法挥发油成分分析

李惠成^① 田 王宣^a

(陇东学院化学系 甘肃省庆阳市 745000)

^a(兰州大学功能有机分子化学国家重点实验室 兰州市 730000)

摘 要 采用分析型超临界 CO₂ 流体萃取技术(SFE-CO₂) 与传统水蒸汽蒸馏法(SD) 分别提取德昌香薷挥发油, 并通过气相色谱-质谱联用技术测定了提取物的化学成分。从中分别鉴定出 35 个和 50 个化合物。结果显示: 白苏酮、香芹酚、 α -石竹烯、石竹烯、柠檬醛、芳樟醇、对薄荷烯醇等是德昌香薷挥发油的主要成分。对比两种不同方法的分析结果可知, 超临界萃取法比传统水蒸汽蒸馏法能得到更多的极性组分, 因而其被广泛应用于中草药的分析。

关键词 超临界流体萃取, 水蒸汽蒸馏, 气相色谱-质谱联用, 德昌香薷。

中图分类号: Q946.4; O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-8138(2006)05-0906-05

1 前言

德昌香薷, 又名半边苏, 为唇形科植物香薷 [*Elsholtzia ciliata* (Thunb.) Hyland] 的全草。多年生草本植物, 高 30—50cm, 生于山野草坡, 分布在我国大部分地区, 如四川、山东、陕西、甘肃等少数地区作为中药香薷使用^[1], 临床用于暑湿感冒, 恶寒发热无汗, 腹痛、吐泻、浮肿、脚气等病, 还可治瘫痪、癆伤吐血和菌痢^[2]。其挥发油有广谱抗菌和直接抑制流感病毒的作用, 还可增强免疫功能, 有止痉、止咳祛痰、镇痛和镇静作用^[3]。文献对本属植物中的海州香薷、江香薷、石香薷、蜜花香薷等的化学成分和挥发性成分报道较多。为了比较不同提取方法和植物不同产地对实验结果的影响, 本实验采用超临界流体萃取技术(SFE-CO₂) 和水蒸汽蒸馏(SD) 两种方法分别提取了采自秦岭的德昌香薷的挥发性成分, 用 GC-MS 技术分析鉴定了提取物的化学成分, 并与其他实验结果进行了比较。

2 实验部分

2.1 仪器、试剂与原料

SFX220 超临界萃取仪(美国 ISCO 公司); FINNIGAN Trace DSQ 型色谱质谱联用仪(美国热电公司)。CO₂(纯度 99%, 中国科学院兰州化物所), 其余均为分析纯试剂。

样品采自陕西眉县太白山蒿坪, 海拔 1000—1500m, 由西北农林科技大学西北植物研究所吴振海教授鉴定为唇形科香薷属植物德昌香薷。

① 联系人, 电话: (0934) 8682163; E-mail: lihuich0901@sohu.com

作者简介: 李惠成(1969—), 女, 湖南省醴陵市人, 硕士, 讲师, 主要从事天然产物成分研究。

收稿日期: 2006-04-24; 接受日期: 2006-05-17

2.2 挥发油的提取

(1) 将干燥粉碎的德昌香薷全草 3.0080g 装入超临界仪萃取池中, 在 $253.3 \times 10^5 \text{ Pa}$, 50°C 条件下动态萃取 30min, 后静态吸收 30min, 吸收溶剂为无水乙醇, 萃取得精油 0.108g, 出油率为 3.6%。

(2) 将干燥粉碎的德昌香薷全草 110g, 用 $W = 25\%$, NaCl 溶液冷浸 24h 后置于自制的压力共沸蒸馏仪器中水汽蒸馏 4h 左右, 收集馏出液, 食盐饱和后用乙醚萃取 3 次, 合并萃取液, 浓缩后用无水 Na_2SO_4 干燥得黄色透明具有浓郁芳香味的精油 1.437g, 出油率 1.3%。

2.3 气相色谱-质谱分析条件

色谱条件: 色谱柱为 DB-5MS $30\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$, 气化室温度 250°C , 载气为高纯氦气 (99.999%), 分流比 50:1, 色质界面温度 250°C , 恒流模式, 流速 $1\text{mL}/\text{min}$, 进样量: $1\mu\text{L}$ 。程序升温: 初始温度 40°C , 保持 1min, 以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 220°C , 保持 25min, 再以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 250°C , 保持 10min。

质谱条件: 电离方式 EI 源, 电子能量 70 eV, 倍增器电压 140V, 离子源温度为 250°C , 色质界面温度 250°C , 恒流模式, 数据采集扫描模式: 全扫描。质量范围 30—600amu。

两种方法提取的挥发油在完全相同的色谱-质谱条件下进行实验分析。

3 结果与讨论

3.1 鉴定结果

用毛细管色谱法对两种方法提取的德昌香薷全草挥发性成分进行了分析, 采用数据库检索, 各色谱峰相应质谱图经计算机谱库正、反两向检索定性鉴别, 选择高匹配度的检索结果, 并逐个人工解析各峰相应的质谱图^[4], 结合文献报道的已知化合物的数据, 分别确定了 35 和 50 种成分。采用面积归一化法计算各成分相对百分含量(结果见表 1 和表 2)。

3.2 讨论

(1) 由表 1 可知, 德昌香薷 SFE- CO_2 法得到的挥发油共鉴定出化合物 35 个。其中含萜类化合物 17 种, 主要为萜烯、萜酮、萜醇及氧化萜烃, 占所鉴定总组成含量的 44.55%; 另有芳香族化合物 5 种; 其他醇、醛、酮、酯类化合物 7 种; 长链脂肪酸及酯 6 种。组分中含量在 3.0% 以上的有 7 种, 依次为: 白苏酮 15.17%, α -石竹烯 14.41%, 亚麻酸 4.88%, 香芹酚 4.42%, 对-薄荷-6,8-二烯-2-酮 3.90%, β -芳樟醇 3.61%, β -柠檬醛 3.45%。虽然 SFE- CO_2 法出油率高达 3.6%, 但有相当一部分是蜡质, 在进样进行 GC-MS 分析时, 没有将析出的固体蜡质溶解进样, 而仅仅收集了液体精油部分进行了分析, 因此鉴定出的 35 种组分中不包含萃取出的各种正构烷烃。

(2) 由表 2 可知, 德昌香薷 SD 法得到的挥发油共鉴定出化合物 50 个。其中含萜类化合物 28 种; 芳香族化合物 5 种; 其他醇、醛、酮、酯类化合物 11 种; 长链脂肪酸酯 1 种; 长链脂肪烃 5 种。组分中含量最高的依次为: 香芹酚 10.34%, 柠檬醛 4.97%, 对-薄荷-6,8-二烯-2-酮 4.72%, α -石竹烯 4.48%, β -柠檬醛 3.64%, 正二十烷 3.77%。综合两种方法的分析结果, 可以认为白苏酮、香芹酚、 α -石竹烯、对-薄荷-6,8-二烯-2-酮、 β -柠檬醛、柠檬醛和亚麻酸等是秦岭产德昌香薷挥发油的主

要成分。

表 1 德昌香需挥发油(SFE 法)化学成分

编号	保留时间(min)	化合物名称	相对含量(%)
1	11.7	1-辛烯-3-醇 1-Octen-3-ol	0.55
2	11.88	3-辛酮 3-Octanone	0.56
3	12.46	3-辛醇 3-Octanol	0.54
4	13.93	桉树脑 Cineole	0.54
5	14.66	3-薷烯 3-Carene	0.71
6	16.78	香芹酚 Carvacrol	4.42
7	17.20	β -芳樟醇 β -Linalool	3.61
8	17.60	辛烯-1-醇乙酸酯 Octen-1-ol, acetate	1.21
9	21.69	2-甲基-3-苯基丙醛 2-Methyl-3-phenyl-propanal	2.96
10	23.82	对-薄荷-6,8-二烯-2-酮 <i>P</i> -Menth-6,8-dien-2-one	3.90
11	24.96	β -柠檬醛 β -Citral	3.45
12	26.37	去氢香需酮 Dehydroelsholtzia ketone	0.26
13	27.71	4-异亚丙烯基-1-乙烯基-邻-薄荷-8-烯 4-Isopropylidene-1-vinyl-0-menth-8-ene	0.32
14	30.51	顺-茉莉酮 cis-Jasnone	2.31
15	31.42	石竹烯 Caryophyllene	2.59
16	32.93	α -石竹烯 α -Caryophyllene	14.41
17	33.53	白苏酮 Naginaketone	15.17
18	33.97	大根香叶烯 D Germacrene D	1.45
19	35.06	α -金合欢烯 α -Farnesene	1.25
20	35.51	杜松-1(10),4-二烯 Cadina-1(10),4-diene	0.28
21	36.76	对-薄荷-3,6-二烯-2,5-二酮 <i>p</i> -Menth-3,6-dien-2,5-dione	0.12
22	37.29	反式橙花叔醇 trans-Nerolidol	0.23
23	37.76	斯巴醇 Spathulenol	2.24
24	39.02	1,5,5,8-四甲基-12-氧杂双环[9.1.0]十一碳-3,7-二烯 1,5,5,8-Tetramethyl-12-oxabicyclo[9.1.0]dodeca-3,7-diene	1.11
25	39.42	2-(4-甲基苯基)吡啶 2-(4-Methylphenyl)-Pyridine	0.31
26	48.02	邻苯二甲酸二异丁酯 Phthalic acid diisobutyl ester	2.10
27	51.57	十六烷酸 Hexadecanoic acid	2.63
28	52.57	软脂酸乙酯 Palmitic acid ethylester	0.16
29	56.17	植醇 Phytol	0.82
30	56.78	11,14-二十碳-二烯酸甲酯 11,14-Eicosadienoic acid, methyl ester	1.00
31	56.96	亚麻酸 Linolenic acid	4.88
32	57.68	硬脂酸 Stearic acid	0.52
33	87.18	5-羟基-6,7-二甲氧基黄酮 5-Hydroxy-6,7-dimethoxyflavone	0.87
34	91.04	全反角鲨烯 All-trans-Squalene	0.28
35	95.30	正四十四烷 Tetratetracontane	0.53

(3) 方法比较 从出油率来看, SFE 法为 3.6%, 而 SD 法为 1.3%, 前者明显远远高于后者; 从鉴定出的组分数来看, SFE 法为 35 个, SD 法为 50 个, 但前者不包含萃取出的各种正构烷烃。从提取的组分类别来看, 两种方法有较大差别, SD 法对非极性和弱极性的各种萜烯、萜醇类化合物及烷烃有良好的提取效果, 但保留时间在 48min 以后则几乎没有出峰, 而 SFE 法对极性稍强的化合物有明显的萃取优势, 比如 SFE 法提取出了 6 种长链脂肪酸及酯, 而 SD 法只提取了一种; 另外 SFE 法中, 白苏酮含量 15.17%, β -芳樟醇 3.61%, 而 SD 法没有检测到这两种主要组分。这可能是由于 SD 法提取温度高、时间长, 对部分组分有破坏作用, 同时部分组分因挥发或分解而损失。综合进行比较, 超临界二氧化碳流体萃取法系统密闭, 可提供低温、无氧的惰性环境, 无溶剂残留, 萃取时间短, 所萃取出的挥发油质好、流动性好, 收率比水蒸气蒸馏法大大提高, 而且提出的挥发油含较多的醇、酯、饱和及不饱和脂肪酸等极性成分, 能广泛用于食品、香料、化妆品、医药等工业, 但是仪器价格贵, 成本高^[5]。而 SD 法提取得到的高挥发组分含量较多, 且仪器简单, 方法成熟易行, 成本低廉, 因此两种方法可以互相补充, 有助于更深入完善地研究植物的挥发性成分。

表 2 德昌香薷挥发油(SD法)化学成分

编号	保留时间(min)	化合物名称	相对含量(%)
1	11.71	1-辛烯-3-醇 1-Octen-3-ol	0.61
2	11.91	3-辛酮 3-Octanone	1.27
3	12.50	3-辛醇 3-Octanol	0.73
4	13.96	桉叶油素 Cineole	2.00
5	14.67	3-薷烯 3-Carene	0.75
6	15.49	1-苯基乙酮 1-Phenyl-ethanone	1.23
7	16.91	香芹酚 Carvacrol	10.34
8	17.36	β -芳樟醇 β -Linalool	4.52
9	17.66	辛烯-1-醇乙酸酯 Octen-1-ol, acetate	0.58
10	18.37	α -龙脑醛 α -Campholenal	< 0.1
11	19.06	松香芹醇 Pinocarveol	0.74
12	19.33	反式-2-薷烯-4-醇 trans-2-Care-4-ol	0.87
13	20.04	2(10)-蒎烯-3-酮 2(10)-Pinen-3-one	0.23
14	20.27	2-异丙烯基-5-甲基-4-己烯-1-醇 2-Isopropenyl-5-methyl-4-hexen-1-ol	0.56
15	20.94	对-薄荷-1-烯-4-醇 <i>p</i> -Menth-1-en-4-ol	0.66
16	21.73	对-薄荷-1-烯-8-醇 <i>p</i> -Menth-1-en-8-ol	2.52
17	21.89	新二氢香芹醇 Neodihydrocarveol	0.90
18	22.24	1-马鞭草烯酮 1-Verbenone	0.96
19	22.85	对-薄荷-6,8-二烯-2-醇 <i>p</i> -Menth-6,8-dien-2-ol	0.66
20	23.85	β -柠檬醛 β -Citral	3.64
21	24.05	对-薄荷-6,8-二烯-2-酮 <i>P</i> -Menth-6,8-dien-2-one	4.72
22	24.30	顺香叶醇 Cis-Geraniol	0.39
23	25.17	柠檬醛 Citral	4.97
24	25.74	乙酸龙脑酯 borneol acetate	0.47
25	25.98	吲哚 1H-Indole	0.18
26	26.43	去氢香薷酮 Dehydroelsholtzia Ketone	0.76
27	27.12	5-羟基-8 α -甲基八氢化-1(2H)-萘酮 5-Hydroxy-8 α -methyloctahydro-1(2H)-naphthalenone	0.81
28	27.73	4-异亚丙基-1-乙烯基-邻-薄荷-8-烯 4-Isopropylidene-1-vinyl-o-menth-8-ene	0.50
29	28.47	4-异丙烯基-1-甲基-1,2-环己二醇 4-Isopropenyl-1-methyl-1,2-cyclohexanediol	0.21
30	29.03	乙酸橙花醇酯 Nerol acetate	0.42
31	30.42	顺-茉莉酮 Cis-Jasmone	0.56
32	31.44	石竹烯 Caryophyllene	1.09
33	32.99	α -石竹烯 α -Caryophyllene	4.48
34	33.97	大根香叶烯 D Germacrene D	0.56
35	34.98	正十五烷 <i>n</i> -Pentadecane	0.23
36	35.07	α -金合欢烯 α -Farnesene	0.18
37	35.51	杜松-1(10),4-二烯 Cadina-1(10),4-diene	0.35
38	35.78	5,6,7,7 α -四氢化-4,4,7 α -三甲基-2(4H)-苯并呋喃酮 5,6,7,7 α -Tetrahydro-4,4,7 α -trimethyl-2(4H)-Benzofuranone	0.26
39	37.31	反式橙花叔醇 Trans-Nerolidol	0.19
40	37.82	斯巴醇 Spathulenol	1.69
41	37.97	氧化石竹烯 Caryophyllene oxide	0.47
42	38.90	正十六烷 <i>n</i> -Hexadecane	0.33
43	39.04	1,5,5,8-四甲基-12-氧杂双环[9.1.0]十一碳-3,7-二烯 1,5,5,8-Tetramethyl-12-oxadicyclo[9.1.0]dodeca-3,7-diene	0.64
44	40.78	α -杜松醇 α -Cadinol	0.32
45	42.65	正十七烷 <i>n</i> -Heptadecane	0.73
46	42.94	邻-(α -甲基苯基)苯酚 <i>o</i> -(α -Methylbenzyl)Phenol	0.50
47	46.20	正二十烷 <i>n</i> -Eicosane	3.77
48	50.36	软脂酸甲酯 Palmitic acid, methyl ester	0.18
49	61.76	正二十四烷 <i>n</i> -Tetracosane	2.18
50	95.36	正四十四烷 <i>n</i> -Tetracontane	1.89

(4) 与文献比较 国内外有关香薷属植物挥发油成分的报道有不少, 比如早年日本有文献报道其全草含挥发油 0.5%, 主要成分为白苏酮, 占 35%—66%, 香薷酮占 1.7%—7.6%, 并含少量去氢香薷酮^[6]; 云南师大赵勇等对十三种云南产香薷属植物挥发油的主要化学成分的分析、鉴定进行了综述^[7]。从文献报道来看, 各地产的香薷属植物中多数含有较多量的香薷酮、去氢香薷酮、白苏酮、香芹酚、石竹烯、 β -芳樟醇等成分^[8,9]。本实验两种方法提取的挥发油均检测到了少量去氢香薷酮, 但均未检测到香薷酮, 而白苏酮、香芹酚、石竹烯、 β -芳樟醇等成分含量较高, 并且检测到了较高的对薄荷烯酮和柠檬醛含量, 这是与文献报道的其他产地香薷挥发性成分最大的不同之处。其可能原因是因为植物产地不同、土壤环境及气候不同、植物不同变种以及实验条件的不同所致。

(5) 药理作用 德昌香薷可以作为香薷药用, 其主要成分中的香芹酚有抗真菌、抗细菌、抗病毒和解痉作用; 柠檬醛可防腐杀真菌、杀驱昆虫; 石竹烯有平喘作用, 可治老年慢性支气管炎; β -芳樟醇有抗菌、抗病毒和镇静作用; 桉叶醇可用于镇静; 龙脑有发汗、兴奋、镇痛作用; 萜品醇有显著平喘、抑菌作用; 薄荷烯酮及醇有清凉、麻醉、抗炎、镇痛和抑制作用^[10]。以上结论与原植物药作用近似, 可以认为上述成分是德昌香薷中的有效成分。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典(下册)[M]. 上海: 上海科技出版社, 1985. 3452.
- [3] 肖培根主编. 新编中药志[M](第三卷). 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [4] 丛浦珠编著. 质谱学在天然产物研究中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [5] 葛发欢, 辉国均, 李菁等. 中药现代化与超临界流体萃取的应用[J]. 天然产物研究与开发, 2000, 12(3): 88—93.
- [6] Homma S, Demirci F, Basor C *et al.* Effect of Various Chemicals on Mites [J]. *Yokuz aigaku*, 1967, 27(3): 192.
- [7] 赵勇, 赵焱, 陈业高. 云南产香薷属植物挥发油的研究进展[J]. 云南师范大学学报, 2005, 25(1): 31—33.
- [8] Sun L P, Wang J X, Zheng S Z *et al.* Studies on the Chemical Constituents of Volatile Oils from *Elsholtzia Clensa Benth* Var *Calyocarpa* [J]. *Xibei Shifan Daxue Xuebao*, 2000, 36(2): 48—49.
- [9] 郑旭东, 胡浩斌. 庆阳香薷挥发油化学成分的研究[J]. 光谱实验室, 2005, 22(1): 179—182.
- [10] 国家医药管理局中草药情报中心站编. 植物药有效成分手册[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1986.

Analysis of Chemical Compositions of Volatile Oil in *Elsholtzia Ciliata*(Thunb.) Hyland by Different Extractive Methods

LI Hui-Cheng TIAN Xuan^a

(Department of Chemistry, Longdong University, Qingyang, Gansu 745000, P. R. China)

^a(State Key Laboratory of Applied Organic Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000, P. R. China)

Abstract The volatile oil was extracted from *Elsholtzia ciliata*(Thunb.) Hyland by supercritical fluid carbon dioxide(SFE-CO₂) and steam distillation(SD), and analyzed by GC-MS, thirty-five and fifty compounds were identified, respectively. The results show that nagenataketone, carvacrol, α -caryophyllene, citral, linalool, *p*-menthenol are the major components of the oil. Comparing different extraction methods, the SFE might get more polarity components than the method of steam distillation (SD). Therefore it can be widely utilized to analyze Chinese medicinal herbs.

Key words Supercritical Fluid Extraction, Steam Distillation, GC-MS, *Elsholtzia Ciliata* (Thunb.) Hyland.