

# 不同方法提取核桃楸皮挥发油的气质联用分析

李金凤<sup>1</sup>, 施勃<sup>2</sup>, 杜瑞娟<sup>1</sup>, 孙志<sup>1</sup>, 侯晓虹<sup>1\*</sup>

(1. 沈阳药科大学制药工程学院, 沈阳 110016; 2. 沈阳市喷漆工具厂, 沈阳 110005)

**[摘要]** **目的:**分析核桃楸皮挥发油的主要化学成分。**方法:**分别采用汽汽萃取法和水蒸气蒸馏法提取核桃楸皮中挥发油,并通过 GC-MS 技术对其化学成分进行分析,面积归一化法计算各成分的相对百分含量。**结果:**汽汽萃取法提取的挥发油共鉴定出 34 种成分,占挥发油总成分 97.76%;水蒸气蒸馏法提取的挥发油共鉴定出 19 种成分,占挥发油总成分 69.06%。**结论:**两种提取方法得到的核桃楸皮挥发油组分与含量差别较大,为全面了解核桃楸皮中挥发性成分及其进一步开发应用提供了实验依据。

**[关键词]** 核桃楸皮; 提取方法; 挥发油; 气质联用

**[中图分类号]** R283.6 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)09-0062-04

**[doi]** 10.11653/syfyj2013090062

## GC-MS Analysis of Volatile Oil from Barks of *Juglans mandshurica* by Different Extraction Methods

LI Jin-feng<sup>1</sup>, SHI Bo<sup>2</sup>, DU Rui-juan<sup>1</sup>, SUN Zhi<sup>1</sup>, HOU Xiao-hong<sup>1\*</sup>

(1. The School Pharmaceutical Engineering, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China;  
2. Shenyang Painting Tools Factory, Shenyang 110005, China)

**[Abstract]** **Objective:** To analyze the main chemical constituents of volatile oil from barks of *Juglans mandshurica*. **Method:** Volatile oil from barks of *Juglans mandshurica* was extracted by vapour-vapour extraction method (VVE) and steam distillation method (SD), respectively. These constituents separated from the volatile oil were identified by GC-MS, and the relative percentage of these constituents were calculated by area normalization method. **Result:** 34 components in volatile oil extracted by VVE were separated and identified, which took 97.76% of the total volatile oil; 19 constituents in volatile oil extracted by SD were also separated and identified, and their relative percentage was 69.06% of the total volatile oil. **Conclusion:** The constituents and content of volatile oil extracted by VVE and SD exhibited significant differences, these results provided experimental basis for understanding the constituents and further exploitation of volatile oil from barks of *J. mandshurica*.

**[Key words]** *Juglans mandshurica*; extraction methods; volatile oil; GC-MS

核桃楸皮中含有醌类、黄酮类、多酚、挥发油及苷类<sup>[1-6]</sup>等天然活性成分,具有消炎、镇痛<sup>[7]</sup>、抗氧

化<sup>[8]</sup>、抗肿瘤<sup>[9]</sup>等作用,临床用于配合治疗各种癌症及慢性肝炎<sup>[10]</sup>等。其挥发油类成分还具有抗菌消炎、抗肿瘤的生物学活性<sup>[6]</sup>。

汽汽萃取(VVE)是一项获得国家专利的新型样品前处理技术,可用于提取挥发性成分。其原理是将 2 种不相溶的液体均升温至沸点,在形成 2 种不相容的汽态中完成传质过程,与液液萃取在常温下完成传质过程不同;汽汽萃取仪由蒸馏提取和索氏提取 2 种仪器重叠而成,实现了二者优点的聚集

**[收稿日期]** 20121126(011)

**[第一作者]** 李金凤,硕士,从事药物分析的研究, Tel: 024-23986458, E-mail: lijinfeng0303@163.com

**[通讯作者]** \* 侯晓虹,教授,博士生导师,从事药物分析的研究, Tel: 024-23986458, E-mail: houxiaohong@syphu.edu.cn

并同时克服了蒸馏萃取的缺点,体现复合结构的设计理念和优势。本实验尝试采用 VVE 提取核桃楸皮挥发油,并用 GC-MS<sup>[11-12]</sup> 联用技术鉴定其化学成分,以归一化法计算各个峰的相对含量,并与《中国药典》2010 年版一部附录<sup>[13]</sup> 所收录的挥发油经典提取方法水蒸气蒸馏法(SD)进行比较,为全面了解核桃楸皮挥发油的成分提供依据。

## 1 材料

核桃楸皮采于沈阳市辽中县,经沈阳药科大学中药学院贾英副教授鉴定为胡桃科胡桃属植物核桃楸 *Juglans mandshurica* Maxim. 的树皮。

QP-5050A 型气质液质联用仪(日本岛津), NIST107 标准质谱图库,汽汽萃取装置(专利号 ZL 2008 1 0012719. 1, 自制),试剂均为分析纯。

## 2 方法与结果

### 2.1 挥发油的提取

**2.1.1 VVE 法** 取核桃楸皮药材粉碎品(过 40 目筛)30 g,加水 300 mL,于提取器中加入乙醚 100 mL,煮沸提取 3 h,放出水并收集乙醚层,旋蒸除去大部分乙醚,室温挥去少量乙醚,得淡黄色核桃楸皮挥发油约 0.80 mL,密封避光并置于 4 °C 冰箱保存备用。挥发油得率 0.027 g·L<sup>-1</sup>。

**2.1.2 SD 法** 取核桃楸皮药材粉碎品(过 40 目筛)100 g,加水 500 mL,按《中国药典》2010 年版一部附录 XD 中挥发油测定法的甲法进行水蒸气蒸馏,经无水硫酸钠干燥得淡黄色挥发油约 0.14 mL,密封避光并置于 4 °C 冰箱保存备用。挥发油得率 0.001 4 g·L<sup>-1</sup>。

### 2.2 GC-MS 分析条件

**2.2.1 VVE 法 GC 条件** HP-5 毛细管柱(0.25 mm×30 m,0.25 μm),线性程序升温(50 °C 保持 2 min;以 3 °C·min<sup>-1</sup>升至 85 °C 保持 1 min;以 4 °C·min<sup>-1</sup>升至 135 °C 保持 1 min;以 1 °C·min<sup>-1</sup>升至 156 °C 保持 1 min;以 3 °C·min<sup>-1</sup>升至 236 °C 保持 1 min;以 10 °C·min<sup>-1</sup>升至 260 °C 保持 15 min),进样温度 280 °C,进样量 1 μL。

**2.2.2 SD 法 GC 条件** HP-5 毛细管柱(0.25 mm×30 m,0.25 μm),线性程序升温(60 °C 保持 2 min;以 10 °C·min<sup>-1</sup>升至 130 °C 保持 2 min;以 1 °C·min<sup>-1</sup>升至 170 °C 保持 1 min;以 8 °C·min<sup>-1</sup>升至 260 °C 保持 25 min),进样温度 280 °C,进样量 1 μL。

**2.2.3 质谱条件** 电离方式 EI,电离功率 70 eV,接口温度 230 °C,质量扫描范围 33~500,扫描速率

$m/z$  1 000,CLASS-5000 工作站。

**2.3 挥发性成分鉴定** 将 VVE 和 SD 所得到的 2 种挥发油样品分别进行毛细管气相色谱分析,采用色谱数据处理系统,以峰面积归一化法计算挥发油各组分相对含量;按上述 GC-MS 条件对 2 种核桃楸皮挥发油进行分析,得其总离子流图,见图 1~2。

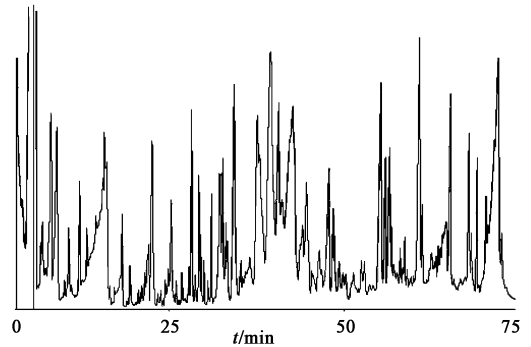


图1 VVE 法提取的核桃楸皮挥发油总离子流

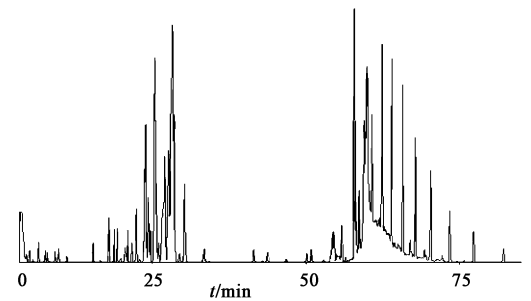


图2 SD 法提取的核桃楸皮挥发油总离子流

对总离子流图中各峰经质谱扫描后得到质谱图,通过 CLASS-5000 工作站, NIST107 标准质谱图库检索,确定核桃楸皮挥发油中的化学成分,见表 1。

由表 1 可知,VVE 提取的挥发油共鉴定出 34 种成分,SD 提取的挥发油共鉴定出 19 种成分,各占挥发油总成分的 97.76%,69.06%。2 种方法得到的核桃楸皮挥发油组分与含量相差较大,但有 5 个共有成分,分别为氧化石竹烯、正十六烷、正十九烷,9-十八碳炔和 2,3,5,8-四甲基癸烷,这 5 个成分各占其总量的 14.99%,18.30%。氧化石竹烯有抗菌消炎和抗真菌等活性,是抗胃溃疡的活性成分<sup>[6]</sup>。其他各有的成分中,VVE 中以 1,1-二乙氧基乙烷(30.84%)、顺-Z-α-环氧化红没药烯(9.08%)、正十九烷(6.68%)为主要成分;而 SD 中主要含 β-桉叶醇(13.24%),2,5-二甲基-3-乙基-1,3-己二烯(8.05%)及顺-11,14-二十碳二烯酸甲酯(7.96%)。说明 VVE 和 SD 均能提取核桃楸皮挥发油主要药用成分。

表 1 不同方法提取核桃楸皮挥发油的化学成分分析

No.	化合物	分子式	相对含量/%	
			VVE	SD
1	2-羟基-环己烯酮 2-hydroxy-2-cyclopenten	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	-	0.22
2	1,1-二乙氧基乙烷 1,1-diethoxyethane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	30.84	-
3	2-乙氧基丙烷 2-ethoxy-propane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	3.05	-
4	3-硝基丙酸 3-nitropropanoic acid	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>4</sub>	3.31	-
5	3-(2-呋喃)丙酸 2-furanpropionic	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	0.61	-
6	β-罗勒烯 beta-ocimene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	-	0.96
7	11-环戊烷十一碳酸 cyclopentaneundecanoic	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0.72	-
8	异喹啉 isoquinoline	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N	2.82	-
9	氧化石竹烯 caryophyllene oxide	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	2.04	4.29
10	1-甲基-4-(甲磺酰基)-二环[2.2.2]辛烷 1-methyl-4-(methylsulfonyl)-bicyclo[2.2.2]octane	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> S	-	1.71
11	(R,R)-(+) -2,4-二甲基-1-庚醇 (R,R)-(+) -2,4-dimethyl-1-heptanol	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O	1.05	-
12	2,5-二甲基-3-乙基-1,3-己二烯 2,5-dimethyl-3-ethyl-1,3-hexadiene	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	-	8.05
13	环丁烷[1,2:3,4']二环戊烯,十氢-3a-甲基-6-(1S,3aS,3bR,6aS,6bR)-3a-甲基-6-亚甲基-1-(异丙基)[1s-(1)] cyclobuta[1,2:3,4]dicyclopentene, decahydro-3a-methyl-6-methylene-1-(1-methylethyl)[1S-(1)]	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.70	-
14	β-桉叶醇 beta-eudesmol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	-	13.24
15	正十二烷 dodecane	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	0.95	-
16	α-石竹烯 alpha-caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.90	-
17	雪松烯 cedrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.29	-
18	1-氯-正十四烷 1-chlorotetradecane	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> Cl	0.61	-
19	β-芹子烯 beta-selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.34	-
20	α-芹子烯 alpha-selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.54	-
34	顺-11,14-二十碳二烯酸甲酯 11,14-eicosadienoic acid methyl ester	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	-	7.96
38	9-十八碳炔 9-octadecyne	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub>	0.56	0.85
36	己烯基环己烷 hexyliden cyclohexane	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub>	-	5.10
37	花生醇 eicosanol	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> O	-	2.18
23	2,3,5,8-四甲基癸烷 2,3,5,8-tetramethyldecane	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	2.62	4.16
21	正十六烷 hexadecane	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	3.09	4.52
22	顺-Z-α-环氧化红没药烯 cis-Z-alpha-bisabolene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	9.08	-
24	环氧化异香树烯 isoaromadendrene epoxide	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	0.73	-
25	葎澄茄油烯醇 cubenol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	0.60	-
26	α-柠檬烯二环氧化物 alpha-limonene diepoxide	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	0.66	-
27	3,4,5,6-四甲基辛烷 3,4,5,6-tetramethyl	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	2.65	-
28	2-甲基-8-丙基十二烷 2-methyl-8-propyl dodecane	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	1.23	-
29	正十九烷 nonadecane	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	6.68	4.48
30	邻苯二甲酸丁基-2-乙基己基酯 phthalic acid butyl-ethylhexyl ester	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	2.36	-
31	正二十烷 eicosane	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	4.91	-
32	邻苯二甲酸丁基辛基酯 phthalic acid butyl octyl ester	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	0.51	-
33	邻苯二甲酸丁基癸基酯 phthalic acid butyl decyl ester	C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	0.52	-
39	硬脂酸 stearic acid	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	2.94	-
40	2,6,10,14-四甲基十七烷 2,6,10,14-tetramethyl heptadecane	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	-	3.42
41	3-溴癸烷 3-bromodecane	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> Br	-	2.92

续表 1

No.	化合物	分子式	相对含量/%	
			VVE	SD
42	1-碘癸烷 1-Iododecane	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> I	-	1.79
43	2-甲基-4-庚酮 2-methyl-4-heptanone	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	-	1.08
44	2-乙基-1-癸醇 2-ethyl-1-decanol	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O	1.35	-
45	花生酸 eicosanoic acid	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	1.03	-
46	正二十二烷 docosane	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	2.49	-
47	9, 12-硬脂酸甲酯 9, 12-octadecadienoic acid methyl ester	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	1.98	-
48	1-碘辛烷 1-Iodoctane	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> I	-	0.42

### 3 讨论

VVE 与 SD 相比,提取时间缩短、收率亦有较大提高,能提取出 SD 无法提出的多种特有倍半萜类化合物、邻苯二甲酸酯类化合物等。倍半萜类化合物多具有药理作用,其中 β-芹子烯具有清热解毒、利咽止咳的功效<sup>[14]</sup>,雪松烯具有抗炎作用<sup>[15]</sup>。而邻苯二甲酸酯类化合物有抗氧化、抗癌、抗菌及驱虫避蚊等活性<sup>[16]</sup>。另外 α-芹子烯、萜澄茄油烯醇、顺-Z-α-环氧化红没药烯、环氧化异香树烯及 α-柠檬烯二环氧化物等均在核桃楸皮挥发油中首次鉴定。

VVE 既可以提取低沸点的易挥发性成分,避免破坏具有植物特征的香味成分,又可以提取出较多的醇、酯、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,还可以提取出较长链烷烃及一些较高沸点的组分,因此能更真实、全面地反映药材中的化学组分。核桃楸皮挥发油富含多种抗菌消炎、抗肿瘤生物学活性主要成分,提示应对 2 种方法得到的提取物进行综合分析,才能较全面真实地了解核桃楸皮中的挥发性成分。

本实验中 VVE 和 SD 提取的核桃楸皮挥发油中主要成分均为脂肪族化合物,其次为萜类化合物,与文献报道萜类化合物为核桃楸皮挥发油的主要成分并不一致<sup>[6]</sup>,这可能与核桃楸皮的产地、采摘时期不同等因素有关,具体原因还有待于进一步研究确定。

#### [参考文献]

[1] 刘传水,太志刚,冯四金,等.核桃种皮的化学成分研究[J].中国中药杂志,2012,37(10):1417.  
 [2] 王金兰,田孝平,郭洪利,等.山核桃树皮中生理活性成分的研究[J].齐齐哈尔大学学报,2004,20(3):7.  
 [3] 常仁龙.核桃楸叶化学成分研究[D].长春:长春中医药大学,2009.

[4] 石建辉,王金辉,车东,等.核桃楸树皮化学成分研究[J].中药研究与信息,2005,7(1):7.  
 [5] 石建辉,王金辉,袁征,等.核桃楸皮的化学成分[J].沈阳药科大学学报,2006,23(8):501.  
 [6] 王淑萍,孟祥颖,齐晓丽,等.核桃楸皮挥发油化学成分分析[J].分析化学研究简报,2005,33(7):961.  
 [7] 杜旭,宋永熙.中药青龙衣镇痛机制的研究[J].哈尔滨医科大学学报,1997,31(1):30.  
 [8] 兰英,赵锐.核桃楸青果皮水提物降低小鼠体内丙二醛质量浓度的研究[J].北华大学学报,2000,1(6):476.  
 [9] 徐巍,高景泰,扬志红,等.青龙衣粉针剂抑瘤与免疫作用的实验研究[J].中国中医基础医学杂志,2002,8(10):39.  
 [10] 吴静娟.核桃楸皮等有效成分的药理与临床应用[J].中成药,2004,26(3):230.  
 [11] 刘芳,包希福,杨福寿,等.GC-MS 分析藏香二十五味安神甘露挥发油化学成分[J].中国实验方剂学杂志,2012,18(23):109.  
 [12] 韦静,李芳耀,杨新平,等.容县八角叶中挥发油成分气质联用分析[J].中国实验方剂学杂志,2011,17(24):58.  
 [13] 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:附录 63.  
 [14] 胡玉霞,李家平,余启荣,等.GC 法测定灵丹油清咽喷雾剂中 β-芹子烯的含量[J].中国药事,2011,25(1):33.  
 [15] Lenfeld J, Motl O, Trka A. Antiinflammatory activity of extracts from *Conyza canadensis* [J]. Pharmazie, 1986, 41(4):268.  
 [16] 张伟,卢引,顾雪竹,等.地锦草挥发性成分的 HS-SPME-GC-MS 分析[J].中国实验方剂学杂志,2012,18(21):66.

[责任编辑 全燕]