

椒目超临界提取物中挥发性成分的气相色谱-质谱分析

赵红¹, 宋爱华², 赵余庆^{2*}

(1 大连大学医学院, 辽宁 大连 116622; 2 沈阳药科大学, 辽宁 沈阳 110016)

椒目为芸香科花椒属植物花椒 *Zanthoxylum bungeanum* Maxim 的干燥成熟种子, 是花椒的副产物, 我国大部分地区均有分布。在《本草纲目》中最早有记载。该药味苦、辛, 性寒, 有小毒, 具有利水、平喘之功, 主水肿胀满、痰饮喘逆等症^[1,2]。现代药理和临床研究证明, 椒目(提取物)及其制剂具有显著的平喘镇咳^[3] 和治疗哮喘的作用^[4,5]。我国是世界第一花椒生产大国, 而椒目多作为副产物在产地作为肥料或废弃物抛弃。为充分利用我国这一丰富的资源, 本课题组自 1998 年起对椒目进行了系统研究。结果证明, 椒目油制剂对嗜酸性粒细胞和肥大细胞、多形核粒细胞生成和释放白三烯均有抑制作用^[6,7]。化学成分的研究结果首次从椒目乙醇提取物分离鉴定了 obtucarbamate A、表儿茶素、槲皮素、2,4-烯-环阿尔廷酮、辛二酸、硬脂酸、异欧前胡素、异茴芹素等化合物^[8,9]。王文泽等^[10] 采用 GC 法首次报道了我国 10 个不同产地抗哮喘中药椒目中 α -亚麻酸的量, 结果表明, 河北、四川产椒目中 α -亚麻酸的量较高, 并对椒目的化学成分与生物活性研究进展给予综述^[11]。目前还未见对椒目超临界提取的挥发性成分组成分析的研究报道。本实验采用二氧化碳超临界萃取设备提取椒目油, 对其中的挥发性成分应用气相色谱-质谱(GC-MS)联用分析和鉴定, 为椒目油及其制剂的开发应用和质量评价提供科学依据。

1 仪器与材料

二氧化碳超临界萃取设备 CLJ-B-120-35-1(沈阳天诚超临界萃取有限公司), GC-MS-QP-5050A(日本岛津), 所用试剂均为分析纯, 旋转蒸发器 EYELA OIL BATH OSB-2000[上海爱朗仪器有限公司(东京理化器械)]。椒目药材购自陕西省韩城, 由大连药品检验所陈代贤教授鉴定。

2 实验方法

2.1 椒目油的提取: 超临界二氧化碳椒目提取物的制备: 将椒目粉碎成 20 目, 压力 25 MPa, 萃取温度 30 °C, 萃取时间 120 min^[12], 得到椒目超临界提取物。

2.2 挥发油的提取: 将上述提取物按《中国药典》(2005 年版)一部附录 XD 挥发油提取方法进行提取, 经无水硫酸钠干燥后得到淡黄色挥发油。

2.3 色谱条件: DB-1 柱(0.25 mm×0.25 mm×30 m); 进样口温度 250 °C; 线性程序升温: 40 °C, 升温速度 2 °C/min, 升至 130 °C, 再用 10 °C/min 升温至 230 °C; 分流比 10:1。检测器温度 250 °C。MS: EI 源(70 eV), 离子源温度 230 °C, 质量扫描范围 33~500 amu; 进样量 1.0 μ L。

2.4 挥发油化学成分分析: 对总离子流图中各峰经质谱扫描后得到质谱图, 通过 Xcalibur 工作站 NIST 标准质谱图库进行检索, 确认各化合物; 通过 Xcalibur 工作站数据处理系统, 按峰面积归一化法计算各化合物在挥发油中的质量分数, 结果见表 1。

3 结果与讨论

采用 GC-MS 测定分析了椒目超临界提取物中挥发性成分的化学组成, 从中分离出 80 个色谱峰, 确定了 75 个化合物的结构, 占挥发油总量的 98.05%。其中 β -蒎烯(10.26%)、反式 1,2-二异丙基环丁烷(4.54%)、1R- α -蒎烯(9.90%)、顺式- β -罗勒烯(4.88%)、1-甲基-4-(1-甲乙基)环己烯(4.32%)、4-甲基-1-(异丙基)-3-环己烯-1-醇(7.47%)、 $\alpha, \alpha, 4$ -三甲基-3-环己烯-1-甲醇-醋酸酯(5.30%)、丁香烯氧化物(3.25%)、十三酸(7.05%) 为主要成分。相对量较高者为 β -蒎烯、 α -蒎烯、4-甲基-1-异丙基-3-环己烯-1-醇(7.47%) 和十三酸, 上述成分占挥发油总量的 77.78%, 提示椒目超临界提取物中挥发性成分主要由烷烯类组成。

* 收稿日期: 2009-02-26

基金项目: “十五”国家科技攻关计划课题(2001BA701A07-28)

作者简介: 赵红(1969-), 女, 辽宁大连人, 大连大学医学院副教授, 博士在读, 长期从事天然药物化学及中药制剂教学、科研工作。

Tel: 13841129511 E-mail: innovation2008@163.com

* 通讯作者 赵余庆 Tel: (024)23986522 E-mail: yqzhao2007@163.com

表 1 椒目挥发性化学成分及质量分数

Table 1 Chemical constituents of volatile oil in seed of *Z. bungeanum*

序号	化 合 物	质量分数/%	序号	化 合 物	质量分数/%
1	顺-1,3-二甲基环己烷	0.67	42	(E)-3(10)-萜烯-4-醇	0.03
2	己醛	0.08	43	(E)-7-甲基-4-癸烯	0.04
3	2,4-二甲基己烷	0.11	44	(E)-8-甲基-5-异丙基-6,8-壬二烯-2-酮	0.06
4	乙基环己烷	0.14	45	未鉴定	0.22
5	3,5,5-三甲基-1-己醇	0.15	46	(S)-2-甲基-5-(1-甲基乙烯基)-2-环己烯-1-酮	0.20
6	乙苯	0.08	47	未鉴定	0.60
7	1,2-二甲基苯	0.24	48	4-甲基-1-异丙基二环[3.1.1]己烷-3-醇	0.21
8	3-甲基-3-乙基庚烷	0.71	49	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇-2-氨基苯甲酸酯	0.16
9	3-甲基辛烷	0.09	50	4-羟基-3-甲基-2-(2-丙烯基)2-环戊烯-1-酮	0.07
10	1,2-二甲基苯	0.04	51	冰片基醋酸酯	0.04
11	1-甲基-4-乙基环己烷	0.09	52	4-甲基-1-异丙基-3-环己烯-1-醇醋酸酯	0.60
12	己庚醚	0.14	53	异番薄荷醇醋酸酯	0.06
13	3-侧柏烯	0.55	54	4-异丙基苯甲醇	0.07
14	α -蒎烯	0.03	55	未鉴定	0.06
15	4-亚甲基-1-异丙基二环[3.1.0]己烷	1.38	56	$\alpha, \alpha, 4$ -三甲基-3-环己烯-1-甲醇醋酸酯	5.30
16	6,6-二甲基-2-亚甲基二环[3.1.1]庚烷	2.29	57	吉玛烯 D	0.32
17	β -蒎烯	10.26	58	3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇醋酸酯	0.06
18	1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)环己烷	2.56	59	1-乙烯基-1-甲基-2,4-二(1-甲基乙烯基)环己烷	0.17
19	反-1-甲基-4-异丙基-2-环己烯-1-醇	1.79	60	3-羟基螺[雄甾-5-烯-17,1'-环丁烷]-2'-酮	0.13
20	未鉴定	0.04	61	丁香烯	0.65
21	1-甲基-4-异丙基环己醇醋酸酯	11.22	62	α -丁香烯	0.09
22	反-1,2-二异丙基环丁烷	4.54	63	1R,3Z,9S-4,11,11-三甲基-8-亚甲基二环[7.2.0]十一烷-3-烯	0.05
23	1R- α -蒎烯	9.90	64	4(14),11-双烯	0.03
24	顺- β -罗勒烯	4.88	65	雪松烯	0.07
25	1-甲基-4-异丙基-1,4-环己二烯	1.48	66	十六烷	0.05
26	1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)苯	0.21	67	4,7-二甲基-1-异丙基-1,2,3,5,6,8a-六氢萘	0.19
27	1-甲基-4-(1-甲乙烯基)环己烯	4.32	68	未鉴定	0.03
28	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇	0.07	69	丁香烯氧化物	3.25
29	反-1-甲基-4-异丙基-2-环己烯-1-醇	0.54	70	2,7,7-三甲基-3-氧杂三环[4.1.1]辛烷	0.12
30	未鉴定	0.03	71	十六烷	0.03
31	橙花叔醇	0.03	72	3-亚甲基-二环[3.2.1]辛-6-烯-8-醇	0.10
32	β -芳樟醇	1.07	73	1-(4-羟基-3,5-二甲氧基)苯乙酮	0.37
33	反-1-甲基-4-异丙基-2-环己烯-1-醇	0.06	74	广藿香烷	0.06
34	1,2,3,5,8a-六氢萘烯	0.17	75	8-十七碳烯	0.03
35	2,2,5,5-四甲基-3-环戊烯-1-酮	0.03	76	2-甲基-2-(4-甲基-3-戊烯基)环丙烷甲醇	0.14
36	2,5-二甲基-2,4-己二烯	0.06	77	9-十六碳烯酸	1.85
37	4-甲基-1-异丙基-3-环己烯-1-醇	0.56	78	(Z)-11-十六碳烯酸	2.10
38	2-甲基-5-异丙基-二环[3.1.0]己烷-2-醇	2.56	79	十三酸	7.05
39	4-甲基-1-异丙基-3-环己烯-1-醇	7.47	80	油酸	2.51
40	(+)- α -松油醇(对-甲-1-烯-8-醇)	0.90			
41	(S)- $\alpha, \alpha, 4$ -三甲基-3-环己烯-1-甲醇	0.72			

参考文献:

[1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海人民出版社, 1977.

[2] 李时珍. 本草纲目 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1992.

[3] 任周新. 椒目提取物止咳平喘作用的实验研究 [J]. 河南中医学报, 1999, 14(2): 20-21.

[4] 陈孝伯. 用朱丹溪“椒目劫喘”法对哮喘急性发作的临床观察与实验研究 [J]. 辽宁中医杂志, 1983, 7(1): 38-39.

[5] 陈孝伯. 椒目劫喘的临床研究-附 958 例病例分析 [J]. 中医杂志, 1987, 28(12): 899-901.

[6] 金赛红, 谢强敏, 赵余庆, 等. 喘宁胶囊对嗜酸性粒细胞和肥大细胞的抑制作用 [J]. 中草药, 2002, 33(3): 242-244.

[7] 金赛红, 谢强敏, 赵余庆, 等. 喘宁胶囊对多形核粒细胞生成和释放白三烯的抑制作用 [J]. 中草药, 2003, 34(3): 244-247.

[8] 王文泽, 赵余庆, 李 锐. 椒目的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(2): 91-92.

[9] 王文泽, 赵燕燕, 李 锐, 等. 椒目化学成分的研究 [J]. 中草药, 2008, 39(2): 184-186.

[10] 王文泽, 李 锐, 赵余庆. 我国 10 个不同产地抗哮喘中药椒目中 α -亚麻酸的含量测定 [J]. 亚太传统医药, 2005, 12(4): 78-79, 82.

[11] 王文泽, 赵燕燕, 李 锐, 等. 椒目的化学成分与生物活性 [J]. 中草药, 2007, 38(12): 1913-1915.

[12] 胡小泓, 邓淑仪. 超临界 CO₂ 萃取花椒籽油的工艺研究 [J]. 粮油, 2006, (10): 51-52.