

不同产地侧柏木材挥发油研究

雷华平¹, 冯纪南^{2*}, 叶掌文¹¹湘南学院药学院; ²湘南学院 化学生物与环境工程学院, 郴州 423000

摘要: 采用水蒸气蒸馏和超临界二氧化碳萃取提取我国 3 个产地侧柏木材挥发油, 并进行 GC 和 GC-MS 分析。侧柏木材挥发油主要成分为罗汉柏烯和雪松醇, 占挥发油总量的 60% 左右。3 个不同产地侧柏木材挥发油化学成分的差异不大。超临界二氧化碳萃取侧柏木材挥发油的收率是与水蒸气蒸馏的 5 倍, 但它们的化学成分基本相同。

关键词: 侧柏; 挥发油; GC-MS; 保留指数

中图分类号: TQ351

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2016.S.013

Chemical Composition of Essential Oils from Stems of *Platycladus orientalis* Growing in Different Areas

LEI Hua-ping¹, FENG Ji-nan^{2*}, YE Zhang-wen¹¹School of Pharmaceutical Sciences, Xiangnan University; ²School of Chemistry, Biology and Environmental Engineering, Xiangnan University, Chenzhou 423000, China

Abstract: The essential oils from stems of *P. orientalis* growing in 3 areas of China were extracted by hydrodistillation and supercritical fluid extraction, and analyzed by GC and GC-MS. In the essential oil of stems of *P. orientalis*, the main components were thujopsene and cedrol, which accounted for about 60% of the total oils. There were no considerable differences in the essential oil composition among 3 habitats of *P. orientalis*. The yield of the essential oil extracted by SFE was 4 times higher than that obtained by hydrodistillation. However, the chemical composition of the essential oil extracted by SFE was almost the same as that of the hydrodistilled essential oil.

Key words: *Platycladus orientalis*; essential oil; GC-MS; retention index

侧柏 (*Platycladus orientalis*) 别名扁柏、黄柏、香柏等, 是我国的一种常绿乡土树种, 并分布于韩国、日本和伊朗。侧柏木材挥发油是一种具有独特柏木清香的油状液体, 是良好的天然香料, 其应用于香精、空气清新剂、除臭剂、驱虫剂和芳香疗法中。目前仅有徐州产侧柏木材挥发油化学成分的研究报道^[1]。至今还没有同时分析不同产地侧柏木材挥发油并比较它们化学成分差异的报道。在本研究中, 我们采用水蒸气蒸馏和超临界二氧化碳萃取提取我国 3 个产地侧柏木材挥发油, 并进行 GC 和 GC-MS 分析, 结合色谱保留指数鉴定了我国 3 个产地侧柏木材挥发油的化学成分, 探讨侧柏木材挥发油化学成分与侧柏地理分布之间的关系, 并比较侧柏木材挥发油与市售柏木油的成分差异, 为侧柏木材挥

发油的开发利用提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料、仪器和试剂

侧柏木材采于我国的广州中山大学、广东新会和山西昔阳县的太行山中。该植物由中山大学生命科学学院廖文波教授鉴定为柏科侧柏属植物侧柏 (*Platycladus orientalis* Franco)。

柏木油为市售, 为水蒸气蒸馏制得, 经检验, 符合中国柏木油国际标准 (ISO 9843:2002)^[2] 中柏木油的理化特征及主要成分含量的规定。

气相色谱质谱联用仪 (6890GC-5973NMS, Agilent 公司, 美国); 气相色谱仪 (CP-3800, Varian 公司, 美国); C₇-C₃₀ 正构烷烃 (Sigma 公司, 美国); 乙醚、无水硫酸钠为国产分析纯试剂。

1.2 实验方法

1.2.1 挥发油提取

水蒸气蒸馏: 按 2010 版中国药典附录 X D 挥发

收稿日期: 2016-04-22 接受日期: 2016-05-24

基金项目: 湖南省自然科学基金 (2015JJ3111); 湖南省卫生厅科研基金 (B2016092)

* 通讯作者 E-mail: czffjnn@163.com

油测定法。100 g 样品置烧瓶中,加水 500 mL,连接挥发油测定器与回流冷凝管,置电热套中加热至沸,并保持微沸约 5 h,收集挥发油。

超临界二氧化碳萃取:将一定样品装入萃取釜,对萃取釜、分离釜 I 和分离釜 II 分别加热,并启动冷机制冷。当萃取釜、分离釜和冷机储罐温度都达到实验要求时,从 CO₂ 气瓶出来的 CO₂ 经冷机储罐冷却后,通过高压泵打入萃取釜和两个分离釜。当萃取釜和分离釜的压力都达到实验设定值时,开始循环萃取。每间隔一定时间,从分离釜 I 和分离釜 II 放料并称量。侧柏木材挥发油超临界二氧化碳萃取条件为:萃取压力 15 MPa、萃取温度 35 °C、分离釜 I 压力 8 MPa、分离釜 I 温度 60 °C、分离釜 II 压力 5 MPa、分离釜 II 温度 40 °C、CO₂ 流量 30 L/h、萃取时间 1 小时。

所有得到的挥发油经无水硫酸钠脱水,离心除去无水硫酸钠,用乙醚溶解供 GC 和 GC-MS 分析。

1.2.2 GC 分析

色谱柱:DB-5 石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),固定相:5% 苯基 95% 聚二甲基硅氧烷;进样口温度:250 °C,检测器温度:300 °C;载气:氮气,载气流量:2.0 mL/min;进样量:1.00 μL,分流比 30:1;FID 检测器;程序升温:初温 50 °C,5 °C/min 升温至 140 °C,1 °C/min 升温至 155 °C,再以 10 °C/min 升温至 280 °C。挥发油组分的相对含量通过 FID 检测器的峰面积归一化法计算得到,所有相对响应因子假设为 1。

1.2.3 GC-MS 分析

色谱柱:DB-5MS 石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),固定相:5% 苯基 95% 聚二甲基硅氧烷;高纯氮气为载气,流速:每分钟 1.0 mL。气化室和离子源温度分别为 250 °C 和 230 °C。质谱为 EI 模式,质量扫描范围:50 ~ 500 amu。离子源能量 70 eV。溶剂延迟 4 min。其它操作条件同 GC 分析。

1.2.4 化合物鉴定

保留指数 RI 测定:系列正烷烃用正己烷混合溶解,与上述 GC-MS 和 GC 条件一样进样分离,记录 C₇ ~ C₃₀ 各正烷烃保留时间。用线性升温公式计算各成分的保留指数 RI^[3]:

$$RI = 100n + 100(t_x - t_n) / (t_{n+1} - t_n)$$

其中 t_x、t_n 和 t_{n+1} 分别为被分析的组分和碳原子数处于 n 和 n+1 之间的正烷烃(t_n < t_x < t_{n+1})的流出峰保留时间(min)。

挥发油成分的质谱与 NIST02 质谱数据库^[4]的质谱数据比较,这些成分相对于 C₇-C₃₀ 正构烷烃的保留指数与文献值^[5-6]比较,以鉴定这些挥发油成分。

2 结果与分析

2.1 侧柏木材挥发油含量

不同产地侧柏木材挥发油含量有一定差异。广州和广东新会的侧柏木材挥发油含量分别为 0.65% 和 0.75%。文献报道徐州侧柏木材挥发油含量为 1.1%^[1]。山西昔阳侧柏木材挥发油含量比其它产地的高得多,水蒸气蒸馏和超临界萃取的挥发油收率分别为 2.05% 和 10.28%。我们之前的研究表明该产地的侧柏叶挥发油含量也比其它产地的高得多^[7]。这可能与该产地侧柏特殊的生长环境有关,该产地侧柏生长在太行山中的悬崖上或峡谷中,那里多岩石、少土壤、昼夜温差大。超临界二氧化碳萃取山西昔阳侧柏木材油的收率是水蒸气蒸馏挥发油收率的约 5 倍。这一结果与与 Eller 等的报道相吻合^[8]。这说明超临界二氧化碳萃取效率比水蒸气蒸馏高得多。

2.2 侧柏木材挥发油化学成分

由表 1 可见,通过 GC-MS 分析并结合色谱保留指数从侧柏木材挥发油中分离鉴定了 46 个化合物。侧柏木材挥发油化学成分主要为倍半萜类化合物,占挥发油总量的 73.54% ~ 78.39%。三个产地侧柏木材挥发油主要成分都为罗汉柏烯和雪松醇,两者合计占挥发油总量的 60% 左右,与含量测定结果有一定差别^[9]。并且这三个产地侧柏木材挥发油化学成分基本一致,也与徐州产侧柏木材挥发油的化学成分的报道相吻合^[1]。这说明不同产地侧柏木材挥发油化学成分变异性比侧柏叶挥发油的小^[7]。如表 1 所示,虽然超临界二氧化碳萃取山西昔阳侧柏木材挥发油收率是水蒸气蒸馏的约 5 倍,但是超临界二氧化碳萃取的山西昔阳侧柏木材挥发油化学成分与水蒸气蒸馏的基本相同。市售柏木油的主要成分为罗汉柏烯(34.37%)、α-柏木烯(24.68%)、雪松醇(14.12%)和 β-柏木烯(7.41%),符合中国柏木油国际标准中柏木油主要成分相对含量的规定^[2]。市售柏木油的化学成分与侧柏木材挥发油的具有一定的相似性,主要成分都为罗汉柏烯和雪松醇。与侧柏木材挥发油相比,市售柏木油中 α-柏木烯和 β-柏木烯的含量高得多。

这是两者在成分上最大的区别。由于我国的柏木资源有限,常常用其它柏科植物的木材,其中包括侧柏,来生产柏木油^[10]。

表 1 不同产地侧柏木材挥发油和市售柏木油化学成分

Table 1 Chemical composition of essential oils from woods of *P. orientalis* and the cedar oil from market

保留时间 Retention time (min)	化合物(中文名) Name (Chinese)	化合物(英文名) Name (English)	分子式 Formula	分子量 Molecular weight	RI ^a	RI _{lit} ^b	广州 Guangzhou	新会 Xinhui	昔阳 HD	昔阳 SFE
6.30	α-蒎烯	α-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	136	933	939	0.04 ^c	0.01	0.06	-
6.67	α-葑烯	α-Fenchene	C ₁₀ H ₁₆	136	948	953	0.02	-	-	0.01
8.20	3-萜烯	3-Carene	C ₁₀ H ₁₆	136	1009	1011	0.03	-	-	-
8.63	百里香素	p-Cymene	C ₁₀ H ₁₆	136	1025	1026	-	0.01	-	-
12.13	左旋樟脑	L(-)-Camphor	C ₁₀ H ₁₆ O	152	1150	1143	0.01	-	-	-
12.82	冰片	Borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1174	1165	0.03	-	-	-
13.04	4-松油醇	4-Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1182	1177	0.04	0.16	0.01	-
13.46	α-松油醇	α-Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1197	1189	-	0.05	0.25	0.04
13.94	2,4-二甲基苯乙酮	2,4-Dimethylacetophenone	C ₁₀ H ₁₂ O	148	1214	1230	0.13	-	-	-
14.62	百里酚甲醚	Thymol methylether	C ₁₁ H ₁₆ O	164	1239	1235	-	0.24	-	-
15.76	水芹醛	Phellandral	C ₁₀ H ₁₆ O	152	1280		0.04	-	0.01	-
16.27	香芹酚	Carvacrol	C ₁₀ H ₁₄ O	150	1298	1298	0.03	0.07	-	-
17.58	松油醇乙酸酯	Terpinyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	1346	1350	0.04	0.04	0.06	0.03
18.13		Isolongifolene, 9, 10-dehydro-	C ₁₅ H ₂₂	202	1367		0.02	-	0.12	0.16
18.61	β-波旁烯	β-Bourbonene	C ₁₅ H ₂₄	204	1385	1384	0.13	0.07	0.05	0.08
18.94	异长叶烯	Isolongifolene	C ₁₅ H ₂₄	204	1397	1394	0.04	0.09	0.07	0.08
19.60	α-柏木烯	α-Cedrene	C ₁₅ H ₂₄	204	1417	1409	1.01	2.68	1.27	1.94
19.70	石竹烯	Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	1420	1419	0.54	0.69	0.28	0.45
19.86	β-柏木烯	β-Cedrene	C ₁₅ H ₂₄	204	1425	1418	0.75	1.17	0.9	1.42
20.26	罗汉柏烯	Thujopsene	C ₁₅ H ₂₄	204	1437	1429	28.93	8.87	22.09	39.05
20.67	α-雪松烯	α-Himachalene	C ₁₅ H ₂₄	204	1449	1447	0.14	0.13	0.06	0.1
20.84	α-石竹烯	α-Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	1454	1454	0.15	0.14	0.06	-
21.10	α-菖蒲二烯	α-Acoradiene	C ₁₅ H ₂₄	204	1462	1463	-	0.15	0.58	-
21.55		Di-epi-α-cedrene (I)	C ₁₅ H ₂₄	204	1475	-	0.04	-	-	0.08
21.68	α-姜黄烯	α-Curcumene	C ₁₅ H ₂₂	202	1479	1483	0.08	0.32	0.44	0.23
21.75	β-花柏烯	β-Chamigrene	C ₁₅ H ₂₄	204	1481	1475	0.24	0.54	0.79	0.7
22.01	β-桉叶烯	β-Selinene	C ₁₅ H ₂₄	204	1489	1485	-	-	-	0.03
22.27	α-桉叶烯	α-Selinene	C ₁₅ H ₂₄	204	1497	1490	-	-	-	0.06
22.56	β-雪松烯	β-Himachalene	C ₁₅ H ₂₄	204	1504	1499	1.93	0.3	1.23	1.31
22.66	α-花柏烯	α-Chamigrene	C ₁₅ H ₂₄	204	1506	1500	0.83	-	-	-
22.75	花侧柏烯	Cuparene	C ₁₅ H ₂₂	202	1508	1515	2.1	3.49	5.64	5.27
22.90	γ-萜澄茄烯	γ-Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	204	1512	1513	0.07	-	-	0.15
23.10	δ-萜澄茄烯	δ-Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	204	1516	1524	0.11	0.04	0.17	0.12
23.57	去氢白菖蒲烯	Calamenene	C ₁₅ H ₂₂	202	1527	1523	-	0.02	-	-
24.29	榄香醇	Elemol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1543	1547	0.39	0.15	0.45	0.74
24.79	大根香叶烯 B	Germaecene B	C ₁₅ H ₂₄	204	1555	1560	0.27	0.09	-	0.03
24.89	橙花叔醇	trans-Nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1557	1564	-	0.13	0.16	0.09
25.81	石竹烯氧化物	Caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	220	1578	1581	-	0.8	-	-

27.26	雪松醇	Cedrol	C ₁₅ H ₂₄ O	220	1609	1604	34.84	53.99	35.34	24.33
27.79	表雪松醇	Epicedrol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1618	1611	1.18	0.82	0.64	-
28.72	t-毕橙茄醇	t-Cadinol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1635	1640	1.01	-	0.55	0.6
29.44	α-毕橙茄醇	α-Cadinol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1648	1653	1.28	1.19	1.63	0.47
31.24	α-(甜)没药醇	α-Bisabolol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1680	1686	1.59	2.52	1.02	0.8
40.72	阿松香三烯	Abietatriene	C ₂₀ H ₃₀	270	2056	2054	0.01	1.83	-	-
43.49	陶塔酚	Totarol	C ₂₀ H ₃₀ O	286	2314	2302	0.07	0.03	-	-
43.65	铁锈醇	Ferruginol	C ₂₀ H ₃₀ O	286	2333	2325	0.11	0.02	-	-
鉴定化合物合计(%)							78.27	80.85	73.93	78.37
单萜碳氢化合物类							0.09	0.02	0.06	0.01
氧化单萜化合物类							0.32	0.56	0.33	0.07
倍半萜碳氢化合物类							37.38	18.79	33.75	51.26
氧化倍半萜化合物类							40.29	59.6	39.79	27.03
二萜碳氢化合物类							0.01	1.83	0	0
氧化二萜化合物类							0.18	0.05	0	0

^aRI:在 DB-5MS 毛细管柱上由相对于 C₇-C₃₀ 正构烷烃的保留时间计算出的保留指数。

^bRI_{lit}:保留指数文献参考值^[5-6]。

^c:气相色谱 FID 检测器峰面积归一化法计算得到的相对含量。

3 结论

采用水蒸气蒸馏法和超临界二氧化碳萃取法提取了我国 3 个产地侧柏木材挥发油。超临界二氧化碳萃取法提取挥发油的效率远远大于水蒸气蒸馏法的,但两种方法提取的挥发油的成分基本相同。从 3 个产地侧柏木材挥发油中鉴定出 46 个化合物,其主要成分为罗汉柏烯和雪松醇,两者合计占挥发油总量的 60% 左右。比较分析发现 3 个产地侧柏木材挥发油化学成分基本相同。市售柏木油的主要成分与侧柏木材挥发油的相同,但总体上有一定差异。本研究将气相色谱-质谱联用技术结合 Kovats 保留指数比较法鉴定挥发油化学成分。结果表明,这种方法与单纯质谱匹配度的方法相比,大大提高了挥发油化学成分鉴定的准确性,尤其在同组分立体异构体之间的鉴别方面具有很大优越性。

参考文献

- 1 Chen YD(陈友地),Li SX(李淑秀),Yang L(杨伦),et al. Comparative study on chemical constituents of essential oils from several parts of *Platycladus orientalis*. *Chem Ind Forest Prod* (林产化学与工业),1984,1(1):1-11.
- 2 Xu Y(徐易). 中国柏木油(ISO 9843:2002). *Flavour Frag Cosme* (香精香料化妆品),2002,5:46-47.
- 3 Isidorov VA,Krajewska U,Vinogorova VT,et al. Gas chroma-

tographic analysis of essential oil from buds of different birch species with preliminary partition of components. *Biochem Systematics Ecol*,2004,32(1):1-13.

- 4 NIST. Mass Spectral Library, Version. National Institute of Standard and Technology,2002.
- 5 Robert P. Adams. Identification of essential oil components by gas chromatography/quadrupole mass spectrometry. Carol Stream, Illinois, USA: Allured,2001.
- 6 Adams RP. The serrate leaf margined *Juniperus* (Section *Sabina*) of the western hemisphere: systematics and evolution based on leaf essential oils and Random Amplified Polymorphic DNAs (RAPDs). *Biochem System Ecol*,2000,28:975-989.
- 7 Lei HP,Wang YG,Liang FY,et al. Composition and variability of essential oils of *Platycladus orientalis* growing in China. *Biochem System Ecol*,2010,38:1000-10006.
- 8 Eller FJ,Taylor SL. Pressurized fluids for extraction of cedarwood oil from *Juniperus virginiana*. *J Agric Food Chem*,2004,52:2335-2338.
- 9 Lei HP,Liang FY,Wang YG,et al. Simultaneous determination of thujopsene and cedrol in cedarwood oils from *Thuja sutchuenensis* and *Platycladus orientalis* by GC-MS. *J Essential Oil Bearing Plants*,2011,14(1):48-56.
- 10 Adams RP,Li S. The botanical source of Chinese cedarwood oil; *Cupressus funebris* or *Cupressaceae* species? *J Essential Oil Res*,2008,20:235-242.