

## 核桃楸皮挥发油化学成分分析

王淑萍<sup>1,2</sup> 孟祥颖<sup>\*1</sup> 齐晓丽<sup>1</sup> 张晓路<sup>1</sup> 薄华本<sup>1</sup>  
乌 垠<sup>1</sup> 鲍永利 李玉新<sup>\*1</sup><sup>1</sup>(东北师范大学细胞与遗传研究所, 长春 130024) <sup>2</sup>(长春工程学院应用化学系, 长春 130022)

**摘 要** 采用水蒸汽蒸馏法提取核桃楸皮中的挥发油, 用气相色谱/质谱联用法, 鉴定了 39 种化合物, 其中分离出烃类(26 种, 71.80%)、酮类(3 种, 10.83%)、醇类(6 种, 7.96%)、呋喃类(1 种, 5.79%)、酚类(1 种, 1.99%)、脲类(1 种, 0.95%)、酯类(1 种, 0.71%) 7 大类化合物, 有 3 类(7 种, 33.93%) 为已知药用成分, 为进一步评价其质量和开发新药提供了基础数据。

**关键词** 核桃楸皮, 挥发油, 气相色谱/质谱

## 1 引 言

核桃楸皮又名楸树皮, 为胡桃科植物核桃楸(*Juglans mandshurica* Maxim) 的枝皮或干皮。核桃楸主要分布在我国的东北、朝鲜和俄罗斯。核桃楸皮作为中药材, 有清热解毒、抗菌消炎和明目等功效。临床用于治疗肠炎、细菌性痢疾、骨结核、麦粒肿等疾病<sup>[1]</sup>, 也有治疗癌症的报道<sup>[2-4]</sup>。药理学研究证实核桃楸的水提取物或乙醇提取物确实具有抑制肿瘤细胞增殖的活性<sup>[5,6]</sup>。迄今, 虽然对核桃楸皮中抗肿瘤成分的研究较多, 但对其挥发油化学成分的分析鉴定尚未见报道。本实验通过水蒸气蒸馏法提取核桃楸皮挥发油, 采用气相色谱/质谱联用方法对其化学成分进行了分析研究, 从中发现了 7 类(39 种) 化合物, 其中 3 类(7 种, 33.93%) 为已知药用成分, 为核桃楸皮挥发油的开发利用提供了重要依据。

## 2 实验部分

## 2.1 实验仪器、材料和试剂

HP6890GC 气相色谱/HP5973MS 质谱联用仪(美国惠普公司)。挥发油提取装置(天津玻璃仪器厂, 容量为 1000 mL)。核桃楸皮 2004 年 2 月下旬采于吉林省辉南县, 经鉴定为核桃楸的干皮。鲜核桃楸皮剪成小块, 自然阴干。乙醚和无水硫酸钠均为分析纯。

## 2.2 挥发油的提取

称取核桃楸皮 300 g, 于挥发油提取装置中加水、沸石进行水蒸气蒸馏 6 h, 得黄色核桃楸皮挥发油约 0.2 mL, 用乙醚将油反复溶出, 加无水硫酸钠脱水<sup>[7]</sup>。挥发油得率 0.07 mL/100 g。

## 2.3 挥发油成分的分离与鉴定

色谱条件: HP-1 色谱柱, 50 m × 0.32 mm i. d. × 0.52 μm(膜厚); 进样口温度 260℃; 柱温: 初始温度 60℃  $\xrightarrow{8^\circ\text{C}/\text{min}}$  180℃  $\xrightarrow{2^\circ\text{C}/\text{min}}$  260℃ (30 min)。质谱条件: 载气为 He 气, 流量 1.0 mL/min, 电离方式 EI, 电子能量 70 eV。数据采集扫描模式: 全扫描。进样量: 1 μL。离子源温度: 200℃。按上述实验条件对核桃楸皮挥发油化学成分进行分析。经美国 NIST 98. L 质谱库检索, 分析确定各化学成分, 按峰面积归一化测得各成分相对质量百分含量。

## 3 结果与讨论

按上述色谱-质谱条件对挥发油进行分析, 获得的总离子流图见图 1。经分析确定的 39 种化合物及其相对百分含量示于表 1。其中含有烃类(71.80%)、酮类(10.83%)、醇类(7.96%)、呋喃类(5.79%)、酚类(1.99%)、脲类(0.95%)、脂类(0.71%) 7 大类 39 种化合物。这些化合物中以萜类化

合物为主(67.47%),单萜1种(1.46%),倍半萜23种(66.01%);含氧倍半萜9种(28.86%),不含氧倍半萜14种(43.15%)。鉴定的39种化合物,(-)-异香橙烯-(v)含量最高(12.06%);氧化石竹烯次之(8.37%);含量高于4%的还有1,5,5,8-四甲基-[1R-(1R\*,3E,7E,11R\*)]-12-氧杂二环<sup>[9,10]</sup>十二-3,7-双烯(7.54%)、7-异丁基-3,4-二氢-1(2H)-萘酮(6.83%)、1,7,7-三甲基-2-乙烯基双环[2.2.1]庚烯-2(6.39%)、2-乙酰基呋喃(5.79%)、 $\gamma$ -(1)-环氧化古芸烯(5.33%)、石竹烯(4.82%)、 $\alpha$ -石竹烯(4.53%)等7种化合物。

实验结果显示,倍半萜是核桃楸皮挥发油的主要成分鉴定

表1 核桃楸皮挥发油化学成分GC/MS分析结果

Table 1 Gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) analysis result of the volatile oil in the stem-bark of *Juglans*

编号 No.	保留值 Retention time (min)	化合物 Components	分子式 Formula	相对含量 Relative content (%)	符合度 Quality (%)
1	6.37	甲氧基苯基脒 Oxime-, methoxy-phenyl-	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	0.95	87
2	9.95	3,7-二甲基-1,6-二庚烯-3-醇 1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.45	93
3	12.72	2-乙酰基呋喃 2-Ethaneylfuran	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	5.79	80
4	13.64	双环[3.2.1]-4-甲基辛-3-烯-2-酮 Bicyclo[3.2.1]4-methyloct-3-en-2-one	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	1.66	83
5	15.93	1-乙烯基-1-甲基-2,4-双(1-甲基乙烯基)-[1S-(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,4 $\beta$ )]-环己烷 Cyclohexane,1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-, [1S-(1.alpha.,2.beta.,4.beta.)]-	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.39	95
6	16.34	异丁子香烯 Isocaryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.86	98
7	16.64	石竹烯 Caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	4.82	98
8	16.71	$\gamma$ -榄香烯 $\gamma$ -Elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.39	98
9	17.31	$\alpha$ -石竹烯 $\alpha$ -Caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	4.53	97
10	17.62	1,1,4,7-四甲基-1a,2,3,5,6,7,7a,7b-八氢-[1aR,-(1 $\alpha\alpha$ ,7 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,7 $\beta\alpha$ ,)]-1H-洋甘菊萜 1H-Cycloprop[e]azulene, 1a,2,3,5,6,7,7a,7b-octahydro-1,1,4,7-tetramethyl-, [1aR-(1a.alpha.,7.alpha.,7a.beta.,7b.alpha.)]-	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.39	93
11	17.79	4a-甲基-1-亚甲基-7-(1-甲基乙烯基)-[4aR-(4 $\alpha\alpha$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha\beta$ )]-十氢萘 Naphthalene, decahydro-4a-methyl-1-methylene-7-(methylethenyl)-, [4aR-(4a.alpha.,7.alpha.,8a.beta.)]-	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	2.96	98
12	18.15	4a,8-二甲基-2-(1-甲基乙烯基)-[2R-(2 $\alpha$ ,4 $\alpha\alpha$ ,8 $\alpha\beta$ )]-1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢萘 Naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-4a,8-dimethyl-2-(1-methylethenyl)-, [2R-(2.alpha.,4a.alpha.,8a.beta.)]-	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.06	95
13	18.55	4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-1,2,3,5,6,8a-六氢-(1S-顺式)-萘 Naphthalene, 1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-(1-methylethyl)-, (1S-cis)-	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.70	78
14	18.79	亚甲基-2b-羟甲基-3,3-二甲基-4b-(3-甲基丁-2-烯基)环己烷 Methyidene-2b-hydroxymethyl-3,3-dimethyl-4b-(3-methylbut-2-enyl)-cyclohexane	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	1.62	89
15	18.95	卡达烯 Cadala	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	0.49	90
16	19.01	1,8a-二甲基-7-(1-甲基乙烯基)-[1R-(1 $\alpha$ ,7 $\beta$ ,8 $\alpha\alpha$ ,)]-1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢萘 Naphthalene, 1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-1,8a-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-, [1R,(1.alpha.,7.beta.,8a.alpha.)]-	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.62	94
17	19.23	1R,3Z,9S-4,11,11-三甲基-8-亚甲基双环[7.2.0]十一-3-烯 1R,3Z,9S-4,11,11-Trimethyl-8-methylenebicyclo[7.2.0]undec-3ene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.82	92
18	19.30	1,5-二乙烯基-2,3-二甲基-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,5 $\beta$ )-环己烷 Cyclohexane,1,5-diethenyl-2,3-dimethyl-, (1.alpha.,2.alpha.,3.alpha.,5.beta.)-	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub>	0.98	64
19	19.75	3,7,11-三甲基-(Z,E)-1,3,6,10-十二碳四烯 1,3,6,10-Dodecatetraene,3,7,11-trimethyl-,(Z,E)-	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.69	86
20	20.08	氧化石竹烯 Caryophyllene oxide	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	8.37	94
21	20.26	依兰烯 Ylangene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.12	95
22	20.37	茨烯 Camphene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1.46	90
23	20.68	1,5,5,8-四甲基-[1R-(1R*,3E,7E,11R*)]-12-氧杂二环[9,1,0]十二-3,7-双烯 12-Oxabicyclo[9,1,0]dodeca-3,7-diene, 1,5,5,8-tetramethyl-, [1R-(1R*,3E,7E,11R*)]-	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	7.54	81
24	20.76	1,4-二甲基-8-异亚丙基三环[5.3.0.0(4.10)]癸烷 1,4-Dimethyl-8-isopropylidenetricyclo[5.3.0.0(4.10)]decane	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.34	72

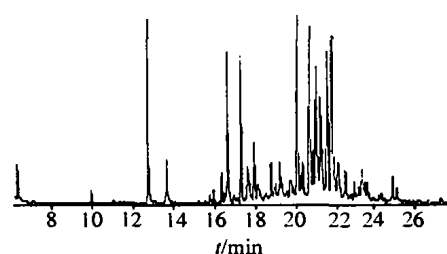


图1 核桃楸皮挥发油成分GC/MS总离子流图

Fig.1 Total ions flow diagram of the volatile oil composition of the stem-bark of *Juglans*

续表 1 (continued Table 1)

编号 No.	保留值 Retention time (min)	化合物 Components	分子式 Formula	相对含量 Relative content (%)	符合度 Quality (%)
25	20.85	1-[2-[2-甲基-2-(5-甲基-2-呋喃基)-丙基]-环丙基]-乙基酮 1-[2-[2-Methyl-2-(5-methyl-furan-2-yl)-propyl]-cyclopropyl]-ethanone	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	2.34	83
26	21.00	1,7,7-三甲基-2-乙烯基双环[2.2.1]庚烯-2 1,7,7-Trimethyl-2-vinyldicyclo[2.2.1]hept-2-ene	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	6.39	90
27	21.07	环氧化马兜铃烯 Aristolene epoxide	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	1.36	87
28	21.22	γ-(1)-环氧化古芸烯 γ-Gurjunenepoxide-(1)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	5.33	94
29	21.30	10,10-二甲基-2,6-二亚甲基双环[7.2.0]十一烷-5β-醇 10,10-Dimethyl-2,6-dimethylenebicyclo[7.2.0]undecan-5.β.-ol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	1.82	97
30	21.55	7-(1,1-二甲基乙基)-3,4-二氢-1(2H)-萘酮 1(2H)-Naphthalenone,7-(1,1-dimethylethyl)-3,4dihydro	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O	6.83	98
31	21.78	(-)-异香橙烯-(v) (-)Isoaromadendrene-(v)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	12.06	95
32	22.09	1-甲基-6-亚甲基双环[3.2.0]庚烷 1-Methyl-6-methyl enebicyclo[3.2.0]heptane	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub>	2.73	70
33	22.43	β-蒎草烯 β-Humulene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.41	93
34	22.87	2-异丙烯基-4a,8-二甲基-1,2,3,4,4a,5,6,7-八氢萘 2-Isopropenyl-4a,8-dimethyl-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydronaphthalene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.87	87
35	23.09	α,α,4a,8-四甲基-1,2,3,4,4a,8a-六氢化-[2R-(2α,4α,8α)]-2-萘甲醇 2-Naphthalenemethanol,1,2,3,4,4a,8a-hexahydro-.alpha.,.alpha.,4a,8-tetramethyl-,[2R-(2.alpha.,4a.alpha.,8a.alpha.)]-	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	1.12	86
36	23.26	4,4,5,7-四甲基香豆素-6-醇 Coumarin-6-ol,4,4,5,7-tetramethyl	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	1.62	84
37	23.53	6-异丙烯基-4,8a-二甲基-1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢萘-2-酚 6-Isopropenyl-4,8a-dimethyl-1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-naphthalen-2-ol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	1.99	95
38	24.76	7R,8R-8-羟基-4-异亚丙基-7-甲基双环[5.3.1]十一碳-1-烯 7R,8R-8-Hydroxy-4-isopropylidene-7-methylbicyclo[5.3.1]undec-1-ene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	1.33	93
39	24.96	三氟乙酸-2-甲氧基苯基酯 Acetic acid, trifluoro-,2-methoxyphenyl ester	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> F <sub>3</sub> O	0.71	84

出的 23 种倍半萜中,(-)-异香橙烯-(v)、γ-(1)-环氧化古芸烯、1,1,4,7-四甲基-1a,2,3,5,6,7,7a,7b-八氢-[1aR,-(1aα,7α,7aβ,7bα,)]-1H-环丙(洋)甘菊萸、1,4-二甲基-8-异亚丙基三环[5.3.0.0(4.10)]癸烷 4 种倍半萜属于萸类化合物(19.12%)。萸类化合物是由五元环和七元环拼合而成,多具有抑菌、抗肿瘤等生物学活性。1,1,4,7-四甲基-1a,2,3,5,6,7,7a,7b-八氢-[1aR,-(1aα,7α,7aβ,7bα,)]-1H-环丙(洋)甘菊萸具有消炎作用。倍半萜类的石竹烯具有平喘作用,是治疗老年慢性支气管炎的有效成分之一<sup>[8]</sup>。氧化石竹烯有抗菌消炎和抗真菌等活性<sup>[9]</sup>,也是抗胃溃疡的活性成分。故推测核桃楸皮挥发油具有抗菌消炎、抗肿瘤的生物活性。图 2 是萸类化合物的代表物 1,4-二甲基-8-异亚丙基三环[5.3.0.0(4.10)]癸烷的 MS 图谱,其分子量为 204,其它主要质谱峰为 m/z 204(M<sup>+</sup>), 43(基峰), 189 和 161 等<sup>[10]</sup>。图 3 是石竹烯的 MS 图谱,其分子量为 204,主要质谱峰为 m/z 204(M<sup>+</sup>), 189, 175 和 161 等<sup>[10]</sup>。

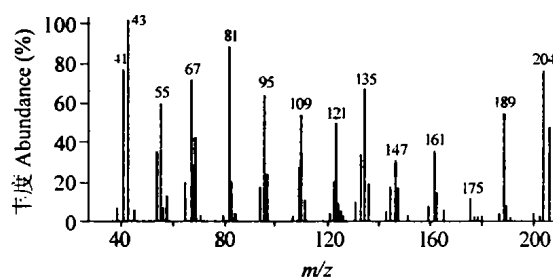


图 2 1,4-二甲基-8-异亚丙基三环[5.3.0.0(4.10)]癸烷 MS 图谱

Fig. 2 Mass spectra of 1,4-dimethyl-8-isopropylidene-tricyclo[5.3.0.0(4.10)]decane

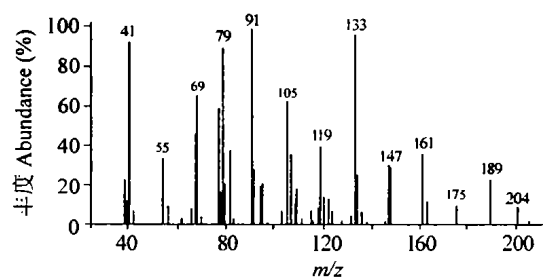


图 3 石竹烯 MS 图谱

Fig. 3 Mass spectra of caryophyllene

除倍半萜类有效成分外,核桃楸皮挥发油中含有的 4,4,5,7-四甲基-6-醇属于香豆素类成分,香豆素类成分具有松弛平滑肌,扩张血管及抗凝血作用。4,4,5,7-四甲基香豆素-6-醇含有羟基,羟基香豆素类还有防紫外线损伤和抗辐射的作用。含量超过 4% 的 9 种化合物中,4 种具有已知药用活性(30.58%),有 2 种

化合物(-)-异香橙烯-(v)(12.06%)和氧化石竹烯(8.37%)的相对含量居 39 种被鉴定化合物的首位,可见核桃楸皮挥发油具有极高的药用开发价值。从以上讨论得知,核桃楸皮挥发油中 3 类已知药用成分是倍半萜类、石竹烯类、香豆素类。7 种已知药用成分是(-)-异香橙烯-(v)、 $\gamma$ -(1)-环氧化古芸烯、1,1,4,7-四甲基-1a,2,3,5,6,7,7a,7b-八氢-[1aR,-(1a $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,7a $\beta$ ,7b $\alpha$ ,)]-1H-环丙(洋)甘菊萹、1,4-二甲基-8-异亚丙基三环[5.3.0.0(4.10)]癸烷、石竹烯、氧化石竹烯、4,4,5,7-四甲基-6-醇。另外,从核桃楸皮挥发油分离出的含氟酯类、蒾类化合物在一般植物的挥发油中较罕见,有待深入研究。

## References

- 1 Chinese Traditional Medicine Institute, Jilin Province(吉林省中医中药研究所), Nature Preserve of Changbai Mountain(长白山自然保护区), Department of Biology, Northeast Normal University(东北师范大学生物系). *Changbai Mountain of Flora Medicine Herbal*(长白山植物药志). Changchun(长春): Jilin People Press(吉林人民出版社), 1982: 203 ~ 205
- 2 Min B S, Lee S Y, Kin J H, Lee J K, Kin T K, Kin D H, Kin Y H, Joung H, Lee H K, Naka-mura N, Miyashiro H, Hattori M. *Biol. Pharm. Bull.*, 2003, 26(7): 10 ~ 42
- 3 Zhang Yeping(张野平), Yang Zhibo(杨志博), Jing Yongkui(景永奎). *Journal of Shenyang Pharmaceutical Institute*(沈阳药学院学报), 1993, 10(4): 271 ~ 274
- 4 Li G, Xu H M, Choi H G, Lee S H, Jahng Y D, Lee C S, Moo D C, Woo M H, Son J K. *Chem. Pharm. Bull.*, 2003, 51(3): 262
- 5 Wang Shaodong(王少东), Tuo Hanwei(脱韩伟). *Journal of Liao Ning Chinese Traditional Medicine*(辽宁中医药杂志), 1990, 14(11): 37 ~ 39
- 6 Song Hua(宋 华), Bao Yongming(包永明), Zhang Hongmei(张红梅), An Lijia(安利佳). *Journal of Da Lian Institute of Light Industry*(大连轻工业学院学报), 2001, 20(2): 109
- 7 Meng Xiangying(孟祥颖), Guo Liang(郭 良), Yang Ming(杨 明), Li Yuxin(李玉新). *Chinese J. Anal. Chem.*(分析化学), 2003, 31(6): 689 ~ 693
- 8 Feng Shilan(封士兰), Pan Xuan(潘 宣). *Chinese Traditional Patent Medicine* 中成药, 2000, 22(6): 439
- 9 Tang Xiaojiang(唐晓江), Huang Huarong(黄华荣), Fang Tiezheng(方铁铮), Zhang Cuiping(张萃平), Zhang Yuan(张 援), Wu Banghua(吴邦华), Xu Shibo(许实波). *China Journal of Chinese Materia Medica*(中国中药杂志), 2003, 28(5): 427
- 10 Yu Shilin(于世林), Li Yinwei(李寅蔚). *Analysis Means of Spectrum*(波谱分析方法). Chongqing(重庆): Chongqing University Press(重庆大学出版社), 2000: 196 ~ 201

## Analysis of the Volatile Oil from the Stem-Bark of *Juglans Mandshurica Maxim* (L.)

Wang Shuping<sup>1,2</sup>, Meng Xiangying<sup>\*1</sup>, Qi Xiaoli<sup>1</sup>, Zhang Xiaolu<sup>1</sup>, Bo Huaben<sup>1</sup>,  
Wu Yin<sup>1</sup>, Bao Yongli<sup>1</sup>, Li Yuxin<sup>\*1</sup>

<sup>1</sup>(Institute of Genetic and Cytology, Northeast Normal University, Changchun 130024)

<sup>2</sup>(Department of Applied Chemistry, Changchun Institute of Technology, Changchun 130022)

**Abstract** Volatile oil extracted from the stem-bark of *Juglans mandshurica Maxim*(L.) by steam distillation, was analysed by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). Thirty-nine compounds in it have been identified, including seven classes of hydrocarbons(26, 71.80%), ketones(3 kinds, 10.83%), alcohols(6 kinds, 7.96%), furans (1 kind, 5.79%), phenol(1 kind, 1.99%), oxim (1 kind, 0.95%), ester(1 kinds, 0.71%). The results can provide the identifice basis for evaluating its quality and for developing new drugs.

**Keywords** Stem-bark of *Juglans mandshurica Maxim* (L.), volatile oil, gas chromatography-mass spectrometry

(Received 10 June 2004; accepted 18 March 2005)