

荆条挥发油中 β -丁香烯的提取分离*

刘晶鑫, 谢建春, 孙宝国, 王帅斌

(北京工商大学化学与环境工程学院, 北京, 100037)

摘 要 首次从荆条植物中分离得到 β -丁香烯。利用水蒸气蒸馏法提取荆条挥发油, 得油率 1.2%。经减压精馏、硅胶柱色谱、硝酸银-硅胶柱色谱等分离过程得到产物 β -丁香烯, 色谱纯度 98.2%。通过红外光谱、质谱、核磁共振确认了结构。

关键词 荆条, 挥发油, 分离, β -丁香烯, 结构分析

荆条 [*Vitex negundo* L. var. *heterophyl* (Franch.) Rehd.] 为马鞭草科牡荆属落叶灌木或小乔木, 广泛分布于我国华北、东北、西北、华中、西南等地的山区丘陵地带。荆条的叶、花、枝等部位均具有宜人的清香、凉香香气。荆条油主要由蒎烯、 β -丁香烯、水芹烯、萜品烯、香桉烯、氧化丁香烯、 α -桉叶油醇等多个单萜及倍半萜化合物构成^[1-3]。 β -丁香烯, 有平喘、镇咳、祛痰作用, 临床上用于治疗气管炎, 此外, 它还是允许使用的食用香料^[4]。但有关从荆条植物中分离 β -丁香烯尚未见报道。本文利用水蒸气法提取精油、减压精馏、硅胶色谱方法从荆条油中分离出 β -丁香烯单体(见图 1), 并采用气相色谱-质谱联用、红外光谱、核磁共振谱进行分析。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

荆条, 采于北京西北部山区, 自然阴干。

FZ/02 型微型植物试样粉碎机, 天津市泰斯特仪器有限公司; 半微量精馏装置一套, 北京玻璃仪器厂烧制; 化学杂交泵 ILMVAC GmbH 109021 < 0.3Pa, 北京桑翌科技发展有限公司; RE-52A 旋转蒸发器, 上海亚荣生化仪器。

无水硫酸钠、二氯甲烷、乙醚、石油醚 (30~60℃)、硝酸银, 均为分析纯, 北京化学试剂公司; 硅胶 (100~200 目), 国药集团化学试剂有限公司。

Agilent 6890N/5973I 气相色谱-质谱联用仪; Bruker Vector22 傅立叶变换红外光谱仪; Bruker VANCE-400MHz 核磁共振仪。

1.2 实验方法

第一作者: 硕士研究生。

* 北京市优秀人才培养资助 (No. 20051D05003101)

收稿日期: 2007-07-18, 改回日期: 2007-08-31

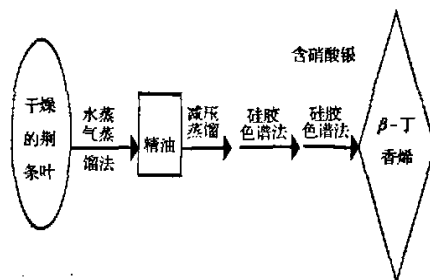


图 1 实验流程图

1.2.1 水蒸气蒸馏方法提取挥发油

在 1 000 mL 三口烧瓶中加入粉碎的荆条叶 870 g, 用高压锅产生蒸汽, 并通过橡胶管使蒸汽通入三口烧瓶中, 收集冷凝液, 分出上层淡黄色精油 2 g, GC-MS 分析 β -丁香烯的含量为 25.0%, 下层再用二氯甲烷萃取, 萃取液干燥, 除去溶剂得淡黄色精油 8 g, GC-MS 分析 β -丁香烯的含量为 18.5%。两部分精油合并, 计算得率为 1.2%。

1.2.2 β -丁香烯的分离

(1) 精馏。将 6g 精油装入半微量精馏装置, 先常压蒸馏 1h, 然后减压蒸馏收集 53℃/187Pa 的馏分 630 mg, GC-MS 分析 β -丁香烯含量为 45%。

(2) 硅胶柱分离。精馏收集的馏分再用硅胶色谱柱分离。以硅胶为吸附剂, 用石油醚进行洗脱, 每 10 mL 收集 1 个试管, 根据 TLC 检测结果, 将前 80 管合并, 旋转蒸发浓缩。浓缩液再用硅胶柱分离, 石油醚洗脱, 每 10 mL 收集 1 试管, 根据 TLC 分析将 18~30 管流分合并, 旋转蒸发浓缩, 再用 N_2 缓慢吹扫, GC-MS 分析, β -丁香烯含量为 86.2%。

(3) 硝酸银-硅胶色谱柱分离。①含有硝酸银的硅胶的制备^[5]: 称取 100g 硅胶, 加入含有 10g 硝酸银的水溶液 160mL (使其浸没硅胶), 在沸水浴中加热搅拌 30min, 冷却、抽滤, 120℃ 的真空干燥箱内活化 20h, 备用; ②硝酸银-硅胶色谱柱分离: 以经活化后的

硝酸银硅胶为吸附剂^[5],用10:1体积比的石油醚-乙醚混合溶剂进行洗脱,每10 mL收集1个试管,根据TLC分析将91~100管合并,旋转蒸发浓缩,再用氮气缓慢吹扫,GC-MS分析, β -丁香烯含量为98.2%。

1.2.3 气-质联机分析条件

HP-5 ms (30m \times 0.32mm \times 0.25 μ m) 色谱柱,起始温度44 $^{\circ}$ C,8 $^{\circ}$ C/min的速率升温到280 $^{\circ}$ C,保持2min;进样口温度260 $^{\circ}$ C;进样量1 μ L,分流比(60:1);载气N₂,流量1 mL/min。离子源温度230 $^{\circ}$ C,四极杆温度150 $^{\circ}$ C;电子倍增器电压980V;电离能量71eV;质量扫描范围30~450amu;溶剂延迟2.5min。

1.2.4 结构鉴定

(1)质谱分析:用气-质联机总离子流图中相应保留时间谱峰对应的质谱图进行。

(2)红外光谱分析:KBr液膜法。

(3)核磁共振谱分析:用氘代氯仿为溶剂,400MHz核磁共振仪分析,四甲基硅烷为参比。

2 结果与讨论

首先水蒸气蒸馏法制备精油、再通过精馏、硅胶柱色谱、硝酸银-硅胶柱色谱分离,得到 β -丁香烯,含量为98.2%,是无色略有淡黄色的粘稠液体,具有辛香、木香、柑橘香、樟脑香香气特征,其外观及香气特征与文献报道一致^[4]。

图2为分离产物的质谱图,204为分子离子峰,与 β -丁香烯的分子质量一致,主要碎片峰(m/z)为:189、175、161、147、133、120、105、93、79、69、55、41。通过NIST02标准质谱库检索,分离产物质谱图与 β -丁香烯的标准质谱图匹配度为99。

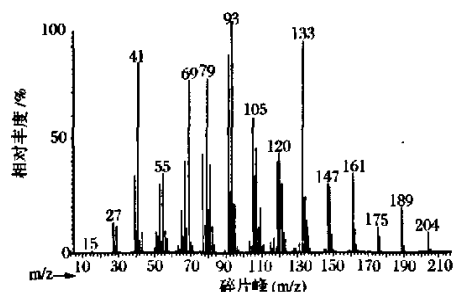


图2 产物 β -丁香烯的质谱图

图3为产物的红外光谱图,其中3067 cm^{-1} 为不饱和双键上氢的伸缩振动,2923 cm^{-1} 和2856 cm^{-1} 为饱和烷烃上氢的伸缩振动,1670 cm^{-1} 为烯烃双键不对称伸缩振动。

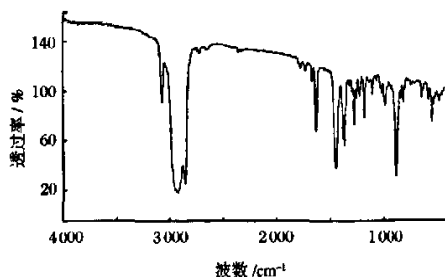


图3 产物 β -丁香烯的红外谱图

图4、图5分别为产物 β -丁香烯的¹HNMR、¹³CNMR谱图,按照图5对 β -丁香烯化合物结构中C、H的标注位置,化学位移(ppm)归属列于表1。

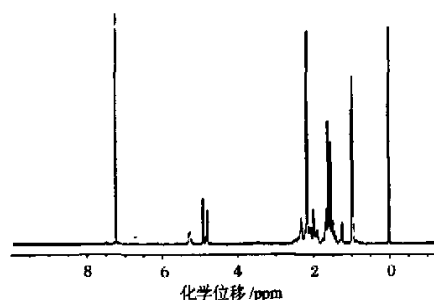


图4 产物 β -丁香烯的¹HNMR谱图

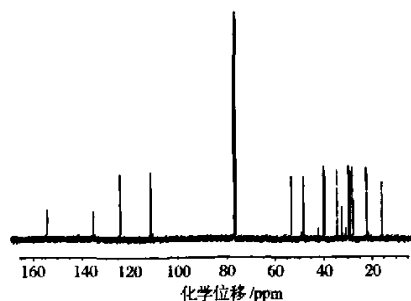


图5 产物 β -丁香烯的¹³CNMR谱图

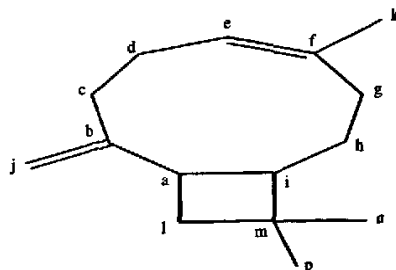


图6 β -丁香烯的结构式

表 1 产物 β -丁香烯的 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱图解析

位置标号	$\delta_{\text{C}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$	位置标号	$\delta_{\text{C}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$
a	48.44	5.29	i	53.56	1.99
b	154.66	—	j	111.61	4.94; 4.82
c	34.76	2.33; 1.99	k	22.60	1.65
d	30.03	2.31; 2.01	l	40.34	2.17; 1.69
e	124.24	2.34	m	32.96	—
f	135.44	—	n	29.71	1.00
g	31.32	2.31; 1.99	p	29.71	1.00
h	28.32	1.50; 1.26			

“—”表示相连碳上无氢;“ppm”是化学位移的单位,表示百万分之一,即 10^{-6}

综合产物的外观特征、质谱分析、红外分析及核磁共振^[6],基本确认所分离化合物为 β -丁香烯。

3 结 论

首次从荆条植物中分离得到 β -丁香烯。首先水蒸气蒸馏制备精油,得率 1.2%,然后通过精馏进行初步分离,再采用硅胶柱色谱、含硝酸银的硅胶柱色谱进一步分离得到单体物质 β -丁香烯(纯度 98.2%)。产物结构经过红外、质谱、碳核磁、氢核磁进行了确认。

参 考 文 献

1 谢建春,孙宝国,郑福平,等.固相微萃取/气-质联机分析

荆条叶、枝的头香香气[J].食品科技,2006(10):260~263

2 谢建春,孙宝国,郑福平,等.荆条叶精油的 CO_2 超临界流体萃取工艺研究[J].中药材,2005,28(12):1100~1102

3 谢建春,孙宝国,王小波.荆条油制备、分析及在食用香精配方中的应用[J].食品研究与开发,2006,27(1):89~93

4 孙宝国.食用调香术[M].北京:化学工业出版社,2003.80~81

5 夏向东,吕飞杰,台建祥,等.硅胶和硝酸银硅胶柱层析分离生育酚与生育三烯酚[J].中国粮油学报,2004,19(3):85~88

6 赵瑶兴,孙祥玉编著.有机分子结构光谱鉴定[M].北京:科学出版社,2003

Extraction and Separation of β -caryophyllene from Leaf Oil of *Vitex negundo* L. var. heterophyl (Franch.) Rehd

Liu Jingxin, Xie Jianchun, Sun Baoguo, Wang Shuaibin

(School of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100037, China)

ABSTRACT Volatile oil was extracted from leaves of *Vitex negundo* L. var. heterophyl (Franch.) Rehd by steam distillation (SD). The extraction yield of volatile oil by SD was 1.2%. First, the volatile oil was rectified. Then the target fraction was further purified by silica gel column chromatography and silica gel impregnated with silver nitrate column chromatography. Finally, β -caryophyllene was analyzed with infrared spectroscopy, gas chromatography-mass spectroscopy (relative peak areas was 98.2%), and nuclear magnetic resonance spectroscopy.

Key words *Vitex negundo* L. var. heterophyl (Franch.) Rehd, volatile oil, separation, β -caryophyllene, structure analysis

政策 法规 标准

我国将出台萨其玛国家标准

由台资企业徐福记主推的萨其玛质量标准,已获国家标准主管部门正式立项,我国将诞生萨其玛国家质量标准。

随着市民消费水平和口味的提高,携带方便的小包装萨其玛已逐渐走入千家万户的早餐行列。据中国食品工业协会一项调查数据显示,国内每年萨其玛的消费量呈两位数增长,2006年,全国消费者一年吃掉 50 万吨萨其玛,价格超过 50 亿元。据悉,目前萨其玛分为南北两派,北派萨其玛个子大,口感较硬、较脆,表面一般附有芝麻;南派萨其玛也称广式萨其玛,口感比较酥松。两种派系的萨其玛制作方式和原料都有所不同。目前,仍有不少违法商贩,在一些三无小作坊里面生产萨其玛,为了让萨其玛蓬松,就添加硼砂。硼砂是一种有毒物质,达到一定食用量时,可损害人的脑、肝、肾脏及皮肤粘膜;其急性中毒症状为呕吐、腹泻、红斑、休克、昏迷等。另外,制作萨其玛不换油,半年都用一锅油,也是一个严重的食品安全问题。