

天胡荽與兩面針葉部抽取出精油成分 之比較研究

Comparison on the Essential Oil Constituents from *Hydrocotyle
sibthorpioides* Lam. and Leaves of *Zanthoxylum nitidum* (Roxb.)

郭文隆

崇仁醫護管理專科學校 通識中心 助理教授

朱仲彬

崇仁醫護管理專科學校 護理科 講師

周育寬、溫淑玉

中原大學化學系 研究生

謝博進*

中原大學化學系 副教授

摘要

本研究旨在探討由天胡荽與兩面針葉部抽取出之精油成分及收油率之差異性，在天胡荽部分共抽取出精油成分三十四種；而由兩面針葉部部分共抽取出精油成分二十四種，其中兩者均有得到的精油成分有八個： β -Elemene、 β -Ionone、 α -Humulene、 β -Bisabolene、 β -Caryophyllene、 α -Selinene、Caryophyllene oxide 和 Phytol；而兩者經處理後以水蒸汽蒸餾帶出揮發精油，得其之中性精油其平均收油率(V%)分別為 0.211 % 和 0.046 %。

關鍵詞：天胡荽、兩面針、精油

*通訊地址：桃園縣中壢市中北路 200 號 Tel : 03-2653328 Email : borjinn@cycu.edu.tw

緒論

天然物精油現今已廣泛的被研究與利用，而天胡荽精油在歷年的研究中僅利用 GC-MS 比對，仍未有對其精油成分做分離，引發我們對此植物精油探討的興趣。本研究選此植物全草精油成分做研究並與兩面針精油所含的成分加以比較；由現有學者對兩面針化學成分的研究可知，已從兩面針分離得到有：生物鹼類(Alkaloids)¹、黃酮類 (Flavonoid)、木質素類、微量元素等，而有關揮發油的研究，根據文獻²研究知，而比對八種本屬植物葉部精油之成分探討，其中在兩面針葉部精油中比對出的化合物有： α -cubebene、 β -elemene、 β -caryophyllene、Omadendrene、 α -humulene、Germacrene D、 β -selinene、 α -selinene、 δ -cadinene、 β -cadinene、2-tridecanone、Caryophyllene oxide、2-alkanone 等十三種。但卻未徹底對兩面針的精油進行成分分析之研究，也無針對分析方法作進一步探討，因此引起強烈研究的興趣，故對天胡荽與兩面針葉部成分與抽取分析方法進行研究，期望能對此得到更深入的了解。

天胡荽，學名〔*Hydrocotyle sibthorpioides* (Lam.)〕，屬於繖形科植物，又名破銅錢、盆上芫荽、金錢草、滿天星、明鏡草、遍地錦、星秀草。天胡荽為多年生草本，全台灣各地都有，一般自採自用。

天胡荽其莖細長而匍匐，莖節處生根及葉，單葉互生圓形或腎形，直徑 0.5~1.5cm，不裂或掌形 5~7 淺裂，裂片寬倒卵形，邊緣具鈍齒，上面無毛或兩面有疏柔毛；葉柄長 0.5~8cm。小花綠白色或淺紅紫色，10~15 朵具成圓頭狀傘形花序，單生葉腋，總梗細長，小花無梗，萼齒不顯著，花瓣卵形。雙懸果近圓形，長 1~1.5mm，側面扁平，無毛，光滑或有多數小斑點，背稜和中稜明顯。花期春季。生於田邊、水溝邊、村落附近、林下及濕潤草地及花盆中；喜多水潮濕的環境，忌乾旱和嚴寒。天胡荽全草含黃酮類、酚類、氨基酸、揮發油，還含香豆精。其藥理作用有清熱、利尿、消腫、解毒，用於黃疸型傳染性肝炎、肝硬化腹水、膽石症、泌尿系感染、泌尿系結石等^{3,4,5,6}。

兩面針，學名〔*Zanthoxylum nitidum* (Roxb.)〕⁷，又名雙面刺、滿面針、入地金牛、土花椒、胡椒勒、鳥踏刺、崖椒等，為芸香科(Rutaceae)植物。*Zanthoxylum* 屬，其形態為木質藤本，老幹滿被帶有瘤刺之片狀突起，枝條及葉軸的背面或兩面均著生通常略下彎之鉤狀皮刺，長 0.5~1mm。種子卵圓形，背面肥厚，腹面較薄，直徑 5~6mm，黑色，發亮。分佈中國南部、海南島、琉球及台灣。

乾燥根部，可用於行氣止痛、活血散瘀、通絡祛風。用於跌打損傷，風濕痹痛、胃痛、牙痛、毒蛇咬傷等。其藥理作用根據中藥現代研究與應用⁸，有鎮痛⁹、抗菌、抗癌、對心血管系統的作用和毒副作用，如絞痛、下痢。

結果與討論

成分之鑑定

(一) 天胡荽：

天胡荽之中性精油成分經由分離純化後，量少者 3-Carene(含量 0.02%)、*p*-Cyrene(含量 0.02%)等，以測試 GC/MS 後與文獻光譜核對，再配合與標準物之添加同定來確認。成分量多者，如 α -Santalene(含量 11.9%)、Caryophyllene oxide(含量 3.594%)等，則經純化後以 GC/MS、IR、NMR 等光譜進行分析，再與文獻光譜核對確認成分。共確認以下各成分：

(1) 天胡荽含碳氫部之精油成分：列於表(一)

p-Methyl- α -methylstyrene¹⁰, Copaene¹⁰, β -Elemene^{10, 11, 12, 13}, α -Selinene¹⁰, β -Caryophyllene¹⁰, 2-Isopropenyl-4a,8-dimethyl-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydronaphthalene¹⁰, 3-Carene¹⁰, α -Humulene¹⁰, β -Eudesmene¹⁰, α -Santalene^{10, 11, 12}, *p*-Cymene¹⁰, α -Bergamotene¹⁰, β -Farnesene¹⁰, β -Bisabolene¹⁰, β -Sesquiphellandrene¹⁰。

表(一) 天胡荽含碳氫部之精油成分

No	化合物	分子式	分子量	RT 值 (min)	含量 (V%)	鑑定方法
1	3-Carene	C ₁₀ H ₁₆	136	6.06	0.015	GC-MS
2	<i>p</i> -Cymene	C ₁₀ H ₁₆	136	6.52	0.024	GC-MS
3	<i>p</i> -Methyl- α -methylstyrene	C ₁₀ H ₁₆	136	9.43	0.191	GC-MS
13	Copaene	C ₁₅ H ₂₄	204	28.17	0.132	GC-MS
14	β -Elemene	C ₁₅ H ₂₄	204	29.38	2.607	GC-MS, NMR,IR
15	β -Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	30.96	2.120	GC-MS
16	α -Santalene	C ₁₅ H ₂₄	204	31.36	11.940	GC-MS, NMR,IR
18	α -Bergamotene	C ₁₅ H ₂₄	204	32.30	2.030	GC-MS
19	α -Humulene	C ₁₅ H ₂₄	204	33.18	2.723	GC-MS
20	β -Farnesene	C ₁₅ H ₂₄	204	33.66	1.286	GC-MS
21	2-Isopropenyl-4a,8-dimethyl-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydronaphthalene	C ₁₅ H ₂₄	204	34.50	0.742	GC-MS
22	β -Eudesmene	C ₁₅ H ₂₄	204	35.13	2.906	GC-MS
24	α -Selinene	C ₁₅ H ₂₄	204	35.67	1.681	GC-MS
25	β -Bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	204	36.70	1.430	GC-MS
26	β -Sesquiphellandrene	C ₁₅ H ₂₄	204	37.60	2.111	GC-MS

天胡荽含氧部之精油成分：列於表(二)

L-borneol¹⁰, *p*-Cymen-8-ol¹⁰, *p*-menth-1-en-8-ol¹⁰, Eucarvone¹⁰, *p*-Cumic aldehyde¹⁰, Phellandral¹⁰, 2,5-dimethoxy *p*-cymene^{11, 12}, β -Ionone¹⁰, Geranial¹⁰, *p*-Cymen-7-ol¹⁰, Piperonal¹⁰, Caryophyllene oxide^{10, 14}, 6-Isopropenyl-4,8a-dimethyl-1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydronaphthalen-2-ol^{10, 11, 12}, Hexahydrofarnesylacetone^{10, 11, 12, 15}, Eudesm-7(11)-en-4-ol¹⁰, Farnesylacetone¹⁰, phytol¹⁰, 3-(4,8,12-Trimethyltridecyl)furan^{10, 11}, Nerolidol¹⁰.

表(二) 天胡荽含氧部之精油成分

No	化合物	分子式	分子量	RT 值 (min)	含量 (V%)	鑑定方法
4	L-borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	14.15	0.059	GC-MS
5	<i>p</i> -Cymen-8-ol	C ₁₀ H ₁₄ O	150	15.57	1.264	GC-MS
6	<i>p</i> -menth-1-en-8-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	15.86	0.107	GC-MS
7	Eucarvone	C ₁₀ H ₁₄ O	150	17.00	0.096	GC-MS
8	<i>p</i> -Cumic aldehyde	C ₁₀ H ₁₂ O	148	19.12	0.041	GC-MS
9	Geranial	C ₁₀ H ₁₆ O	152	19.32	0.039	GC-MS
10	Phellandral	C ₁₀ H ₁₆ O	152	21.45	0.284	GC-MS
11	<i>p</i> -Cymen-7-ol	C ₁₀ H ₁₄ O	150	22.64	0.089	GC-MS
12	Piperonal	C ₈ H ₆ O ₃	150	25.25	0.043	GC-MS
17	2,5-dimethoxy <i>p</i> -cymene	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	194	31.85	14.890	GC-MS,IR, NMR
23	β -Ionone	C ₁₃ H ₂₀ O	192	35.20	0.077	GC-MS,GC
27	Nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	40.02	0.516	GC-MS
28	Caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	220	40.82	3.594	GC-MS,IR, NMR
29	Eudesm-7(11)-en-4-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	44.92	3.474	GC-MS
30	6-Isopropenyl-4,8a-dimethyl-1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydronaphthalen-2-ol	C ₁₅ H ₂₄ O	220	48.19	1.698	GC-MS,IR, NMR
31	Hexahydrofarnesylacetone	C ₁₈ H ₃₆ O	268	59.53	2.522	GC-MS,IR, NMR
32	Farnesylacetone	C ₁₈ H ₃₀ O	262	64.98	0.390	GC-MS
33	3-(4,8,12-Trimethyltridecyl)-furan	C ₂₀ H ₃₆ O	292	68.17	0.164	GC-MS,IR, NMR
34	Phytol	C ₂₀ H ₄₀ O	296	76.39	1.847	GC-MS

(二) 兩面針：

取中性精油 0.5g，進行液相色層分析之粗分，矽膠之管柱為(Φ2cm ×50 cm)。先以正己烷 300mL 沖流出碳氫化合物，再改用乙醚 500mL 沖流出含氧化合物；然後將沖流出碳氫化合物和含氧化合物分別濃縮、稱重，得碳氫化合物佔中性精 38.8%，含氧化合物佔 61.2%，再以 GC 分析此二部分，係件同中性精油，所得的結果與中性精油 GC 圖譜比較，則經純化後以 GC/MS、IR、NMR 等光譜進行分析，再與文獻光譜核對確認成分。共確認以下各成分：

(2) 兩面針葉部含碳氫部之精油成分：列於如表(三)

Eucalyptol^{10, 16, 17b}, β-Linalool^{10, 18}, p-Menth-1-en-4-ol^{10, 17b, 19}, α-Terpineol^{10, 18b, 20}, p-Menthen-9-al¹⁰, Nerol¹⁰, α-Ionone^{10, 21}, β-Ionone^{10, 21}, 2-Tridecanone^{10, 22}, Spathulenol^{10, 23}, Cayophyllene oxide^{10, 18b, 24}, Isophytol^{10, 25}, Phytol^{10, 26}。

表(三) 兩面針葉部含碳氫部之精油成分

No	化合物	分子量	分子式	RT 值 (min)	含量 (V%)	鑑定方法
2	Eucalyptol	154	C ₁₀ H ₁₈ O	5.84	1.008	GC/MS
4	β-Linalool	154	C ₁₀ H ₁₈ O	8.62	6.978	GC/MS, GC, NMR, IR
5	p-Menth-1-en-4-ol	154	C ₁₀ H ₁₈ O	13.39	1.178	GC/MS
6	α-Terpineol	154	C ₁₀ H ₁₈ O	14.27	1.801	GC/MS
7	p-Menthen-9-al	152	C ₁₀ H ₁₆ O	15.93	0.475	GC/MS
8	Nerol	154	C ₁₀ H ₁₈ O	18.75	0.430	GC/MS
12	α-Ionone	192	C ₁₃ H ₂₀ O	29.92	0.343	GC/MS, GS
16	β-Ionone	192	C ₁₃ H ₂₀ O	33.51	1.266	GC/MS, GS
18	2-Tridecanone	198	C ₁₃ H ₂₆ O	34.40	2.171	GC/MS
21	Spathulenol	220	C ₁₅ H ₂₄ O	38.70	3.268	GC/MS
22	Cayophyllene oxide	220	C ₁₅ H ₂₄ O	39.00	6.538	GC/MS, GC, NMR, IR
23	Isophytol	296	C ₂₀ H ₄₀ O	64.91	1.281	GC/MS, GS
24	Phytol	296	C ₂₀ H ₄₀ O	74.44	15.532	GC/MS

(3) 兩面針葉部含氧部之精油成分：列於表(四)

Limonene^{10, 27}, Eucalyptol^{10, 16, 17b}, γ -Terpinene^{10, 17}, β -Linalool^{10, 18}, p-Menth-1-en-4-ol^{10, 17b, 19}, α -Terpineol^{10, 18b, 20}, p-Menthen-9-al¹⁰, Nerol¹⁰, α -Copaene^{10, 28}, β -Elemene^{10, 13, 18b}, β -Caryophyllene^{10, 18b, 29}, α -Ionone^{10, 21}, α -Humulene^{10, 18b, 30}, ι -Muurolene¹⁰, β -Selinene^{10, 18b, 31}, β -Ionono^{10, 21}, α -Selinene^{10, 32}, 2-Tridecanone^{10, 22}, β -Bisabolene^{10, 18b, 33}, β -Cadinene^{10, 34}, Spathulenol^{10, 23}, Caryophyllene oxide^{10, 18b, 24}, Isophytol^{10, 25}, Phytol^{10, 26}。

表(四) 兩面針葉部含氧部之精油成分

No	化合物	分子式	分子量	RT 值 (min)	含量 (V%)	鑑定方法
1	Limonene	C ₁₀ H ₁₆	136	5.61	1.193	GC/MS, GC, NMR, IR
2	Eucalyptol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	5.84	1.008	GC/MS
3	γ -Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	136	6.66	0.201	GC/MS, GC, NMR, IR
4	β -Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	154	8.62	6.978	GC/MS, GC, NMR, IR
5	p-Menth-1-en-4-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	13.39	1.178	GC/MS
6	α -Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	14.27	1.808	GC/MS
7	p-Menthen-9-al	C ₁₀ H ₁₆ O	152	15.93	0.475	GC/MS
8	Nerol	C ₁₀ H ₁₈ O	154	18.75	0.430	GC/MS
9	α -Copaene	C ₁₅ H ₂₄	204	26.50	0.873	GC/MS
10	β -Elemene	C ₁₅ H ₂₄	204	27.65	0.156	GC/MS
11	β -Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	29.18	6.650	GC/MS, GC, NMR, IR
12	α -Ionone	C ₁₃ H ₂₀ O	192	29.92	0.343	GC/MS, GC
13	α -Humulene	C ₁₅ H ₂₄	204	31.29	0.336	GC/MS
14	ι -Muurolene	C ₁₅ H ₂₄	204	32.87	1.363	GC/MS
15	β -Selinene	C ₁₅ H ₂₄	204	33.30	1.448	GC/MS
16	β -Ionono	C ₁₃ H ₂₀ O	192	33.51	1.266	GC/MS, GC
17	α -Selinene	C ₁₅ H ₂₄	204	33.89	3.685	GC/MS
18	2-Tridecanone	C ₁₃ H ₂₆ O	198	34.40	2.171	GC/MS
19	β -Bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	204	35.01	1.080	GC/MS
20	β -Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	204	35.75	1.981	GC/MS
21	Spathulenol	C ₁₅ H ₂₄ O	220	38.70	2.662	GC/MS
22	Caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	220	39.00	6.538	GC/MS, GC, NMR, IR
23	Isophytol	C ₂₀ H ₄₀ O	296	64.91	1.281	GC/MS, GC
24	Phytol	C ₂₀ H ₄₀ O	296	74.44	15.532	GC/MS

實驗部份

1. 藥品與儀器

1.1 藥品

1.1.1 正己烷 (n-Hexane)-HPLC 級，美國 TEDIA 公司

1.1.2 乙醚 (Ethyl ether)-HPLC 級，美國 TEDIA 公司

1.1.3 碳酸氫鈉 (Sodium bicarbonate)-試藥級，日本 YAKURI 公司

1.1.4 氫氧化鈉 (Sodium Hydroxide)-試藥級，日本 YAKURI 公司

1.1.5 無水硫酸鎂 (Magnesium sulfate anhydrous)-試藥級，日本昭和(SHOWA)公司

1.1.6 矽膠填充劑 (Silica Gel, 230-400 mesh)-台灣默克公司

1.1.7 Chloroform (CDCl₃) - HPLC 級，台灣默克公司

1.1.8 α -Ionone -試藥級，美國 Sigma-Aldrich 公司，代理商台灣友和貿易股份有限公司

1.1.9 β - 紫羅蘭酮 (β -Ionone) -試藥級，美國 Sigma-Aldrich 公司，代理商台灣友和貿易股份有限公司

1.1.10 甲醇 (Methyl Alcohol)-試藥級，代理商台灣友和貿易股份有限公司

1.1.11 丙酮 (Acetone)-工業級，代理商台灣友和貿易股份有限公司

1.2 儀器與管柱

1.2.1 氣相層析儀 (Gas Chromatograph)-Thomo Finnigan TRACE G.C.ULTRA

1.2.2 氣相色層質譜儀 (Gas Chromatograph Spectrometer)-5890/6870N 安捷倫(Agilent) 科技公司

1.2.3 霍氏轉換紅外線光譜儀 (FT-IR Spectrometer)-JASCO 400

1.2.4 核磁共振光譜儀 (NMR Spectrometer)-Bruker AC-300-Varian 200 美商亞洲瓦里安台灣分公司

1.2.5 毛細管管柱-(HP-5MS)-

Length : 30 m

Column ID : 0.32 mm

Film Thickness : 0.25 μ m

Temp Limits : 320 $^{\circ}$ C

1.2.6 毛細管管柱-(DB-17MS)-

Length : 30 m

Column ID : 0.53 mm

Film Thickness : 1.0 μ m

Temp Limits : From 40 $^{\circ}$ C to 260 $^{\circ}$ C (280 $^{\circ}$ C)

2. 中性精油之製備

(1) 天胡荽：

首先取天胡荽之全草攪碎處理稱重，分次置入三頸燒瓶中，架上裝置，然後行水蒸氣蒸餾，將植物中的精油成分帶出，收集於分液漏斗中，整個蒸餾過程約 48 小時。蒸餾結束後，將油層與水層分別處理。油層部分直接以鹼處理，去除精油中的酸性物質，以及酚類物質，然後再加以蒸餾水將精油洗至中性，再利用無水硫酸鈉粉末去水，過濾、濃縮後即可得油層內之中性精油。

水層部分利用多次萃取法，先以乙醚反覆萃取三次，再以正己烷萃取一次，再鹼處理、去水、濃縮等步驟，可得水層內之中性精油。將油層與水層之中性精油合併，即為天胡荽全草之中性精油。經秤重分析得中性精油重量並計算其收油率，其實驗流程如圖 1 所示。

(2) 兩面針：

首先將兩面針的葉片經由粉碎機細碎，以破壞油細胞及組織，以利水蒸汽蒸餾時，可將油成份帶出。細碎後之兩面針的葉片置入圓底瓶中，稱重，架上裝置，然後以水蒸汽蒸餾，將精油成分分出；同時在蒸餾前置入少許正己烷，以防精油長時間與空氣接觸，並減少逸散於大氣之中，且更兼具萃取作用，使大部份精油溶於正己烷中，操作時間視餾出液的香味而定，約在 60~72 小時左右。蒸餾結束後，將油層與水層分別處理。而直接式水蒸汽蒸餾只得油層。

油層部份直接以鹼處理，去水、濃縮，最後經過濾、濃縮後即可得油層內之中性精油。水層部份則利用多次萃取法將其溶入的精油萃取出，然後再以鹼處理、去水、濃縮等步驟，即可得水層內之中性精油。將油層與水層之中性精油合併後稱重即可算出收油率，其實驗流程如圖 2 所示。

3. 成份之分析與純化

(1) 天胡荽：

粗分：

取中性精油 0.5g，通入填充矽膠之管柱(Φ3cm×40cm)，首先利用正己烷 500mL 沖流入碳氫部分，再改以乙醚 500mL 沖流出含氧部分；然後將沖流出的碳氫部和含氧部分別濃縮、稱重，計算出碳氫部分以及含氧部分各占中性精油的百分比，再利用 GC 分析碳氫以及含氧的二個部份，其條件同中性精油，將測得的結果與中性精油比較，即可知碳氫類及含氧類化合物之分佈情形。再利用氣相色層分析質譜儀(GC-MS)做此兩部分的質譜鑑定，來初步了解精油的成分，而再進行各成分之分離工作。

細分：

精油成分之單離方式，主要是以管柱層析法為主，首先利用溶劑極性梯度法(Gradient solvent system)，將精油做細部分離；將中性精油 7g，注入 250 克矽膠之管柱($\Phi 2.5\text{cm} \times 180\text{cm}$)，先以 200mL 之正己烷沖流，而後適時的改變溶劑之極性，以正己烷對乙醚比 95/5、90/10、85/15、50/20.....順序沖流，每次的梯度以 100mL 為單位，所收集之沖流液則以 10mL 為一個收集單位，最後再以乙醚沖流至結束，之後將收集瓶濃縮再測其氣相色層分析，經與粗分之圖譜核對後把各成分的分布情形簡列成表。

取得中性精油後，取 1 μL 之樣品，利用氣相色層分析儀作成分之分析，其條件如下：

- ◆ Method : GC-FID
- ◆ Column : HP-5MS , 0.25mm \times 30m \times 0.25 μm
- ◆ Carrier gas : 40 ml/min (N₂)
- ◆ Air : 0.6 kg/cm² , H₂ : 0.9 kg/cm²
- ◆ Inj. Temp : 230 $^{\circ}\text{C}$, Det. Temp : 250 $^{\circ}\text{C}$

GC 的升溫條件：起始溫度 80 $^{\circ}\text{C}$ 保持 10 分鐘，然後以每分鐘 2 $^{\circ}\text{C}$ 上升至 150 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 10 分鐘，再以每分鐘 2 $^{\circ}\text{C}$ 上升至 230 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 20 分鐘。

(2) 兩面針：

粗分

取中性精油 0.5g，通入填充矽膠之管柱 ($\Phi 2\text{cm} \times 50\text{cm}$)，首先利用正己烷 500mL 沖流出碳氫化合物，再改以乙醚 500mL 沖流出含氧化合物；然後將沖流出的碳氫部分和含氧部分分別濃縮、稱重，計算出碳氫部份以及含氧部分及含氧部分各佔中性精油的百分比，再利用氣相色層分析質譜儀 (GCMS) 做此兩部分的質譜鑑定，以便初步了解精油的成分，進而進行各成分之分離工作。

細分

將中性精油通入填充矽膠之管柱 ($\Phi 2.5\text{cm} \times 140\text{cm}$)，首先以正己烷沖流，而後改變沖流溶劑之極性，以正己烷：乙醚之比 95:5、90:10、85:15 順序沖流，每次以 200mL 為單位，所收集之沖流液則以 12.5mL 為一個收集單位，最後再以乙醚沖至結束，之後將收集瓶濃縮再測其氣相色層分析光譜，經與粗分之光譜圖核對後把各成分的分佈情形簡列成表。

純化

將細分所得之相似成分的精油，經 GC 分析相同者合併，以上述細分之方法操作，但視精油的量而定做管柱的變更，並選擇使用正己烷或正己烷：乙醚 (95:5) 沖提，得較高純度之化合物，再以 GC/MS、NMR、IR 等鑑定。

標準品同定之氣相層析儀分析條件

取中性精油 0.1 μ L，利用氣相層析儀分析其成分，分析條件如下：

- ◆ Column：HP-5MS(L 30 m \times I.D. 0.32 mm \times Film 1 μ m).
- ◆ Oven Temp：60 $^{\circ}$ C (hold 10min) to 150 $^{\circ}$ C @2 $^{\circ}$ C/min(hold 10min)，
to 220 $^{\circ}$ C @ 3 $^{\circ}$ C/min (hold 10min).
- ◆ Flow：3 ml/min.
- ◆ Injector Temp：230 $^{\circ}$ C
- ◆ Detector：FID (250 $^{\circ}$ C)
- ◆ Carrier gas：Nitrogen
- ◆ Make up gas flow：30 cc/min

GC-Mass 中性精油之分析方法設定

- ◆ Column：HP-5MS (L 30 m \times I.D. 0.25 mm \times Film 1 μ m)
- ◆ Oven Temp：80 $^{\circ}$ C (hold 10min) to 150 $^{\circ}$ C @2 $^{\circ}$ C/min (hold 10min)
to 220 $^{\circ}$ C @2 $^{\circ}$ C/min (hold 20min)。
- ◆ Injector Temp：230 $^{\circ}$ C
- ◆ Detector：MSD(Quadrupole)，Scan rang 10~250 amu，150 $^{\circ}$ C
- ◆ Carrier gas：Helium
- ◆ 離子源溫度：230 $^{\circ}$ C
- ◆ 電離能量：70 ev

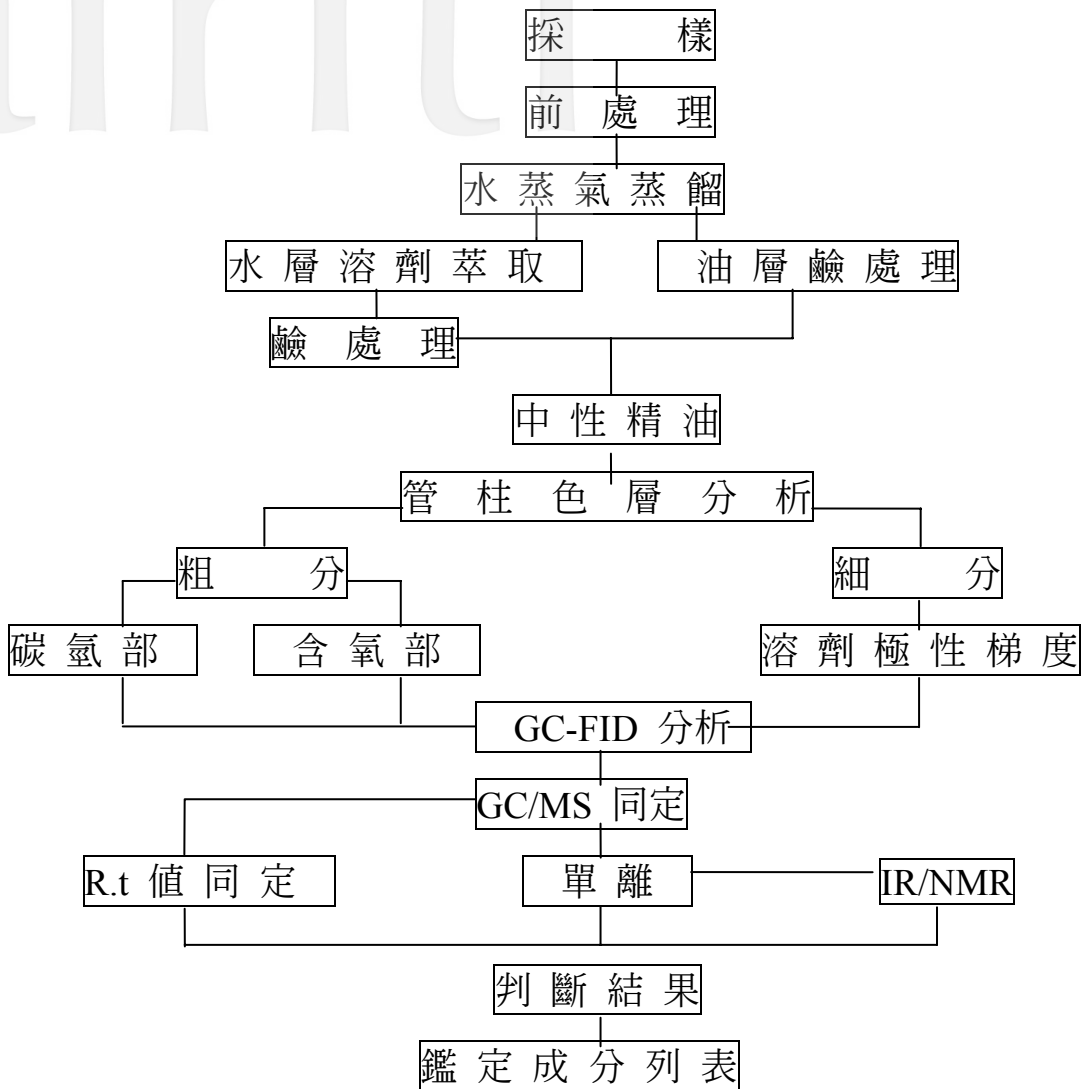


圖 1 天胡荽精油成分抽取與鑑定之實驗流程圖

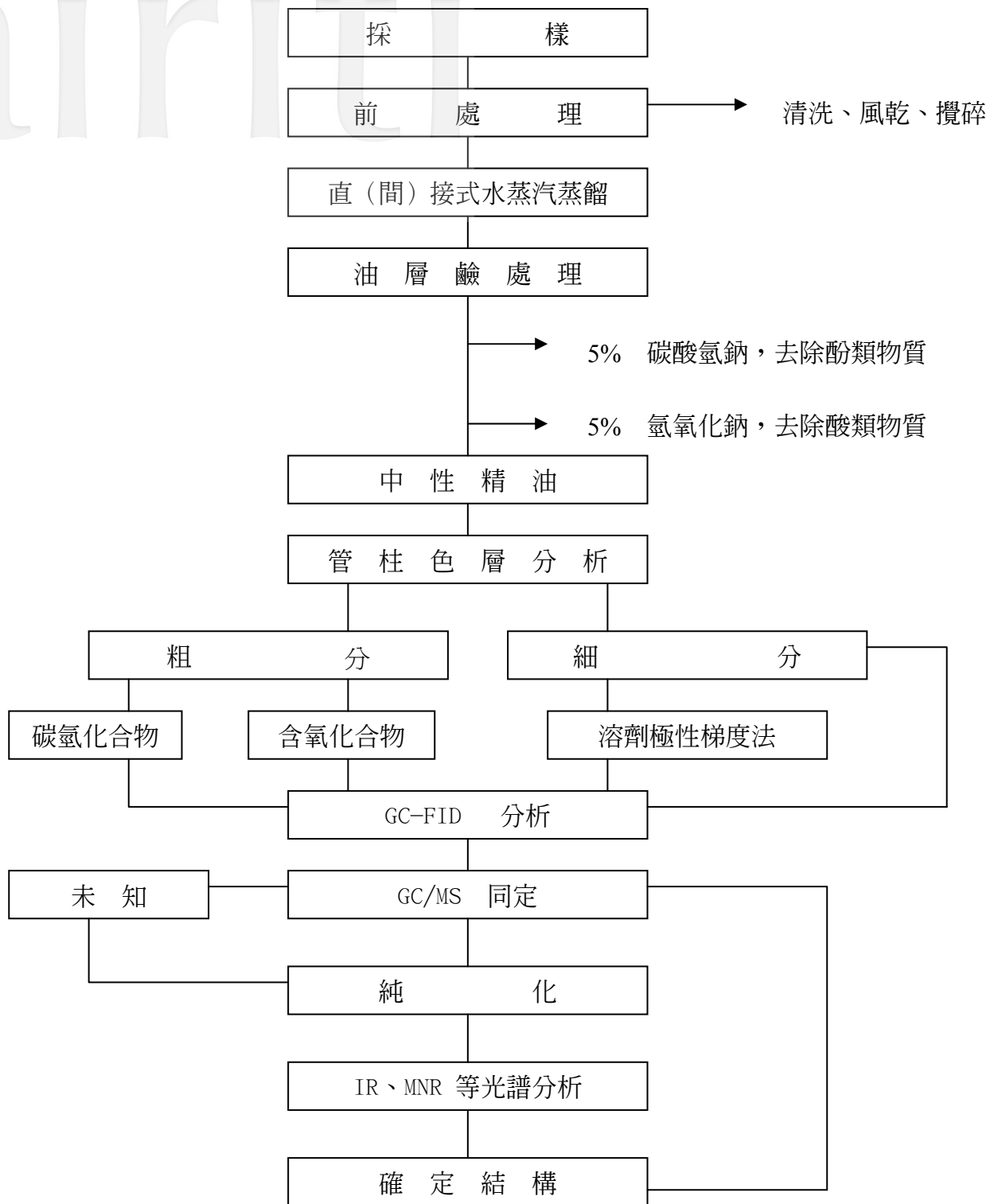


圖 2 两面针精油成分抽取與鑑定之實驗流程圖

結論

1. 天胡荽中性精油經液相管柱色層分析粗分，分成碳氫化合物和含氧化合物兩大部分；所占全精油的比率，碳氫部分為 28.32%，含氧部分 71.64%。在利用管柱細分後加以純化，將純化物的物質碳氫部分以及含氧部分利用氣相層析儀-火焰離子偵測器 (GC-FID)、氣相層析-質譜儀 (GC-MS)、傅立葉轉換紅外光譜儀 (FTIR)、核磁共振光譜儀 (NMR) 等儀器鑑定其化學成分，其中於碳氫化合物中確認了 3-Carene, p-Cymene, p-Methyl- α -methylstyrene, Copaene, β -Elemene, β -Caryophyllene, α -Santalene, α -Bergamotene, α -Humulene, β -Farnesene, 2-Isopropenyl-4a,8-dimethyl-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydronaphthalene, β -Eudesmene, α -Selinene, β -Bisabolene, β -Sesquiphellandrene 等成分，且於含氧化合物中確認了 L-borneol, p-Cymen-8-ol, Geranial, p-Menth-1-en-8-ol, Eucarvone, p-Cumic aldehyde, Phellandral, 2,5-Dimethoxy-p-cymene, p-Cymen-7-ol, Piperonal, Nerolidol, Farnesylacetone, Caryophyllene oxide, β -Ionone, Eudesm-7(11)-en-4-ol, Hexahydrofarnesylacetone, Phytol, 3-(4,8,12-Trimethyltridecyl)furan, 6-Isopropenyl-4,8a-dimethyl-1,2,3,5,6,7,8,8a-poctahydro-naphthalen-2-ol, 等三十四種成分。
2. 兩面針葉部，經攪碎後以水蒸汽蒸餾帶出揮發精油，再以溶劑萃取、鹼處理、水洗與濃縮等步驟，得其淡褐色之中性精油其平均收油率為 0.046%，碳氫化合物佔中性精油的 38.8%，含氧化合物佔中性精油的 61.2%，再利用液相色層分析方式分離純化後，測其 GC/MS、FT-IR、NMR 分別確認了二十四個成分，於碳氫化合物中確認了 Limonene、 γ -Terpinene、 α -Copaene、 β -Elemene、 β -Caryophyllene、 α -Humulene、 ι -Muurolene、 β -Selinene、 α -Selinene、 β -Bisabolene、 δ -Cadinene 等成分，而含氧化合物中確認了 Eucalyptol、 β -Linalool、 α -Ionone、 β -Ionone、Caryophyllene oxide、 α -Terpineol、p-Menth-1-en-4-ol、p-Menthen-9-al、Nerol、2-Tridecanone、Spathulenol、Isophytol、Phytol 等成分，而其中有十七個成分首次自兩面針葉部精油得到的化合物。

參考文獻

1. Masataka, M.; Ichimaru, M.; Nishiyama, Y.; Kato, A.; Wang, J.; Zhang, H.; Lu, G. B. (R)-(+)-Isotembetarine a Quaternary Alkaloid from *Zanthoxylum nitidum*. *J. Nat. Prod.*, 1997, 60(3), 299-301.
2. Brophy, J. J.; Goldsack, R. J.; Forster, P. I.; Hutton, I. Composition of the leaf oils of the Australian and Lord Howe Island Species of *Zanthoxylum* (Rutaceae). *Journal of Essential Oil Research*. 2000, 12(3), 285-291.
3. 許喬木、邱永年編著。1980。食用植物圖鑑。p. 163。中國醫藥學院藥學研究所。
4. 王群光編著。1991。新編中藥大辭典。(上) p.4~61, (下) p.16~42。新文豐出版公司。
5. 甘偉松編著。1977。藥用植物學。p. 421。國立中國醫藥研究所。
6. 鄭元春、張之俊編著。1990。臺灣野生食用植物。p.45。雷鼓出版社。
7. 章錦瑜編著。1988。景觀植物(4)。p.104~105。淑馨出版社。
8. 鄭虎占、董津宏、余靖主編。1998。中藥現代研究與應用(三)。p.2273~2277。淑馨出版社。
9. Zeng, X. The Catalepsy in Animals Induced by Crystal-8 Isolated from *Shinyleaf Pricklyash* (*Zanthoxylum nitidum*). *Med. Pharm. Sci.* 1988, 19(6), 266-268.
10. NIST Mass Spectra Database (儀器附件-質譜資料參考數據)。
11. Charles J. P. *The Aldrich of Infrared Spectra*, 3th., 1981.
12. Charles J. P. *The Aldrich of NMR Spectra*, 3th., 1974.
13. Brauchli, R.; Thomas, A. F. Comment on Sesquiterpene Composition of Basil Oil. Assignment of the ¹H and ¹³C NMR Spectra of β -Elemene with Two-Dimensional NMR. *J. Agric. Food Chem.*, 1991, 39, 431.
14. 陳俊村編著。1998。鵝掌藤葉部精油成分之研究。碩士論文。中原大學。
15. Suga, T.; Ohta, S.; Nakai, A.; Munesada, K. Glycinoprenols : Novel Polyprenols Possessing a Phytol Residue from the Leaves of Soybean. *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 3390-3393.
16. Abraham, J. R.; Warne, A. M.; Griffiths, L. J. *Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1998, 2, 1751-1757.
17. (a) Mijazawa, M.; Takashi, W. Biotransformation of γ -Terpinene and (-)-R-Phellandrene by the Larvae of Common Cutworm (*Spodopteralitura*). *J. Agric. Food Chem.*, 2000, 48, 2893-2895.
(b) 謝瑞忠。1993。食茱萸精油含量及化學成分研究。林業試驗所研究報告季刊。8(4)。p.307-320。
18. (a) Masaki, O.; Tetsuo, K.; Ernest, L. E. An Asymmetric Synthesis of Enantiomerically Pure (S)-(+)-Linalool(3,7-Dimethyl-1-6-Octadien-3-ol) and a Formal Synthesis of (R)-(-)-Linalool. *J. Org. Chem.*, 1986, 51(13), 2599-2601.
(b) 謝瑞忠。2003。本樟樹葉與木材精油含量及化學成分之研究。台灣林業科學。8(4)。p.317-327。
19. Kim, K. Y.; Chung, H. J. Flavor Compounds of Pine Sprout Tea and Pine Needle Tea. *J. Agric. Food Chem.*, 2000, 48, 1269-1272.
20. Miyazawa, M.; Kumagae, S.; Kameoka, H. Biotransformation of (R)- and (S)-Terpinene-4-ol by the Larvae of Common Cutworm. *J. Agric. Food Chem.*, 2001, 49, 4312-4314.
21. Hartman, D. A.; Pontones, M. E.; Kloss, V. F.; Robetr, W.; Urley, J. R.; Larry, W. Robertson. Model of Retinoid Metabolism: Microbial Biotransformation of α -Ionone and β -Ionone. *J. Nat. Prod.*, 1988, 51(5), 28, 45-47.

22. Jasoni, R.; Chad, K.; Green, C.; Peffley, E.; Tissue, D.; Thompson, L.; Payton, P.; Pare, P. W. Altered Leaf and Root Emissions from Onion (*Allium Cepa* L.) Grown under Elevated CO₂ Conditions. *Environmental and Experimental Botany*, 2004, 51, 273-280.
23. Wessels, M.; Konig, M. G.; Wright, D. A. 3-Acetoxyspathulenol a New Aromadendrane. Type Natural Product from the Soft Coral *Parerythropodium fulvum*, *J. Nat. Prod.*, 2001, 64, 370-372.
24. Heymann, H.; Tezuka, Y.; Kikuchi, T.; Supriyatna, S. *Chem. Pharm. Bull.*, 1994, 42, 138-146.
25. Sato, K.; Kurihara, Y.; Abe, S. Synthesis of Isophytol. *January*, 1963, 28, 45-47.
26. Sato, K.; Kikumasa, Mizuno. K.; Hirayama, M. A Total Synthesis of Phytol. *January*. 1963, 32, 176-180.
27. Crowell, L. P.; Kennan, S. W.; Hgaag, D. J.; Alomad, S.; Edejs, E.; Gould, N. M. Chaemo-Prevention of Mammary Carcinogenesis by Hydroxylated Derivatives of D-Limonene. *Carcinogenesis*, 1992, 13(7), 1261-1264.
28. (a) Edward, C. J.M.; Uebel, R. W.; Lusby, M. R.; Waters Optical Isomers of Alpha-Copaene Derived from Several Plant Sources. *J. Agric. Food Chem.*, 1987, 35(5), 798-800.
(b) Berger, G. R.; Drawert, F.; Nitz, S. Sesquiterpene Hydrocarbons in Pineapple Fruit. *J. Agric. Food Chem.*, 1983, 31(6), 1237-1239.
29. Hunter, G. L. K.; Brogden, W. B. A Rapid Method for Isolation and Identification of Sesquiterpene Hydrocarbons in Cold-Pressed Grapefruit Oil. *Anal. Chem.*, 1964, 36(6), 1122-1123.
30. Sukh, D. J.; Anderson, E.; Cormier, V.; Damodaran, P. N.; Roberts, D. J. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Conformational Mobility of Humulene and Zerumbone. *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90(5), 1246-1248.
31. (a) Moore, L.; Gooding, D.; Wolinsky, J. Ene-Ene-Retroene Conversion of (-)- α -Pinene to (+)- β -Selinene; *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 3754-3759.
(b) Naya, Y.; Prestwich, G. D.; Spanton, S. G.; *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 3047.
32. Williams, J. H.; Sattlirt, I.; Moyna, G.; Scott, I. A.; Bell, A. L.; Vinson, B. S. Diversity in Cyclic Sesquiterpene Production by *Gossypium Hirsutum*. *Phytochemistry*, 1995, 40(6), 1633-1636.
33. Burk, A. W.; Chung, Y. L. *Journal of Natural*, 1992, 9, 1336-1338.
34. Fringuelli, F.; Pizzo, F.; Taticchi, A.; Ferreira, F. V.; Michelotti, L. E.; Porter, B.; Wenkertl, E. Diels-Alder Reaction of Cycloalkenones. Short Syntheses of Some Cadinenes., *J. Org. Chem.*, 1985, 50, 891-893.

Comparison on the Essential Oil Constituents from *Hydrocotyle sibthorpioides* Lam. and Leaves of *Zanthoxylum nitidum* (Roxb.)

Wen-Lung Kuo^a, Yu-Kwan Chou^b, Shu-Yu Wen^b,
Chung-Bin Chu^a, and Bor-Jinn Shieh^b

Abstract

The purpose of this research was to compare the constituents of essential oil extracted from *Hydrocotyle sibthorpioides* Lam. and leaves of *Zanthoxylum nitidum* (Roxb.), respectively. First, thirty-four essential oil compounds from the extract of the *Hydrocotyle sibthorpioides* (Lam.) and twenty-four essential oil compounds from the extract of the leaves of *Zanthoxylum nitidum* (Roxb.) were identified, respectively. The constituents from the essential oil of both plants contained the same eight compounds : β -Elemene 、 β -Ionone 、 α -Humulene 、 β -Bisabolene 、 β -Caryophyllene 、 α -Selinene 、 Caryophyllene oxide and Phytol. The essential oil was extracted from both plants by steam distillation, and the amount (V%) of the neutral essential oil collected was about 0.211% and 0.046%, respectively.

Keywords : *Hydrocotyle sibthorpioides* (Lam.), *Zanthoxylum nitidum* (Roxb.) 、
Essential oil

^a Chung Jen College of Nursing, Health Science and Management, Chiayi, Taiwan, R.O.C.

^b Department of Chemistry, Chung Yuan University, Tao-Yuan, Taiwan, R. O. C.