

Hz, H-10), 8.05(1H, d, J= 5.2 Hz, H-5)。以上数据与文献^[5]中的 liriodenine 一致。

化合物IV: 黄色粉末(丙酮), mp 276 °C~280 °C, 生物碱显色剂显色。IR_{max}(KBr, cm⁻¹): 3 200 (NH, OH), 1 705, 1 675 (C=O), 1 500, 1 480, 1 450, 1 425, 1 360, 1 330, 1 300。EI-MS m/z: 265 [M]⁺, 250, 222, 166, 139。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ: 4.02(3H, s, OCH₃), 7.09(1H, s, H-9), 7.54(1H, td, J= 1.6, 7.8 Hz, H-7), 7.58(1H, td, J= 1.6, 7.8 Hz, H-6), 7.62(1H, s, H-2), 7.93(1H, dd, J= 1.6, 7.8 Hz, H-8), 9.11(1H, dd, J= 1.6, 7.8 Hz, H-5), 10.29(1H, s, OH), 10.78(1H, s, OH)。以上数据与文献^[3]中的 aristololactam A II 一致。

化合物V: 黄色粉末(丙酮), mp 249 °C~250 °C, 生物碱显色剂显色。IR_{max}(KBr, cm⁻¹): 3 200 (OH, NH), 1 680, 1 670 (C=O), 1 620, 1 400, 1 380, 960。EI-MS m/z: 293[M]⁺, 265, 250, 222, 194, 166, 139。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 4.05 (3H, s, OCH₃), 7.50(1H, s, H-7), 7.64(1H, m, H-

10), 7.92(1H, m, H-8), 8.09(1H, s, H-3), 9.47(1H, m, H-11), 10.75(1H, s, OH), 12.03(1H, s, NH)。以上数据与文献^[3]中的 4, 5-dioxodehydroasimilobine 一致。

化合物VI: 黄色粉末(丙酮), mp 240 °C~242 °C, 生物碱显色剂显色。EI-MS m/z: 281[M]⁺, 266, 238, 182, 155, 126。¹H NMR (400 MHz DMSO-d₆) δ: 4.00(3H, s, OCH₃), 6.98(1H, s, H-9), 7.07(1H, dd, J= 2.8, 8.8 Hz, H-7), 7.58(1H, s, H-2), 7.74(1H, d, J= 8.8 Hz, H-8), 8.54(1H, d, J= 2.8 Hz, H-5), 9.70(1H, s, OH), 10.63(1H, s, NH)。以上数据与文献^[4]中的 aristololactams A IIIa 一致。

参考文献

- 1 中国科学院中国植物编辑委员会. 中国植物志(第三十卷第二分册). 北京: 科学出版社, 1978: 64
- 2 Wu Y C, Duh C Y, Chang F R, et al. J Nat Prod, 1991, 54: 1077
- 3 余冬蕾, 徐丽珍, 杨世林, 等. 植物学报, 1999, 41(10): 1104
- 4 Horacio A. Priestap Phytochemistry, 1985, 24(4): 849
- 5 徐丽珍, 李克明, 孙南君. 中国中药杂志, 1992, 17(5): 295

(2000-01-24 收稿)

超临界 CO₂ 萃取荆芥产物的化学成分研究

第一军医大学珠江医院(广州 510282)
中国广州分析测试中心

雷正杰* 张忠义 姚育法 邹恒琴
吴惠勤

荆芥为唇形科植物荆芥 *Schizonepeta tenuifolia* Briq. 的干燥地上部分。具有解表散风、透疹之功效, 用于感冒、头痛、麻疹、疮疡初起。炒炭治便血, 崩漏, 产后血晕^[1], 其主要成分为挥发油。本文应用超临界 CO₂ 流体萃取技术对荆芥的脂溶性成分进行萃取分离, 并进行了 GC-MS 分析, 现报道如下。

1 材料与方法

1.1 荆芥的来源: 由广州市药材公司提供, 经广州中医药大学周本杰博士鉴定为 *S. tenuifolia* 的干燥地上部分。

1.2 超临界装置: 24 L HA 121-32-24 型超临界萃取装置(江苏南通华安超临界实业公司)。

1.3 气相色谱-质谱联用仪: HP5988A 型(美国)。

2 荆芥的超临界 CO₂ 萃取

将粉碎成 20 目粗粉的荆芥 5.2 kg 投入萃取釜

中, 按设定的萃取路线: CO₂ 钢瓶→冷冻系统→高压泵→萃取釜→解析釜 I→解析釜 II→精馏柱→CO₂ 贮罐→循环, 分别对萃取釜、解析釜 I、解析釜 II、精馏柱进行加热, 当温度分别达到 50 °C, 55 °C, 52 °C, 40 °C 时, 通过高压泵加入 CO₂ 对萃取釜、解析釜 I、解析釜 II、精馏柱进行加压, 当压力分别达到 27, 12, 7 和 6.2 MPa 时, 开始循环萃取, 并保持恒温恒压, 循环流速 115~120 kg/h。萃取分离时, 每隔 20 min 从解析釜 I、解析釜 II、精馏柱中放料, 解析釜 I 得绿色膏状物, 量极少, 解析釜 II 得浅黄色油状液体, 量较多, 精馏柱得水样液体, 量极少, 直到 180 min 后, 停止萃取, 共收集萃取物 117.5 g, 得率 2.26%, 见表 1。

3 荆芥萃取物的 GC-MS 分析

3.1 GC 条件: 选用 Spb 115 m×0.2 mm 弹性石

* 雷正杰 男, 毕业于华西医科大学药学院, 副主任药师。主要进行中药化学成分的提取、分离和中成药制剂质量的研究工作及新药开发。获军队科技进步三等奖 1 项, 广东省中医药管理局科研课题 1 项。

表 1 SFE-CO₂ 萃取荆芥出料量累计表

时间(min)	出料量(g)	累计出料量(g)
20	22.0	22.0
40	31.5	53.5
60	18.5	72.0
80	15.5	88.5
100	10.5	99.0
120	4.0	103.0
140	7.5	110.5
160	5.5	116.0
180	1.5	117.5

英毛细管柱, 柱温 60 °C 程序升温 8 °C/min 至 260 °C, 运行时间 25 min, 进样口温度 250 °C, 载气: He, 柱前压 20 kPa。

3.2 MS 条件: EI 离子源, 电子能量 70 eV, 扫描范围 90~400 μ , 离子源温度 240 °C, 接口温度 240 °C, 电子倍增电压 2 400 V。

3.3 数据处理及质谱检索: 取 SFE-CO₂ 法所得样品进行 GC-MS 分析, 所得各组分峰的质谱数据运用计算机谱库自行进行检索, 并核对标准图谱, 最后对谱峰用面积归一化法计算, 确定其化学结构, 共鉴定出 18 种化合物, 得出各组分峰的相对含量, 见表 2。

4 讨论

4.1 超临界 CO₂ 法萃取荆芥, 其萃取物经 GC-MS 分析, 分离出 18 种化学成分, 此法与《中国药典》³⁾ 挥发油水蒸气蒸馏法比较, SFE 法萃取得率高 (2.26%), 常规水蒸气蒸馏法得率低 (0.6%)。

4.2 挥发油类成分因分子量较小, 亲脂性和低沸点, 采用 SFE 易得到, 且操作温度低, 可大量保存热

表 2 SEF-CO₂ 法荆芥萃取物化学成分

化合物名称	相对含量(%)
醋酸里哪醇酯	1.34
冰片烯	0.62
异薄荷酮	24.75
α -新异薄荷酮	0.60
4-萜品醇	0.98
1- α -萜品醇	0.54
胡薄荷酮	1.31
顺-香茅醇	1.85
β -波旁烯	0.55
顺-石竹烯	0.60
邻苯二甲酸二丁酯	0.95
棕榈酸	3.2
叶绿醇	0.46
油 酸	4.48
二十四烷	2.48
二十五烷	0.21
二十六烷	0.41
二十七烷	2.00

不稳定及易氧化成分^[2]。保持了有效成分的天然品质。

4.3 SFE 采取 CO₂ 为萃取介质, 系统密闭, 安全无毒, 不存在溶剂残留问题, 且提取分离一次完成, 缩短了提取时间, 为开发新制剂创造了条件, 是一种很有前途的提取新工艺。

参 考 文 献

1 黄泰康主编. 常用中药成分与药理手册. 北京: 中国医药科技出版社, 1994: 1350
2 张印俊, 杨培全. 华西药学杂志, 1998, 13(4): 242
3 中华人民共和国药典委员会. 中华人民共和国药典(一部). 1995: 206

(1999-07-27 收稿)

广泛征购天然纯品化合物

DELTA (忒尔塔) 天然有机化合物信息中心是一家专业从事天然纯品化合物的研究、开发、生产、销售、收购于一体的专门机构, 致力于中国中药事业、中国中药产业的现代化研究与发展。DELTA 天然有机化合物信息中心有着较强的技术实力和先进的技术水平, 有着广泛的世界渠道, 经济实力和良好的信誉。为国内的科研院所, 制药企业和世界各地的制药企业、研究机构提供天然来源的化学样品标准品和对照品, 以及植物提取物。

目前, DELTA 天然有机化合物信息中心有 1 000 多种天然纯品化合物于世界各地, 是国内最大的天然纯品化合物交流中心。目前, 与国内外 300 多家科研院所有着良好的合作关系, 为国内外广大天然药物研究人员的新药研究、新药开发、天然活性成分药理筛选, 以及质量标准的制定、产品质量检测、质量控制等相关研究工作, 起了一定的协助作用, 对促进中国中药事业、中国中药产业的现代化研究与发展尽了一点微薄之力。我中心将一如既往地致力于中药新药, 中药保健品, 天然化妆品的研究、开发与生产。我中心愿与国内外广大天然药物研究人员一道, 进一步促进中国中药现代化事业的发展!

我中心决定成立 DELTA 天然有机化合物化学样品库, 广泛征购生物碱类、黄酮类、皂苷类、醌类、萜类、木脂素类、内酯、香豆精、异香豆精、有机酸、色原酮类等各类天然纯品化合物, 每种化合物购买量在 50 mg~10 g, 请提供化合物的中英文名称、现货数量和价格, 另外我中心有大量的标准品对照品订单, 欢迎来函或通过电子邮件索取, 希望您能将可供化合物名单寄给我们, 谢谢!

欢迎人来函洽谈合作, 我们会以诚相待, 以最优质的服务送给您, 欢迎您随时垂询(包括节假日)! 本广告长期有效!

地址: 安徽省宣州市环城北路 15 号 邮政编码(Post code): 242000

(Addr): 15, North Road Round City, Xuan Cheng Anhui, P. R. China

电话: 0086-563-2719448, 3010221 传真: 0086-563-3010221 移动电话: 013905630448 联系人: 刘建寨

电子信箱: xcdelta@mail.ahwhptt.net.cn