

防风超临界 CO₂ 萃取物化学成分的研究

周 璇, 郭晓玲, 冯毅凡*
(广东药学院, 广东 广州 510224)

中药防风为伞形科植物防风 *Saposhnikovia divaricata* (Turcz.) Schischk. 的干燥根。其性味辛, 甘, 温, 主要功能为解表祛风, 胜湿, 止痉, 主治感冒头痛, 风湿疼痛等症^[1, 2]。防风的药用历史悠久, 近年来其有关报道也较多, 但对防风进行超临界 CO₂ 萃取及其化学成分的研究尚未见报道。超临界 CO₂ 萃取以液态 CO₂ 为溶剂进行提取, 是一种不同于传统中药提取的新工艺, 能够更有效地从中药中提取有效成分。本文首次对防风超临界 CO₂ 萃取物进行分析, 确定其主要成分为人参醇(panaxynol)^[3] 以及大量的脂肪酸。

1 防风超临界 CO₂ 萃取物的 GC-MS 分析^[3]

1.1 样品: 防风超临界 CO₂ 萃取物由广州市医药工业研究所将防风药材以超临界技术进行萃取制得。

防风挥发油的提取: 将防风药材粉碎后, 于挥发油提取器中提取 10 h, 得挥发油。

1.2 仪器及色谱条件: HP5890 GC/HP5972 MS 气/质联用仪; 色谱柱为 BP1(nonpolar) 石英毛细管柱(60 m×0.22 mm×0.25 μm)(澳大利亚 SGE 公司); 初始温度 80℃, 停留 5 min, 以 2℃/min 一阶升温至 140℃, 保持 20 min, 以 1℃/min 二阶升温至 260℃, 保持 10 min。进样口温度 280℃, 柱流量 1 mL/min。电离方式 EI, 电离电压 1 871 mV, 离子源温度 182℃, 扫描质量范围 50~550 amu。

1.3 分析结果: 分别称取适量的防风超临界 CO₂ 萃取物与防风挥发油样品, 以无水乙醇与正己烷(1:1) 溶解, 配制成 10 mg/mL 的溶液。分别吸取 1 μL 以无分流方式进样, 测得其气相色谱-质谱总离子流色谱图。所得各色谱峰经纯度检测, 将得到的质谱数据经由 Wiley 138 质谱数据库检索, 结果见表 1。两者比较可知, 防风超临界萃取物与其挥发油中的组分差异颇大, 但均含有高浓度的人参醇, 防风超临界萃取物中的主要成分为人参醇。

2 防风超临界 CO₂ 萃取物中脂肪酸类的分析鉴定

表 1 防风超临界 CO₂ 萃取物与防风挥发油 GC-MS 分析结果的比较

编号	名 称	百分含量(%)	
		防风-SFE	防风-WD
1	辛醛	—	1.307
2	壬醛	—	0.317
3	2-壬烯醛	—	0.725
4	7-辛烯-4-醇	—	2.529
5	辛酸	—	2.449
6	9-甲基-十一碳烯	0.739	—
7	2-十一碳烯酸	0.467	—
8	壬酸	—	1.212
9	endobornyl acetate	—	0.385
10	癸二烯醛	—	0.769
11	2-十一碳烯醛	—	0.383
12	正癸酸	—	0.415
13	[+ -]-gymnomitrene	—	0.449
14	benzene, 1-[1, 5-dimethyl-4-hex-enyl]-4-methylpentyl-, (R)-	—	0.575
15	benzene, 1-methyl-4-(1, 2, 2-trimethylcyclopentyl)-, (R)-	—	1.125
16	β-没药烯	4.360	7.574
17	十二烷酸	—	0.675
18	十四烷酸	—	0.438
19	十六酸甲酯	—	0.506
20	十六烷酸	2.355	3.069
21	人参醇	51.968	59.694
22	9, 12-十八碳二烯酸甲酯	—	0.908
23	9, 12-十八碳二烯酸	4.058	1.232
24	9-十八烷烯酸	5.084	—
25	11, 14-二十碳二烯酸甲酯	1.340	—
26	9-十八碳酸乙酯	0.764	—
27	亚油酸丁酯	0.932	—
28	2-[1-[2-methylisocrotonoyloxy]-1-methylethyl]-8-oxo-1, 2-dihydrofurano[2, 3-H]2H-chromene	0.930	—

上文^[4]对防风超临界 CO₂ 萃取物进行了气质联用分析, 但主要成分除人参醇外, 还应含有大量不能直接气化的脂肪酸, 要对防风超临界 CO₂ 萃取物的化学成分进行更全面的分析鉴定, 我们进一步对其中的脂肪酸进行了分析鉴定。

2.1 样品甲酯化: 分别取防风超临界萃取物及挥发油约 50 mg, 加 3 mL 无水乙醚溶解, 加 0.2 mL 四甲基氢氧化铵溶液(10%) 与 0.2 mL 甲醇, 振荡 5

* 收稿日期: 2001-09-25
作者简介: 周 璇(1975-), 女, 硕士, 2000 年毕业于中国科学院大连化学物理所, 同年加入广东药学院, 主要从事药物分析工作。
Tel: (020) 34074146

min, 加 2 滴 0.1%百里酚蓝指示剂, 滴加 HCl-CH₃OH 至指示剂由深蓝色变为浅黄绿色, 再加入 0.5 mL 甲醇即可。

2.2 仪器及色谱条件: HP5890 GC/HP5972 MS 气/质联用仪。色谱柱为 BP1(nonpolar) 石英毛细管柱 (60 m×0.22 mm×0.25 μm) (澳大利亚 SGE 公司); 初始温度 160 °C, 停留 10 min, 以 1 °C/min 一阶升温至 230 °C, 保持 10 min。进样口温度 250 °C, 柱流量 1 mL/min。电离方式 EI, 电离电压1 965 mV, 离子源温度 188 °C, 扫描质量范围 50~550 amu。

2.3 分析结果: 取已甲酯化后的防风超临界萃取物与防风挥发油分别进样 1 μL 用 GC-MS 联用分离, 鉴定脂肪酸。结果见表 2。

从上表可以看到, 防风超临界萃取物与防风挥发油中所含的脂肪酸亦有不同, 防风超临界萃取物主要含 9,12-十八碳二烯酸甲酯(*Z,Z*), 9-十八碳烯酸甲酯, 十六烷酸甲酯等脂肪酸。

表 2 防风超临界 CO₂ 萃取物与防风挥发油中脂肪酸(甲酯) 分析结果的比较

编号	名 称	含量(%)	
		防风-SFE	防风-WD
1	2-(<i>E</i>)-壬烯二酸甲酯	—	0.57
2	10-十一碳烯酸甲酯	—	1.532
3	十四烷酸甲酯	—	1.776
4	十五烷酸甲酯	—	2.378
5	7-十六烷酸甲酯	—	1.623
6	9-十六烷酸甲酯	1.589	0.819
7	十六烷酸甲酯	8.649	14.172
8	9,12-十八碳二烯酸甲酯(<i>Z,Z</i>)	52.144	14.678
9	9-十八碳烯酸甲酯	25.294	4.458
10	12-十八碳烯酸甲酯	1.199	—
11	十八碳烯酸甲酯	1.447	0.428
12	11-二十碳烯酸甲酯	1.130	—

参考文献:

[1] 马 红. 防风近年研究概况[J]. 中草药, 1994, 25(8): 438-440.
[2] 王建华, 楼之岑. 中药防风研究概况[J]. 中国药学杂志, 1992, 27(6): 323-327.
[3] 吉 力, 徐植灵, 潘炯光. 防风挥发油的 GC-MS 分析[J]. 天然产物研究与开发, 1995, 7(4): 5-7.
[4] 王建华, 周文序. 防风中脂肪酸类的分析鉴定[J]. 中国中药杂志, 1997, 22(9): 551-552.

锦灯笼化学成分的研究(II)

李 娟¹, 李 静¹, 李德坤^{2*}

(1. 吉林大学公共卫生学院, 吉林 长春 130021; 2. 天津天士力集团中药研究所, 天津 300402)

前文^[1]曾报道从通化产茄科植物锦灯笼 *Physalis alkekengi* L. var. *francheti* (Mast.) Makino 中分离鉴定了 4 种化合物即酸浆苦素 A、B、R 及豆甾醇, 我们又对前文的氯仿萃取部分及正丁醇部分进行硅胶柱层析, 分离得到了 3 个化合物, 分别鉴定为酸浆苦素 L(I)、M(II)及阿魏酸(III)。其中阿魏酸为首次从该植物中分得。

1 仪器与材料

药材采自吉林省通化地区, 原植物由原白求恩医科大学药学院生药教研室张静敏主任鉴定为锦灯笼 *P. alkekengi* L. var. *francheti* (Mast.) Makino。

Kofler 显微熔点测定仪(未校正); 美国 Nicolet, 5DX-FJ 型红外光谱仪; 美国 LSI 公司, LDI-1700 激光解析飞行时间质谱仪; 美国 FINNIGAN 公司 LCQ 质谱仪; Bruker ARX-300 型核磁共振仪; 柱层析用硅胶与薄层层析硅胶均为青岛海洋化

工厂生产。试剂均为分析纯。

2 提取与分离

锦灯笼 10 kg 粉碎后, 用水加热提取 3 次。提取液浓缩后, 得总浸膏 950 g。对总浸膏分别用氯仿、乙酸乙酯及正丁醇萃取, 将其分为 3 个部分。取氯仿萃取部分(8 g)经硅胶柱层析, 氯仿-丙酮-甲醇(50 : 1 : 10) 洗脱部分经活性炭脱色及重结晶得化合物 I (25 mg) 与 II (30 mg)。正丁醇萃取部分(35 g)经硅胶柱层析, 氯仿-甲醇(20 : 1) 洗脱部分经活性炭脱色及重结晶得化合物 III(25 mg)。

3 鉴定

化合物 I : 黄色针状晶体, mp 198 °C~199 °C (丙酮)。MA-LDI-TOF-MS 给出 m/z: 529.1, 为 [M + H]⁺, 即化合物 I 的相对分子质量为 528。结合 ¹HNMR、¹³CNMR 谱确定分子式为 C₂₈H₃₂O₁₀。IR (KBr): 3 413 cm⁻¹为羟基吸收峰, 1 786、1 748 及

* 收稿日期: 2002-03-27
基金项目: 吉林省科委应用基础研究基金资助项目(990577-1)
作者简介: 李 娟, 女, 博士, 副教授, 主要从事天然药物化学, 多金属氧酸盐及新药开发研究工作。