

合欢皮超临界 CO₂ 萃取物的 GC-MS 分析吴 刚¹, 成 军², 高官俊³, 梁 鸿², 赵玉英²

(1. 包头医学院基础医学部, 内蒙古 包头 014010; 2. 北京大学药学院 天然药物化学系,

北京 100083; 3. 内蒙古大学化学化工学院, 内蒙古 呼和浩特 010021)

合欢皮为豆科植物合欢 *Albizia julibrissin* Durazz. 的干燥茎皮, 是较常用的中药, 《中华人民共和国药典》2000 年版记载其具有解郁安神、活血消肿的功能, 用于心神不安、忧郁失眠、肺癰疮肿、跌扑伤痛等症^[1]。通过镇静和体外抗肿瘤活性筛选药理实验, 初步表明了合欢皮具有镇静和对人癌细胞增殖的抑制作用^[2]。超临界流体萃取 (supercritical fluid extraction, 简称 SFE) 是近 20 年来迅速发展起来的一种新型萃取分离技术。超临界流体 (SCF) 兼有液体和气体双重特性, 密度与液体相近, 渗透性好; 黏度与气体相近, 扩散系数为液体的 10~100 倍, 故能对多种物质进行溶解浸取, 减压后溶解能力又极大降低, 整个过程兼具提取和蒸馏双重作用, 国内对天然产物在 CO₂ 超临界流体萃取方面的研究日趋活跃。本实验通过利用超临界 CO₂ 流体萃取技术对合欢皮进行了萃取, 并利用 GC-MS 方法, 对其萃取物进行了系统的分析, 以便对合欢皮的研究提供更多的科学依据。

1 仪器与材料

HA221-50-015 超临界 CO₂ 流体萃取装置 (江苏南通华安超临界萃取有限公司); Trace GC-MS 仪 (美国 Finnigan 公司)。合欢皮购自陕西省药

材公司, 经北京大学药学院天然药物化学系郑俊华教授鉴定。

2 实验方法

2.1 超临界 CO₂ 萃取: 合欢皮干燥药材样品, 粉碎后过 40 目筛。精密称取样品粉末 250 g, 按下列条件进行萃取。萃取压力 30 MPa, 萃取温度 35 ℃; 解析釜 I 的压力为 5 MPa, 温度 35 ℃; 解析釜 II 的压力为 5 MPa, 温度 30 ℃。在此条件下萃取 2 h, 合并解析釜 I 和解析釜 II 的萃取物, 经超临界 CO₂ 萃取得萃取物 13.5 g, 供 GC-MS 分析用。

2.2 GC-MS 分析: 色谱柱为 DB-5 石英毛细管柱 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm), 载气为氦气, 柱初温 60 ℃, 保留 10 min, 以 6 ℃/min 速度升温至 280 ℃。MS 条件: 离子源 EI, 电子能量 70 eV, 扫描范围 30~520 amu, 检测器温度 210 ℃。气质联用分析: 用微量进样器进样 0.4 μL, 以环己烷进行空白实验。

3 结果

合欢皮超临界 CO₂ 萃取的得率为 5.4%, 萃取产物的 GC-MS 色谱峰经计算机检索 Nist 标准谱库, 确定其化学结构, 共鉴定出 59 个化合物, 并用面积归一化法计算出各组分的质量分数, 分析鉴定结果见表 1。

表 1 合欢皮超临界 CO₂ 流体萃取物的化学组成及质量分数Table 1 Chemical constituents and relative contents in product extracted from *Albizia Cortex* by supercritical CO₂ fluid

峰号	化合物名称	质量分数/%	峰号	化合物名称	质量分数/%
1	2,4-二甲基-1-庚烯	0.22	12	4-庚烯酮	0.26
2	戊酸	0.16	13	芳樟醇	0.10
3	苯乙烯	0.07	14	cis-β-蒎品醇	0.05
4	2-庚烯酮	0.05	15	1,2-庚二醇	0.10
5	己酸	3.11	16	辛酸	0.21
6	2,3,6-三甲基辛烷	0.08	17	4-松品醇	0.10
7	3,3,5-三甲基庚烷	0.08	18	(+)-α-松油醇	0.05
8	庚酸	0.18	19	2-辛烯酸	0.06
9	3,7-二甲基-1-辛醇	0.09	20	2,3,4-三甲基烷	0.04
10	3,3,6-三甲基-4-羟基-1,5-庚二烯	0.26	21	壬酸	0.11
11	1,1-二乙氧基-己烷	0.10	22	二十烷	0.06

收稿日期: 2004-09-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (29632050)

作者简介: 吴 刚 (1961—), 男, 包头市人, 副教授, 毕业于北京医科大学药学院, 获理学硕士学位, 主要从事天然药物化学和化学生物学研究。

续表 1

峰号	化合物名称	质量分数/%	峰号	化合物名称	质量分数/%
23	5-十三烯	0.10	41	6,10,14-三甲基-2-十五酮	0.63
24	十七烷	0.62	42	2-甲基-十八烷	0.17
25	2-丁基-辛醇	0.20	43	十九烷	1.00
26	4,6,8-三甲基-1-壬烯	0.13	44	棕榈酸甲酯	0.19
27	4,4,6-三甲基-1-羟基-2-环己烯	0.40	45	2,6,11-三甲基-十二烷	0.11
28	5-戊基-2-(3H)-二氢吡喃酮	0.18	46	棕榈酸	9.05
29	[1S-(1 α ,2 β ,4 β)]1-甲基-1-乙烯基-2,4-二(1-甲乙基)环己烷	0.12	47	棕榈酸乙酯	4.09
30	十四烷	0.21	48	二十烷	1.48
31	β -石竹烯	0.97	49	9,12-十八烯酸甲酯	5.99
32	α -石竹烯	0.47	50	油酸乙酯	3.03
33	十五烷	3.41	51	硬脂酸乙酯	1.45
34	1-甲基-4(5-甲基-1-亚甲基-4-己烯)-环己烯	1.29	52	二十一烷	0.84
35	4(1,5-二甲基-1,4-己二烯)-1-甲基-环己烯	0.54	53	二十二烷	1.26
36	1-十七烯	0.46	54	4,8,12,16-四甲基-十七烷-4-交酯	0.73
37	8-十七烯	1.37	55	二十七烷	1.83
38	十七烷	3.19	56	二十九烷	1.81
39	2,4-二羟基-3,6-二甲基-苯甲酸甲酯	0.39	57	三十一烷	1.74
40	十八烷	0.95	58	三十六烷	1.31
			59	胡椒碱	4.68

4 讨论

利用超临界 CO₂ 液体萃取技术从合欢皮中分离并鉴定了 59 种化合物,在合欢皮中主要有棕榈酸(9.05%)和棕榈酸酯(4.09%),以及一些高级脂肪酸和脂肪酸酯(10.66%),还有一些高级烷烃(8.79%),同时有相对较多的胡椒碱(4.68%)。本研究首次报道了内蒙古野艾超临界 CO₂ 萃取物的化

学成分,共鉴定出 59 个组分,并用面积归一化法计算出各组分的质量分数,这为合欢皮的研究提供了科学的依据。

References:

- [1] Ch P (中国药典) [S]. 2000.
- [2] Zou K, Chen S P, Zhao Y Y, et al. Chemical constituents and pharmacologic active of *Albizia julibrissin* Durazz [J]. *World Phytomed* (国外医药:植物药分册), 1997, 12(5): 200.

第二期新药(中药、天然药物)药学研究技术要求培训班

随着现代技术在中药研究领域中的应用和《药品注册管理办法》、《药物研究技术指导原则[2003版]》的颁布实施,为帮助从事中药临床前研究和注册申报人员了解新的法规和技术要求,提高新药研发水平。国家食品药品监督管理局培训中心将于 2005 年 7 月份在青岛举办新药(中药、天然药物)药学研究技术要求培训班。现将有关事项通知如下:

1 培训对象

各制药企业、各药物研究院所、各医药院校从事中药、天然药物研究的技术人员、药学研究资料撰写人员与注册申报人员。

2 培训内容

(1)2005 版《中国药典》(一部)附录的主要增修订内容;(2)中药、天然药物研究中文献综述及处方中医理论论证的撰写方法;(3)中药、天然药物申报资料项目中药学研究资料撰写方法;(4)中药、天然药物研究选题、处方依据;(5)中药制剂工艺研究中的指标选择与剂型开发;(6)中药、天然药物原料的前处理技术;(7)中药质量标准建立与质控方法研究;(8)中药、天然药物稳定性研究与有机溶剂残留研究;(9)中药注射剂指纹图谱的制定方法;(10)答疑。

3 联系方式

联系人:高峰 文芳漪 秦绪龙

电话:(010)63373023 63364088 63447128 传真:(010)63373023 63272340

培训中心网站:www.sdatc.com