

威灵仙中挥发性成分的 GC-MS 分析[△]

上海医科大学药学院 (200032)

何明* 张静华 胡昌奇**

华东理工大学

蔡建国 邓修

摘要 采用水蒸气蒸馏法和超临界 CO₂ 流体萃取技术分别从威灵仙中提取出挥发性成分,并用 GC-MS 联用技术对其进行了分离测定。水蒸气蒸馏提取物得率是 0.15%,测定了 25 个化合物,超临界提取物得率是 0.4%,测定了 21 个化合物。结果表明超临界技术提取效率高。该结果与我们的化学分离工作相比,没有得到我们分离的化合物,说明 GC-MC 的应用有其局限性。

关键词 威灵仙 水蒸气蒸馏法 超临界 CO₂ 萃取 GC-MC 挥发性成分

威灵仙,为毛茛科植物威灵仙 *Clematis chinensis* Osbeck 的根,具有祛风湿、通经络、止痛等功效^[1]。临床上用其水蒸液作针剂,有抗炎镇痛等疗效。威灵仙中化学成分复杂,其中对皂苷的研究比较深入^[2],但对挥发性成分的研究,目前还未见报道。提取威灵仙挥发性成分的常规工艺是水蒸气蒸馏法,该法提取温度高,时间长,易使对湿热不稳定的挥发性成分发生变化。而超临界 CO₂ 流体萃取技术是一门高新化工分离技术,对于某些高沸点、热敏性物质的分离,有其独特的优点^[3]。

我们用水蒸气蒸馏法和超临界 CO₂ 流体萃取技术分别从威灵仙中提取出挥发性成分,并用 GC-MC 联用技术对其进行了研究。水蒸气蒸馏法提取物分离鉴定了 25 个挥发性成分,超临界 CO₂ 流体萃取物则分离鉴定了 21 个挥发性成分,并用峰面积归一法测定了相对含量,并与我们水蒸液中化学分离得到的成分进行了比较。

1 材料与仪器

药材威灵仙产自辽宁,经上海医科大学药学院生药教研室潘胜利教授鉴定为 *Clematis chinensis* Osbeck;超临界 CO₂ 萃取装置:瑞士 NOVAF 公司生产的 200 mL 超临界流体萃取装置;气质联用仪为 MD 800

型,色谱柱为 OV101 (30 m×0.25 mm),柱温:150 C 停 3 min,5 C/min 升到 250 C,柱前压:35 MPa;进样口温度:250 C,离子源:EI (250 C),倍增电压:350 V,电子能量:70 eV,色谱进样量:0.2 μL,载气:氮气。

2 威灵仙挥发性成分的提取

超临界 CO₂ 提取:将威灵仙粉碎后投入超临界 CO₂ 萃取釜中,萃取温度为 40 C,萃取压力为 15 MPa,经循环萃取,并保持恒温恒压 2 h 后分离器出口出料,得到超临界萃取的挥发性成分。

水蒸气蒸馏法提取:将威灵仙加水浸泡,然后水蒸气蒸馏,蒸馏液用乙醚萃取,得到挥发性成分。

3 GC-MS 分离与鉴定

将上述得到的挥发性成分用氯仿溶解,分别进行 GC-MS 测定分析,并联机检索。水蒸气蒸馏提取物分离鉴定了 25 个挥发性成分,超临界萃取物分离鉴定了 21 个,分析结果列于下表 1,2。

4 结果与讨论

本文首次研究报道了威灵仙中的挥发性成分。水蒸气蒸馏法提取得率为 0.15%,主要成分为有机酸、有机酸酯、苯丙素、倍半萜、酚类等,而超临界 CO₂ 萃取得率为 0.4%,主

* Address: He Ming, Shanghai University of Medical Sciences Shanghai

** 联系人

△上海市科委资助项目

表 1 水蒸气蒸馏出的挥发性成分

峰号	化合物名称	相对含量(%)
1	正己酸	0.38
2	正庚酸	0.16
3	3A,4,7,7A-四氢-3A-甲基-2(3H)-苯并咪唑酮	0.19
4	苯乙醇	0.15
5	4-乙基苯甲醛	0.22
6	未鉴定	0.38
7	1,2,4-三乙苯	0.48
8	1-(2-羟基-5-甲苯)-乙醇	0.18
9	未鉴定	0.27
10	1-(2-羟基-5-苯甲醛)-乙醇	0.54
11	顺-细辛脑	0.35
12	细辛脑	0.17
13	未鉴定	3.07
14	γ-桉叶油醇	0.97
15	3H-3A,7-methanoazulene. 2,4,5,6,7,8-hexahydro-1,4,9,9-tetramethyl,3A-	0.24
16	正十四酸	0.30
17	正十五酸	1.26
18	环十六烷	0.25
19	9-烯十六酸甲酯	0.14
20	正十六酸甲酯	1.04
21	邻苯二甲酸丁酯	4.20
22	正十六酸	65.06
23	正十七酸	0.30
24	亚油酸甲酯	3.14
25	9,12-十八二烯酸	14.83
26	邻苯二甲酸二庚酯	0.66
27	邻苯二甲酸二-(2-乙基)丁酯	0.58
28	葵二酸二-(2-乙基)己酯	0.49

要成分为有机酸、有机酸酯、苯丙素、酚类、三萜、甾醇等。2种提取方法获得的大多数成分是一致的，而超临界 CO₂ 萃取比水蒸气蒸馏可以获得更多的提取物，如三萜、甾醇等高沸点物质，这些物质在水蒸气蒸馏时很难获得。由于 GS-MS 中气相层析中分离条件的限制，有些组分并没有分开，尤其是超临界提取的组分多，分离情况就更差些，这就影响了组

分的结构鉴定。在 GC-MS 分析的同时，我们从水蒸气蒸馏物中分离提到了白头翁素，异阿魏酸，齐墩果酮，β-谷甾醇，而在 GC-MS 分析中这些化合物都没有，这说明 GC-MS 分析有其局限性。究其原因除了气相色谱分离中，有些化合物没有分开，分子离子峰以及碎片离子峰混杂在一起之外，也可能由于气相中柱温为 250 C，在该温度下有些化合物结构发生了变化。

表 2 超临界 CO₂ 萃取的挥发性成分

峰号	化合物名称	相对含量(%)
1	正辛酸	0.30
2	顺-四氢-5-甲基糠醇	0.27
3	香草醛	0.11
4	1-(2-羟基-4-甲氧基苯)-乙醇	0.11
5	2-甲基-6-丙基十二烷	0.05
6	未鉴定	0.11
7	顺-细辛脑	0.14
8	正十五酸	0.28
9	7-烯 16 酸甲酯	0.64
10	正十六酸	26.97
11	正十六酸乙酯	0.17
12	正十七酸	0.63
13	亚油酸甲酯	0.41
14	9,12-十八二烯酸	48.56
15	亚油酸乙酯	4.09
16	邻苯二甲酸二-(2-乙基)己酯	0.43
17	五味子素	0.43
18	未鉴定	2.10
19	5-烯麦角甾醇	1.91
20	豆甾醇	3.13
21	γ-谷甾醇	7.58
22	羽扇豆醇	0.96
23	4-烯豆甾醇	0.61

参考文献

- 1 江苏新医学院编. 中药大辞典. 下册. 上海:上海人民出版社,1975:1635
- 2 Kizu H, et al. Chem Pharm Bull, 1982,30:3340
- 3 葛发欢,等. 中药材,1995,18(6):316

(1999-06-29 收稿)

《湖南中医杂志》是由湖南省卫生厅主管、湖南省中医药研究院主办、本社出版的综合性中医药学术期刊。本刊以面向临床、面向基层为宗旨。2000年仍为大16开本，每期64页，信息量大。

本刊为双月刊，逢单月25日出版，国内外公开发行。每册定价4.00元，全年24.00元。欢迎到邮局或直接汇款到本社订阅。国内代号:42-71 国外代号:BM1102

本刊地址:长沙市麓山路273号 邮政编码:410006 电话:(0731)8888527 联系人:彭立忠