

香附 CO₂ 超临界萃取物的化学成分研究

广州中医药大学新药开发研究中心 (510405)李卫民*高英

中国科学院广州化学研究所曾建青

包头中药厂朱贺年贾金良

香附子为莎草科植物莎草 *Cyperus rotundus* L. 的干燥根茎。其功能主治为行气解郁,调经止痛。用于肝郁气滞,胸胁、脘腹胀痛,消化不良,胸脘痞闷,寒疝腹痛,乳房胀痛,月经不调及经闭痛经。关于香附的化学成分研究已有较多报道,但尚未见用二氧化碳超临界萃取技术 (SFE)对其进行研究。二氧化碳超临界萃取技术近十几年来已在精细化工、化妆品及食品研究等研究方面广泛应用并取得了长足进展,由于它具有操作温度低、分离效率高、无溶剂残留等特点,因此特别适合用于某些中草药有效成分的提取和分离。我们应用二氧化碳超临界萃取技术,对香附进行萃取,并采用气质联用方法对其萃取物进行分析。

1 实验部分

1.1 药材与仪器:

药材: 香附购于广州清平药材市场,经鉴定为莎草科植物莎草的干燥根茎。

仪器: 超临界二氧化碳萃取装置,0.1 L,为中国科学院广州化学研究所自制。

GC-MS 气质联用仪为 HP5890II /5972 联用仪,色谱柱为 SGE BP1, 60 m× 0.25 μm (相当于 SE-30),柱温 50℃~ 110℃,程序升温 80℃ (保持 5 min)→程序升温 (5℃ /min)→140℃ (保持 5 min) →程序升温 1℃ /min→260℃。

1.2 实验方法: 超临界萃取物的提取 (SFE): 将药材粉碎后,称量 50 g 装入超临界萃取罐,按摸索好的最佳萃取条件即以萃取压力为 20 MPa,萃取温度为 35℃,萃取 2 h,以解析压力为 4.8 MPa,解析温度为 42℃释放,得萃取物 1.15 mL,得率 2.3%。

常规水蒸气提取挥发油 (HD): 称量 50 g 粉碎后的药材,装入挥发油提取器中,加入 500 mL 水,浸泡一夜,提取 8 h,得挥发油 0.4 mL,得率 0.8%。

SFE 萃取物及 HD 提取物在摸索最佳条件后进行 GC-MS 分析,将两者结果进行分析比较,结果见

表 1

表 1 香附 SFE 与 HD 提取物的 GC-MS 结果比较

化 合 物	SFE(%)	HD(%)
β-蒎烯	0.06	—
1,8-桉油精	0.45	0.08
反-松香芹烯	0.36	0.28
蒎蒾酮	0.13	0.07
松油烯-4	0.03	—
L-桃金娘醛	0.15	0.23
桃金娘醇	0.28	0.23
δ-桃金娘醛	0.18	—
α-毕澄茄油萜	0.10	—
去氢香橙烯	0.73	0.43
1,2,4-metheno-lhindene, octahydro-1,7α-dimethyl-5-(1-methylethyl)	0.06	0.31
α-蒎呏烯	0.76	1.04
白菖烯	0.15	0.15
香附子烯	5.77	8.83
γ-毕澄茄烯	0.69	0.95
α-榄香烯	0.23	0.53
β-芹子烯	3.88	5.61
ethanone, 1,1-(6-hydroxy-2,5-benzofurandiyl)bis	0.37	0.48
δ-愈创木烯	0.15	1.44
δ-毕澄茄烯	0.16	0.25
4H-1,3-thiazin-2-amine, N-(2,6-dimethylphenyl)-5,6-dihydro	2.49	6.50
ledane	0.83	1.04
马兜铃酮	4.1	14.9
α-香附酮	8.1	8.63
nootkatone	0.66	0.56
十六(烷)酸	3.81	1.04
十六(烷)酸乙酯	0.36	0.34
十七(烷)酸	0.31	0.30
9,12-十八碳二烯酸	3.48	0.28
9-十八碳烯酸	3.87	0.36
十八(烷)酸乙酯	0.09	—

1.3 实验结果与比较: 结果表明 SFE 与 HD 两者在化合物组成及含量上有较明显的差别。SFE 提取物共有 123 个化合物,其中含量最高者为 α-香附酮,占 8.1%; HD 提取物共有 79 个化合物,其中含量最高者为马兜铃酮,占 14.9%。

2 讨论

* 李卫民,男,47岁,硕士研究生,职称为副主任药师。工作单位:广州中医药大学新药开发研究中心,专长于中药新药的研究与开发。共发表论文近 40 篇,主编《中草药抗生育研究》,参与编写《中成药分析》,《内蒙古植物志》。研究生专题曾获国家中医药管理局科技进步二等奖。现正从事中药复方二类新药的研究与开发。

2.1 从提取物的 GC-MS表中分析可知: SFE提取物共分离出 123个化合物,其中经 GC-MS分析鉴定出 32个,占色谱峰总面积的 43.4%; HD提取物共分离出 79个化合物,其中经 GC-MS鉴定出 28个,占色谱峰总面积的 54.98%。从鉴定出的化合物占总化合物的百分比、各个化合物的相对百分含量和总提取率均可看出,两者在含量上有较明显的差异。这是因为在超临界 CO₂萃取时,CO₂具有很强的溶解能力,能将香附中所含的各种组分有效的提取出来;而传统水蒸气提取挥发油时,有些物质由于其分子量大,沸点高,挥发性小而难于提出,再加上高温使某些化合物分解破坏,无法提出原有的真实化合物。所以香附 SFE-CO₂产物具有更为接近自然

真实的香气

2.2 从 SFE及 HD提取物的 GC-MS分析表可知:两者均含有马兜铃酮 (aristolone)、ethanone, 1, 1-(6-hydroxy-2, 5-benzofurandiyl) bis和 4H-1, 3-thiazin-2-amine, N-(2, 6-dimethylphenyl)-5, 6-dihydro。这 3种化合物均未见在香附的成分中报道过。

2.3 超临界 CO₂萃取较传统水蒸气提取的优点是提取时间短,总得率高及有效成分提取完全,同时低温萃取使有效成分不易分解破坏。该方法在中药有效成分的提取及质量研究方面以其独特的优点将会得到更广泛的应用。

(1999-07-05收稿)

蒲黄花粉与雄花其它部分的化学成分比较

湖北医科大学附属第二医院 (武汉 430071) 刘萍* 杨芳寅 辛勋**

蒲黄为香蒲科植物水烛香蒲 *Typha angustifolia* L. 东方香蒲 *T. orientalis* Presl或同属植物的干燥花粉,为止血化瘀的常用中药,在中药汤剂及中成药生产中用途甚广。我国药典 1995年版规定其药用部位为花粉,但商品药材中常可见带雄花的花粉,即花粉、花丝、花药等的混合物,俗称草蒲黄。本文就蒲黄花粉及其草蒲黄中筛去花粉后剩余的花丝、花药等其他非药用部分的主要化学成分黄酮进行初步的比较,为扩大药物资源提供依据。

1 仪器与材料

仪器:日本岛津 UV-210可见紫外分光光度计。

材料:蒲黄样品由江西省宜春地区药品检验所标本室提供。根据药物来源不同分为样品 I ~ V 号,其中 I、III、V 号为生蒲黄,II、IV 号为炒蒲黄,均为我国药典收载品种的花粉、花丝与花药等的混合物,即所谓“草蒲黄”,经过筛处理,分为 I ①、I ②、II ①、II ②、III ①、III ②、IV ①、IV ②、V ①、V ② 十个样品,其中 ① 号为纯花粉,即为符合我国药典规定的蒲黄;② 号为花丝、花药及少量花茎的混合物,为中国药典规定的非药用部分;芦丁对照品,由

中国药品生物制品检定所提供。

2 方法与结果

2.1 紫外吸收光谱的比较:称取 I ~ V 号 10 个样品各 1 g,分别用乙醇回流提取,提取液定容于 50 mL 容量瓶中,得样品提取液。吸取样品提取液 10 mL,置 100 mL 容量瓶中,加乙醇至刻度,摇匀,照分光光度法,以乙醇为空白,在 200~ 400 nm 波长范围内作紫外吸收光谱扫描。结果表明,生蒲黄在 290 nm 波长处有一最大吸收峰,炒蒲黄的最大吸收峰移至 270 nm 波长处,且各样品的 ① 号与 ② 号的紫外吸收光谱基本一致。见图 1。

2.2 醇提取液的薄层层析比较:取紫外吸收光谱比较项下的样品提取液各 5 μL,分别点于硅胶 G 层析板上,用苯-甲醇-丙酮-醋酸 (14: 4: 4: 1) 为展开剂展开后,取出晾干,置紫外灯下观察,结果样品 ① 号与 ② 号的薄层层析图谱基本一致。

2.3 总黄酮含量的测定

2.3.1 标准液的配制:精密称取 120℃ 干燥至恒重的芦丁对照品 20 mg,置 100 mL 容量瓶中,加 60% 乙醇液溶解并稀释至刻度。

2.3.2 标准曲线的制作:精密吸取芦丁标准液

* 刘萍 1982年毕业于江西中医学院药学系,学士学位,现为湖北医科大学附属第二医院药剂科副主任药师,从事中、西药物的临床、科研及教学工作。近年来,在国家级学术期刊上发表论文 10 余篇。

** 江西省宜春地区药品检验所