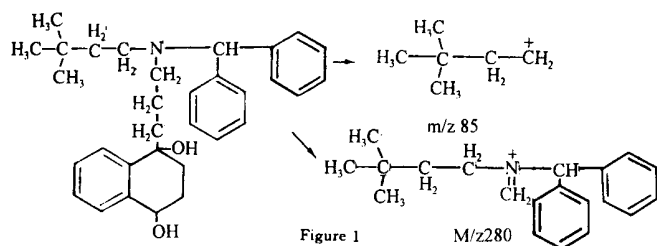
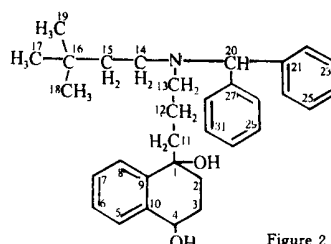


The main MS cleavage of compound I was shown in Figure 1.



DEPT spectrum of compound I suggested three methyls, seven methylenes, 16 methines, six quaternary carbons in the molecule. The assignment of ^1H and ^{13}C NMR signals of compound I were achieved on the basis of 1D and 2D techniques. In the lower field of ^{13}C NMR, the spectral region between δ 124.9 and 149.4 correlated with δ 7.1 and 7.5 in the ^1H NMR, were the carbon resonances of a two-substituted and two single substituted phenyls. The cross peak at δ 1.29 / δ 31.38 was the signal of three chemically equivalent methyls.

The formula $\text{C}_{32}\text{H}_{41}\text{NO}_2$ revealed that compound I had 13 rings and double bonds all together (degree of unsaturation), besides the three phenyl rings, there remained one ring other than double bonds evidenced from ^1H NMR.



From the facts above, compound I can be ascertained as *N*-(1', 4'-dihydroxy-1', 2', 3', 4'-tetrahydronaphthyl)-propyl-*N*-diphenylmethyl-*N*-3, 3-dimethylbutylamine. Its structure is shown in Figure 2.

References

- [1] LI P, XU G J and XU L S. Active constituents of the bulbs of *Fritillaria ebeinsis* and their antitumor activity in mice [J]. Phytotherapy Research, 1995, 9: 560-562.
- [2] XU D M, Arihara S, ZHUANG Zi-sheng, *et al.* Isolation and identification of yibeinoside A [J]. Acta Pharmaceutica Sinica, 1990, 25(10): 795-797.
- [3] XU Y J, XU D M, CUI D B, *et al.* Isolation and identification of yibeinoside B [J]. Acta Pharmaceutica Sinica, 1993, 28(3): 192-196.
- [4] XU D M, HUANG E X, WNAG S Q, *et al.* Studies on the chemical constituents of *Fritillaria pallidiflora* [J]. Acta Botanica Sinica 1990, 32(10): 789-793.
- [5] XU Y J, XU D M, CUI D B, *et al.* Isolation and identification of yibeinoside C from *Fritillaria pallidiflora* [J]. Acta Pharmaceutica Sinica 1994, 29(3): 200-203.

超临界 CO_2 萃取法与水蒸气蒸馏法提取当归挥发油的比较

李桂生, 马成俊, 刘志峰, 刘珂*

(山东省天然药物工程技术研究中心 山东绿叶制药股份有限公司, 山东 烟台 264003)

摘要: 目的 考察当归挥发油的不同提取方法。方法 超临界 CO_2 流体萃取法及水蒸气蒸馏法。结果 两者的成分及 (Z) 藁本内酯的含量基本一致, 而超临界 CO_2 萃取所得当归油的收率约为水蒸气蒸馏收率的 2 倍。结论 超临界 CO_2 流体萃取法是当归挥发油较好的提取方法。

关键词: 超临界 CO_2 流体; 水蒸气蒸馏; 当归挥发油

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)07-0581-03

Extraction of essential oil from *Angelica sinensis* by supercritical- CO_2 fluid in comparison with that by steam distillation

LI Gui-sheng, MA Cheng-jun, LIU Zhi-feng, LIU Ke

(Shandong Engineering Research Center for Natural Drugs, Shandong LUYE Pharmaceutical CO., Ltd., Yantai Shandong 264003, China)

* 收稿日期: 2001-01-08

作者简介: 李桂生 (1967-), 男, 河北省衡水市人, 1997年毕业于青岛海洋大学海洋生命学院, 获硕士学位。现任职山东省天然药物工程技术研究中心, 主要从事于海洋活性物质的研究及中药开发工作。Tel (0535) 6717618 转 8029 E-mail guisheng@luye-pharm.com

Abstract Object To compare the two different methods for the extraction of essential oil from *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels. **Methods** The essential oil of *A. sinensis* were extracted by supercritical-CO₂ fluid (SF-CO₂) and by steam distillation (SD) separately. **Results** The components and contents of (Z)-ligustilide of the essential oil extracted by both methods were identical, but the yield by SF-CO₂ is twice as much as that by SD. **Conclusion** The results suggested that extraction of essential oil from *A. sinensis* by SF-CO₂ is more satisfactory.

Key words supercritical-CO₂ fluid; steam distillation; essential oil of *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels

当归 *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels 为伞形科植物的干燥根,主要产于甘肃、云南、四川等地。当归的化学成分主要为挥发油和水溶性成分。当归挥发油具有较强的生理活性,其中藁本内酯为其主要成分之一,具有平喘、解痉等作用^[1],在临床上可以用于妇女痛经、产后宫缩痛及感染性腹泻引起的急性腹痛等^[2]。当归挥发油传统提取方法为水蒸气蒸馏法。本文研究了超临界 CO₂ 萃取法及水蒸气蒸馏法所得当归挥发油的收率及组分的变化,并对两种方法提取的挥发油中藁本内酯的总量进行了比较,以寻求当归挥发油更好的提取方法。

1 材料和仪器

药材购于烟台药材站,经鉴定为 *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels。藁本内酯对照品由本中心从当归挥发油中分离制备,经气相色谱面积归一化法测定其纯度为 98.6%。邻苯二甲酸二乙酯的上海试剂一厂生产(96-02-01),经气相色谱面积归一化法测定其纯度为 99.9%。

国产 5L HA121-50-06型超临界萃取装置,采用一级分离;日本岛津 GC-14B气相色谱仪,分析条件:聚甲基苯基乙烯基硅氧烷(SE-54)毛细管柱,长 50 m,内径 0.2 mm,柱温 240℃,柱压 210 kPa,汽化室温度 280℃,检测器温度 280℃,分馏比 1:30,尾吹 40 mL/min,检测器 FID;美国惠普公司 HP 6890 GC-MS系统,分析条件:5%苯基聚硅氧烷(HP-5)毛细管柱,长 25 m,内径 0.2 mm,柱温 80℃~240℃,3℃/min 程序升温,氦气 0.96 mL/min,分流比 30:1,进样器温度 280℃,离子源 EI,电离能量 70 eV,离子源温度 200℃,接口温度 260℃,倍增电压 1.4 kV,扫描质量范围为 40~550。

2 方法与结果

2.1 当归挥发油收率的比较:当归挥发油水蒸气蒸馏的提取:取当归药材 100 g,粉碎,过 3号筛,按《中华人民共和国药典》2000年版一部,附录 XD,挥发油测定法进行,连续蒸馏 8 h,收集挥发油。

当归挥发油超临界 CO₂ 萃取:将当归饮片 500 g 投入萃取釜中。萃取条件:萃取压力为 25 MPa,萃

取温度为 40℃、CO₂ 流量为 2 L/kg 当归·h,萃取时间 6 h。提取物 4℃过夜,过滤,即得。

超临界 CO₂ 萃取法及水蒸气蒸馏法提取当归挥发油收率结果如表 1。

表 1 当挥发油的收率 (%)	
提取方法	当归油收率
水蒸气蒸馏	0.48
超临界 CO ₂ 萃取	0.91

2.2 超临界 CO₂ 萃取法与水蒸气蒸馏法提取当归挥发油成分的比较:取超临界 CO₂ 萃取所得当归油及水蒸气蒸馏所得当归油进行 GC-MS 检测,解析质谱并参考查阅有关质谱图,共分离鉴定了 23 种成分,分别占面积归一化总成分 98.25%、96.16%。分析结果见表 2。

表 2 当归挥发油成分的比较 (%)			
峰号	成分	面积归一化含量	
		超临界 CO ₂ 萃取挥发油	水蒸气提取挥发油
1	α-蒎烯	0.27	1.14
2	3,7-二甲基辛三烯 [1,3,6]	0.91	1.99
3	2-甲氧基苯酚	0.04	1.23
4	正十一烷	0.03	1.12
5	1,3,5,5-四甲基环己二烯 [1,3]	0.19	0.55
6	正十三烷	0.03	0.31
7	邻苯二甲酸酐	0.07	0.33
8	环己二烯 [1,3]-1,2-羧酸酐	0.47	1.99
9	C ₁₅ H ₂₄ (MW=204)	0.46	0.26
10	C ₁₅ H ₂₄ (MW=204)	0.15	0.26
11	C ₁₅ H ₂₄ (MW=204)	0.21	0.21
12	C ₁₅ H ₂₄ (MW=204)	0.13	0.39
13	C ₁₅ H ₂₄ (MW=204)	0.29	0.16
14	C ₁₅ H ₂₄ (MW=204)	0.11	0.21
15	C ₁₅ H ₂₄ (MW=204)	0.08	0.15
16	正丁基苯酚	1.48	1.62
17	正丁烯基苯酚	2.86	8.78
18	一氧化正丁烯基苯酚	0.53	2.04
19	(Z)-藁本内酯	79.85	73.67
20	(E)-藁本内酯	9.11	1.75
21	二氧正丁烯基苯酚	0.04	未检出
22	二氧藁本内酯	0.45	未检出
23	亚油酸	0.49	未检出
合计		98.25	96.16

2.3 超临界 CO₂ 萃取法与水蒸气蒸馏法提取当归挥发油中藁本内酯的含量比较

2.3.1 标准曲线的制定: 吸取藁本内酯对照品约 5, 10, 15, 20, 25 μ L 于 1 mL 容量瓶, 分别加入内标物邻苯二甲酸二乙酯 15 μ L, 精密称定, 加乙醇稀释至刻度, 摇匀。分取 1 μ L 进样, 以藁本内酯峰面积 $\times$ 内标浓度/内标物峰面积为横坐标, 以藁本内酯对照品的浓度 (mg/mL) 为纵坐标, 其标准曲线为 $Y=0.8300X+0.7893$, $r=0.9999$

2.3.2 校正因子的测定: 取藁本内酯对照品 15 μ L 于 1 mL 容量瓶, 精密称定, 加入内标物邻苯二甲酸二乙酯 15 μ L, 精密称定, 加乙醇稀释至刻度, 摇匀。取 1 μ L 进样, 计算校正因子, 结果为 0.88, $RSD=1.62\%$ ($n=3$)。

2.3.3 当归挥发油中藁本内酯含量的测定: 取当归油样品 30 μ L 于 1 mL 容量瓶中, 精密称定, 加入内标物邻苯二甲酸二乙酯 15 μ L, 精密称定, 加乙醇稀释至刻度, 摇匀。取 1 μ L 进样, 计算。结果见表 3

表 3 当归挥发油中藁本内酯含量 (%)

提取方法	藁本内酯的含量
水蒸气蒸馏	57.61
超临界 CO ₂ 萃取	59.43

3 讨论

3.1 通过比较, 用超临界 CO₂ 流体萃取法所得的

当归挥发油与水蒸气蒸馏法所得的当归挥发油组分及其主要组分 (Z) 藁本内酯的含量基本一致, 因而两种方法所得当归油的物质基础是一致的。本文超临界 CO₂ 流体萃取法所得的当归挥发油的成分及相对百分含量与相关报道有较大差异^[3], 可能是由于药材产地、药材提取条件、提取物的后处理等不同引起。

3.2 超临界 CO₂ 流体萃取所得当归油的收率比水蒸气蒸馏法所得当归油的收率提高近 2 倍, 其主要原因可能为当归油主要组分藁本内酯的异构化所致。藁本内酯为一热不稳定易氧化物质^[4]。水蒸气蒸馏法提取过程温度高, 为一开放系统, 其过程易造成对热不稳定及易氧化成分的破坏。超临界 CO₂ 流体萃取过程温度低, 系统密闭, 可避免对热不稳定及易氧化成分的破坏。因而超临界 CO₂ 流体萃取法为提取当归挥发油理想的方法。

参考文献:

- [1] 陶静仪, 阮于平, 陈耀祖. 当归成分藁本内酯平喘作用的研究 [J]. 药学学报, 1984, 19(8): 561-565.
- [2] WS₃-B-3191-98, 妇痛宁滴丸 [S].
- [3] 李菁, 葛发欢, 黄晓芬, 等. 超临界 CO₂ 萃取当归挥发油的研究 [J]. 中药材, 1996, 19(4): 187-189.
- [4] 李桂生, 马成俊, 李香玉, 等. 藁本内酯的稳定性研究及异构化产物的 GC-MS 分析 [J]. 中草药, 2000, 31(6): 405-407.

补阳还五汤中异黄酮和紫檀烷类化合物的分离和结构鉴定

吴军, 屠鹏飞, 赵玉英*

(北京医科大学药学院天然药物化学研究室, 北京 100083)

摘要: 目的 研究补阳还五汤的抗血栓有效部位及其活性成分。方法 用多种色谱和光谱方法对补阳还五汤水煎液乙酸乙酯萃取部位的化学成分进行分离和结构鉴定。结果 分离鉴定了 4 个异黄酮化合物和 1 个紫檀烷类化合物, 分别为芒柄花素 (I)、毛蕊异黄酮 (II)、芒柄花素-7-O- β -D-葡萄糖吡喃糖苷 (III)、毛蕊异黄酮-7-O- β -D-葡萄糖吡喃糖苷 (IV) 及 (6aR, 11aR) 9, 10-二甲氧基紫檀烷-3-O- β -D-葡萄糖吡喃糖苷 (V)。结论 以上化合物均为首次从补阳还五汤中分离得到。

关键词: 补阳还五汤; 异黄酮; 紫檀烷

中图分类号: R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2670(2001)07-0583-03

Isolation and identification of four isoflavones and one pterocarpin from

BUYANGHUANWUTANG

WU Jun, TU Peng-fei, ZHAO Yu-ying

(Department of Natural Chemistry, College of Pharmacy, Beijing University of Medical Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract **Object** To study the antithrombotic portion and bioactive fraction of BUYANGHUANWU-

* 收稿日期: 2000-06-27

基金项目: 本课题为国家“九·五”攀登项目“补阳还五汤治疗缺血性脑中风作用机理研究”的部分工作。

作者简介: 吴军 (1968-), 男, 安徽歙县人, 北京大学药学院在读药学博士生。1991年毕业于安徽中医学院中医系, 获医学学士学位; 1998年于中科院南海海洋所获海洋生物学硕士学位。研究方向: 天然药物活性成分研究。

Tel (010) 62091702 Fax: (010) 62092750