

new saponins and two new oligoglycosides sulfates: pectinioside A and pectinioside B [J]. *Liebigs Ann Chem*, 1987, 341-348.

- [4] Xie J X. Application of Infrared Absorption in Organic Chemistry and Medicinal Chemistry. (红外光谱在有机化学和药物化学中的应用) [M]. Beijing: Science Press, 1987.

[5] Fu H Z, Zhang X W, Lin W H, et al. Studies on the chemical constituents from sea anemone *Anthopleura xanthogrammica* [J]. *Chin J Mar Drugs (中国海洋药物)*, 1998, 17(1): 11-16.

[6] Yu D Q, Yang J S, *Analytical Chemistry Manual (I)* (分析化学手册第七分册) [M]. Beijing: Chemical Industry Press.

苍术有效部位化学成分的研究

孟青¹, 冯毅凡¹, 郭晓玲¹, 陈耕夫¹, 李卫民², 高英^{2X}

(1. 广东药学院中心实验室, 广东 广州 510224; 2. 广州中医药大学新药开发研究中心, 广东 广州 510405)

苍术为菊科植物茅苍术 *Atractylodes lancea* (Thunb.) DC. 或北苍术 *A. chinensis* (DC.) Koidz. 的干燥根茎; 其性温, 味辛、苦, 归脾、胃、肝经; 能燥湿健脾, 祛风散寒, 明目; 用于脘腹胀满, 泄泻、水肿, 风湿痹痛, 风寒感冒, 雀目夜盲等症^[1]

超临界 CO₂ 萃取是以液态 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。而分子蒸馏是一种特殊的液-液分离技术, 是一种对高沸点、热敏性物料能有效无损的分离手段。本研究首次使用 GC-MS 联用技术对使用超临界 CO₂ 萃取技术从中药苍术中提取的苍术油, 及根据现代中药有效部位药研究需要, 利用分子蒸馏技术对苍术油进一步处理, 分离出不同的有效部位进行分析; 确定不同部位的成分分布; 以及为使有效部位达到 50% 的可测成分, 而确定超临界 CO₂ 最佳提取工艺及分子蒸馏分离的最佳条件提供依据。

1 仪器和材料

1.1 仪器: 2×25 L 超临界萃取装置(SFE), MD-S80 分子蒸馏装置, HP 5890E GC/HP 5972MS 气相色谱-质谱联用仪。

1.2 材料: 苍术药材(经鉴定为菊科植物苍术 *A. lancea* 的干燥根茎)。

2 样品的制备

2.1 苍术油的制备: 将药材粉碎成粗粉, 装入超临界萃取罐中, 以压力为 21 MPa、温度为 40 °C、流量为 22 L/h 的条件进行萃取 4 h; 以压力为 6.2 MPa; 温度为 50 °C 进行解析, 萃取出淡红棕色油状物即得, 萃取得率约为 5%。

2.2 分子蒸馏有效部位的制备: 取苍术油(苍术-

SFE) 适量, 在温度 100 °C、真空度 100(Pa×10⁻¹) 条件下进行分子蒸馏分离出两个部分苍术-MD1 及苍术-MD2。

2.3 挥发油的制备: 取适量的苍术-MD1, 按《中华人民共和国药典》2000 年版一部附录挥发油项下进行处理, 得挥发油(苍术-HFY) 约 75%。

3 苍术超临界 CO₂ 萃取物有效部分 GC-MS 分析

3.1 色谱条件: 色谱柱为 BP 1(nonpolar) 石英毛细管柱 60 m×0.22 mm×0.25 Lm(澳大利亚 SGE 公司); 初始温度 80 °C, 停留 2 min, 以 5 °C/min 速率一阶升温至 120 °C, 保持 10 min, 以 1 °C/min 的速率二阶升温至 240 °C, 保持 25 min, 再以 10 °C/min 的速率三阶升温至 260 °C, 保持 5 min。进样口温度 280 °C, 柱流量 1 mL/min。样品浓度 10 mg/mL。质谱条件: 电离方式 EI, 电离高压 2 012 mV, 离子源温度 178 °C, 扫描质量范围 50 ~ 550 m/z。

3.2 分析结果: 取苍术-SFE、苍术-MD1、苍术-HFY 适量, 以无水乙醇-正己烷(1:1) 溶解, 配制成浓度约为 10 mg/mL 的溶液; 分别吸取 1 μL 以无分流方式进样, 得总离子流图, 所得各色谱峰经峰纯度检测, 并将得到的质谱数据经由 Wiley 138 质谱数据库检索及结合文献^[2]进行鉴别, 结果见表 1。从结果来看, 苍术 CO₂ 超临界提取物中分离出 66 个色谱峰, 鉴定出 32 种化合物, 占气化产物总量的 77.89%; 其中苍术素占 21.47, 醇类占 13.92%, 烯类占 37.18%, 酯类占 1.84%。经过分子蒸馏分离提取, 各有效组份得到保留, 其中 MD1 挥发油约占 75%, 与传统方法得到的挥发油相比组份基本没有被破坏。

4 苍术超临界 CO₂ 萃取物中脂肪酸类 GC-MS 分析

表 1 苍术-SFE、苍术-MD1 及苍术-HFY GC/MS 鉴定结果

Table 1 Result of GC/MS for *A. lancea*-SFE, *A. lancea*-MD1, and *A. lancea*-HFY

编号	名称	含量/%		
		苍术-SFE	苍术-MD1	苍术-HFY
1	A 蒎烯	1.007	0.989	-
2	A 水芹烯	1.439	2.206	-
3	D3-蒎烯	0.264	0.342	-
4	1-甲基-4-异丙基苯	0.284	0.603	-
5	B 水芹烯	0.262	0.466	-
6	3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯	0.220	-	-
7	A 异松油烯	0.179	-	-
8	C 芹子烯	0.355	0.715	1.043
9	牛儿醇乙酸酯	0.376	0.404	-
10	(E)-4-[2',4',4'-三甲双环(4,1,0)庚-2'-烯-3'-基]-3-丁烯-2-酮	0.980	1.636	2.491
11	berkheyaradulen	0.937	2.319	3.136
12	[-]-B 榄香烯	2.064	2.462	3.797
13	莎草烯	0.228	0.417	0.670
14	反式-石竹烯	0.688	1.354	1.919
15	大根香叶烯 B	2.538	4.011	5.526
16	A 草烯	0.424	0.720	1.071
17	[2R-(2, A 4a, A 8a, B)]-1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢-4a,8-二甲基-2-(1-甲基乙炔基)萘	2.838	5.070	7.888
18	B 雪松烯	0.785	1.325	2.127
19	B 芹子烯	13.028	23.618	23.21
20	A 姜烯	0.561	0.992	1.389
21	[-]-A 芹子烯	1.548	1.556	4.223
22	B 倍半水芹烯	1.930	2.945	4.441
23	[+]-香树烯	0.716	3.489	1.860
24	榄香醇	1.029	1.386	0.579
25	B 马榄烯	0.67	0.794	-
26	茅(苍)术醇	3.105	3.914	2.338
27	B 桉叶醇	9.785	12.987	6.986
28	苍术酮	5.435	3.819	6.357
29	苍术素	21.474	14.323	5.311
30	十六烷酸	0.527	-	-
31	[Z,Z]-9,12-十八碳二烯酸	0.750	-	-
32	2-萘基烯丙醚	1.460	-	-

表中百分含量为气化工产品总量的百分含量,未检出组份未列其中。

Each percentage in percentage of total gasified substrates, but unidentified substrates are not listed

4.1 仪器及色谱条件: HP 5890E GC/HP 5972 MS 气/质联用仪; 色谱柱为 BP 1(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 速率升温至 230 °C, 保持 10 min。进样口温度 250 °C, 柱流量 1 mL/min。质谱条件: 电离方式 EI, 电离电压 1918 mV, 离子源温度 179 °C, 扫描质量范围

50~550 m/z。

4.2 样品甲酯化: 为了对苍术超临界 CO₂ 萃取物进行更全面的分析, 我们对分子蒸馏分离提取物(苍术-MD2) 进行甲酯化后再进行 GC-MS 分析。取苍术-MD2 样品 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%) 和 0.2 mL 甲醇, 振荡 5 min, 加 2 滴 0.1% 百里酚蓝指示剂, 用 0.2 mol/L 甲醇盐酸溶液滴至指示剂由深蓝色变为浅黄绿色, 再加入 0.5 mL 甲醇。

4.3 分析结果: 取甲酯化的样品 1 μL 进样, 得总离子流图。所得各色谱峰经峰纯度检测, 并将得到的质谱数据经由 Wiley 138 质谱数据库检索, 结果见表 2。从结果可知苍术-MD2 中含有 50% 以上的脂肪酸, 其中以 9,12-十八碳二烯酸的含量最高。

通过本实验对超临界萃取物的分离精制所得产物的分析, 表明通过超临界萃取技术得到的苍术油除了含有苍术醇、苍术酮、苍术素等有效成分外, 还含有大量的脂肪酸类成分; 采用传统的方法进行分离, 由于温度过高使苍术素等有效成分遭到破坏, 而采用分子蒸馏技术, 使苍术醇、苍术酮、苍术素等有效成分直接富集, 其含量可达到 50% 以上, 无环境污染, 是一种较为理想的分离方法。

表 2 苍术-MD2 中脂肪酸(甲酯)GC/MS 鉴定结果

Table 2 Result of GC/MS of fatty acid in *A. lancea*-MD2

编号	名称	含量%
1	芹子烯	7.033
2	茅(苍)术醇	3.523
3	B 桉叶醇油	16.394
4	苍术酮	4.416
5	苍术素	10.657
6	十六烷酸甲酯	7.738
7	9,12-十八碳二烯酸甲酯	39.748
8	9,12,15-十八碳三烯酸甲酯	3.789
9	9-十八碳烯酸甲酯	4.477
10	亚油酸乙酯	2.226

References:

[1] Ch P (中国药典) [S]. 2000 ed. Vol 1.

[2] Nishikawa Y, Yasuda I, Watanabe Y, et al. Identification of the ingredients of atractylodes by thin-layer chromatography, gas chromatography-mass spectrometry, and the physical and chemical evaluation. Studies on the evaluation of crude drugs (I) [J]. Syoyakugaku Zasshi, 1976, 30(2): 132-137.

[3] Zheng Z H. Modern Studies and Applications of Chinese Traditional Herbal Medicine (中药现代化研究与应用) [M]. Beijing: Xueyuan Press, 1998.