

- [6] Zhao Y Q, et al. Studies on trace triterpenes from the leaves and stems of *Panax ginseng* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1990, 25(4): 297-301.
- [7] Xu X X, Chen Y J, Cai Z Q, et al. Studies on the chemical constituent of *Panax quinquefolius* Linn [J]. *Acta Pharm*

Sin (药学报), 1987, 22(10): 750-752.

- [8] Sanada S N, Kondo J, Shoji O, et al. Studies on the saponins of ginseng. I. Structures of ginsenoside RO, Rb1, Rb2, Rc, and Rd [J]. *Chem Pharm Bull*, 1974, 22(2): 421.

蓬莪术二氧化碳超临界萃取物的化学成分研究

周 欣^{1,2}, 李章万¹, 王道平², 莫彬彬³, 梁光义^{2*}

(1. 四川大学华西药学院, 四川 成都 610041; 2. 贵州省、中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

3. 中国科学院贵阳地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002)

莪术是姜科植物蓬莪术 *Curcuma phaeocaulis* V aleton、广西莪术 *C. kw angsinensis* S. G. Lee et C. F. Liang 和温郁金 *C. w enyu jin* Y. H. Chen et C. L ing 的干燥根茎。中医理论认为莪术辛、苦、温, 归肝、脾经, 具行气破血、消积止痛的功效。莪术油及其提取物 β -榄香烯对 L 615 白血病细胞有直接细胞毒作用, 均可致肿瘤细胞变性坏死, 且有一定的灭能活性^[1]。莪术油能抑制肿瘤细胞异常增殖^[2]。莪术油葡萄糖注射液是《中华人民共和国药典》1995 年版二部新收载的抗病毒药, 临床上常与抗菌药合用。研究^[3]报道莪术油葡萄糖注射液治疗病毒性肺炎, 以病毒唑为对照, 结果表明两组在退热时间, 喘憋、咳嗽消失均有明显差异, 莪术油治疗组明显优于病毒唑组。有关莪术挥发性成分的研究有许多报道, 其挥发油的提取方式基本上是采用传统方法-水蒸气蒸馏法(SD)。文献^[4]报道了采用超临界萃取技术(SFE)对蓬莪术的挥发性成分进行研究, 结果发现, 与索氏提取、水蒸气蒸馏法相比, SFE 萃取能力更强, 效率更高。本实验用 SFE 和 SD 分别从蓬莪术中提取挥发性成分, 并采用气质联用方法对其进行研究, SFE 分离鉴定了 40 个挥发性成分; SD 提取物分离鉴定了 42 个挥发性成分, 同时用峰面积归一法测定其体积分数, 并将二者进行比较。实验中发现, SFE 不仅比 SD 萃取能力更强、效率更高、提取时间短; 同时还发现采用 SFE 提取蓬莪术, 在高沸点处, 其化合物的种类及其含量比用 SD 提取的蓬莪术多, 如 SFE 对蓬莪术中莪术酮、莪术烯醇、莪术二酮等提取率远大于 SD, 这些化合物是莪术油具有抗癌作用的有效活性成分; 另外, 在高沸点处, 蓬莪术的 SFE 提取物中有两个化合

物未检索出其化学结构等信息, 其体积分数分别是 7.0% 和 6.20%; 而在蓬莪术 SD 提取物中未提出这两个化合物。

1 实验部分

1.1 蓬莪术挥发性成分的提取: SFE 提取: 购得广西产蓬莪术, 经贵阳中医学院陈德媛教授鉴定为 *C. phaeocaulis* V al. 的干燥根茎。将蓬莪术的干燥根茎粉碎, 过 40 目筛, 取 50 g 装入超临界萃取釜中, 对萃取条件进行正交实验优化, 其结果为: 萃取温度为 45 , 萃取压力为 18 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 2.1 g, 得率 4.2%。

SD 提取: 取上述蓬莪术干燥根茎粉碎, 过 40 目筛, 称量 75 g, 加 8 倍量蒸馏水, 用挥发油提取器提取 6 h(提取条件经正交实验优化), 获得具有特殊气味的黄色油状物 1.1 g, 得油率为 1.5%, 用无水硫酸钠除去水份放置于冰箱中备用。

1.2 仪器与实验条件: 超临界二氧化碳萃取装置, 0.5 L, 由中国科学院贵阳地球化学研究所提供。气质联用仪为 HP6890/HP5973 GC/MS 联用仪(美国惠普公司)。气相色谱条件: 色谱柱为 HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane (30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μ m) 弹性石英毛细管柱。柱温: 60(1 min)~ 100(10 /min), 100~ 200 (4 /min), 200~ 280(20 /min) 恒温 2 min; 气化室温度: 250 ; 载气: 高纯 He 99.999%); 柱前压: 52.6 kPa; 载气流量: 1.0 mL/min; 进样量: 1 μ L (乙醚溶液); 分流比: 40 : 1。质谱条件: 离子源: EI 源; 离子源温度: 230 ; 四极杆温度: 150 ; 电子能量: 70 eV; 发射电

* 收稿日期: 2004-02-20

基金项目: 贵州省“十五”攻关项目黔科合农社字(2001)1115 号

作者简介: 周 欣, 女, 贵州贵阳市人, 硕士, 教授, 四川大学华西药学院在读博士, 从事天然产物和药物代谢的分析研究工作。

Tel: (0851) 3806327 E-mail: alice9800@sina.com

流: 34.6 μ A; 倍增器电压: 1 576 V; 接口温度: 280
; 溶剂延迟: 3 min; 扫描质量范围: 10~ 550 amu。

1.3 实验步骤: 取蓬莪术挥发性成分 1 μ L (乙醚溶液), 用气相色谱-质谱联用仪分析鉴定, 通过 HP M SD 化学工作站检索 N ist98 标准质谱图库和 W I L E Y 275 质谱图库, 并结合有关文献人工谱图解

析^[5-9], 确认了蓬莪术挥发油的各化学成分。通过 HP M SD 化学工作站数据处理系统, 按峰面积归一化法进行计算求出各化学成分在挥发油中的体积分数。

2 结果与讨论

2.1 蓬莪术挥发油中化学成分及所得的各化学成分在挥发油中的峰面积体积分数列于表 1。

表 1 广西产蓬莪术挥发油的化学成分

Table 1 Chemical constituents of volatile oil from *C. phaeocaulis* growing in Guangxi

序号	化合物	体积分数/%		序号	化合物	体积分数/%	
		SFE	SD			SFE	SD
1	2-庚醇	微量	0.22	26	香橙烯	0.17	0.37
2	三环烯	微量	0.10	27	α -葑草烯	0.14	0.24
3	α -蒎烯	0.11	1.09	28	芳姜黄烯	微量	0.12
4	樟烯	0.20	2.11	29	吉马烯 D	1.15	2.03
5	桉烯	微量	0.29	30	β -葑子烯	0.27	0.67
4	β -蒎烯	0.33	5.64	31	姜烯	微量	0.18
5	月桂烯	0.13	0.29	32	α -葑子烯	微量	0.16
6	2-辛醇	微量	0.11	33	莪术烯	5.18	8.53
7	p-对聚伞花烃	微量	0.18	34	吉马烯 A	0.73	1.02
8	柠檬酸	0.10	0.88	35	β -倍半水葑烯	0.25	0.37
9	1,8-桉叶油素	0.41	9.35	36	吉马烯 B	1.43	2.75
10	桉烯水合物	-	0.10	37	石竹烯氧化物	0.29	0.41
11	α -蒎品烯	0.15	0.24	38	莪术酮	22.93	11.91
12	2-壬酮	微量	0.40	39	呋喃二烯	1.58	1.27
13	2-壬酮	0.10	2.91	40	吉马酮	5.50	6.49
14	芳樟醇	0.14	0.37	41	莪术二酮	1.29	0.45
15	樟脑	0.73	8.80	42	莪术烯醇	21.12	2.9
16	异龙脑	0.31	3.18	43	未知物 1	7.38	1.36
17	松香葑酮	微量	0.12	44	未知物 2	7.07	-
18	龙脑	0.16	1.15	45	未知物 3	6.20	-
19	4-蒎品烯醇	微量	0.29		单蒎化合物	1.02	10.82
20	α -蒎品烯醇	0.11	0.59		含氧单蒎化合物	1.86	23.95
21	2-十一烷酮	微量	0.44		倍半蒎化合物	12.93	16.4
22	δ -榄香烯	0.15	0.42		含氧倍半蒎化合物	52.71	32.05
23	β -榄香烯	2.82	6.71		其他	0.10	4.08
24	β -石竹烯	0.35	0.85		已鉴定化合物	68.62	87.64
25	γ -榄香烯	0.33	0.85		总体积分数		

2.2 蓬莪术挥发性成分主要为单蒎烯类、倍半蒎烯类及其含氧衍生物等。蓬莪术挥发油中的主要蒎类化合物蒎烯、1,8-桉叶油素、蒎品醇、樟脑、龙脑等活性有效成分, 分别具有镇痉、平喘、祛痰、止咳、抗菌、抗病毒、抗癌、驱虫等作用; 某些芳香族化合物, 如姜黄烯、对聚伞素等具有利胆、抗菌、杀虫、杀真菌作用。莪术酮、莪术二酮、榄香烯、莪术烯醇和莪术烯等是抗癌的有效成分。

2.3 从表 1 可知: SFE 提取物有 87 个化合物, 已鉴定出 40 种化合物, 占挥发油总量的 68.62%; SD 提取物有 70 个化合物, 已鉴定出 42 种化合物, 占挥发油总量的 87.64%。实验结果表明: 在采用 SFE 时, 由于二氧化碳具有很强的溶解能力, 能将蓬莪术中所含的各种组份有效提取出来, 提取率(4.2%)远高于 SD (1.5%)。SFE 提取物中, 莪术酮含量是

22.9%, 莪术烯醇体积分数是 21.12%, 莪术二酮体积分数是 1.29%; 而 SD 提取物中, 莪术酮体积分数只有 11.91%, 莪术烯醇体积分数是 2.99%, 而莪术二酮体积分数只有 0.45%。由于莪术酮、莪术烯醇和莪术二酮是莪术油中具有活性的有效化合物, 对其提取率的高低直接影响到莪术油的疗效。在高沸点处, SFE 还提出采用 SD 几乎未提出的 3 种化合物(体积分数为 20.65%), 在质谱谱库未能检索到这 3 种化合物的结构式和分子式。

2.4 SFE 比 SD 提取的优点是提取时间短, 得率高, 有效成分提取完全, 不易造成有效成分的分解破坏。因其上述独特的优点, 该方法定会在中药有效成分的提取及质量研究方面得到广泛应用。SFE 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^[10]。SFE 具有操作温度低、

分离效率高、无溶剂残留等特点,因此特别适合于某些中草药有效成分的提取和分离。

References

- [1] Shi G X, Yu L H, Liu J Y, et al. Studies on effect of antitumor of element [J]. *J Dalian Med Coll* (大连医学院学报), 1994, 16(2): 137.
- [2] Wu W Y, Luo Y J, Cheng J H, et al. Image analysis of action in liver cancer cell DNA of mice by essential oil from *Curcuma phaeocaulis* [J]. *Chin J Integrated Tradit West Med Liver Dis* (中西医结合肝病杂志), 1999, 9(1): 18.
- [3] Wang X S, Wang C F, Wang L Y. Observation the curative effect on treatment virus pneumonia by glucose injection of essential oil from *Curcuma phaeocaulis* [J]. *Res Tradit Chin Med* (中医药研究), 2000, 16(3): 16.
- [4] Chen S L, You J, Wang G J. Extraction of essential oil from *Curcuma phaeocaulis* by supercritical fluid extraction [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2000, 31(12): 902.
- [5] Cong P Z. Applications of Mass Spectrometry in Natural Organic Chemistry (质谱在天然有机化学中的应用) [M]. Beijing: Science Press, 1987.
- [6] Wu S J, Zhao T, Qin Y Q, et al. Componential Chemistry of Modern Chinese Traditional and Herbal Drugs (现代中草药成分化学) [J]. Beijing: China Medico-Pharmaceutical Science and Technology Publishing House, 2002.
- [7] Adams R P. Identification of Essential Oils Components by Gas Chromatography-mass Spectrometry [M]. Illinois: Allured Publishing Co., 1995.
- [8] Wang X F, Yao C, Hu C. Identification of essential oil from *Curcuma phaeocaulis* by GC-MS [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 1991, 14(10): 35.
- [9] Zhou X, Liang G Y, Shen W Y, et al. Study on chemical components of essential oil of *Rhizoma curcumae* [J]. *West China J Pharm Sci* (华西药科学杂志), 2002, 17(3): 201.
- [10] Ge F H, Li Q, Wang H B, et al. The last evolution and foreground of supercritical CO₂ fluid extraction in extraction of natural product and medicine analysis [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 1995, 18(6): 316.

桂产、滇产草果挥发油化学成分的研究

赵 怡¹, 邱 琴², 张国英², 肖中华², 刘廷礼^{2*}

(1. 山东大学 化学与化工实验教学中心, 山东 济南 250100; 2. 山东大学环境科学与工程学院, 山东 济南 250100)

草果为姜科植物草果 *Amomum tsao-ko* Crevoiset Lemaire 的干燥成熟果实。国产草果主产于云南、广西、贵州^[1]。草果燥湿温中、除痰截疟,用于寒湿内阻、脘腹胀痛、痞满呕吐、疟疾寒热^[2]。草果既是具有悠久历史的传统中药,又是烹调的重要香料。据有关史料记载,我国栽培、应用草果已有1 000多年的历史^[3]。对于草果挥发油化学成分的分析虽已有文献报道^[4],但由于草果挥发油成分较复杂,且不同产地也导致了草果组份及含量的明显差异。广西田林及云南保山产草果挥发油的化学成分目前尚未见报道。本研究采用广西田林及云南保山所产草果,以水蒸气蒸馏法提取挥发油,经无水硫酸钠干燥后,进行毛细管气相色谱分析。在广西田林产草果中共分离出 64 个峰,在云南保山产草果中共分离出 54 个峰。用气相色谱-质谱法从广西田林产草果中共鉴定了 54 个成分,从云南保山产草果中共鉴定了 49 个成分,分别占挥发油总成分的 84% 及 90% 以上。以归一化法计算了各个峰的体积分数。

1 仪器与试剂

- 1.1 仪器: GC-2010 型气相色谱仪(日本岛津); GCM-S-QP-2010 型色谱-质谱联用仪(日本岛津)
- 1.2 试验材料: 草果 1(采自广西田林), 草果 2(采

自云南保山), 经山东大学生命科学院郑亦津教授鉴定。无水硫酸钠(分析纯,天津市塘沽滨海化工厂)。

2 实验方法

2.1 草果挥发油的提取: 将草果粉碎后用挥发油提取器按常规水蒸气蒸馏法提取挥发油,经无水硫酸钠干燥后得挥发油。收油率: 广西产草果为 1.58%, 云南产草果为 1.2%。挥发油均为淡黄色油状液体,具有特殊浓郁臭味。

2.2 气相色谱分析条件: 色谱柱: 石英毛细管柱 DB-5(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm); 色谱柱程序升温条件: 初始温度 60℃, 保持 12 min 后以 6℃/min 的速度升温至 260℃ 并保持 30 min, 载气 N₂; 分流比 1:50; 柱前压为 49 kPa; 气化室及检测器温度均为 280℃。

2.3 气相色谱-质谱分析条件: 色谱柱: 石英毛细管柱 DB-5(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm); 色谱柱程序升温条件: 初始温度 60℃, 保持 12 min 后以 6℃/min 的速度升温至 260℃ 并保持 30 min, 载气 N₂; 分流比 1:50; 柱前压为 49 kPa; 进样口温度: 280℃; 离子源温度: 250℃; 电离电压: 70 eV; 扫描质量范围: 35~400 amu; 检测器电压: 1.25 kV; 扫描方式: EI 源; 扫描间隔: 0.5 s。