

- [9] Cheng Y G, Zhan E Y, Chen H F. Saponins with low sugar chain from the leaves of *Panax notoginseng* (Burk) F. [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 2002, 25(3): 176-178.
- [10] Jin K, Zhang R, Peng Q J, et al. Spectrum characterization

of structure and composition for typical surfactants: Spectra of sorbitan carboxylic esters and polyoxyethylene sorbitan carboxylic esters [J]. *J Instrum Anal* (分析测试学报), 2002, 21(1): 31-36.

超临界 CO₂ 萃取石菖蒲精油的化学成分研究

金建忠^{1,2}, 哈成勇²

(1. 浙江树人大学生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310015; 2. 中国科学院广州化学研究所, 广东 广州 510650)

石菖蒲为天南星科植物石菖蒲 *Acorus tatarinowii* Schott 的干燥根茎。其味辛, 性微, 入心、肝、脾经, 具有化湿和胃、开窍豁痰、醒神益智之功效^[1]。临床上被广泛应用于癫痫、痰厥、热病神昏、健忘、中风失语、耳鸣、老年性痴呆等病症, 提示石菖蒲既有定志宁神之功, 又有通关复苏、益智健脑之效^[2]。石菖蒲的药效主要体现在对中枢神经系统(CNS)作用方面。

国内关于水蒸气蒸馏法提取石菖蒲挥发油的化学成分分析^[3,4]及石菖蒲水煎液化学成分分析^[5]有多篇文献报道, 而采用超临界萃取技术(SFE)萃取石菖蒲精油的成分分析报道较少。本实验采用超临界 CO₂ 流体萃取技术从石菖蒲中萃取分离精油, 并用 GC-MS 测定精油的化学成分。

1 材料与仪器

石菖蒲产地为广州。经广州中医药大学姜红宇博士鉴定为正品石菖蒲, 自然阴干, 粉碎(过 40 目筛)。

自制 0.3 L 萃取釜的超临界萃取装置, 岛津 GCMS-QP2010 气质联用仪。

2 实验方法

2.1 超临界 CO₂ 流体萃取法: SFE 流程: CO₂ 钢瓶→冷冻系统→高压泵→萃取釜→解析釜 I→解析釜 II→冷冻系统(循环)。将 80 g 粉碎后的石菖蒲投入自制的 0.3 L 超临界萃取釜中, 打开 CO₂ 气瓶送气, 当温度、压力达到预定值时, 开始循环萃取, 调节流量为 10 L/h, 恒温恒压萃取 2 h 出料。油收率为 4.5%。

2.2 GC/MS 分析条件: 气相色谱条件: DB-5 弹性石英毛细管柱 30 m×250 μm×0.25 μm, 初始柱温 50 ℃, 在 50 ℃保持 1 min, 再以 5 ℃/min 升温至

240 ℃, 并在 240 ℃保持 15 min, 进样口温度 250 ℃, 载气为 99.999% 的氮气, 柱前压 68.1 kPa, 载气流量 1.20 mL/min, 分流比 1:50。

质谱条件: EI 离子源, 电子能量 70 eV, 离子源温度 200 ℃, 接口温度 230 ℃, 扫描范围 29~400 amu, 电子倍增电压 2 400 V。

3 结果与讨论

3.1 超临界流体 CO₂ 萃取条件的选择: 为了尽量减少对非挥发性组分的共萃取^[6], 对萃取条件进行了优化; 通过实验考察了萃取压力 8~14 MPa 和萃取温度 35~55 ℃, 发现在萃取压力 10 MPa 和萃取温度 45 ℃时挥发油品质较好。

优化了分离条件, 发现最佳分离压力为 4.4 MPa, 分离温度为 40 ℃。通过超临界流体 CO₂ 萃取很好地收集到高品质的挥发油, 油收率达 4.5%, 远高于水蒸气蒸馏法。

3.2 石菖蒲精油中各组分相对量的测定: 用毛细管气相色谱法对石菖蒲精油进行分析, 采用气相色谱数据处理系统, 以面积归一化法测得精油各组分相对质量分数(见表 1)。

3.3 石菖蒲精油中化学成分的确认: 按上述的 GC/MS 条件对石菖蒲的超临界 CO₂ 萃取精油进行分析, 得其总离子流色谱图。对总离子流图中的各峰经质谱扫描后所得各成分质谱图, 经 NIST、NBS 谱库检索和人工解谱^[7], 并尽可能用对照品的保留时间加以鉴定, 分析确定各化学成分(见表 1)。

3.4 石菖蒲精油的化学成分分析: 石菖蒲的超临界 CO₂ 萃取产物经 GC-MS 分析共鉴定出了 37 种成分, 占精油总成分的 85.31%。其主要成分 β-细辛醚在所提挥发油中的质量分数为 40.46%, 其次为马

收稿日期: 2006-10-10

作者简介: 金建忠(1962—), 男, 江苏省吴江市人, 浙江树人大学应用化学教研室主任, 副教授, 长期从事有机化学及分析化学的教学工作, 研究方向为天然产物化学, 现为中国科学院广州化学研究所高级访问学者。

Tel: (0571)88297172 Fax: (0571)88297097 E-mail: hzjz@163.com

表1 石菖蒲精油化学成分

Table 1 Components of essential oil from *A. tatarinowii*

序号	化 合 物	质量分 数/%	序号	化 合 物	质量分 数/%
1	α -蒎烯	0.37		并奥	
2	蒎烯	0.46	19	1,1,4,7-四甲基-1a,2,3,4,4a,5,6,7b-八氢化- [1aR-(1a. α ., 4a. α ., 4a. β ., 7b. α .)]-十氢化-1 氢-环丙[c]并奥	1.55
3	β -蒎烯	0.32			
4	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇	0.55	20	白菖酮	4.12
5	樟脑	0.37	21	7-甲基-4-亚甲基-1-异丙基-1,2,3,4,4a,5,6, 8a-八氢化-(1a,4a. β ., 8a. α .)-萘	3.32
6	L-龙脑	0.55	22	4,7-二甲基-1-异丙基-1,2,4a,5,8,8a-六氢化- [1S-(1. α ., 4a. β ., 8a. α .)]-萘	5.89
7	2,6,6,9-四甲基-三环[5.4.0.0(2,8)]十一烷- 9-烯	0.22	23	1,6-二甲基-4-异丙基-1,2,3,4-四氢化-1S-顺-萘	0.27
8	长叶松烯	1.01	24	1,6-二甲基-4-异丙基-1,2,3,4,4a,7-六氢化萘	0.24
9	β -桉香烯	0.54	25	α -紫穗槐烯	0.64
10	石竹烯	0.94	26	2,5-二甲基-8-异丙基-1,2,8,8a-四氢化萘	0.48
11	1,1,7,7a-四甲基-1a,2,3,5,6,7,7a,7b-八氢 化-[1aR-(1a. α ., 7a. α ., 7a. α ., 7b. α .)]-1 氢-环丙[a]萘	0.28	27	γ -细辛醚	1.07
12	甲基异丁香酚	0.46	28	β -细辛醚	40.46
13	4,7-二甲基-1-异丙基-1,2,4a,5,8,8a-六氢化- 1s-(1. α ., 4a. β ., 8a. α .)-萘	0.30	29	τ -杜松醇	0.94
14	7-甲基-1-异丙基-4-亚甲基-1,2,3,4,4a,5,6, 8a-八氢化-(1. α ., 4a. α ., 8a. α .)-萘	0.58	30	α -杜松醇	2.79
15	吉马烯 D	0.37	31	α -细辛醚	0.45
16	α -古芸烯	1.82	32	马兜铃酮	8.43
17	(-)-喇叭烯	1.47	33	邻苯二甲酸二丁酯	0.26
18	1,1,7-三甲基-4-亚甲基-1aR-(1a. α ., 4a. α ., 7a. α ., 7a. β ., 7b. α .)-十氢化-1 氢-环丙[c]	0.89	34	十六烷酸	0.40
			35	(Z,Z)-9,12-十八烷二烯酸	0.54
			36	(Z)-9-十六烯醛	0.30
			37	邻苯二甲酸二异辛酯	0.37

兜铃酮质量分数为 8.43%，质量分数较高的还有 4,7-二甲基-1-异丙基-1,2,4a,5,8,8a-六氢化-[1S-(1. α ., 4a. β ., 8a. α .)]-萘 (5.89%)、白菖酮 (4.12%)、7-甲基-4-亚甲基-1-异丙基-1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢化-(1. α ., 4a. β ., 8a. α .)-萘 (3.32%)、 α -杜松醇 (2.79%)、 γ -细辛醚 (1.07%) 等。

由于超临界萃取在较低的温度下进行萃取分离，利于保存对热不稳定及易氧化的挥发性物质，故得油率远高于水蒸气蒸馏法，且所得精油的化学成分也与水蒸气蒸馏法分离的挥发油成分^[3~5]有较大区别。

References:

- [1] Gu P. Application of *Acorus tatarinowii* Schott [J]. *J Sichuan Tradit Chin Med* (四川中医), 2002, 20(10): 17-19.
- [2] Sun G B, Zhang X H, Li R, et al. Pharmacology studies of

Acorus tatarinowii Schott [J]. *Chin Arch Tradit Chin Med* (中医药学刊), 2002, 50(5): 641-642.

- [3] Gao Y Q, Liu J H, Huo X. Studies on the chemical constituents of the volatile oil from *Rhizoma Acori Tatarinowii* [J]. *J Guiyang Med Coll* (贵阳医学院学报), 2003, 28(1): 31-33.
- [4] Tang H M, Xi P, Xue X Q. GC/MS Analysis of different extracts from *Acorus tatarinowii* Schott [J]. *Guangdong Pharm* (广东药学), 2001, 11(6): 33-35.
- [5] Yang X Y, Chen F K, Wu L J. Chemical component of decoction from *Acorus tatarinowii* Schott [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29(11): 730-731.
- [6] Reverchon E, Della Porta G, Senatore F. Supercritical CO₂ extraction and fractionation of Lavender essential oil and waxes [J]. *J Agric Food Chem*, 1995, 43(6): 1654-1658.
- [7] Cong P Z. Application of Mass Spectrum in Natural Organic Chemistry (质谱在天然有机化学中的应用) [M]. Beijing: Science Press, 1997.

敬告读者

《中草药》杂志编辑部尚存部分过刊合订本，包括：1974-1975年、1976年、1979年、1985-1994年(80元/年)，1995-1997年(110元/年)、1998年(120元/年)、1999年(135元/年)、2000年(180元/年)、2001-2003年(200元/年)、2004年(220元/年)、2005年(260元/年)、2006年(280元/年)。1996年增刊(50元)、1997年增刊(45元)、1998年增刊(55元)、1999年增刊(70元)、2000年增刊(70元)、2001年增刊(70元)、2002年增刊(65元)、2003年增刊(65元)、2004年增刊(65元)、2005年增刊(65元)、2006年增刊(65元)。欢迎订购。订阅者请直接与《中草药》杂志编辑部联系。

电话：(022) 27474913 23006821

传真：(022) 23006821

E-mail: zcyzjb@tjipr.com