

161.1(C-7), 103.6(C-8), 36.3(C-9), 36.9(C-10), 172.6(C-11), 122.3(C-12), 8.3(C-13), 16.7(C-14), 106.8(C-15)。以上数据与文献报道的苍术内酯Ⅰ一致^[3], 确定化合物Ⅴ为苍术内酯Ⅰ, 是首次从地稔中分离得到。

化合物Ⅵ: 黄色无定形固体(MeOH), 具双熔点mp 230~232 °C和182~185 °C。Molish反应出现棕色环, HCl-Mg粉反应呈玫瑰红色, 与AlCl₃反应呈阳性, 水解后TLC检出葡萄糖和槲皮素(与槲皮素对照品对照), ESI-MS *m/z*: 465 (M + 1)⁺, C₂₁H₂₁O₁₂, IR ν_{max}^{KBr}(cm⁻¹): 3 340(OH), 1 660(C=O), 1 603, 1 498(Ar), 893, 829。UV、IR、¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献基本一致^[9], 可确定化合物Ⅵ为槲皮素-3-O-β-葡萄糖苷。

化合物Ⅶ: 无色针状结晶(CHCl₃), mp 235~237 °C, FeCl₃反应和溴酚蓝反应均为阳性。UV、¹H-NMR和¹³C-NMR光谱数据与没食子酸的文献报道基本一致^[3], 与对照品没食子酸混合, 熔点不下降, 可确定化合物Ⅶ为没食子酸。

化合物Ⅷ: 黄色针状结晶(甲醇), mp 298~299 °C。HCl-Mg粉反应阳性, 示为黄酮类化合物。根据理化性质和¹H-NMR和¹³C-NMR光谱数据与文献报道的数据基本一致^[4], 可确定化合物Ⅷ为槲皮素。

参考文献:

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [2] 江苏新医学院编. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海人民出版社, 1977.
- [3] 程剑华, 李以镇. 抗癌植物药及其验方 [M]. 南昌: 江西科学技术出版社, 1998.
- [4] Ternai B, Markham K R. Carbon-13 NMR studies of flavonoids I flavones and flavonols [J]. *Tetrahedron*, 1976, 32(5): 565.
- [5] 范明松, 叶冠, 黄成钢. 山莴苣化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2004, 29(12): 1147.
- [6] 杨保华, 张卫杂, 顾正兵. 长白落叶松树皮化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(4): 271.
- [7] 尹峰, 雷心心, 成亮, 等. 印楝种子及叶的化学成分研究 [J]. 中国药科大学学报, 2005, 36(1): 10-12.
- [8] Wang Z T, Xu G J, Hattori M, et al. Constituents of the roots of *Codonopsis pilosula* [J]. 生药学杂志(日), 1988, 42(4): 339-342.
- [9] 谢忱, 徐丽珍, 赵保华. 细梗香草化学成分的研究 [J]. 中草药, 2000, 31(2): 81-83.

超临界CO₂流体萃取和水蒸气蒸馏法提取苏合香挥发油化学成分的研究

姚发业¹, 朱文彩¹, 邱琴², 刘廷礼²

(1. 山东省教育学院 化学与化工系, 山东 济南 250013; 2. 山东大学环境科学与工程学院, 山东 济南 250100)

苏合香为金缕梅科植物苏合香树 *Liquidambar orientalis* Mill. 的树干渗出的香树脂, 经加工制成。苏合香的化学组成含树脂(约36%)、水分(14%~21%)和油状液体。主产于土耳其、叙利亚、埃及等波斯湾地区。苏合香性温、味辛, 归经于心、脾, 具有开窍、破瘀之功效, 用于中风痰厥、卒然昏倒、胸腹冷痛、惊痫、湿症^[1]。由苏合香和冰片两药组成的苏冰滴丸具有显著的抗心肌缺血的效果^[2]。冠心苏合丸中的苏合香和冰片可使实验性心肌梗死犬的冠脉血流量明显增加, 使其恢复正常或接近正常^[3]。有关苏合香树脂和油状液体化学成分已有文献报道^[4~6], 苏合香的挥发油成分至今未见报道。本实验采用超临界流体萃取法(SFE-CO₂)和水蒸气蒸馏法(SD)分别提取了苏合香挥发油, 用气相色谱-质谱联用技术鉴定了挥发油的化学成分。在超临界CO₂流体萃

取的苏合香挥发油中鉴定出73种化合物, 在水蒸气蒸馏法提取的挥发油中共鉴定出52种化合物, 各占挥发油总组分的71%和73%以上, 以归一化法计算各个峰的相对质量分数, 分析对比了两种提取技术下的试验结果。

1 仪器与试药

GC-14A型气相色谱仪(日本岛津); HP-GC-5890-5970 BMSD型GC-MS联用仪(美国Hewlett Packard公司); SPE-ed SFE型超临界萃取仪(美国Applied Separations公司); 苏合香, 叙利亚进口, 经山东省省立医院苏德民高级药剂师鉴定; 分析纯无水硫酸钠, 无锡市宜兴县第二化学试剂厂出品; 去离子水, 山东大学光电所出品。

2 实验条件

2.1 气相色谱分析条件: 色谱柱为SE-54(25 m ×

0.25 mm, 0.25 μm)弹性石英毛细管柱,中国科学院大连物理化学研究所出品;色谱柱程序升温条件:初始温度60 °C,保持8 min后,以5 °C/min升温至250 °C并保持50 min;载气N₂,柱前压为50 kPa;分流比为1:30;气化室和检测器温度均为270 °C;进样量为0.3 μL 。

2.2 气相色谱-质谱分析条件:色谱柱和色谱柱程序升温条件同“2.1”项。载气He,柱前压为50 kPa,分流比为1:30,接口温度270 °C,离子源温度200 °C;电离电压70 eV;质量扫描范围:30~400 amu。

3 苏合香挥发油的提取

3.1 水蒸气蒸馏法:取苏合香50 g,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50 mg干燥后得挥发油。收油率为0.25%,挥发油为相对密度大于1的浅黄色透明油状物,具有芳香气味。

3.2 超临界CO₂萃取法:取苏合香6 g,用超临界CO₂萃取苏合香化学成分,经正交试验确定了超临界CO₂萃取条件:二氧化碳为流体物质,萃取压力15 MPa,温度45 °C,收率为30%,获得相对密度大于1的浅棕色透明油状物。

4 结果与讨论

4.1 鉴定结果:用毛细管气相色谱法对苏合香挥发油进行分析,采用气相色谱数据处理系统,以面积归一化法测得挥发油各组分质量分数。按上述GC-MS条件对苏合香挥发油进行分析,得其总离子流图,对总离子流图中的各峰经质谱扫描后得到质谱图,经

过质谱计算机数据系统检索(质谱数据库:NIST, NBS),人工谱图解析,按各色谱峰的质谱裂片图与文献核对,查对有关质谱资料^[7~11],对基峰、质荷比和相对丰度等方面进行直观比较,分别对各色谱峰加以确认,综合各项分析鉴定,确定出苏合香挥发油中的化学成分,结果见表1和2。

由表1可知,已鉴定的化合物占总馏出组分的73%以上,占色谱总馏出峰面积的87%以上。在已鉴定的组分中,有苯甲醇(0.66%)、 α -松油醇(0.40%)、安息香酸(0.30%),3种化合物与文献所报道的相同^[6]。由表2可知,已鉴定的化合物占总馏出组分的73%以上,占色谱总馏出峰面积的87%以上。已鉴定的组分与表1比较,超临界CO₂萃取法所得苏合香挥发油的化学成分增加了 β ,14-雄甾烷(0.75%)、(5 α ,13 α)-D-同雄甾烷(0.52%)、5 α ,14-雄甾烷(0.54%)、羧基酸苯丙基酯(0.56%)、花生酸(0.48%)、(+)-(Z)-长蒎烯(0.62%)、4,6,7-三乙基-1-甲基-5-乙烯基-苯并环戊烯(0.98%)、4-戊基-1-(4-丙基环己基)-环己烯(0.59%)、脱氢-4-上松香醇(5.20%)、乙酸1-十七烷醇(0.66%)、(3 β ,5 α ,12 α ,17 β)-雄甾烷-3,12,17-3醇(0.68%)、1-(4-戊基环己基)-4-丙基苯(0.71%)、2-葵基十六烷基脱氢-[2,1-a]茚(3.06%)等24种化合物。

4.2 方法比较及结论:由表中可知,在水蒸气蒸馏法与超临界CO₂萃取法所得苏合香挥发油中,有49种成分相同,但各成分的量有差异,相同组分主要为

表1 水蒸气蒸馏法提取苏合香挥发油化学成分

Table 1 Analysis of chemical constituents in essential oil from *L. orientalis* by steam distillation

| 峰号 | 化合物名称 | 质量分数/% | 峰号 | 化合物名称 | 质量分数/% | 峰号 | 化合物名称 | 质量分数/% |
|----|---------------------|--------|----|-----------------|--------|----|-----------------------------------|--------|
| 1 | 乙醇 | 2.49 | 18 | 咕芭烯 | 0.59 | 36 | 雪枫酮 | 0.30 |
| 2 | 肉桂烯 | 1.95 | 19 | 绿叶烯 | 3.43 | 37 | 6-雄酮 | 0.52 |
| 3 | 安息香醛 | 2.21 | 20 | 乙酸肉桂烯 | 1.20 | 38 | 5, α ,14, β -雄烷-15-酮 | 0.44 |
| 4 | 苯甲醇 | 0.66 | 21 | 石竹烯 | 4.12 | 39 | 5, α -雄烷 | 0.94 |
| 5 | 乙酸苄酯 | 2.74 | 22 | 异喇叭烯 | 0.32 | 40 | 1,3,12-十九碳三烯 | 0.51 |
| 6 | 乙基苯酚 | 0.38 | 23 | 肉桂酸异丁酯 | 2.13 | 41 | 硬尾醇氧化物 | 2.49 |
| 7 | α -松油醇 | 0.40 | 24 | 律草烯 | 0.63 | 42 | 异广藿香烷 | 1.23 |
| 8 | 2,4,6-三甲基-1,3,6-庚三烯 | 0.31 | 25 | 1,2-二双环己基乙烷 | 0.65 | 43 | 2,6,6-三甲基-3-(苯硫基)环庚-4-烯醇 | 1.05 |
| 9 | 安息香酸酯 | 0.53 | 26 | 土青木香烯 | 0.35 | 44 | 17-氧白羽扇豆碱 | 3.21 |
| 10 | 氢化肉桂醛 | 1.87 | 27 | 环己基乙基苯 | 0.40 | 45 | 异黄樟花酮 | 0.81 |
| 11 | 安息香酸 | 0.30 | 28 | 去氢自苦烯 | 0.33 | 46 | 肉桂酸苄酯 | 2.65 |
| 12 | 茴香醚 | 0.48 | 29 | β -杜松烯 | 0.85 | 47 | 二氢雄甾酮 | 0.43 |
| 13 | 肉桂醇 | 0.54 | 30 | 反-橙花叔醇 | 0.46 | 48 | 氢化枞醇 | 2.39 |
| 14 | 4-异丁基乙酰苯 | 0.33 | 31 | 石竹烯氧化物 | 0.42 | 49 | 4,14-松香油 | 1.85 |
| 15 | 乙酰苯丙酮 | 2.43 | 32 | δ -杜松醇 | 0.33 | 50 | (5, α)-17-氧杂雄烷-16-酮 | 2.20 |
| 16 | α -长蒎烯 | 0.89 | 33 | 安息香酸苄酯 | 29.87 | 51 | 肉桂酸肉桂酯 | 0.78 |
| 17 | 长叶烯 | 0.42 | 34 | 本胆烷 | 0.40 | 52 | 葵子麝香 | 0.40 |
| | | | 35 | α -甲基苄基醚 | 0.41 | | | |

表2 超临界CO₂流体萃取苏合香挥发油化学成分Table 2 Analysis of chemical constituents in essential oil from *L. orientalis* by SFE-CO₂

| 峰号 | 化合物名称 | 质量分数/% | 峰号 | 化合物名称 | 质量分数/% | 峰号 | 化合物名称 | 质量分数/% |
|----|---------------------|--------|----|--------------------------|--------|----|--------------------------------|--------|
| 1 | 苯甲醇 | 0.46 | 27 | 去氢自菖烯 | 1.04 | 53 | 棕榈酸 | 0.31 |
| 2 | 乙酸苄酯 | 1.71 | 28 | β-杜松烯 | 0.53 | 54 | (+)-(Z)-长蒎烯 | 0.62 |
| 3 | 乙基苯酚 | 0.41 | 29 | 反-橙花叔醇 | 0.45 | 55 | 4,6,7-三乙基-1-甲基-5-乙烯基-苯并环戊烯 | 0.98 |
| 4 | α-松油醇 | 0.48 | 30 | 石竹烯氧化物 | 0.39 | | | |
| 5 | 2,4,6-三甲基-1,3,6-庚三烯 | 0.47 | 31 | δ-杜松醇 | 0.48 | 56 | 1-戊基-4-(4-丙基环己基)-环己烯 | 0.47 |
| 6 | 氢化肉桂醛 | 0.93 | 32 | 十七烷 | 0.40 | 57 | 2B-3B-环氧-2-甲基-5α,17β-雄甾烷醇 | 0.44 |
| 7 | 安息香酸酯 | 0.38 | 33 | 苯甲酸苄酯 | 29.87 | 58 | 二氢雌甾酮 | 0.46 |
| 8 | 安息香酸 | 0.48 | 34 | 苯胆烷 | 0.36 | 59 | 氢化枞醇 | 0.39 |
| 9 | 茴香醚 | 0.50 | 35 | α-甲基苄基醚 | 0.38 | 60 | 4,14-松香油 | 0.44 |
| 10 | 肉桂醇 | 0.38 | 36 | 雪松酮 | 0.30 | 61 | 1-十八醇 | 0.39 |
| 11 | 4-异丁基乙酰苯 | 0.40 | 37 | 6-雄酮 | 0.35 | 62 | (5,α)-17-氯杂雄烷-16-酮 | 0.99 |
| 12 | α-长蒎烯 | 0.35 | 38 | 5,α,14,β-雄烷-15-酮 | 0.44 | 63 | 4-戊基-1-(4-丙基环己基)-环己烯 | 0.35 |
| 13 | 丁香酚甲基醚 | 0.41 | 39 | 5,α-雄烷 | 0.32 | 64 | 9,12-十八二烯酸甲酯 | 0.59 |
| 14 | 乙酰苯丙酯 | 1.83 | 40 | 1,3,12-十九碳三烯 | 0.35 | 65 | 苯基肉桂酸 | 2.53 |
| 15 | 长叶烯 | 0.71 | 41 | 苯胆烷 | 0.45 | 66 | 脱氢-4-上松香醇 | 5.20 |
| 16 | 咕芭烯 | 0.43 | 42 | β,14β-雄甾烷 | 0.75 | 67 | 乙酸-1-十七烷醇 | 0.66 |
| 17 | 律草烯 | 0.52 | 43 | (5α,13α)-D-同雄甾烷 | 0.52 | 68 | (3β,5α,12α,17β)-雄甾烷-3,12,17-三醇 | 0.68 |
| 18 | 乙酸肉桂酯 | 0.36 | 44 | 5α,14β-雄甾烷 | 0.54 | 69 | 5β-雄甾烷-3α,12α,17β-三醇 | 0.47 |
| 19 | 石竹烯 | 2.42 | 45 | 硬尾醇氧化物 | 1.71 | 70 | 1-(4-戊基环己基)-4-丙基苯 | 0.71 |
| 20 | 异喇叭烯 | 0.82 | 46 | 丁基邻苯二甲酰 | 0.47 | 71 | 肉桂酸肉桂酯 | 0.85 |
| 21 | 肉桂酸异丁酯 | 3.05 | 47 | 异广藿香烷 | 0.41 | 72 | 葵子麝香 | 0.39 |
| 22 | 绿叶烯 | 1.81 | 48 | 2,6,6-三甲基-3-(苯硫基)环庚-4-烯醇 | 0.52 | 73 | 2-葵基十六烷基脱氢-[2,1-a] | 3.06 |
| 23 | 乙基肉桂酸 | 0.81 | 49 | 异黄樟花酮 | 0.33 | | | |
| 24 | 1,2-双环己基乙烷 | 0.55 | 50 | 17-氯白羽扇豆碱 | 2.80 | | | |
| 25 | 土青木香烯 | 0.92 | 51 | 羧基酸苯丙基酯 | 0.56 | | | |
| 26 | 环己基乙基苯 | 0.41 | 52 | 花生酸 | 0.48 | | | |

相对分子质量在262以下的化合物。两种方法提取的挥发油中低挥发性组分相差不大,如乙酸苄酯、乙酰苯丙酯、石竹烯、肉桂酸异丁酯、绿叶烯、去氢自菖烯、硬尾醇氧化物、17-氯白羽扇豆碱、苄基肉桂酸等量较高的成分。不同组分主要是相对分子质量在262以上的化合物。在超临界CO₂萃取法所得挥发油中,相对分子质量大的成分较多,包括较多的丁基邻苯二甲酰、二氢雌甾酮、氢化枞醇、葵子麝香等成分以及水蒸气蒸馏法未能提出的24种化合物。这可能是由于水蒸气法的提取过程时间长、温度高、系统开放,其过程易造成热不稳定及易氧化成分的破坏和挥发损失,对部分组分有破坏作用。超临界CO₂萃取法萃取过程短、温度低、提取系统密闭、收油率大大提高,在萃取过程中排除了一些化学成分遇氧化及见光反应的可能性,更能真实、全面地反映药材中的化学组分,从而可使各组分质量分数的数值直接用于鉴定药材质量的真假和优劣。因此,采用超临界CO₂萃取工艺是研究中草药化学成分的有效方法,具有传统方法难以达到的效果,为临床合理用药、中药饮片的剂型改革、中药的现代化生产、进一步提高

中草药药用价值以及对我国的天然药物进入国际市场将起到一定的促进作用。

参考文献:

- [1] 黄泰康. 常用中药成分与药理手册 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1993.
- [2] 贾药生, 严凌鹤, 莫启忠. 苏冰滴丸抗心肌缺血原理的实验研究 [J]. 上海中医药杂志, 1982(5): 46.
- [3] 江文德, 徐端正, 胡国钧. 冠心苏合丸的药理研究及其简化制剂——苏冰滴丸的理论基础 [J]. 药学学报, 1979, 14(11): 655.
- [4] 江苏省植物研究所. 新华本草纲要(第三册) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1990.
- [5] CA 1963; 59: 7657b.
- [6] 罗光明, 龚千峰, 刘贤旺. 苏合香研究进展 [J]. 江西中医药学院学报, 1997, 9(1): 43-44.
- [7] 林启寿. 中草药成分化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1977.
- [8] 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [9] Masada Y. Analysis of Essential Oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry [M]. New York: John Wiley and Sons Inc, 1976.
- [10] 中国质谱学会有机专业委员会. 香料质谱图集 [M]. 北京: 中国质谱学会有机专业委员会, 1992.
- [11] Heller S R, Milne C W A. EPA/NIH Mass Spectral Data Base [M]. Washington: US Government Printing Office, 1978.

超临界CO₂流体萃取和水蒸气蒸馏法提取苏合香挥发油化学成分的研究

万方数据 WANFANG DATA 文献链接

作者:

姚发业, 朱文彩, 邱琴, 刘廷礼

作者单位:

姚发业, 朱文彩(山东省教育学院化学与化工系, 山东济南, 250013), 邱琴, 刘廷礼(山东大学环境科学与工程学院, 山东济南, 250100)

刊名:

中草药 ISTIC PKU

英文刊名:

CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS

年, 卷(期):

2008, 39(8)

参考文献(11条)

1. 黄泰康 常用中药成分与药理手册 1993
2. 贾药生; 严凌鹤; 莫启忠 苏冰滴丸抗心肌缺血原理的实验研究 1982(05)
3. 江文德; 徐端正; 胡国钧 冠心苏合丸的药理研究及其简化制剂—苏冰滴丸的理论基础 1979(11)
4. 江苏省植物研究所 新华本草纲要 1990
5. 查看详情 1963
6. 罗光明; 龚千峰; 刘贤旺 苏合香研究进展 1997(01)
7. 林启寿 中草药成分学 1977
8. 丛浦珠 质谱学在天然有机化学中的应用 1987
9. Masada Y Analysis of Essential Oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry 1976
10. 中国质谱学会有机专业委员会 香料质谱图集 1992
11. Heller S R; Milne C W A EPA/NIH Mass Spectral Data Base 1978

本文读者也读过(10条)

1. 邓超澄, 朱小勇, 韦建华, 卢汝梅, 卢澄生, DENG Chao-cheng, ZHU Xiao-yong, WEI Jian-hua, LU Ru-mei, LU Cheng-sheng 水蒸气蒸馏法与超临界CO₂萃取法提取青翘挥发油的化学成分比较[期刊论文]-中国实验方剂学杂志 2010, 16(16)
2. 姚芳, 俞腾飞, 朱惠珍, 张晓东, Yao Fang, Zhu Hui-zhen, Yu Teng-fei, Zhang Xiao-dong 水蒸气蒸馏与超临界CO₂萃取土木香挥发油的GC-MS分析[期刊论文]-中国民族医药杂志 2008, 14(1)
3. 唐丽君, 周日宝, 刘笑蓉, 王朝晖, 刘湘丹, 童巧珍, TANG Li-jun, ZHOU Ri-bao, LIU Xiao-rong, WANG Zhao-hui, LIU Xiang-dan, TONG Qiao-zhen 超临界CO₂流体萃取法与水蒸气蒸馏法提取灰毡毛忍冬中挥发油的GC-MS比较研究[期刊论文]-湖南中医药大学学报 2010, 30(9)
4. 石聪文, 朱文彩, 姚发业, Shi Congwen, Zhu Wencai, Yao Faye 苏合香挥发油化学成分的研究[期刊论文]-山东教育学院学报 2009, 24(3)
5. 李晓光, 高勤, 翁文, 罗焕敏, LI Xiao-guang, GAO Qin, WENG Wen, LUO Huan-min 超临界CO₂萃取法与水蒸气蒸馏法提取广东海风藤挥发油成分的比较[期刊论文]-暨南大学学报(自然科学与医学版) 2007, 28(1)
6. 李瑞珍, 朱志鑫, 黄晓兰, 吴惠勤, LI Rui-zhen, ZHU Zhi-xin, HUANG Xiao-lan, WU Hui-qin 超临界CO₂萃取与水蒸气蒸馏法研究泽兰中挥发性有机物[期刊论文]-分析测试学报 2007, 26(4)
7. 陶玲, 黄际徽, 麦海燕, 肉桂挥发油的超临界CO₂萃取法与水蒸气蒸馏法提取的比较分析[期刊论文]-分析测试学报 2004, 23(4)
8. 刘世安, 张金荣, 吴敏菊, 超临界CO₂萃取法与水蒸气蒸馏法提取藁本挥发油的比较[期刊论文]-现代中药研究与实践 2004, 18(2)
9. 邱琴, 杨厚玲, 陈士恒, 陈婷婷, 韩玲, 刘廷礼, QIU Qin, YANG Hou-ling, CHEN Shi-heng, CHEN Ting-ting, HAN Ling, LIU Ting-li 超临界CO₂流体萃取法和水蒸气蒸馏法提取山柰挥发油化学成分的研究[期刊论文]-山东大学学报

(理学版) 2006, 41(6)

10. 林楠. 谢慧琴. 王春娟. 吴小峰. 刘福光. 丁玉军 水蒸气蒸馏法提取阿魏精油的工艺研究[期刊论文]-新疆农业科
技2008(6)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200808013.aspx