

## SFE-CO<sub>2</sub> 萃取及传统方法提取没药挥发油的成分比较

孙 艳<sup>1,2</sup>, 卞 俊<sup>1\*</sup>, 宣伟东<sup>1</sup>, 许志仁<sup>1,2</sup>, 柳正良<sup>1</sup>

1. 解放军第四一医院 药学科, 上海 200434
2. 江西中医学院药学院, 江西 南昌 333004

**摘要:** 目的 对没药经 SFE-CO<sub>2</sub> 萃取以及传统方法提取得到的挥发油进行比较。方法 通过 GC-MS 对其成分进行分析比较。结果 经 GC-MS 分析, SFE-CO<sub>2</sub> 萃取得到的挥发油可以分离并确定其中 35 种成分, 水蒸气蒸馏为 32 种成分, 挥发油提取器为 33 种成分。结论 经 SFE-CO<sub>2</sub> 萃取得到的挥发油较其他几种方法得到的挥发油在成分以及量上均偏高。

**关键词:** 没药; 挥发油; GC-MS; SFE-CO<sub>2</sub>; 水蒸气蒸馏法

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)04-0668-03

## Comparison between SFE-CO<sub>2</sub> extraction and traditional methods for extracting essential oil components in myrrh

SUN Yan<sup>1,2</sup>, BIAN Jun<sup>1</sup>, XUAN Wei-dong<sup>1</sup>, XU Zhi-ren<sup>1,2</sup>, LIU Zheng-liang<sup>1</sup>

1. Center of Pharmaceutics, No. 411 Hospital of PLA, Shanghai 200434, China
2. College of Pharmacy, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 333004, China

**Key words:** myrrha; volatile oil; GC-MS; SFE-CO<sub>2</sub>; steam distillation

没药为橄榄科植物地丁树 *Commiphora myrrha* Engl. 或哈地丁树 *Commiphora molmol* Engl. 的干燥树脂, 性味辛、苦、平, 归心、肝、脾经。没药为常见中药, 具有止痛、调血脂、活血、保肝、抗真菌和消炎作用, 还具有减少吸血虫虫卵和刺激潜能的作用<sup>[1]</sup>。其化学成分主要是挥发油、树脂和树脂, 挥发油的量根据产地有所不同, 可以达到 2.5%~9%。杨卫贤<sup>[2]</sup>的研究表明 β-榄香烯为没药挥发油的主要成分, 现代药理和临床研究<sup>[3-4]</sup>表明其有很好的抗肿瘤功效, 对多种肝癌细胞的生长、增殖、凋亡有重要影响, 且对神经胶质瘤细胞 C6 增殖有抑制作用, 是一种新型的抗癌药物。

本实验将在前期对没药超临界 CO<sub>2</sub> 萃取、水蒸气蒸馏、挥发油提取器 3 种提取方法的优选基础上, 采用其最佳提取工艺, 对得到的挥发油进行 GC-MS 测定, 比较单位质量下没药在 3 种不同提取方法下得到挥发油成分及量的差异。

### 1 仪器与材料

TRACE GC ULTRA 气相色谱仪, DSQ II 质谱仪, Xcalibur 软件系统 (Thermo Fisher 公司); DF-101B 集热式恒温加热磁力搅拌器 (巩义市予华仪器有限责任公司), SFE-CO<sub>2</sub> 萃取仪 (江苏海安华兴石油仪器有限公司), 没药采购于华鹰药业, 产地印度尼西亚, 批号为 2008122512, 经第二军医大学生药教研室黄宝康教授鉴别为橄榄科植物地丁树 *Commiphora myrrha* Engl. 的干燥树脂。

### 2 方法

#### 2.1 挥发性成分提取

**2.1.1 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取** 根据前期研究结果表明没药在压力为 15 MPa, 萃取温度为 55 °C, 萃取时间为 1.5 h 条件下的提取率较好, 称取没药药材 1 kg, 采用以上工艺进行提取, 同法制备 3 份, 3 份药材其挥发油得率分别为 11.00%、10.76%、10.83%, RSD 为 1.14%。

**2.1.2 水蒸气蒸馏** 根据得到的最佳提取工艺条件即药材加入 6 倍量水, 浸泡 8 h, 提取 8 h, 收集挥

收稿日期: 2010-10-10

基金项目: “重大新药创制”科技重大专项军队特需药品保密专项 (2009ZJ09004-058)

作者简介: 孙 艳 (1986—) 女, 云南曲靖人, 在读硕士, 研究方向为药物新技术与新剂型。Tel: 15901824853 E-mail: belivesy@163.com

\*通讯作者 卞 俊 Tel: (021)65280289 E-mail: bian-jun@hotmail.com

发油, 同法制备3份, 3份挥发油得率为2.61%、2.70%、2.67%, RSD为1.72%。

**2.1.3 挥发油提取器** 按水蒸气蒸馏下得到的最佳工艺进行实验, 制备3份样品, 挥发油得率为1.50%、1.62%、1.58%。

**2.2 GC-MS检测3种工艺得到的挥发油**

色谱条件: TR-5MS 石英毛细管色谱柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm), 载气为氦气, 体积流量为1.0 mL/min, 升温程序: 70 °C, 以10 °C/min 升温至140 °C保持8 min, 再以20 °C/min 升温至300 °C保持5 min。进样口温度250 °C, 分流比10:1, 电离方式EI, 离子源温度200 °C, 溶剂延迟时间4 min, 扫描范围 *m/z* 50~500, 扫描速度1 s/dec; 进样量1 μL。

**3 结果**

经气相色谱-质谱-计算机联用分析, 得到3种提取方法的样品总离子流。由化学工作站标准质谱图库进行检索, 鉴定了其中的51个峰, 通过 Xcalibur 软件系统工作站数据处理系统, 按峰面积归一化法计算各个化合物在挥发油中的质量分数, 结果见表1。从表中可知, 没药经3种不同提取方法得到的挥发油成分中量较高的为 α-蒎烯、β-波旁烯、β-榄香烯、反式石竹烯、律草烯、β-瑟林烯、榄香醇、β-桉叶醇、杜松樟脑、西柏烯等, 同时发现花生四烯酸乙酯、2-甲氧基-4-(2-丙烯基)-1-(1-propynyloxy) 苯、1,5,9 三甲基-12-异丙烯-1,5,9-cyclotetradecatriene、十八烷,3-乙基-5-(2-乙基) 等是超临界萃取

表1 没药挥发油成分的GC-MS分析结果

Table 1 Analytic result of volatile oil components in myrrha by GC-MS

序号	<i>t<sub>R</sub></i> / min	成分	相对质量分数/%		
			水蒸气蒸馏	SFE-CO <sub>2</sub>	挥发油提取器
1	8.15	环乙烯醇	0.08	0.14	0.11
2	9.09	α-蒎烯	1.35	2.71	2.39
3	9.29	β-波旁烯	1.02	2.03	2.63
4	9.35	β-榄香烯	1.45	3.78	3.41
5	9.84	2,6-二甲基-6-(4-甲基-3-戊烯基)双环[3.1.1]庚-2-烯	0.28	0.64	-
6	10	α-檀香萜烯	-	0.1	0.12
7	10.16	反式石竹烯	0.26	0.49	0.46
8	10.93	(-)-α-古芸烯	0.1	-	0.26
9	11.18	葎草烯	0.19	0.49	0.37
10	11.31	(+)-香橙烯	-	0.19	0.18
11	11.96	吉玛烯	1.26	1.8	0.17
12	12.31	β-瑟林烯	0.66	1.29	1.38
13	12.42	莜术呋喃烯	-	0.32	0.5
14	13.11	衣兰油烯	0.29	-	0.55
15	13.22	(+)-δ-杜松烯	0.71	1.94	1.42
16	13.52	1,2,3,4-四氢-4-异丙基-1,6-二甲基萘	-	0.33	0.52
17	14.09	愈创木烯	-	0.12	0.17
18	14.64	榄香醇	0.34	1.15	-
19	15.1	1,5-二甲基-8-(1-甲基亚乙基)-1,5-环辛二烯	0.27	-	0.65
20	15.38	花生四烯酸乙酯	-	0.2	
21	15.93	石竹素	0.2	0.6	0.72
22	16.33	(6E)-6-[(Z)-2-次丁烯基]-1, 5,5-三甲基-1-环己烯	-	-	1.67
23	16.6	葎草烯氧化物	0.34	0.36	-
24	17.38	β-桉叶醇	0.72	2.28	2.79
25	17.44	杜松樟脑	0.51	1.35	1.53
26	17.69	四氢-2H-吡喃	0.2	-	-
27	17.9	(E,E)-3,7-二甲基-10-(1-甲基亚乙基)-3,7-环癸二烯-1-酮	0.46	1.26	1.67
28	18.17	洋地黄毒苷	-	0.25	-

续表 1

序号	$t_R$ / min	成分	相对质量分数/%		
			水蒸气蒸馏	SFE-CO <sub>2</sub>	挥发油提取器
29	18.44	2-羟基-5(3-甲基-2-丁烯基)-4-(1-丙烯基)-2,4,6-三烯环庚酮	1.78	2.76	3
30	18.06	17 $\beta$ -羟基-1 $\alpha$ ,17-二甲基	0.11	0.18	0.14
31	18.54	2-甲氧基-4-(2-丙烯基)-1-(1-propynyloxy)苯	—	0.29	—
33	19.51	1,4-双(1-羟基环己基)-1,3-丁二炔	3.34	2.23	1.86
34	19.62	7,8,9,12-tetrahydro-3,11-dimethyl-4,7-methanofuro(3,2-c)oxacycloundecin-6(4H)-one	1.57	1.1	0.55
35	19.87	西柏烯	0.56	0.94	—
36	20.09	1,5,9-三甲基-12-异丙烯	—	0.5	—
37	20.08	4-甲氧基芪	—	—	0.42
38	20.29	熊去氧胆酸	—	—	0.1
39	20.67	紫花前胡苷	—	—	0.79
40	20.91	12-异丙基-1,5,9-三甲基-4,8,13- cyclotetradecatriene-1,3-二醇	0.16	0.18	—
41	21	十八烷,3-乙基-5-(2-乙基)	—	0.15	—
42	21.23	3,4'-二乙基-1,1'-联苯	0.14	—	—
43	21.64	香叶基芳樟醇	0.33	—	—
44	21.82	1,1'-[(1,2-propanediyl)双氧]双十八烷	—	0.17	—
45	22.21	羟基苯甲酰胺	0.13	—	—
46	23.04	环阿屯醇	—	—	0.15
47	23.24	17 $\beta$ -乙酰-5,6 $\alpha$ -环氧-5 $\alpha$ -雄甾-3 $\beta$ -醇酯	—	—	0.25
48	23.73	乙酸羽扇醇酯	0.13	—	—
49	25.12	5 $\beta$ -孕-3,11,20-三酮	2.22	—	—
50	25.95	羽扇豆醇	0.13	0.02	0.13
51	25.68	羽扇烯酮	—	—	0.43

所特有的成分,乙酸羽扇醇酯、5 $\beta$ -孕-3,11,20-三酮、羟基苯甲酰胺是水蒸气蒸馏所特有的挥发性成分。

#### 4 讨论

采用 SFE-CO<sub>2</sub> 萃取没药挥发油得率较高,平均收率达到 10.86%,且其主要成分  $\beta$ -榄香烯的得率也是最高的,而水蒸气蒸馏仅达到 2.66%,且 SEF-CO<sub>2</sub> 萃取可以分离并确定其中 35 种成分,水蒸气蒸馏为 32 种成分,挥发油提取器为 33 中成分。从得到的挥发油物理性质上可以很明显地观察到 SFE-CO<sub>2</sub> 萃取时,除了得到挥发油成分,还得到了一些树脂、树胶成分。传统方法提取挥发油,其提取工艺要求高温、提取时间要求较长,故一些挥发性成分损失或热敏性成分破坏,从而挥发油得率较低。SFE 可使油性成分在流体中有良好的溶解性,非常适合分离挥发油类成分<sup>[5]</sup>。本实验进一步说明 SFE-CO<sub>2</sub> 是

一种操作简便、时间短、速度快、效率高的高新分离技术,值得在挥发性成分分离中推广应用。

#### 参考文献

- [1] 李训东,刘雯静. 没药的实验研究概况 [J]. 中国医疗前沿, 2009, 4(17): 15-16.
- [2] 杨卫贤,袁铸人. 没药挥发性成分的 GC-MS 分析 [J]. 中药材, 1989, (6): 34.
- [3] 孙等军,方琴,王季石. 榄香烯对人肝癌细胞 7402、宫颈癌细胞 HeLa 的凋亡诱导作用及下调 Bcl-2 蛋白表达 [J]. 复旦大学学报: 医学科学版, 2001, 28(5): 403.
- [4] 李舍予,田报春,张勇刚,等. 没药挥发油对大鼠神经胶质瘤细胞体外增殖的抑制作用 [J]. 中草药, 2009, 40(7): 1103-1106.
- [5] 葛云初,黎阳. 超临界流体萃取技术及其在中药提取中的应用 [J]. 现代药物与临床, 2009, 24(5): 279-282.