

超临界 CO₂ 萃取桂郁金挥发油的化学成分

刘雪梅 杨秀芬^{*} 刘耀泉 朱小勇 李耀华 莫传丽
(广西中医学院药学院, 南宁 530001)

[摘要] 目的: 研究桂郁金挥发油的化学成分, 为其质量控制提供理论依据。方法: 采用超临界 CO₂ 法对桂郁金进行挥发油的萃取, 并利用气相-质谱联用法 (GC-MS) 对其组分进行分析鉴定。结果: 共鉴定出 23 个化合物, 占挥发油总量的 96.83%。结论: 桂郁金挥发油主要化学成分是反式-对甲氧基肉桂酸乙酯 (55.29%)、3,4-二甲氧基肉桂酸 (8.57%)、茴香脑 (6.29%)、肉桂酸乙酯 (5.23%)。

[关键词] 桂郁金; 挥发油; 超临界 CO₂ 萃取; 气相色谱-质谱联用

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)19-0114-03

Study of Chemical Constituents of Volatile Oil from *Curcuma kwangsiensis* by Supercritical CO₂ Extraction

LIU Xue-mei, YANG Xiu-fen^{*}, LIU Yao-quan, ZHU Xiao-yong, LI Yao-hua, MO Chuan-li
(Faculty of Pharmacy, Guangxi Traditional Chinese Medical University, Nanning 530001, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of volatile oils from *Curcuma kwangsiensis* to provide the theoretical evidence for controlling its quality. **Method:** The volatile oils were extracted by supercritical

[收稿日期] 20110303(008)

[基金项目] 广西科学基金项目(桂科基 0832006)

[第一作者] 刘雪梅, 硕士, 副教授, 研究方向: 中药新技术与剂型设计, Tel: 0771-3137585, E-mail: lenarecome@yahoo.com.cn

[通讯作者] ^{*} 杨秀芬, 博士, 教授, 研究方向: 中药心血管药理, Tel: 0771-2279423, E-mail: xiufenyang@163.com

结果表明, 盐酸-甲醇 (1:100) 所提取的供试品溶液, 含量较高, 为保证盐酸小檗碱的充分提出, 故采用盐酸-甲醇 (1:100) 为样品的提取溶剂。对超声提取的时间也进行了考察, 超声提取 30 min 以后, 样品中盐酸小檗碱的含量趋于稳定, 为节省时间, 节约能源, 所以确定超声提取时间为 30 min。

本文曾对供试品溶液的制备中的纯化方法进行了选择, 未通过中性氧化铝柱所制备的供试品溶液, 杂质较多, 未达到基线分离, 故选择供试品溶液制备时, 通过中性氧化铝柱。对洗脱液用量也进行了考察, 结果表明, 用甲醇 100 mL 可洗脱完全, 为节省时间, 节约能源, 所以确定洗脱剂用量为 100 mL。

0606-91.

- [2] 张蓓蕾, 夏醒醒, 陈勤. HPLC 法测定二妙丸中盐酸小檗碱的含量 [J]. 中成药, 2008, 30(1): 152.
- [3] 付小六. HPLC 法测定妇炎康片中盐酸小檗碱的含量 [J]. 中成药, 2007, 29(2): 298.
- [4] 冷桂花. 和胃止痛片质量标准的研究 [J]. 时珍国医国药, 2008, 19(3): 714.
- [5] 时维静, 李立顺, 陆凤琪, 等. 腹泻清颗粒的质量标准研究 [J]. 中华中医药学刊, 2009, 27(2): 299.
- [6] 杨季菱, 李世林. 葛根芩连汤中盐酸小檗碱的含量考察 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2005, 11(6): 29.
- [7] 赵立峰, 李明. 黄连素研究进展 [J]. 唐山学院学报, 2008, 21(6): 35.

[责任编辑 蔡仲德]

[参考文献]

[1] 卫生部药品标准 中药成方制剂 [S]. 第 3 册. WS₃-

fluid method and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry. The relative content of the separated components was determined by normalization method in area. **Result:** As many as 23 of compounds were identified, containing 96.83% of volatile oils. **Conclusion:** The main chemical constituents of the volatile oil from *C. kwangsiensis* are *trans*-ethyl-*p*-methoxycinnamate (55.29%), 3,4-dimethoxycinnamic acid (8.57%), anethole (6.29%) and ethyl cinnamate (5.23%).

[Key words] *Curcuma kwangsiensis*; volatile oils; supercritical CO₂ extraction; gas chromatography-mass spectrometry

桂郁金为姜黄属植物广西莪术 *Curcuma kwangsiensis* S. G. Lee et C. F. Liang 的干燥块根,与温郁金、黄丝郁金和绿丝郁金共同作为郁金入药。其性味辛、苦、寒,归肝、心、肺经,具有行气化痰、清心解郁、利胆退黄之功效,用于经闭痛经、胸腹胀痛、刺痛、热病神昏、癫痫发狂、黄疸尿赤等^[1]。近年来,桂郁金约占全国郁金总产量的60%以上,临床应用广泛^[2-3]。而目前国内关于郁金的研究多集中于温郁金,桂郁金的化学研究的报道很少^[4-6]。本文对超临界 CO₂ 萃取桂郁金的挥发油进行研究。

1 仪器与试剂

HL-(5+1)L/50 MPa-II AQ 型超临界流体萃取装置(杭州华黎泵业有限公司),6890/5973 N 型气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent 公司),Halogen HB 43-S 型水分测试仪(瑞士梅特勒-托利多中国公司),B3200S-T 型超声波分散器(必能信超声上海有限公司),RE-52AA 型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂),FW117 型中草药粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司),LG116-W 型离心机(北京医用离心机厂)。

新鲜药材采自广西玉林、贵港,经本校药用植物教研室王建教授鉴定为姜科植物广西莪术 *C. kwangsiensis* 的块根。凭证标本存放于本校药用植物教研室。

甲醇(色谱纯),国药集团化学试剂有限公司,经重蒸后使用。99.95% 二氧化碳(南宁蓝天医用气体有限责任公司)。

2 方法

2.1 超临界 CO₂ 法提取桂郁金挥发油 将鲜药材切片,烘干,测定含水量,粉碎,过筛,称取一定量装入 1 L 萃取釜中,按照以下条件提取挥发油:萃取釜压力 25 MPa,萃取温度 60 °C,CO₂ 流速 12 kg·h⁻¹,恒温恒压萃取 120 min。解析釜 I 收集到淡黄色油状和固状物。解析釜 II 未出料;油液储存于 -20 °C 冰箱,待用。

2.2 样品溶液的制备 将重蒸甲醇加入桂郁金超临界 CO₂ 萃取物中,溶解,定容至 10 mL,超声 20 min 后离心 15 min(1 万 r·min⁻¹),制得供试品溶液。

2.3 挥发油的测定 气相色谱条件 HP-MS 弹性石英毛细管柱(0.25 μm×0.25 mm×30 m),进样量 2 μL,分流比 3:1,程序升温(初始温度 70 °C,保留 1 min;以 20 °C·min⁻¹升温至 150 °C,保留 2 min;再以 5 °C·min⁻¹升温至 220 °C,保留 2 min),进样口温度 250 °C,载气为高纯氮(质量分数>99.999%),载气体积流量 1 mL·min⁻¹。

质谱条件 EI 离子源,温度 250 °C,电子能量 70 eV,GC-MS 接口温度 280 °C,扫描范围 *m/z* 33~450,MSD 检测器,检测器温度 250 °C,Wiley 275. L 和 NIST 02.1 标准谱库。

3 结果

3.1 桂郁金挥发油得率(g·g⁻¹) 超临界萃取的挥发油的平均得率为 4.05%。

3.2 GC-MS 分析 桂郁金挥发油样品按实验条件进行超临界萃取并 GC-MS 分析鉴定,所得色谱和质谱信息经计算机检索及人工解析,并以峰面积归一化法测得各成分的相对含量,确认各化合物。从中共分离出 32 个离子峰,鉴定了其中 23 个化合物,已鉴定化合物占挥发油总量的 96.83%。结果见表 1。

4 讨论

超临界萃取桂郁金的挥发油鉴定出了 23 种组分,占挥发油总量的 96.83%,以萜类化合物为主。主要化学成分是反式对甲氧基肉桂酸乙酯(55.29%)、3,4-二甲氧基肉桂酸(8.57%)、茴香脑(6.29%)、肉桂酸乙酯(5.23%),还有二氢黄蒿萜酮、十五烷-β-细辛醚、*L*-柠檬烯、香豆素、吉玛酮等。

桂郁金挥发油中检出相对含量较高的反式对甲氧基肉桂酸乙酯和 3,4-二甲氧基肉桂酸,检出 β-榄香烯,未检出水蒸气法中的莪术酮、莪术醇、莪术二

表 1 桂郁金挥发油成分分析

No.	分子式	化合物	相对峰面积
1	C ₁₀ H ₁₆	<i>L</i> -柠檬烯 <i>L</i> -limonene	1.85
2	C ₁₁ H ₂₄	十一烷 undecane	0.21
3	C ₁₀ H ₁₂ O	茴香脑 anethole	6.29
4	C ₁₀ H ₁₆ O	二氢黄蒿萜酮 dihydrocarvone	3.82
5	C ₁₀ H ₁₈ O	桉油精 eucalyptol	0.12
6	C ₁₀ H ₁₈ O	<i>L</i> -沉香醇 <i>L</i> -linalool	0.20
7	C ₁₀ H ₁₈ O	龙脑 borneol	0.27
8	C ₁₀ H ₁₈ O	α -松油醇 α -terpineol	0.25
9	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	肉桂酸乙酯 ethyl cinnamate	5.23
10	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	β -细辛醚 β -asarone	2.56
11	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	α -细辛醚 asarone	0.66
12	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	反式-对甲氧基肉桂酸乙酯 <i>trans</i> -ethyl <i>p</i> -methoxycinnamate	55.29
13	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	顺式-对甲氧基肉桂酸乙酯 <i>cis</i> -ethyl <i>p</i> -methoxycinnamate	1.90
14	C ₁₃ H ₁₆ O ₃	3,4-二甲氧基肉桂酸 3,4-dimethoxycinnamic acid	8.57
15	C ₁₅ H ₂₄	β -榄香烯 β -elemene	0.70
16	C ₁₅ H ₂₄	反式-丁香烯 <i>trans</i> -caryophyllene	0.39
17	C ₁₅ H ₂₄	γ -杜松烯 γ -cadinene	0.55
18	C ₁₅ H ₂₄	吉马烯 B germacrene B	0.55
19	C ₉ H ₆ O ₂	香豆素 coumarin	2.22
20	C ₁₅ H ₃₂	十五烷 pentadecane	3.02
21	C ₁₅ H ₂₂ O	吉玛酮 germacrone	1.26
22	C ₁₅ H ₂₄ O	匙叶桉油烯醇 spathulenol	0.34
23	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	δ -愈创木烯 δ -guaiene	0.58

酮等成分^[4]。而 SD 法则未检出 SFE 法得到的对甲氧基肉桂酸乙酯和 3,4-二甲氧基肉桂酸等成分,并且吉马酮的含量差异较大。这表明不同的提取方法得到的桂郁金挥发油成分有差异;这些差别是否有临床意义,需要进一步的药效学考察。同时也提示,对挥发油的提取应参考所需化合物的类别来选取合适的工艺,以提高药材利用率。

[参考文献]

- [1] 中国药典.一部[S].2005:144.
- [2] 陆善旦.广西桂郁金产销调查及预测[N].中国中医药报,2003-03-05(205).
- [3] 陆善旦.玉林桂郁金销势俏泽泻价格陡升[J].中国现代中药,2010,12(1):53.
- [4] 葛跃伟.中药桂郁金化学成分研究[D].杨凌:西北农林科技大学,2007:43.
- [5] 王艳,张朝凤,张勉.桂郁金化学成分研究[J].药学与临床研究,2010,18(3):274.
- [6] 姜达衢,濮金龙,黄平,等.桂莪术化学成分的研究[J].药学学报,1989,24(5):357.
- [7] 刘华钢,刘俊英,赖茂祥,等.郁金化学成分及药理作用的研究进展[J].广西中医学院学报,2008,11(2):81.
- [8] 薛颖,陈杭.沙姜中肉桂酸乙酯类化合物抗促癌作用的研究[J].卫生研究,2002,31(4):247.

[责任编辑 邹晓翠]