

藏药甘扎嘎日二氧化碳超临界流体萃取精油化学成分

热增才旦^{1,2}, 刘斌^{1*}, 刘慧¹, 董芳³, 王英锋³

(1. 北京中医药大学, 北京 100102; 2. 青海大学医学院中藏药研究中心, 西宁 810001; 3. 首都师范大学分析测试中心, 北京 100037)

[摘要] 目的: 研究藏药甘扎嘎日二氧化碳超临界流体萃取精油的化学组成及相对含量。方法: 采用气相色谱-质谱联用方法分离鉴定甘扎嘎日二氧化碳超临界流体萃取精油化学成分并测定其相对含量。结果: 甘扎嘎日二氧化碳超临界流体萃取精油得率为 3.08%, 分离得到 47 个色谱峰, 鉴定出 40 种成分, 主要成分是四十四烷 (30.63%)、三十六烷 (20.15%)、二十八烷 (16.27%)、DL- α -生育酚 (8.39%)、二十七烷 (6.29%)、亚麻酰氯 (1.87%) 和石竹烯 (1.64%) 等。结论: 二氧化碳超临界流体萃取精油是藏药甘扎嘎日的药效组分之一。

[关键词] 甘扎嘎日; 二氧化碳超临界流体萃取; 精油; 气相色谱-质谱联用; 化学成分

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)20-0073-03

Chemical Constituents of Essential Oil from *Rubus amabilis* Extracted by Supercritical CO₂

REZENG Cai-dan^{1,2}, LIU Bin^{1*}, LIU Hui¹, DONG Fang³, WANG Ying-feng³

(1. Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100102, China; 2. Research Center of Chinese and Tibetan Medicine, Qinghai University Medical College, Xining 810001, China; 3. Center of Analysis and Test, Capital Normal University, Beijing 100037, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze the chemical constituents of the essential oil from *Rubus amabilis* extracted by supercritical CO₂ and determine their contents. **Method:** The essential oil from *R. amabilis* were extracted by supercritical CO₂, and the chemical constituents were identified and their relative content was determined by GC-MS. **Result:** The yield of essential oil was 3.08%. 47 peaks were separated by GC-MS, and 40 components were identified. The main constituents were tetratetracontane (30.63%), hexatriacontane (20.15%), octacosane (16.27%), DL- α -tocopherol (8.39%), heptacosane (6.29%), lineoleoyl chloride (1.87%) and caryophyllene (1.64%). **Conclusion:** The essential oil extracted by supercritical CO₂ was one of the effective components of *Rubus amabilis*.

[Key words] *Rubus amabilis*; CO₂-SFE; essential oil; GC-MS; chemical constituents

甘扎嘎日是蔷薇科悬钩子属植物秀丽莓 *Rubus amabilis* Focke 的干燥茎, 味甘、苦、微辛, 消化后味

甘、酸, 性温效柔, 为藏医常用药材之一, 具有清热解毒、提高机体免疫、疫热成型的功效, 用于预防和治疗流感、肺热咳嗽、气喘、培根木布病等^[1]。陈小川等^[2]从甘扎嘎日中分离出黄酮、萜类等化学成分; 刘凤云等^[3]对甘扎嘎日的镇咳祛痰药理作用进行了研究, 但有关甘扎嘎日挥发油化学成分的研究未见报道。本文采用 CO₂ 超临界流体萃取法提取甘扎嘎日精油 (得率 3.08%), 采用 GC-MS 分析其化学成分, 为进一步阐明藏药甘扎嘎日的药效物质, 探讨其性

[收稿日期] 20110327(001)

[基金项目] 北京中医药大学在读研究生自主选题项目 (2009JYBZZ-XS037)

[第一作者] 热增才旦, 在读博士研究生, 研究方向: 中药有效物质基础

[通讯作者] * 刘斌, 教授, 博士生导师, Tel: 010-84738629, E-mail: liubiny67@163.com

味与化学成分的关系奠定基础。

1 仪器与试剂

HA221-40-12 型超临界萃取装置(江苏南通华安超临界萃取有限公司),ITB100/50 型高压调频泵,美国 Thermo FINNIGEN TRACE DSQ 气相色谱-质谱联用仪,NIST MS search 2.0 型计算机谱库。甘扎嘎日药材采自青海互助北山国家森林公园,经北京中医药大学刘春生教授鉴定为蔷薇科悬钩子属植物秀丽莓 *R. amabilis* 的干燥茎。所用试剂均为国产分析纯试剂。

2 方法

2.1 CO₂ 超临界流体萃取甘扎嘎日精油 称取甘扎嘎日干燥粉末(40 目)500 g,装入萃取器。调节萃取器温度达 45 ℃,通入 CO₂,调节背压阀使萃取器内压力达 25 MPa,调节萃取器出口阀使 CO₂ 流量达 16 kg·h⁻¹。在此条件下提取 50 min,打开分离器,收集黄褐色精油,称重,计算得率为 3.08%。

2.2 气相色谱-质谱分析 色谱条件:HP-5 毛细管柱(0.25 μm × 0.25 mm × 30 m),进样口温度 270 ℃,传输线温度 250 ℃,载气氦气,载气流速 1 mL·min⁻¹,分流比 10:1,进样量 1 μL。程序升温:柱温 100 ℃,保持 2 min,以 3 ℃·min⁻¹的速度升至 270 ℃,保持 30 min。

质谱条件:电离源 EI,离子源温度 230 ℃,溶剂延迟 5 min,电离能量 70 eV,扫描质量范围 *m/z* 50 ~ 650,NIST 谱库检索。

3 结果

取甘扎嘎日二氧化碳超临界流体萃取精油适量,用乙酸乙酯溶解制备供试品溶液,进行 GC-MS 分析,所得谱图经计算机检索 NIST MS search 2.0 质谱数据库并查阅文献及标准图谱,鉴定出 40 种化学成分,用峰面积归一化法计算各化学成分的相对百分含量,结果见表 1。

表 1 甘扎嘎日精油化学成分及其相对百分含量

No.	<i>t_R</i>	化合物	分子式	相对分子质量	相对含量 %
1	6.21	壬醛 nonanal	C ₉ H ₁₈ O	142	0.09
2	7.78	1,2-二戊基环丙烯 1,2-dipentylcyclopropane	C ₁₃ H ₂₄	180	0.01
3	8.24	癸醛 decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	156	0.04
4	10.18	2,4-癸二烯醛 2,4-decadienal	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.20
5	11.73	7-甲基-8- <i>Z</i> -十六碳烯酸 7-methyl- <i>Z</i> -tetradecen-1-ol acetate	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	268	0.02
6	12.36	9-十六烯-12-炔酸甲酯 9-octadecen-12-ynoic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292	0.07
7	13.59	7,11-二甲基-3-亚甲基-1,6,10-三烯 1,6,10-dodecatriene, 7,11-dimethyl-3-methylene-	C ₁₅ H ₂₄	204	0.05
8	14.38	石竹烯 caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	1.64
9	15.18	未鉴定	-	-	0.07
10	15.70	榄香醇 elemol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.30
11	16.38	十六烷 hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	226	0.14
12	16.86	未鉴定	-	-	0.39
13	17.32	2,6,10-三甲基十五烷 2,6,10-trimethylpentadecane	C ₁₈ H ₃₈	254	0.48
14	18.30	未鉴定	-	-	1.22
15	19.08	十六烷基硫醇 hexadecylmercaptan	C ₁₆ H ₃₄ S	258	0.15
16	19.48	2-溴十八醛 2-bromooctadecanal	C ₁₈ H ₃₅ BrO	346	0.16
17	20.47	植烷 phytane	C ₂₀ H ₄₂	282	0.50
18	20.84	β-桉叶醇 β-eudesmol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.18
19	21.30	6,10,14-三甲基-2-十五酮 hexahydrofarnesyl acetone	C ₁₈ H ₃₆ O	268	0.56
20	21.98	邻苯二甲酸二异丁酯 diisobutyl phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	0.09
21	22.48	十九烷 nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	258	0.20
22	23.16	未鉴定	-	-	0.17
23	24.16	木香烯内酯 costunolide	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	232	0.45

续表 1

No.	t_R	化合物	分子式	相对分子质量	相对含量%
24	24.74	棕榈酸乙酯 ethyl palmitate	$C_{18}H_{36}O_2$	284	0.26
25	25.77	十八烯酸 oleic acid	$C_{18}H_{34}O_2$	282	0.05
26	29.00	亚麻酰氯 lineoleoyl chloride	$C_{18}H_{31}ClO$	298	1.87
27	29.58	叶绿醇 phytol	$C_{20}H_{40}O$	296	1.09
28	30.58	桃醛 peach aldehyde	$C_{14}H_{28}O$	212	0.38
29	32.43	二十一烷 heneicosane	$C_{21}H_{44}$	296	0.46
30	33.96	未鉴定	—	—	0.69
31	34.87	1-二十二烯 1-docosene	$C_{22}H_{44}$	308	0.58
32	37.49	二十七烷 heptacosane	$C_{27}H_{56}$	380	6.29
33	39.82	2-己基-1-癸醇 2-hexyl-1-decanol	$C_{16}H_{34}O$	242	0.49
34	40.79	十五醛 pentadecanal	$C_{15}H_{30}O$	226	0.12
35	42.34	二十八烷 octacosane	$C_{28}H_{58}$	394	16.27
36	45.89	硬脂醛 octadecanal	$C_{18}H_{36}O$	268	0.65
37	47.86	三十六烷 hexatriacontane	$C_{36}H_{74}$	506	20.15
38	48.45	2-二十七酮 2-heptacosanone	$C_{27}H_{54}O$	394	0.29
39	49.19	1,2-环氧十六烷 1,2-epoxyhexadecane	$C_{16}H_{32}O_2$	240	0.34
40	51.45	未鉴定	—	—	0.73
41	53.26	未鉴定	—	—	1.98
42	54.99	二十二醇 behenic alcohol	$C_{22}H_{46}O$	326	0.22
43	56.14	四十四烷 tetratetracontane	$C_{44}H_{90}$	618	30.63
44	57.21	2-十九烷酮 2-nonadecanone	$C_{19}H_{38}O$	282	0.18
45	58.70	DL- α -生育酚 DL- α -tocopherol	$C_{29}H_{50}O_2$	430	8.39
46	64.81	反式肉桂酸 trans-cinnamic acid	$C_9H_8O_2$	148	1.14
47	67.50	1,2-环氧十六烷 oxirane, tetradecyl-	$C_{16}H_{32}O$	240	0.49

4 讨论

对比了水蒸气蒸馏法和 CO_2 超临界流体萃取法提取甘扎嘎日挥发油,结果发现 CO_2 超临界流体萃取法所得挥发油提取率(3.08%)远高于水蒸气蒸馏法(0.08%)。由于藏药甘扎嘎日质轻、体积大,不利于水蒸气蒸馏法操作,并且提取时间较长,挥发油与空气及光长时间接触会逐渐氧化变质,颜色变深,形成树脂样物质,产率较低。因此对这类药材的提取应寻求更温和的超临界 CO_2 萃取技术。本文采用 CO_2 超临界流体萃取法提取甘扎嘎日脂溶性成分,并运用 GC-MS 方法从中分离鉴定出 40 个化合物,占萃取物组分的 92.57%。甘扎嘎日 CO_2 超临界流体萃取精油中主要含有四十四烷(30.63%)、三十六烷(20.15%)、二十八烷(16.27%)、DL- α -生育酚(8.39%)、二十七烷(6.29%)、亚麻酰氯(1.87%)和石竹烯(1.64%)等成分。其中 DL- α -生育酚具有抗氧化、调节免疫、延缓衰老等作用。石竹烯对皮肤炎症及消化系统溃疡有较好疗效,且具有

平喘作用,是治疗老年慢性支气管炎的有效成分之一^[4]。上述成分及其作用与藏药甘扎嘎日提高机体免疫、治疗肺热咳嗽、气喘的功效具有较强的相关性。因此,二氧化碳超临界流体萃取精油是藏药甘扎嘎日的药效组分之一。

[参考文献]

- [1] 帝玛·丹增彭措. 晶珠本草[M]. 西宁:青海民族出版社,1986.
- [2] CHEN X C, ZHU Q X, JIA Z J. Pregnane glycoside, lignan glycosides, triterpene glycosyl ester and flavonoid glycosides from *Rubus amabilis* [J]. *Planta Medica*, 2001, 67:270.
- [3] 刘凤云,王晋,秀丽莓. *Rubus amabilis* Focke 镇咳祛痰作用初探[J]. 青海师范大学学报:自然科学版, 2006 (2):88.
- [4] 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物有效成分手册[M]. 北京:人民卫生出版社,1987.

[责任编辑 邹晓翠]