



超临界CO₂流体萃取与分子蒸馏联用技术提取分离川芎挥发性成分及其GC/MS分析

川芎味辛温，具有活血行气、祛风止痛的功效，民间常以其挥发香气的强弱来判断其质量的优劣。我们采用超临界CO₂流体萃取与分子蒸馏联用技术对川芎的挥发性成分进行了提取和分离纯化，并对提取物进行了气相色谱(GC)-质谱(MS) (简称GC/MS)分析。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

川芎，由广州市药材公司提供，经鉴定为伞形科植物川芎(*Ligusticum chuanxiong*)的干燥根茎。24升HA 121-12-24型超临界萃取装置(南通华安超临界实业公司)；HP5988A型气相色谱质谱联用仪(美国惠普公司)。

1.2 方 法

1.2.1 超临界萃取 将干燥川芎粉碎成20目粗粉，投入萃取釜中。萃取流程为：CO₂钢瓶-冷冻系统-萃取釜-解析釜 I-解析釜 II-贮罐-循环。萃取条件：萃取釜压力29 MPa，温度35 °C；解析釜 I 压力7~8 MPa，温度40 °C；解析釜 II 压力6~7 MPa，温度40 °C；流速165~180 kg/h。提取3 h，共提两锅，第1锅进料10 kg，第2锅进料7.5 kg，从解析釜 I 收集到油状物(提取物A)900 ml，该提取物具有强烈的川芎香气。

1.2.2 分子蒸馏 将上述超临界CO₂提取物A进行分子蒸馏，分子蒸馏条件为：蒸馏温度130 °C，冷凝温度(3~5)°C，提速250~300 r/min，流量1.8~2.0 ml/min，真空度800~1 000 VPa，蒸馏时间为7 h，收集到黄褐色油状物(提取物B)70 ml。

1.2.3 GC/MS分析 分别取上述得到的提取物A和B各0.1ml按如下条件进行GC/MS分析。GC条件：选用SE-30弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 mm)，进样口温度260 °C，柱前压30 kPa，柱温(90~250)°C，升温速率8 °C/min，分流比90:1，载气He。MS条件：EI离子源，电子能量70 eV，扫描范围30~400 U，电子倍增电压1 900 V。

2 结 果

对上述提取物A、B的GC/MS分析数据采用计算机检索确定其所含成分的化学结构，采用峰面积归一化法确定各成分的相对含量。

提取物A共鉴定出45种成分，各组份名称及相对含量(%)分别为：丁酸0.17、2,3-丁二醇0.11、 α -守烯0.03、 α -蒎烯0.07、桉烯0.11、月桂烯0.03、1-甲基-2-异丙基苯0.11、三环烯0.04、 γ -蒎品烯0.11、反式桉烯水合物0.07、蒎品油烯0.16、顺式桉烯水合物0.08、戊基苯0.09、蒎品烯-4-醇0.19、十三烷0.13、 β -

榄香烯0.07、十四烷0.04、 α -雪松烯0.41、反式- β -金合欢烯0.06、萜澄茄油烯0.05、 γ -芹子烯0.04、梨萼油中某未知成分0.10、 β -芹子烯1.09、双环大牛儿烯0.51、 γ -萜澄茄烯0.06、大牛儿烯0.08、匙叶桉油烯醇0.30、胡萝卜次醇0.05、1H-吡啶-5-醇2.24、异匙叶桉油烯醇(0.08)、亚丁基邻羟甲基苯甲酸内酯2.52、6-丁基-1,4-环庚二烯1.17、烯丙基苯氧基醋酸酯21.70、3N丁基邻羟甲基苯甲酸内酯43.21、亚丁基二氢邻羟甲基苯甲酸内酯0.96、十五酸(0.21)、7-十六烯0.23、十六酸甲酯0.08、十六酸5.28、十六酸乙酯0.61、8,11-十八碳二烯酸甲酯0.10、亚油酸9.39、17碳烯-8-碳酸2.97、亚油酸乙酯1.00、9-十八碳烯酸0.59。

提取物B共鉴定出39种成分, 各组分名称及相对含量(%)分别为: 2,3-丁二醇0.76、 α -蒎烯0.16、桉烯0.50、月桂烯0.09、1-甲基-2-异丙基苯0.65、三环烯0.16、 γ -萜品烯0.68、反式桉烯水合物0.17、萜品油烯0.91、顺式桉烯水合物0.24、戊基苯0.53、萜品烯-4-醇1.39、十三烷0.46、 β -榄香烯0.31、十四烷0.25、 α -雪松烯2.48、反式- β -金合欢烯0.36、萜澄茄油烯0.27、 γ -芹子烯0.23、梨萼油中某未知成分0.17、 β -芹子烯6.82、双环大牛儿烯2.61、 γ -萜澄茄烯0.23、大牛儿烯0.34、匙叶桉油烯醇0.77、胡萝卜次醇0.08、1H-吡啶-5-醇3.09、异匙叶桉油烯醇0.16、亚丁基邻羟甲基苯甲酸内酯3.60、6-丁基-1,4-环庚二烯1.41、烯丙基苯氧基醋酸酯29.39、3N丁基邻羟甲基苯甲酸内酯33.41、亚丁基二氢邻羟甲基苯甲酸内酯0.51、7-十六烯0.20、十六酸1.11、十六酸乙酯0.26、亚油酸0.92、17碳烯-8-碳酸0.50、亚油酸乙酯0.18。

提取物B与提取物A比较, 其所含成分的相对含量也有明显改变。

3 讨论

SFE和MD是近年发展起来的用于中草药有效成分提取与分离的新技术[1]。有关运用超临界CO₂萃取技术提取中药有效成分的文献报道很多[2][3][4][5], 但SFE-MD联用技术用于中药有效成分的提取与分离尚未见报道。本实验中提取物A、B的GC/MS分析显示, 川芎超临界CO₂萃取物所含化学成分经分子蒸馏后明显减少, 且挥发油中主要成分2,3-丁二醇, α -蒎烯, 桉烯等经分子蒸馏后相对含量均有明显提高, 从而验证了SFE、MD联用技术对挥发性成分分离纯化的作用明显优于单一SFE技术, 表明SFE、MD联用技术在中药有效成分提取与分离方面具有广阔的应用前景, 值得进一步深入研究和推广。

参考文献:

- [1] 张忠义, 雷正杰, 王 鹏, 等. 分子蒸馏及其应用[J]. 第一军医大学学报, 2000, 20(5): 413-4.
- [2] 张忠义, 雷正杰, 王 鹏, 等. 超临界CO₂萃取大蒜有效成分研究[J]. 中药材, 1998, 21(3): 131.
Zhang ZY, Lui ZJ, Wang P, et al. Supercritical-CO₂ fluid extraction of Alliumstativum oils[J]. J Chin Med Materials, 1998, 21(3): 131.
- [3] 黄昌全, 张忠义, 雷正杰, 等. 超临界萃取工艺在苦马豆脂肪油提取物中的应用[J]. 中药材, 1998, 21(11): 573.
- [4] 雷正杰, 张忠义, 王 鹏, 等. 超临界CO₂萃取薏苡仁油的脂肪酸分析[J]. 中药材, 1999, 22(8): 405.
- [5] 张忠义, 雷正杰, 吴惠勤. 超临界CO₂萃取吴茱萸有效成分的GC/MS分析[J]. 第一军医大学学报, 2000, 20(4): S20-21.

参考文献:

- [1] 张忠义, 雷正杰, 王 鹏, 等. 分子蒸馏及其应用[J]. 第一军医大学学报, 2000, 20(5): 413-4.
- [2] 张忠义, 雷正杰, 王 鹏, 等. 超临界CO₂萃取大蒜有效成分研究[J]. 中药材, 1998, 21(3):

Zhang ZY, Lui ZJ, Wang P, et al. Supercritical-CO₂ fluid extraction of Alliumstativum oils[J]. J Chin Med Materials, 1998, 21(3): 131.

[3] 黄昌全, 张忠义, 雷正杰, 等. 超临界萃取工艺在苦马豆脂肪油提取物中的应用[J]. 中药材, 1998, 21(11): 573.

[4] 雷正杰, 张忠义, 王 鹏, 等. 超临界CO₂萃取薏苡仁油的脂肪酸分析[J]. 中药材, 1999, 22(8): 405.

[5] 张忠义, 雷正杰, 吴惠勤. 超临界CO₂萃取吴茱萸有效成分的GC/MS分析[J]. 第一军医大学学报, 2000, 20(4): S20-21.

[回结果列表](#)