

超临界 CO₂ 萃取法与水蒸气蒸馏法提取桂枝-干姜药对的化学成分比较

黄鹤归¹, 叶晓川¹, 田连起^{1,2}, 李娜¹, 邹甜¹, 周爱军^{3*}, 刘焱文^{1*}

(1. 湖北中医药大学中药资源与中药复方省部共建教育部重点实验室, 武汉 430061;

2. 河南中医学院, 郑州 450008; 3. 东莞市沙田医院, 广东 东莞 523981)

[摘要] 目的:探讨超临界 CO₂ 萃取法和水蒸气蒸馏法提取桂枝-干姜药对有效成分的差异,阐释该药配伍前后有效成分的变化情况,以期揭示其药效物质基础。方法:通过超临界 CO₂ 萃取法与水蒸气蒸馏法提取桂枝、干姜、桂枝-干姜药对化学成分,通过 GC-MS 分析鉴定,对比该药对配伍前后成分变化,总结其变化规律。结果:超临界 CO₂ 萃取桂枝、干姜、桂枝-干姜药对萃取物的得率分别为 0.69%, 3.66%, 1.82%, 分别从中鉴定出 44, 57, 65 个成分,其占萃取物含量分别为 84.22%, 91.25%, 90.13%;水蒸气蒸馏提取桂枝、干姜、桂枝-干姜药对挥发油的得率分别为 0.25%, 1.75%, 1.05%, 分别从中鉴定出 19, 50, 57 个成分,其占挥发油含量分别为 85.35%, 93.47%, 93.11%。结论:桂枝-干姜配伍有促进成分溶出作用,两者配伍不是成分的简单叠加;超临界 CO₂ 萃取法的提取效率明显高于传统水蒸气蒸馏法。

[关键词] 桂枝;干姜;气相色谱-质谱法;水蒸气蒸馏法;超临界流体萃取法

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)24-0085-08

[DOI] CNKI:11-3495/R.20111017.0940.005 **[网络出版时间]** 2011-10-17 9:40

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20111017.0940.005.html>

Comparative Study on Supercritical Fluid Extraction and Steam Distillation in Extracting Chemical Constituents and Relative Contents of Volatile Oil from Compatibility of Ramulus Cinnamomi and Rhizoma Zingiberis

HUANG He-gui¹, YE Xiao-chuan¹, TIAN Lian-qi^{1,2}, LI Na¹, ZOU Tian¹, ZHOU Ai-jun^{3*}, LIU Yan-wen^{1*}

(1. Provincial and Ministry of Education Key Laboratory of Resource Science and Chinese Herbal

Compound in Chinese Medicine Hubei University of Traditional Chinese Medicine(TCM), Wuhan 430061, China;

2. Henan University of TCM, Zhengzhou 450008, China; 3. Shatian Hospital of

Dongguan City, Dongguan 523981, China)

[Abstract] **Objective:** To investigate the changes of chemical compositions before and after the compatibility of Ramulus Cinnamomi and Rhizoma Zingiberis in order to explore the effective material base through comparative study on supercritical fluid extraction and steam distillation in extracting chemical constituents and relative contents of the volatile oil from the compatibility of Ramulus Cinnamomi and Rhizoma Zingiberis. **Method:** Using supercritical fluid extraction and steam distillation, chemicals in Ramulus Cinnamomi, Rhizoma Zingiberis and herbal pair Ramulus Cinnamomi-Rhizoma Zingiberis were extracted. The chemicals were identified before and after

[收稿日期] 20110812(005)

[基金项目] 东莞市科技局项目(东科[2010]111号)

[第一作者] 黄鹤归, 硕士, 从事中药复方及其物质基础研究, Tel:15926394667, E-mail:hhg866@126.com

[通讯作者] *周爱军, 主任医师, 从事中医药临床研究, Tel:0769-88805811, E-mail:dgzhouaijun@163.com;

*刘焱文, 教授, 博士生导师, 从事中药复方及其物质基础研究, Tel:15327285560, E-mail:ywliu2008@163.com

mixing the medicines by using GC-MS. The changes in the mixture were summerized and recorded. **Result:** The mass percentage of extractions from Ramulus Cinnamomi, Rhizoma Zingiberis, and the herbal pair by SFE-CO₂ were 0.69%, 3.66%, 1.82%, respectively, and 44, 57, and 65 chemical components were identified from the three extractions. The identified components were 84.22%, 91.25%, and 90.13% of the extractions, respectively. Though steam distillation, the mass percentage of collected volatile chemicals were 0.25%, 1.75%, 1.05% from Ramulus Cinnamomi, Rhizoma Zingiberis, and the herbal pair. 19, 50, 57 chemical components were identified. The identified components were 85.35%, 93.47%, and 93.11% of the extractions, respectively. **Conclusion:** The compatibility of Ramulus Cinnamomi and Rhizoma Zingiberis can promote dissolution of the chemicals in the medicines, and the compatibility is not in simple mixture of the components, and extraction efficiency by SFE-CO₂ is higher than that by steam distillation.

[**Key words**] Ramulus Cinnamomi(RC); Rhizoma Zingiberis(RZ); GC-MS; steam distillation; supercritical fluid extraction

桂枝和干姜均为常用传统中药,中医理论的治法治则将其作为药对配伍用于临床。桂枝具有辛温散寒、发汗解表、温通经脉、助阳化气等功效;干姜具有辛热,温中散寒、回阳通脉、温肺化饮等功效;桂枝-干姜药对则有振奋中阳、增强温化水饮之力,主治邪入少阳、水饮内结之证^[1]。桂枝-干姜药对在中药复方中配伍应用广泛,如张仲景《伤寒论》中黄连汤、小青龙汤、柴胡桂枝干姜汤等均有桂枝-干姜药对配伍,其主要有效成分为挥发油^[2-8]。因此研究桂枝-干姜药对的挥发油化学成分,对于诠释其物质基础具有重要意义。桂枝和干姜化学成分复杂,其药对配伍后挥发油化学成分及其含量变化未见相关报道。本文采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用分析法,比较超临界 CO₂ 萃取法(SFE-CO₂)与水蒸气蒸法(SD)提取桂枝、干姜、桂枝-干姜药对化学成分,以期探讨超临界 CO₂ 萃取法和水蒸气蒸馏法提取桂枝-干姜药对有效成分的差异,阐释该药配伍前后有效成分的变化情况,从而为其临床应用提供科学依据。

1 材料与方方法

1.1 药材 桂枝(批号 20101003,四川)、干姜(批号 20100502,广西)均购于武汉强康药业有限公司。将饮片粉碎成粗粉(过 24 目筛)备用。

1.2 仪器与试剂 HA221-40-11-C 型超临界萃取装置(江苏南通华安超临界萃取有限公司), Varian431 型 GC 仪, Varian210 型 MS 仪等。试剂均为分析纯。

1.3 提取方法

1.3.1 超临界 CO₂ 萃取法(SFE-CO₂) 分别取桂

枝 300 g,干姜 300 g,桂枝-干姜(1:1)300 g 置萃取釜萃取,萃取参数为萃取釜温度 35 ℃,压力 15 MPa,分离釜 I 压力 5.2 MPa,分离釜 II 压力 5.0 MPa,分离温度 40 ℃,CO₂ 气体流量 20 L·h⁻¹,萃取时间 2.5 h^[9-10]。

1.3.2 水蒸气蒸法(SD) 分别取桂枝 100 g,干姜 100 g,桂枝-干姜(1:1)200 g 以《中国药典》(2010 年版)一部附录 XD 挥发油测定项中甲法提取^[11],见表 1。

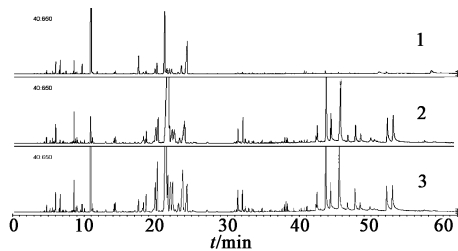
表 1 SFE-CO₂ 法与 SD 法提取比较(n=2)

提取方法	药材	样品质量	提取物质量	得率
		/g	/g	/%
SFE-CO ₂	桂枝	300	2.088	0.69
	干姜	300	10.979	3.66
	桂枝-干姜(1:1)	300	5.447	1.82
SD	桂枝	100	0.250	0.25
	干姜	100	1.750	1.75
	桂枝-干姜(1:1)	200	2.101	1.05

1.4 测定条件 色谱条件:VF-5 ms 色谱柱(0.25 mm×30 m,0.25 μm),程序升温(起始温度 60 ℃,以 8 ℃·min⁻¹升温至 125 ℃,维持 20 min,再以 10 ℃·min⁻¹升温至 215 ℃,然后 3 ℃·min⁻¹升温至 280 ℃,维持 4 min),载气为高纯 He(99.999%),流速 1.0 mL·min⁻¹,进样口温度 250 ℃,进样量 1 μL,分流比 10:1。质谱条件:EI 原电子能量 70 eV,离子源温度 250 ℃,离子阱温度 230 ℃,溶剂延迟时间 3 min,扫描质量范围 m/z 40~600。

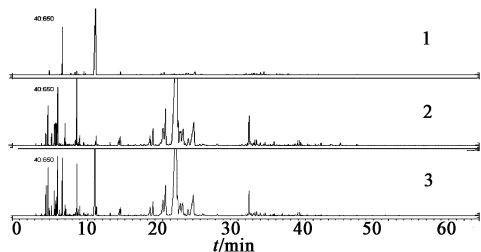
1.5 提取物成分分析与鉴定 分别精密称各取提取物 0.30 g,用无水乙醚溶解并定容至 10 mL,样品溶液

进样前以 0.45 μm 的有机相微孔滤膜过滤,用 GC-MS 仪测定,结果见图 1,2。经质谱数据系统检索(NIST 质谱数据库),比对相关质谱资料^[12]和图谱人工解析,鉴定各样品的化学成分,并用面积归一化法确定各成分的相对百分含量,见表 2。



1. 桂枝 SFE-CO₂ 提取物; 2. 干姜 SFE-CO₂ 提取物;
3. 桂枝-干姜 SFE-CO₂ 提取物

图 1 SFE-CO₂ 提取物总离子流



1. 桂枝 SD 提取物; 2. 干姜 SD 提取物; 3. 桂枝-干姜 SD 提取物

图 2 SD 提取物总离子流

SD 提取物成分比较:桂枝中邻甲基苯乙酮、苯丙醛、2-甲氧基肉桂醛、雪松烯醇、环氧柏木烷 5 个成分,干姜中 (1*R*)-1,3,3-三甲基双环[2.2.1]庚-2-醇、乙酸龙脑酯、(1*S*-顺)-1,2,3,4-四氢-1,6-二甲基-1-(1-甲基乙基)-萘、雪松烯醇、蒽嵌蒽、2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚) 6 个成分在桂枝-干姜 SD 提取物中未被检测出。

SFE-CO₂ 提取物成分比较:桂枝中 1-甲基-4-(1-甲基乙基)苯、苯丙醛、石竹烯、苯甲酸苄酯、2-甲氧基肉桂醛、2-十八烯酸单甘油酯 6 个成分,干姜中 1-甲基-4-(1-甲基乙基)苯、乙酸龙脑酯、(1*S*-顺)-1,2,3,4-四氢-1,6-二甲基-1-(1-甲基乙基)-萘、tau-muurolool 4 个成分在桂枝-干姜 SFE-CO₂ 提取物中未被检测出。

SD 与 SFE-CO₂ 提取物成分比较:桂枝-干姜药对 SFE-CO₂ 提取物有 2-十八烯酸单甘油酯、2,5,9-三甲基-2-乙酰-4,8-癸二烯酸乙酯、1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-3-癸酮、6-姜酚等 17 个化合物在桂枝-干姜药对 SD 提取物中检测不到,主要集中在高沸点区(41.245~57.449 min);桂枝-干姜药对 SD 提取物有糠醛、苯乙烯、β-水芹烯、1-甲基-4-(1-甲基乙基)苯等 9 个成分在桂枝-干姜药对 SFE-CO₂ 提取物检测不到。

SD 提取物成分含量变化:桂枝 SD 提取物中 5 个

表 2 2 种方法提取桂枝、干姜等提取物的 GC-MS 检测

No.	保留时间/min	中文名	英文名及分子式	CAS-No	SFE-CO ₂ /%			SD/%		
					桂枝	干姜	桂枝-干姜	桂枝	干姜	桂枝-干姜
1	3.175	糠醛	furfural/ C ₅ H ₄ O ₂	9801-1	-	-	-	-	0.031	0.033
2	3.918	苯乙烯	styrene/ C ₈ H ₈	100-42-5	-	-	-	-	0.033	0.069
3	4.493	(1 <i>S</i>)-(-)-β-蒎烯	bicyclo[3.1.1]heptane, 6, 6-dimethyl-2-methylene-, (1 <i>S</i> ,5 <i>S</i>)-/C ₁₀ H ₁₆	18172-67-3	-	0.040	0.024	-	0.252	0.566
4	4.772	蒎烯	camphene/ C ₁₀ H ₁₆	79-92-5	0.161	0.171	0.111	-	1.041	1.844
5	4.956	苯甲醛	benzaldehyde/ C ₇ H ₆ O	100-52-7	-	-	-	0.633	-	0.128
6	5.252	α-蒎烯	alpha-pinene/ C ₁₀ H ₁₆	2437-95-8	-	0.058	0.052	-	0.215	0.256
7	5.493	辛醇	octanal/ C ₈ H ₁₆	124-13-0	-	0.037	0.033	-	-	-
8	5.615	α-水芹烯	alpha-phellandrene/ C ₁₀ H ₁₆	99-83-2	-	0.098	0.066	-	0.501	0.576
9	5.787	(+)-4-萜烯	(+)-4-carene/ C ₁₀ H ₁₆	29050-33-7	-	0.059	0.039	-	0.461	0.407
10	5.921	1-甲基-3-(1-甲基乙基)苯	benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)/ C ₁₀ H ₁₄	535-77-3	0.059	0.087	0.082	-	0.353	0.317
11	6.013	柠檬醛	citral/ C ₁₀ H ₁₆ O	5392-40-5	-	0.591	0.414	-	0.836	0.828
12	6.075	β-水芹烯	beta-phellandrene/ C ₁₀ H ₁₆	555-10-2	-	-	-	-	2.399	2.965

续表 2

No.	保留时间/min	中文名	英文名及分子式	CAS-No	SFE-CO ₂ /%			SD/%		
					桂枝	干姜	桂枝-干姜	桂枝	干姜	桂枝-干姜
13	6.547	α-甲基-苯乙醇	benzenemethanol, alpha-methyl-(R)-/ C ₈ H ₁₀ O	1517-69-7	0.259	-	0.047	-	-	0.053
14	6.661	1-苯基-1,2-丙二酮	1, 2-propanedione, 1-phenyl/ C ₉ H ₈ O ₂	579-07-7	0.846	-	0.139	4.633	-	0.706
15	6.958	6-异亚丙基-1-甲基二环[3.1.0]庚烷	bicyclo [3. 1. 0] hexane. 6-isopropylidene-1-methyl-/ C ₁₀ H ₁₆	24524-57-0	0.151	0.047	0.033	-	0.247	0.214
16	7.055	1-甲基-4-(1-甲基乙基)苯	benzene. 1-methyl-4-(1-methylethenyl)/ C ₁₀ H ₁₂	1195-32-0	0.141	0.044	-	-	0.324	0.196
17	7.150	β-萜品醇	terpineol, cis-. beta/ C ₁₀ H ₁₈ O	7299-41-4	0.195	0.109	0.062	-	-	0.302
18	7.357	2-乙 烯 基 -1, 1-二 甲 基 -3-亚 甲 基 环 己 烷	cyclohexane, 2-ethenyl-1, 1-dimethyl-3-methylene/ C ₁₁ H ₁₈	95452-08-7	-	-	-	-	0.168	0.028
19	7.599	(1R)-1, 3, 3-三 甲 基 双 环 [2. 2. 1] 庚 -2-醇	bicyclo [2. 2. 1] heptan-2-ol, 1, 3, 3-trimethyl-(1R-endo)/ C ₁₀ H ₁₈ O	2217-02-9	-	-	-	-	0.055	-
20	7.801	邻 甲 基 苯 乙 酮	ethanone, 1-(2-methylphenyl)-/ C ₉ H ₁₀ O	577-16-2	-	-	-	0.408	-	-
21	8.140	左 旋 樟 脑	bicyclo [2. 2. 1] heptan-2-one, 1, 7, 7-trimethyl-, (1S)-/ C ₁₀ H ₁₆ O	464-48-2	-	-	-	-	0.043	0.051
22	8.364	苯 丙 醛	Benzenepropanal/ C ₉ H ₁₀ O	104-53-0	0.884	-	-	0.904	-	-
23	8.587	龙 脑	borneol/ C ₁₀ H ₁₈ O	10385-78-1	0.483	0.428	0.288	0.527	0.841	0.804
24	8.703	萜 烯 醇	3-cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-/ C ₁₀ H ₁₈ O	562-74-3	0.055	-	0.045	-	-	0.146
25	8.814	α, α-4-三 甲 基 苯 甲 醇	benzenemethanol, alpha, alpha, 4-trimethyl-/ C ₁₀ H ₁₄ O	1197-01-9	0.155	-	0.060	-	-	0.187
26	8.974	α-松 油 醇	3-cyclohexene-1-methanol, alpha, alpha, 4-trimethyl-/ C ₁₀ H ₁₈ O	98-55-5	0.403	0.308	0.232	-	0.400	0.567
27	9.083	环 癸 醇	cyclodecanol/ C ₁₀ H ₂₀ O	1502-05-2	-	0.179	0.159	-	-	-
28	9.568	3, 7-二 甲 基 -2-辛 烯 -1-醇	2-octen-1-ol, 3, 7-dimethyl-/ C ₁₀ H ₂₀ O	40607-48-5	0.117	0.082	0.061	-	0.059	0.269
29	9.727	苯 丙 氨 酯	benzenepropanol/ C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	673-31-4	0.484	-	0.168	-	-	0.052
30	10.065	香 叶 醇	2, 6-octadien-1-ol, 3, 7-dimethyl-(E)-/ C ₁₀ H ₁₈ O	106-24-1	0.059	0.124	0.089	-	-	0.121
31	10.913	桂 皮 醛	cinnamaldehyde/ C ₉ H ₈ O	14371-10-9	59.593	-	8.039	56.213	-	4.578
32	11.136	乙 酸 龙 脑 酯	bornyl acetate/ C ₁₂ H ₂₀ O ₂	76-49-3	-	0.770	-	-	0.172	-
33	11.202	2-十 一 酮	2-undecanone/ C ₁₁ H ₂₂ O	112-12-9	0.159	-	0.193	-	-	0.383
34	11.814	肉 桂 醇	2-propen-1-ol. 3-phenyl-/ C ₉ H ₁₀ O	104-54-1	0.321	-	0.083	-	-	-
35	13.045	香 芳 醇 乙 酸 酯	6-octen-1-ol, 3, 7-dimethyl-acetate/ C ₁₂ H ₂₂ O ₂	150-84-5	0.056	0.111	0.092	-	0.208	0.215
36	14.206	香 叶 醇 乙 酸 酯	2, 6-octadien-1-ol, 3, 7-dimethyl-acetate/ C ₁₂ H ₂₀ O ₂	141-12-8	0.399	0.439	0.561	-	0.638	0.646
37	14.389	可 巴 烯	copaene/ C ₁₅ H ₂₄	3856-25-5	0.415	0.409	0.404	1.671	0.599	0.656
38	16.508	石 竹 烯	caryophyllene/ C ₁₅ H ₂₄	87-44-5	0.050	-	-	-	-	-

续表 2

No.	保留时间/min	中文名	英文名及分子式	CAS-No	SFE-CO ₂ /%			SD/%		
					桂枝	干姜	桂枝-干姜	桂枝	干姜	桂枝-干姜
39	17.559	(+)-香橙烯	1H-cycloprop [e] azulene, decahydro-1, 1, 7-trimethyl-4-methylene/ C ₁₅ H ₂₄	489-39-4	-	0.223	0.654	-	0.286	0.242
40	18.142	花柏烯	spiro[5.5]undec-2-ene,3,7, 7-trimethyl-11-methylene-, (6R)-/C ₁₅ H ₂₄	18431-82-8	0.207	0.744	0.706	-	0.646	0.623
42	18.322	γ-杜松烯	naphthalene. 1,2,3,4,4a,5,6, 8a-octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-, (1.alpha.4a.beta.8a.alpha)/C ₁₅ H ₂₄	39029-41-9	0.430	0.838	0.692	-	1.067	1.112
43	18.640	蛇床烯	naphthalene. 1,2,3,4,4a,5,6, 8a-Octahydro-4a, 8-dimethyl-2-(1-methylethenyl)-, [2R-(2.alpha,4a.alpha,8a.beta)]/C ₁₅ H ₂₄	473-13-2	0.683	1.655	1.473	1.401	2.386	2.433
44	19.903	-	himachalene/ C ₁₅ H ₂₄	1461-03-6	1.763	3.768	3.373	2.280	5.203	3.284
45	20.940	姜黄烯	benzene, 1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl-/ C ₁₅ H ₂₂	644-30-4	-	3.843	3.367	-	5.802	5.902
46	21.794	α-姜烯	α-zingiberene. / C ₁₅ H ₂₄	495-60-3	-	25.135	22.802	-	33.433	29.232
47	21.920	1-甲基-4-(1-亚甲基-5-甲基-4-己烯基)环己烯	cyclohexene. 1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)-(4S)-/ C ₁₅ H ₂₄	495-61-4	1.598	1.381	2.356	-	1.769	1.927
48	22.237	α-金合欢烯	.alpha.-farnesene / C ₁₅ H ₂₄	502-61-4	2.182	5.210	5.014	2.038	6.062	5.831
49	22.363	δ-杜松烯	naphthalene. 1,2,3,4,4a,5,6, 8a-octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-, (1.alpha.,.4a.beta,8a.alpha)-/ C ₁₅ H ₂₄	483-76-1	-	5.523	5.674	-	7.478	7.320
50	23.108	(1S-顺)-1,2,3,5,6,8α-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-萘	naphthalene. 1,2,3,4,4a,5,6, 8a-octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-, (1.beta.,.4a.beta,8a.beta)-/ C ₁₅ H ₂₄	30021-74-0	1.615	-	1.034	1.985	-	0.221
51	23.396	去氢白菖烯	naphthalene. 1,2,3,4-tetrahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-, (1s-cis)/C ₁₅ H ₂₂	483-77-2	-	0.914	-	-	1.240	
52	24.308	β-红没药烯	β-bisabolene/C ₁₅ H ₂₄	25532-79-0	-	9.963	9.622	-	12.519	11.769
53	24.361	2-甲氧基肉桂醛	2-propenal, 3-(2-methoxyphenyl)-/ C ₁₀ H ₁₀ O ₂	1504-74-1	7.457	-	-	3.869	-	-
54	25.313	β-愈创木烯	.beta.-guaiene/ C ₁₅ H ₂₄	88-84-6	-	0.137	0.120	-	0.348	0.233
55	27.208	S-(Z)-3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇	1,6,10-dodecatrien-3-ol. 3,7,11-trimethyl-, [S-(Z)]-/C ₁₆ H ₂₆ O	142-50-7	-	0.365	0.346	-	0.500	0.488
56	30.598	愈创醇	guaial/ C ₁₅ H ₂₆ O	489-86-1	-	-	-	-	0.073	0.114
57	31.045	毕澄茄油烯醇	cubenol/ C ₁₅ H ₂₆ O	21284-22-0	-	0.217	0.207	2.304	0.345	0.266
58	31.448	杜松醇	.tau.-cadinol/ C ₁₅ H ₂₄	41702-63-0	0.817	0.869	0.833	1.084	2.031	1.908

续表 2

No.	保留时间/min	中文名	英文名及分子式	CAS-No	SFE-CO ₂ /%			SD/%		
					桂枝	干姜	桂枝-干姜	桂枝	干姜	桂枝-干姜
59	31.575	异香橙烯环氧化物	isoaromadendrene epoxide/ C ₁₅ H ₂₄ O	None	0.092	0.374	0.356	-	0.396	0.363
60	31.708	雪松烯	cedrene/C ₁₅ H ₂₄	11028-42-5	0.335	0.281	0.289	0.956	0.434	0.382
61	32.154	-	. tau. -muurolol/ C ₁₅ H ₂₆ O	19912-62-0	-	1.066	-	0.854	0.098	0.113
62	33.445	α-红没药烯	. alpha-bisabolene/ C ₁₅ H ₂₂	515-69-5	0.538	0.297	0.344	2.536	0.323	0.375
63	33.938	雪松烯醇	cedren-13-ol, 8-/ C ₁₅ H ₂₄ O	18319-35-2	0.120	0.019	0.060	0.154	0.020	-
64	35.181	苯甲酸苄酯	benzyl benzoate/ C ₁₄ H ₁₂ O ₂	120-51-4	0.018	-	-	-	-	-
65	35.427	环氧柏木烷	cedrene epoxide/ C ₁₅ H ₂₄ O	29597-36-2	-	-	-	0.901	-	-
66	35.602	7-十六碳醛	7-hexadecenal-(Z)-/C ₁₆ H ₃₀ O	None	0.037	0.113	0.089	-	-	0.267
67	36.769	长叶醛	longifolenaldehyde/ C ₁₅ H ₂₄ O	19890-84-7	0.051	0.082	0.056	-	0.086	0.124
68	38.159	二环[3.1.1]庚-2-烯	bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,2'-(1,2-ethanediy) bis[6, 6-dimethyl-/ C ₂₀ H ₃₀	57988-82-6	0.087	0.419	0.382	-	0.352	0.200
69	38.340	香柑油醇	bergamotenol. Z-alpha. - trans-/ C ₁₅ H ₂₄ O	88034-74-6	0.032	0.287	0.283	-	0.204	0.134
70	38.499	硬脂酸	octadecanoic acid/ C ₁₈ H ₃₆ O ₂	57-11-4	0.063	-	0.038	-	-	-
71	41.043	香叶基芳樟醇	1,6,10,14-hexadecatetraen- 3-ol, 3,7,11,15-tetramethyl- (E,E)-/ C ₂₀ H ₃₄ O	1113-21-9	-	0.350	0.369	-	0.265	0.079
72	41.245	2-十八烯酸单甘油酯	9-octadecenoic. acid. (Z)-, 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl) ethyl ester/ C ₂₁ H ₄₀ O ₄	3443-84-3	0.065	-	-	-	-	-
73	42.335	2,5,9-三甲基-2-乙酰-4,8-癸二烯酸乙酯	4,8-decadienoic. acid, 2- acetyl-2,5,9-tuimethyl-, ethyl ester/ C ₁₇ H ₂₈ O ₃	125284-17-5	-	0.424	0.350	-	-	-
74	42.479	1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-3-癸酮	3-decannone, 1-(4-hydroxy- 3-methoxyphenyl)/ C ₁₇ H ₂₆ O ₃	27113-22-0	-	0.618	0.517	-	-	-
75	43.027	-	spiro[4,5]decan-7-one, 1, 8-dimethyl-8, 9-epoxy-4- isopropyl/ C ₁₅ H ₂₄ O ₂	61050-91-7	-	0.286	0.312	-	-	-
76	43.781	蒽嵌蒽	dibenzo[def,mno]chrysene/ C ₂₂ H ₁₂	191-26-4	-	5.801	5.906	-	0.156	-
77	45.560	6-姜酚	6-gingerol/ C ₁₇ H ₂₆ O ₄	23513-14-6	-	6.649	4.781	-	-	-
78	45.809	2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	phenol, 2,2'-methylenebis [6-(1,1)-dimethylethyl]-4- methyl-/ C ₂₃ H ₃₂ O ₂	119-47-1	-	0.600	0.473	-	0.073	-
79	46.668	-	thiazol-4-one, 2-(3,4- dihydro-1H-isoquinolin-2-yl)- 5-(4-hydroxybenzylidene)./ C ₁₇ H ₂₆ O ₄	None	-	0.719	0.613	-	-	-
80	47.823	-	2,4-diamino-5,6- decamrthylenethieno[2,3-d] pyrimidine/. C ₁₆ H ₂₄ N ₄ S	42159-82-0	0.183	2.373	1.963	-	-	-
81	52.272	-	chrom-5,7-diol-4-one, 2- undecyl/ C ₂₀ H ₂₈ O ₄	108930-36-5	-	3.126	1.645	-	-	-
82	52.972	1,3,5-三(4-甲基苯基)苯	4,4''-dimethyl-5'-(4- methylphenyl)-1,1':3',1''- terbenzene/C ₂₇ H ₂₄	50446-43-0	-	2.264	1.276	-	-	-
83	55.883	1-二十六烯	1-hexacosene/ C ₂₆ H ₅₂	18835-33-1	0.398	-	0.135	-	-	-
84	57.449	4-甲氧基-2-十八烷基苯酚	4-methoxy-2-octadecylphenol / C ₂₅ H ₄₄ O ₂	35175-57-6	-	0.129	0.046	-	-	-

成分(约 6.24%)和干姜 SD 提取物中 6 个成分(约 1.72%),在桂枝-干姜药对 SD 的提取物的指纹图谱中检测不到。

SFE-CO₂ 提取物成分含量变化:桂枝 SFE-CO₂ 萃取物中有 6 个成分(约 8.62%)和干的 SFE-CO₂ 萃取物中有 4 个成分(约 2.79%),在干姜-干姜药对 SFE-CO₂ 萃取物的指纹图谱中检测不到。

SFE-CO₂ 提取物与 SD 提取物成分含量比较:桂枝-干姜药对 SFE-CO₂ 提取物有 17 个化合物(约 14.80%)在桂枝-干姜药对 SD 提取物中检测不到;桂枝-干姜药对 SD 提取物有 9 个成分(约 3.70%) 在桂枝-干姜药对 SFE-CO₂ 提取物检测不到。

2 结果

2.1 超临界 CO₂ 萃取桂枝、干姜及其药对萃取物的成分分析 超临界 CO₂ 萃取法所得桂枝、干姜及桂枝-干姜药对萃取物的收率分别为 0.69%,3.66%,1.82%,将其通过 GC-MS 测定的图 1 和表 2 结合分析。从桂枝 SFE-CO₂ 提取物中鉴定出 44 个成分,其含量占萃取物的 84.216%,主要化学成分为桂皮醛(59.59%)和 2-甲氧基肉桂醛;从干姜 SFE-CO₂ 提取物中鉴定出 57 个成分,其含量占萃取物的 91.25%,主要成分为 α -姜烯(25.14%), β -红没药烯(9.96%),6-姜酚(6.65%)、 α -金合欢烯(5.21%)、姜黄烯(3.84%);从桂枝-干姜 SFE-CO₂ 提取物中鉴定出 65 个成分,其含量占萃取物的 92.456%,主要为 α -姜烯(22.80%), β -红没药烯(9.62%),桂皮醛(8.04%), α -金合欢烯(5.01%),6-姜酚(4.78%)、姜黄烯(3.37%)。

2.2 水蒸气蒸馏提取桂枝、干姜及其药对挥发油的成分分析 水蒸气蒸馏法所得的桂枝、干姜及桂枝-干姜挥发油的得率分别为 0.25%,1.75%,1.05%,将其通过 GC-MS 测定的图 2 和表 2 结合分析。从桂枝 SD 挥发油中鉴定出 19 个成分,其含量占挥发油的 85.35%,主要化学成分为桂皮醛(56.21%),1-苯基-1,2-丙二酮(4.63%),2-甲氧基肉桂醛(3.87%), α -红没药烯(2.57%),可巴烯(1.67%);从干姜 SD 挥发油中鉴定出 50 个成分,其含量占挥发油的 93.47%,主要化学成分为 α -姜烯(33.43%), β -红没药烯(12.52%), α -金合欢烯(6.06%)、姜黄烯(5.80%);从桂枝-干姜 SD 挥发油中鉴定出 57 个成分,其含量占挥发油的 93.64%,主要化学成分为 α -姜烯(29.23%), β -红没药烯

(11.77%), α -金合欢烯(5.83%),桂皮醛(4.58%)、姜黄烯(5.90%)。

3 讨论

桂枝-干姜药对配伍提取后的有效成分变化,提示该药对中单味药成分在提取过程中相互作用产生新成分。中医药的临床疗效必有其物质基础,中医药理论强调配伍和协同作用,实质上是各中药有效成分的配伍和协同作用。桂枝-干姜药对临床应用是长期实践经验的总结,应用历史悠久。现代药理研究表明,其主要有效物质部位为挥发油^[2-8]。本论文采用现代科学技术,对桂枝-干姜药对与其单味药有效物质部位的成分进行了比较研究。结果表明,桂枝-干姜药对及其单味药经超临界 CO₂ 萃取法(SFE-CO₂)和水蒸气蒸馏法(SD)提取有效物质部位,通过指纹图谱比对分析,有效物质部位中的成分发生较大变化。其中桂枝的 SD 提取物中 5 个成分(约 6.24%)和干姜 SD 的提取物中 6 个成分,在桂枝-干姜药对 SD 的提取物的指纹图谱中检测不到;桂枝的 SFE-CO₂ 萃取物中有 6 个成分和干姜的 SFE-CO₂ 萃取物中有 4 个成分,在桂枝-干姜药对的 SFE-CO₂ 萃取物的指纹图谱中检测不到。这种成分变化可能是桂枝-干姜药对在提取过程中相互作用产生了新的成分;而桂枝-干姜药对提取物指纹图谱色谱峰增多,且与桂枝或干姜单味提取物色谱图相对应成分含量普遍下降,进一步证明该药对中 2 味药的成分相互作用产生了新成分。因此,桂枝-干姜药对的药效作用不能看成是单味药有效成分的简单叠加,除去配伍和协同作用外,还存在该药对中单味药成分相互作用产生新成分的药效贡献。

超临界 CO₂ 萃取法与水蒸气蒸馏法所得桂枝-干姜药对提取物成分比较,为中药现代共性关键技术改革传统生产工艺提供了理论依据。超临界 CO₂ 萃取法和水蒸气蒸馏法所得桂枝-干姜药对提取物,对其指纹图谱比对分析结果表明,超临界萃取物的收率明显高于水蒸气蒸馏法的收率,且其色谱峰明显多于水蒸气蒸馏提取物的色谱峰。这是由于超临界 CO₂ 萃取法是在常温下进行,其溶媒为 CO₂,提取条件温和,提取时间短,对该药对有效物质提取效率高;而水蒸气蒸馏法是通过加热提取,提取时间长,在提取过程中热敏性成分容易被破坏。

[参考文献]

[1] 张琦,华浩明.仲景方 15 对桂枝药对初探[J].南

刺楸树皮的化学成分

范艳君^{1*}, 程东岩², 王隶书²

(1. 长春中医药大学, 长春 130117; 2. 吉林省中医药科学院, 长春 130012)

[摘要] **目的:** 研究刺楸树皮的化学成分, 为阐明其活性成分提供依据。**方法:** 采用 80% 乙醇进行提取, 硅胶柱色谱、ODS 柱色谱及高效液相制备进行分离纯化, 波谱分析(核磁共振氢谱、碳谱和质谱)确定结构。**结果:** 分离鉴定了 7 个化合物, 分别为 3-O- α -L-阿拉伯糖-28-O- α -L-鼠李糖-(1 \rightarrow 4)-O- β -D-葡萄糖-(1 \rightarrow 6)-O- β -D-葡萄糖基-常春藤皂苷元酯(I), 刺楸皂苷 I (II), 3-O- α -L-鼠李糖-(1 \rightarrow 2)-O- α -L-阿拉伯糖-28-O- β -D-葡萄糖-(1 \rightarrow 6)-O- β -D-葡萄糖常春藤皂苷元酯(III), 刺楸皂苷 B (IV), 丁香树脂醇双葡萄糖苷(V), 2-甲氧基对苯二酚 4-O-[6-O-(4-O- α -L-鼠李糖基)-紫丁香基]- β -D-吡喃葡萄糖(VI), 紫丁香苷(VII)。**结论:** 化合物 I, III, V, VI 为首次从本属植物中分得。

[关键词] 刺楸树皮; 化学成分; 皂苷

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)24-0092-05

Chemical Constituents from *Kalopanax septemlobus*

FAN Yan-jun^{1*}, CHENG Dong-yan², WANG Li-shu²

(1. Changchun University of Traditional Chinese Medicine, Changchun 130117, China;
2. Jilin Province Academy of Chinese Medicine, Changchun 130012, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents from *Kalopanax septemlobus* and to obtain a more understanding of its active principles. **Method:** Compounds were extracted with 80% ethanol and isolated by column chromatography on silica gel, ODS and prepared with HPLC; the structures were identified by spectroscopic

[收稿日期] 20110513(008)

[基金项目] 国家科技支撑计划(2007BAI38B05)

[通讯作者] * 范艳君, 硕士, 副研究员, 从事天然药物化学研究, Tel: 0431-86172498, E-mail: boweiyaoye@sina.com

京中医药大学学报, 2010, 26(3): 172.

[2] 马悦颖, 李沧海, 郭建友, 等. 桂皮醛解热作用及机制的实验研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2007, 13(4): 22.

[3] 马悦颖, 李沧海, 李兰芳. 桂皮醛解热镇痛抗炎作用的实验研究[J]. 中国临床药理学与治疗学, 2006, 11(12): 1336.

[4] 丁媛媛. 桂皮醛对 CVB₃ 诱发的小鼠病毒性心肌炎的作用机制研究[D]. 西安: 第四军医大学, 2008.

[5] 黄敬群, 罗晓星, 王四旺, 等. 桂皮醛对抗血小板聚集和血栓形成的特点[J]. 中国临床康复, 2006, 31(10): 34.

[6] 李素民, 杨秀岭, 赵智, 等. 干姜和生姜药理研究进展[J]. 中药材, 1999, 30(6): 471.

[7] Anurag Kuhad, Naveen Tirkey, Sangeeta Pilkrawa, et

al. 6-Gingerol prevents cisplatin-induced acute renal failure in rats[J]. Bio Factors, 2006, 26(3): 189.

[8] Sue Ok Kim, Kyung-Soo Chun, Joydeb Kumar Kundu, et al. Effects of [6]-gingerol on PMA-induced COX-2 expression and activation of NF- κ B and p38 MAPK in mouse skin[J]. Bio Factors, 2004, 21(1/4): 27.

[9] 杨军, 余德顺, 代明权. 超临界 CO₂ 萃取不同部位姜油的组成研究[J]. 食品科学, 2003, 4(11): 79.

[10] 岳红坤, 王娟, 哇晓哲, 等. 超临界 CO₂ 流体萃取桂枝中桂皮醛的研究[J]. 石家庄学院报, 2009, 12(3): 140.

[11] 中国药典. 一部[S]. 2010: 附录 XD: 63.

[12] 施钧慧, 汪聪慧. 香料质谱图集[M]. 北京: 中国质谱学会, 1992: 118.

[责任编辑 邹晓翠]