

当归、川芎提取工艺研究

吴清, 李云谷, 杜守颖, 张玉杰(北京中医药大学, 北京 100029)

中图分类号: R283.3 文献标识码: D 文章编号: 1005-9903(1999)06-0017-02

川芎为伞形科植物川芎 *Ligusticum wallichii* Franch 的干燥根茎。具有活血行气、祛风止痛的功能。化学成分主要有: 挥发性物质、阿魏酸、川芎嗪等。当归为伞形科植物当归 *Angelica Sinensis*(oliv) Diels 的干燥根。具有补血活血、调经止痛的功能。化学成分主要有: 挥发性成分、阿魏酸等。由于它们同属一科, 有着相似的功能主治, 常在活血和血的处方中同时出现。95版药典所载388首成方中有34首当归、川芎同用的处方。又由于有相似的化学成分, 常在制剂中做为的一组一起提取。

根据当归、川芎所含化学成分及其药理作用, 我们选择3种提取工艺路线以挥发性成分和阿魏酸含量为指标进行考察。3种工艺路线分别为1. 双提法; 2. 醇提法; 3. CO₂超临界萃取法。通过实验比较, 综合评价各法的优劣, 为工业化生产提供合理的工艺参考。

1 材料与仪器

1.1 药材 当归、川芎饮片购于北京市药材公司。由本院鉴定教研室陈玉婷老师鉴定。

1.2 仪器 CS-9000 薄层扫描仪; 日本岛津GC-15A 气相色谱仪; CO₂超临界萃取器。

1.3 试剂 所用试剂均为分析纯。

2 方法与结果

2.1 提取方法

2.1.1 双提法提取 经预试验, 用正交设计选出了最佳提取条件, 即称取当归、川芎饮片各250g, 加水8倍量, 提取挥发油8h, 收集挥发油备用。水提液部分趁热滤过, 滤液浓缩至相对密度1.01~1.02(55~60℃); 加入95%乙醇使其达含醇量60%, 冷藏24h。取出, 滤过, 滤液回收乙醇至无醇味, 浓缩至稠膏状, 80℃减压干燥, 得样品A。

2.1.2 不同浓度乙醇提取 称取当归、川芎饮片各50g3份, 分别用70%、80%、90%乙醇提取两次, 溶媒量分别为8倍、6倍; 提取时间分别为2h、1h。醇提取液合并, 回收乙醇至无醇味, 浓缩至稠膏状, 80℃减压干燥。得样品B₁、B₂、B₃。

2.1.3 CO₂超临界萃取 称取川芎、当归饮片共278g, 粉碎成细粉, 在40℃、250kg/cm²压力下萃取。得样品C, 为澄明橙红色液状物。

2.2 考察指标与方法

2.2.1 样品中阿魏酸含量测定 薄层扫描条件: 硅胶G 10cm×10cm; 展开剂: 乙醚-氯仿-冰乙酸(2.5: 5: 0.5); 展距10cm; 置紫外灯下定位。经考察选定λ_s=315nm, λ_r=370nm 反射法锯齿扫描。

对照品溶液的制备 精密称取阿魏酸对照品(中国药品生物制品检定所), 加甲醇制成0.522mg/ml溶液, 做为对照品溶液。

供试品溶液制备 分别称取样品A、B₁、B₂、B₃1g 加入甲醇试剂10ml, 超声提取15min, 提取液过滤, 即为供试品溶液。样品C精密称取0.171g, 以甲醇定容于10ml容量瓶中, 为供试品溶液。

线性范围考察: 分别准确吸取对照品溶液1、2、3、4、5(μl) 点于薄层板上, 依上述扫描条件, 测定阿魏酸峰面积积分值。以对照品量x(μg) 对峰面积Y 绘制标准曲线。回归方程为: $Y = 108348x + 5177$ $r = 0.9997$, 阿魏酸在0.52~2.61μg 呈良好线性关系。

精密度实验 取同一份样品溶液, 重复进样5次。求得RSD为1.21%。

回收率测定 取样品A4份, 其中1份做空白, 另3份分别加入阿魏酸对照品适量,

同样品测定操作,测定含量,计算回收率,结果见表 1。

表 1 回收率测定结果

加入量 (mg)	测得量 (mg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
0.150	0.268	96.0		
0.142	0.260	95.8	96.5	1.22
0.134	0.255	97.8		

注:样品量为 0.124mg

样品测定 准确吸取各供试液 2 μ l, 点于薄层板上,按上述扫描条件测定。每板随对照品,以外标两点法计算各样品中阿魏酸含量。结果见表 3。

2.2.2 样品中挥发油成分的气相色谱分析

色谱条件: 25m \times 0.25mm 石英弹性毛细管色谱柱; FID; 气流: 氮气(高纯) 50ml/min, 空气 500ml/min, 氢气 50ml/min; 柱温 90~115 $^{\circ}$ C, 2 $^{\circ}$ C/min, 115 ~ 230 $^{\circ}$ C, 8 $^{\circ}$ C/min, 230 $^{\circ}$ C 保温 3min; 汽化室和检测室 200 $^{\circ}$ C, 放大范围 10²。

样品液制备 双提法所得挥发油共 1.5ml, 精密吸取 300 μ l(相当于生药材当归 50g, 川芎 50g), 加石油醚(60~90 $^{\circ}$ C) 定容于 10ml 容量瓶中; 样品 B₁、B₂、B₃ 加硅藻土分散后, 各加 100ml 石油醚(60~90 $^{\circ}$ C), 超声萃取 15min, 过滤, 重复萃取 3 次, 滤液合并, 回收溶剂, 残液加石油醚定容于 10ml 容量瓶中; 精密称取样品 C 0.329g(相当于生药材当归 5g, 川芎 5g) 置于 1ml 容量瓶中, 加石油醚定容。

样品测定 分别吸取上述各样品 0.5 μ l 注入气相色谱仪中, 记录色谱图。图略。

2.3 结果

2.3.1 3 种提取方法的出膏率 见表 2。

2.3.2 3 种提取方法阿魏酸含量比较 见表 3。

3 结论与讨论

3.1 指标测定结果分析 对阿魏酸的提取: 3 种浓度醇提和 CO₂ 超临界萃取所得的阿魏

表 2 3 种提取方法的出膏率

提取方法	原药材量(g)	提取物量(g)	出膏率(%)
双提法	500	50	10
70% 醇提	100	25	25
80% 醇提	100	24.5	24.5
90% 醇提	100	15	15
CO ₂ 超临界萃取	278	9.14	3.3

表 3 3 种提取方法中阿魏酸含量的比较 (n=3)

提取方法	样品中阿魏酸量 (mg)	折合成生药材中 阿魏酸量(mg/g)
双提法	A 7.0	0.014
70% 醇提	B ₁ 78.2	0.782
80% 醇提	B ₂ 88.6	0.886
90% 醇提	B ₃ 71.3	0.713
CO ₂ 超临界萃取	C 209.3	0.753

酸含量无明显差异, 而双提法所得的阿魏酸含量明显低于其他方法, 这可能与双提法加热过程长, 阿魏酸在加热过程中被破坏有关。

对挥发性成分的提取: 各种方法均能提出川芎、当归中的主要挥发性成分。由于没有标准品, 本实验没有对挥发性成分进行定量测定, 但每个样品进行气相分析的进样量都控制为相同原药材量的提得量, 所以, 所得气相色谱图有一定的定性定量参考意义。从色谱图上大致比较, 双提法和 CO₂ 超临界萃取法提取的挥发性成分较完全。

对出膏率的影响: 出膏率从大到小的顺序为 70% 醇提 > 80% 醇提 > 90% 醇提 > 双提法 > CO₂ 超临界萃取。

3.2 3 种工艺路线评价 双提法优点为操作简单、成本低, 出膏率小于醇提法。缺点为挥发油提取过程长, 阿魏酸损失大。

醇提法优点为对当归、川芎的有效成分提取较完全; 缺点是出膏率较高。

CO₂ 超临界萃取法对有效成分提取较完全, 出膏率较低, 有利于制剂成型。缺点是生产成本较高。

注: CO₂ 超临界萃取样品由北京化工大学于恩平老师提供。

(收稿日期: 1999-07-26)