

文章编号: 1000-5471(2002)03-0430-03

蓬莪术挥发油提取技术的研究及其化学成分分析

刘娜^{1,2}, 余德顺¹, 代明权¹, 莫彬彬¹

1. 中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039

摘要: 采用超临界 CO₂ 流体萃取、索氏提取、水蒸汽蒸馏 3 种提取技术提取蓬莪术挥发油, 并用 GC-MS 联用仪分析其化学成分。实验结果表明: 超临界 CO₂ 流体萃取法在挥发油得率、有效抗肿瘤组分、工艺流程、有机溶剂残留、挥发油外观及香气等诸多方面均明显优于索氏提取法和水蒸汽蒸馏法, 有较高的工业应用价值。

关键词: 蓬莪术; 挥发油; 提取技术; GC-MS 分析; 超临界 CO₂ 流体萃取

中图分类号: TQ460.7⁺2

文献标识码: A

莪术为姜科植物蓬莪术 (*Curcuma phaeocaulis* Val.)、广西莪术 (*Curcuma kwangsiensis* S.G.Lee et C.F.liang) 或温郁金 (*Curcuma wenyujin* Y.H.Chen et C.ling) 的干燥根茎。味辛、苦、温, 归肝、脾经, 具有行气破血、消积止痛之功。用于癥瘕痞块、瘀血经闭, 食积胀痛, 早期宫颈癌^[1]。莪术中富含挥发油, 且成份相当复杂。经研究发现, 挥发油中抗肿瘤有效成分主要为 β-榄香烯^[2]、莪术醇、莪术酮^[3]、莪术二酮^[4] 和异莪术醇。以莪术油为原料的制剂, 中国药典 2000 版收载有“莪术油葡萄糖注射液”, 用于小儿病毒性肺炎^[5]。水蒸汽蒸馏法为莪术挥发油的传统提取方法。本文为研究超临界 CO₂ 流体萃取莪术挥发油的工业应用价值, 采用超临界 CO₂ 流体萃取、索氏提取和水蒸汽蒸馏 3 种方法提取蓬莪术挥发油, 并利用 GC-MS 联用仪分析比较其化学成分差异。

1 实验部分

1.1 药材和化学试剂

莪术由贵州省宏宇药业有限公司提供并鉴定为蓬莪术; CO₂ 气体由铁道部贵阳车辆厂制备, 纯度为 99.5%; 乙醚、正己烷均为分析纯。

1.2 实验装置

萃取装置: 4L 超临界流体萃取装置(自制); 索氏提取装置: 实验室用标准装置; 水蒸汽蒸馏装置: 中华人民共和国药典 2000 版一部附录 XD 所示的药物挥发油提取标准装置; GC-MS 联用仪: 美国惠普公司产 HP5890/5989A 气相色谱-质谱联用仪。

1.3 实验方法

1.3.1 超临界 CO₂ 流体萃取(SFE)

将粉碎成 20 目的莪术粗粉 500 g 投入萃取釜中, 连续萃取 1.0~1.5 h 后从分离釜中分离出淡黄色产物, 除去水分后称重。本实验选择在中药有效成分提取的常见萃取温度、压力范围内(35℃~40℃, 12MPa~18MPa) 研究其挥发油得率, 最后得率范围为 2.4%~2.8%。

1.3.2 索氏提取(SX)

将粉碎成 20 目的莪术粗粉 50 g (乙醚溶液) 置于索氏提取装置中连续提取 8 h, 蒸馏除去多余溶剂, 得粘稠状淡黄色产物, 挥发油得率为 2.0%。

收稿日期: 2001-12-17

作者简介: 刘娜(1978-), 女, 河南驻马店人, 硕士研究生, 主要从事生物资源开发与精细化工研究。

基金项目: 中国科学院中组部西部之光基金资助项目(0330002901000)。

1.3.3 水蒸汽蒸馏(SD)

将粉碎成20目的莪术粗粉50g置于水蒸汽蒸馏装置中蒸馏5h后,用正己烷萃取3次,再用无水Na₂SO₄干燥,挥发油得率为2.2%。

1.3.4 GC-MS检测

气相色谱条件:色谱柱为HP-1(30m×0.25mm)弹性石英毛细管柱,柱温70℃(保持1min);以10℃/min升温至250℃,然后保持至完成分析;汽化室温度250℃。

质谱条件:离子源为EI源,离子源温度为250℃,四极杆温度为100℃,电子能量70eV,倍增电压1936V,接口温度280℃,进样量1μL。

2 结果与讨论

2.1 结果

3种提取技术所得蓬莪术挥发油的GC-MS化学成分检测结果列于表1。

表1 不同提取技术所得蓬莪术挥发油化学成分的GC-MS检测结果

化合物 (compound)	相对百分含量 (Relative Percent Content)		
	SFE	SX	SD
α-蒎烯 (α-Pinene)	—	—	0.041
莰烯 (Camphene)	—	—	0.084
β-蒎烯 (β-Pinene)	—	—	0.340
1,8-桉树脑 (1,8-Cineole)	0.542	—	0.359
柠檬烯 (Limonene)	—	—	0.055
樟脑 (Camphor)	0.695	—	0.759
异龙脑 (Isoborneol)	—	—	0.388
龙脑 (Borneol)	—	—	0.174
α-萜品醇 (α-Terpineol)	—	—	0.067
茴香醚 (Anisole)	—	8.058	—
茴香脑 (Anethole)	—	—	1.573
2-十一烷酮 (2-Undecanone)	—	—	0.085
β-榄香烯 (β-Elemene)	4.370	4.277	2.726
反-石竹烯 (trans-Caryophyllene)	0.841	—	—
β-石竹烯 (β-Caryophyllene)	—	—	0.254
γ-榄香烯 (γ-Elemene)	1.876	—	0.371
α-榄香烯 (α-Elemene)	—	—	0.061
α-律草烯 (α-Humulene)	—	—	0.770
吉马烯-D (Germacrene-D)	0.599	—	—
β-蛇床烯 (β-Selinene)	—	—	0.311
吉马烯-B (Germacrene-B)	—	1.864	1.405
卡拉烯 (Calarene)	—	—	0.411
莪术烯 (Curzerene)	8.983	5.934	6.659
γ-古芸烯 (γ-Gurjunene)	0.656	—	—
莪术酮 (Curzerenone)	28.562	32.338	—
表莪术酮 (Epicurzerenone)	1.429	—	29.041
吉马酮 (Germacrone)	5.412	5.156	8.196
异莪术醇 (Isocurcumenol)	6.480	6.365	3.630
β-橄榄烯酮 (β-Elemenone)	1.074	—	—
莪术醇 (curcumenol)	21.297	25.342	10.673
莪术二酮 (Curdione)	0.507	—	—
新莪术二酮 (Neocurdione)	—	—	2.035
去氢莪术二酮 (dehydrocurdione)	8.250	8.277	4.166

注:表中—为未检出;SFE为Supercritical Fluid Extraction超临界流体萃取;SX为Saxhlet Extraction索氏提取;SD为Steam Distillation水蒸汽蒸馏。

2.2 讨论

(1)从挥发油产率来看,标准索氏提取法的得率是2.0%,中华人民共和国药典2000版中药挥发油提取标准水蒸汽蒸馏法的得率是2.2%,二者均低于超临界CO₂流体萃取法的得率2.4%~2.8%。这主要

是由于超临界 CO₂ 流体相对接近液体的密度使它对固体溶质有较高的溶解度, 而其相对接近气体的粘度使它有较好的流动性能, 扩散系数介于液体与气体之间, 因此其对所需萃取的物质组织有较好的渗透性^[6], 提高了萃取效率。

(2) 从挥发油中有效抗肿瘤组分来看, 超临界 CO₂ 流体萃取法挥发油中含有已知五种抗肿瘤组分: β-榄香烯、莪术醇、异莪术醇、莪术二酮、莪术酮且含量较高; 索氏提取法挥发油中含有 β-榄香烯、莪术醇、异莪术醇、莪术酮, 含量也较高, 但未发现对于宫颈癌有很好疗效的莪术二酮。水蒸汽蒸馏法挥发油中含有 β-榄香烯、莪术醇、异莪术醇且含量较少, 也未发现莪术二酮; 这可能是由超临界 CO₂ 流体能够萃取得到比索氏提取法和水蒸汽蒸馏法分子量更大的重质组分所致, 并且超临界 CO₂ 流体萃取法与水蒸汽蒸馏法相比较发现, 在挥发油低沸点部分, 超临界 CO₂ 流体萃取法得到的成分数量较水蒸汽蒸馏法少, 而在挥发油的高沸点部分, 超临界 CO₂ 流体萃取法得到的成分数量明显较多。

(3) 从工艺流程及有机溶剂残留来看, 超临界 CO₂ 流体萃取法一个流程仅需要 2 h 左右, 提取速度较快, 仅需 1.0~1.5 h, 分离工艺流程简单, 提取分离可一次完成, 不存在前后处理及有机溶剂残留问题; 索氏提取法一个流程大致需要 20 h (包含前后处理), 提取速度较慢, 平均需要 8 h, 还牵涉到乙醚有机溶剂的使用, 因此存在有机溶剂残留问题; 水蒸汽蒸馏法一个流程大致需要 10 h, 提取速度也较慢, 平均需要 5 h, 包含使用正己烷有机溶剂的后处理过程, 同样存在有机溶剂残留问题。

(4) 从挥发油的外观及香气来看, 超临界 CO₂ 流体萃取法所得挥发油较后两种方法有较好的色泽, 且颜色均一, 油体清澈, 香气纯正、自然, 主要是由于其操作温度低, 可大量保存热敏性及易氧化成分, 保存了有效成分的天然品质。

综上分析可知, 从挥发油得率、有效抗肿瘤组分、工艺流程、有机溶剂残留、挥发油的外观及香气等几方面考虑, 超临界 CO₂ 流体萃取法均明显优于索氏提取法和水蒸汽蒸馏法, 而且超临界 CO₂ 流体萃取法更符合国家对中药有效成分提取的卫生及品质要求, 非常适合中药现代化产业的发展及人类对环境的保护。

致谢: 贵州工业大学理化测试中心协助完成 GC-MS 测试, 谨致谢意。

参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 230.
- [2] 傅乃武, 全兰萍, 郭永钊, 等. β-榄香烯的抗肿瘤作用和药理学研究 [J]. 中药通报, 1984, 9(2): 35-39.
- [3] 中国医学科学院药物研究所编辑. 中草药现代研究 [M]. 北京: 中国医科大学中国协和医科大学联合出版社, 1992.
- [4] 陈淑莲, 游静, 王国俊. 超临界流体萃取分析蓬莪术挥发性成分 [J]. 中草药, 2000, 31(12): 902-904.
- [5] 李爱群, 胡学军, 邓远辉, 等. 温莪术挥发油的成分 [J]. 中草药, 2001, 32(9): 782-783.
- [6] 马海乐编著. 生物资源的超临界流体萃取 [M]. 合肥: 安徽科学技术出版社, 2000. 12.

Study on the Extraction Technologies of *Curcuma Phaeocaulis* Val. Volatile Oil and Analysis of Its Chemical Constituents

LIU Na^{1,2}, YU De-shun¹, DAI Ming-quan¹, MO Bin-bin¹

1. The Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002, China;

2. The Graduate School, CAS, Beijing 100039, China

Abstract: This paper studied the three extraction technologies; Supercritical CO₂ Fluid Extraction (SFE), Soxhlet Extraction (SX) and Steam Distillation (SD) to extract *Curcuma phaeocaulis* Val. volatile oil, and analysed its chemical constituents by GC-MS. The experiment results indicated that from the points of volatile oil yield, effective antineoplastic components, technics flow, residue of organic solvent, volatile oil appearance and fragrance, Supercritical CO₂ Fluid Extraction is superior than either Soxhlet Extraction or Steam Distillation, and has better industrial application value.

Key words: *Curcuma phaeocaulis* Val., volatile oil; extraction technology; GC-MS analysis; Supercritical CO₂ fluid extraction

责任编辑 潘春燕