[成分分析]

藏药帕朱胶囊超临界 CO_2 萃取成分的 GC-MS分析

魏立新,杜玉枝
(中国科学院西北高原生物研究所,青海 西宁 810008)

关键词:藏药; 帕朱胶囊; 超临界 CO_2 萃取; GC-MS

摘要:目的:分析治疗胃病常用的藏成药帕朱胶囊(寒水石,诃子,石榴子,胡椒,荜拔等)的主要化学成分。方法:采用超临界 CO_2 萃取方法提取帕朱胶囊的可溶性成分,并用气相色谱-质谱联用法对提取部位进行化学成分分析,峰面积归一化法计算各组分的相对含量。结果:共分离鉴定了 22种化合物,主要成分含量为胡椒碱 44.2%、亚油酸 21.1%、甲基-甲撑基奥-异丙烯内酯 10.5%、棕榈酸 4.8%和 γ-羟基-榄香烯酸内酯 3.5%等。结论:藏药帕朱胶囊的主要化学成分为胡椒碱和亚油酸,两者含量共占全部提取物的 65.3%

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-1528(2008)02-0236-03

Chemical components analysis by GC-MS of supercritical-CO_2 extracts from Tibetan medicine Pazhu Capsule

WEI Li-xin, DU Yu-zhi
(Northwest Plateau Institute of Biology, The Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China)

KEY WORDS: Tibetan medicine; Pazhu Capsule; supercritical-CO_2 extraction; GC-MS

ABSTRACT: AIM: To study the main chemical components of traditional Tibetan medicine Pazhu Capsule (Calcitum, Fructus Chebulae, Semen Granati, Fructus Piperis, Fructus Piperis Longi, etc.) in the treatment of gastropathy. **METHODS**: The soluble components of Pazhu Capsule were extracted by supercritical-CO_2 fluid. The components were measured by GC-MS and the relative amount of them were determined by peak area normalization. **RESULTS**: 22 components were identified. The main components were piperine (44.2%), 9, 12-Octadecadienoic acid (z, z) (21.1%), Azuleno[45-b] furan-2(3H)-one, 3a, 4, 6a, 7, 8, 9, 9a, 9b-octahydro-6-methyl-3, 9-bis(methylene)-, [3as-(3a alpha, 9a alpha, 9b beta)] (10.55%), n-Hexadecanoic acid (4.8%) and 2(3H)-Benzofuranone, 6-ethenylhexahydro-6-methyl (33.5%). **CONCLUSION**: The main components of the Tibetan medicine Pazhu Capsule are piperine and 9, 12-Ocatadecadienoic acid, both contents are up to 65.3% of the total extracts.

帕朱胶囊是藏医最常用的治疗胃寒性疾病药物之一。其处方源于藏医经典《四部医典》和《临床札记·札记精粹》,主要药物有寒水石(酒制)、诃子(去核)、石榴子、胡椒和荜拨等。收载于《中华人民共和国卫生部药用标准·藏药》(第一册),功能主治是健胃散寒,除痰、破痞瘤,养荣强壮。现代临床试验表明,帕朱胶囊对中晚期肿瘤患者有改善细胞免疫及体液免疫功能的作用,同时还可以减轻患者疼痛症状[1~3]。

传统复方药物的研究重点正从临床和单纯研究复方成分的生物活性在向有效成分的研究进行转移。有效成分的现代提取分离工艺中,超临界 CO_2

收稿日期: 2007-01-12

作者简介:魏立新(1967~),男,理学博士,从事藏药成分及药理作用研究,电话: 0971-6143668, E-mail: lxwei@nwiphb.ac.cn

[11] Wang S S, Kouzuka KI, Saito K, *et al* Pharmacological properties of galenical preparations (Ⅷ): Pharmacokinetics of active compounds of Polygalae Radix[J]. *J Tradi Med*, 1994, 11, 168-175.

[12] Wang S S, Saito K, Owada E, *et al* Pharmacological properties of galenical preparations (ⅩⅩ): Acreening of natural prodrugs in Polygalae Radix[J]. *J Trad Med*, 1995, 12, 102-108.

[13] 桑育黎,郝延军,袁 汀. 炮制对中药化学成分的影响[J]. 时珍国医国药, 2006, 17(11): 2314-2316.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

萃取由于其可防止中药有效组分的逸散和氧化,过程没有有机溶剂残留而可获得高质量的提取物并提高药用资源的利用率,从而有广泛应用前景。

为此,为了解帕朱胶囊临床应用的化学物质基础,首次利用超临界 CO_2 萃取技术对其进行提取,并对提取物进行了 GC-MS分析。

1 材料与方法

1.1 实验原料 帕朱胶囊药粉由东格尔药业有限公司提供。CO_2 气体为食品级。所用试剂均为分析纯。

1.2 实验仪器 SFE-CO_2 装置,Agilent 6890N型色谱和 5973型质谱联用仪 (GC-MS)谱库为 NIST02L。

1.3 SFE-CO_2 萃取方法 根据多次试验经验,萃取工艺统一设定为 CO_2 流量为 52 kg/h,分离釜 I温度为 52 ℃,压力 10 MPa,分离釜 II温度为 37 ℃,压力 5.8 MPa。萃取釜每次装 8 kg左右胶囊原料药粉,先对萃取釜 —分离釜进行预热,贮罐进行冷却,达到预定温度时,打开 CO_2 气瓶送气,并打开高压泵生压,达到预定压力时,开始循环萃取,调节 CO_2 流量,恒温恒压萃取预定时间后从分离釜收集萃取液,备用。

1.4 GC-MS分离鉴定 色谱条件:美国 J&W. HP5弹性石墨毛细管柱;载气为 99.999%高纯氮;GC汽化室温度 250 ℃;分流进样,分流比 1∶1,进样量 1 μL;柱升温程序:以 4 ℃/min的速度由 80 ℃程序升温至 290 ℃,恒温 30min。用面积归一化法定量。质谱条件:MSD离子源为 EI源,离子源温度 230 ℃,电力能量 70ev;质量扫描范围 40～400amu。

2 结果

对按上述 SFE-CO_2 条件萃取的帕朱胶囊提取物,按上述 GC-MS条件进行分析。对每个色谱峰的化合物给出特定的 MS峰,经计算机贮存信号检索及对色谱图进行解析确定化合物。共鉴定出 22种结构明确的成分,同时用峰面积归一化法测定各成分的相对百分含量 (见表 1)。结果显示帕朱胶囊提

表 1 帕朱胶囊 SFE-CO_2 萃取物的化学成分

序号	保留时间	化合物名称	分子式	相对分子量	相对含量
1	4.222	桉树脑 (桉油精) Eucalyptol	$C_{10}H_{18}O$	154	1.443
2	10.365	肉桂醛 Cinnamaldehyde, (E)-	C_9H_8O	132	1.243
3	14.226	β-石竹烯 Caryophyllene	$C_{15}H_{24}$	204	0.292
4	16.084	对异辛基-甲苯 Benzene, 1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl-	$C_{15}H_{22}$	202	0.189
5	16.436	单环倍萜烯 1,3-Cyclohexadiene, 5-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-2-m	$C_{15}H_{24}$	204	0.483
6	16.820	单环倍萜烯 Cyclohexene, 1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)-	$C_{15}H_{24}$	204	0.218
7	17.296	单环倍萜烯 Cyclohexene, 3-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-6-methylen	$C_{15}H_{24}$	204	0.343
8	18.679	壬基苯 Benzene, nonyl-	$C_{15}H_{24}$	204	0.178
9	21.546	癸基苯 Benzene, decyl-	$C_{16}H_{26}$	218	0.179
10	22.603	2-羟基-5-丁酮基-茴香醚 2-Butanone, 4-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	$C_{10}H_{18}O_3$	232	0.446
11	25.863	γ-羟基-榄香烯酸内酯 2(3H)-Benzofuranone, 6-ethenylhexahydro-6-methyl-3-	$C_{15}H_{20}O_2$	232	3.541
12	27.224	苯辛酸 8-Phenyloctanoic acid	$C_{14}H_{20}O_2$	220	0.425
13	29.418	十六烷酸 (棕榈酸) n-Hexadecanoic acid	$C_{16}H_{32}O_2$	256	4.824
14	29.955	甲基-甲撑基奥-异丙烯内酯 Azuleno[45-b]furan-2(3H)-one, 3a,4,6a,7,8,9,9a,9b-octahydro-6-methyl-3,9-bis(methylene)-, [3as(3a alpha, 9a alpha, 9b beta)]-	$C_{15}H_{18}O_2$	230	10.541
15	33.687	亚油酸 9,12-Octadecadienoic acid(z,z)-	$C_{18}H_{32}O_2$	280	21.149
16	34.280	十八烷酸 (硬脂酸) Octadecanoic acid	$C_{18}H_{36}O_2$	284	1.528
17	45.292	异-胡椒碱 piperine	$C_{17}H_{19}NO_3$	285	2.231
18	45.436	异-胡椒碱 piperine	$C_{17}H_{19}NO_3$	285	1.645
19	45.556	异-胡椒碱 piperine	$C_{17}H_{19}NO_3$	285	1.283
20	47.751	正二十九烷 Nonacosane	$C_{29}H_{60}$	408	1.403
21	48.239	胡椒碱 piperine	$C_{17}H_{19}NO_3$	285	44.214
22	51.026	豆甾二烯-3,5 Stigmastan-3,5-diene	$C_{29}H_{48}$	396	2.185

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

取物的主要成分依次为胡椒碱 44. 21%、亚油酸 21. 15%、甲基 -甲撑基奥 -异丙稀内脂 10. 54%、棕榈酸 4. 82%、γ羟基 -榄香烯酸内脂 3. 54%、异胡椒碱 5. 16%和 3, 5豆甾二烯 2. 19%。

3 讨论

上述结果表明,帕朱胶囊 SFE-CO_2 萃取成分主要是胡椒碱,胡椒碱具有抗实验性胃溃疡作用,能抑制大鼠或小鼠胃黏膜损伤[5]。中药制剂“胃达舒胶囊”、“胃病散胶囊”、“海洋胃药”等的主要检测成分均为胡椒碱。“胃达舒胶囊”由荜拨、木香等八味中药配制而成,具有理气和胃功效,主要用于治疗慢性浅表性胃炎属肝脾不和证,其君药荜拨中含有胡椒碱等主要有效成分。藏药“能安均宁”中的主要功能成分是胡椒碱[7]。治疗胃病的蒙药哈口嘎布日 -10丸、那如 -3丸、那如 -8丸、查干乌日勒丸、阿那日五味散、毛勒日达布苏 -4丸、六味木香散等成药中的功能性检测成分均是胡椒碱。因此,帕朱胶囊作为藏医常用胃药的药效物质基础可能与其所含的大量胡椒碱有相关性。

藏药的现代化面临着几乎所有传统药物曾经和正在面临的同样问题,即成分和作用对象的双重不确定性。传统药物基本上以复方为主,就是单味药的成分也往往在上百种以上,很难讲清楚起主要作用的药物成分是什么。所说药物往往以整个人体为作用对象,至多集中于器官,其作用的对象也很不确定。因此,逐步排除不相关物质,找出药物的有效成分及其作用目标是传统药物面临的艰巨任务。藏药又以其组方复杂和药味成分多(有的药由一百多种药物组成)而为其特点之一,这种情况下集中精力研究其作用的化学成分基础就显得十分必要。帕朱胶囊的成分分析就是利用现代的提取和分析手段对此的一种尝试。随后应选择更多的现代技术对其成分组成、有效成分、作用对象及先进剂型进行更深入广泛的研究。

参考文献:

[1] 周宜强. 帕朱胶囊治疗中晚期肿瘤临床观察 [J]. 中华中医药杂志, 2006, 21(2): 127-127.
[2] 王黎军. 帕朱胶囊对中晚期肺癌患者免疫功能的影响 [J]. 中国中医基础医学杂志, 2005, 11(10): 791-792.
[3] 周宜强. 帕朱胶囊治疗中晚期肺癌 60例 [J]. 中医杂志, 2006, 47(2): 121-122.
[4] 李忠红,倪坤仪. 中药复方有效成分研究进展 [J]. 中成药, 2006, 28(1): 114-117.
[5] 廖传华,黄振仁. 超临界 CO_2 萃取技术与中药现代化 [J]. 中成药, 2006, 28(1): 110-113.
[6] Bai Y F, Xu H. Protective action of piperine against experiment gastric ulcer[J]. *Acta Pharmacol Sinica*, 2000, 21(4): 357-359.
[7] 蒋福全,邵 赟,周剑波,等. SPE-HPLC法测定藏药能安均宁胶囊中胡椒碱的含量 [J]. 哈尔滨医科大学学报, 2005, 39(5): 463-464.

青钱柳化学成分的研究

李 俊, 黄锡山, 陆园园, 张艳军, 苏小建
(广西师范大学 环境与资源学院,广西 桂林 541004)

关键词:青钱柳; 化学成分; 分离

摘要:**目的**:对青钱柳 (*Cyclocarya Paliums*)叶进行化学成分分离研究。**方法**:采用硅胶柱层析、薄层层析和 Sephadex LH-20凝胶层析,并通过波谱学方法鉴定化合物的结构。**结果**:从青钱柳叶的 75%乙醇提取物的氯仿提取物中分离得到 6个化合物,分别鉴定为:β谷甾醇 (β-Sitosterol) (1), 山俞酸 (Behenic acid) (2), 3β, 20-二羟基 -5β孕甾烷 (3β, 20-dihydroxyl-5β-Pregnanes) (3),山奈酚 (Kaempferol) (4),β香树脂醇 (β-amyrin) (5)和 β香树脂酮 (β-amyrone) (6)。**结论**:化合物 3、5和 6为首次从该植物中分离得到。

中图分类号: R284. 1 **文献标识码**: A **文章编号**: 1001-1528(2008)02-0238-02

收稿日期: 2007-02-14
基金项目:广西科学研究与技术开发计划基金资助项目 (桂科能 051121-3)。
作者简介:李 俊 (1964～),男,高级工程师,从事天然产物及活性成分研究,**电话**: 0773-5803907, E-mail: lijun9593@163. com。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net