

文章编号:1006-4184(2008)04-0001-03

## 科研论文

## 不同方法提取川芎中藁本内酯的研究\*

沈少华 孙国金 鲍滢 陈姣

(浙江中医药大学生物工程学院,浙江 杭州 310053)

**摘要:**采用乙醇提取法、水蒸气蒸馏法和循环提取与吸附耦合法提取川芎中藁本内酯, TLC 和 HPLC 分析研究表明:乙醇提取法得挥发油率较高,油中含杂质最多;水蒸气提取法得油率最低,油中杂质最少;循环提取与吸附耦合法得油率较高而杂质较少,同时乙醇用量小,是较适合于藁本内酯等不稳定油性药物提取分离的方法。

**关键词:**藁本内酯;川芎;提取

藁本内酯是我国传统中药伞形科植物当归及川芎挥发油的主要活性成分,约占当归挥发油的35%,占川芎挥发油的58%,具有较强的抗胆碱、活血化淤的解痉、止咳平喘、调经止痛等功效,但藁本内酯难溶于水、性质活泼易变性<sup>[1]</sup>,目前常用提取的方法有水蒸汽蒸馏法、有机溶剂提取、超临界提取法等。水蒸汽蒸馏法简单易行,但藁本内酯得率低;有机溶剂提取法得率较高,但对环保危害大,同时药品中的有机溶剂残余也很难解决,超临界提取的得率介于水蒸汽提取与有机溶剂提取之间,且比较环保,但因操作压力高,工业化受到限制<sup>[2]</sup>。因此针对藁本内酯等不稳定、易挥发的天然药物的提取还有待进一步研究,本文提出一种将循环提取与树脂吸附相耦合的提取方法,利用提取与吸附过程中存在的传质共性优化传质过程,开发高效的提取方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

川芎饮片,购自杭州胡庆余堂,产自四川;大孔树脂 101,天津大学树脂厂;乙醇、石油醚、乙酸乙酯,均为分析纯;甲醇,色谱纯;薄层层析硅胶 G 板,青岛海洋化工。

高效液相色谱仪(岛津);薄层色谱仪(CAMAG, Reprostar3);旋转蒸发器(上海嘉鹏公司,RE-

52AAA)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 水蒸气蒸馏提取

取 100g 干燥的川芎粉末加入 500mL 水用挥发油提取器提取 4h,得到挥发油 0.4mL 加入甲醇定溶至 100mL,置于密封的棕色瓶中,即得样品一,冷藏备用。

#### 1.2.2 乙醇提取

取 100g 干燥的川芎粉末,加入乙醇溶液(70%) 400×3mL,50℃下搅拌提取,每次 1h。抽滤得滤液,蒸发浓缩,得到提取物 10mL,加入甲醇定溶至 100mL,置于密封的棕色瓶中,即得样品二,冷藏备用。

#### 1.2.3 循环提取法

取 100g 干燥的川芎粉末加入 400mL 乙醇溶液(70%),搅拌 1h,抽滤得滤液,用旋转蒸发器将乙醇蒸出。浓缩液经 101 树脂吸附,将流出液与旋蒸出的乙醇合并,重新与滤渣混合提取。重复以上操作二次,最后用 400 mL 乙醇(95%)将藁本内酯从 101 树脂洗脱,浓缩得油状物 10mL,加入甲醇定溶至 100mL,置于密封的棕色瓶中,即得样品三,冷藏备用。

#### 1.2.4 薄层色谱分析

取样品一、二、三,在硅胶 G 板上点样,用展开剂(石油醚:乙酸乙酯=4:1)展开,于 260nm 的紫外光下进行观察。

#### 1.2.5 高效液相色谱分析

收稿日期:2008-01-30

基金项目:浙江中医药管理局资助项目(2004Y006)。

作者简介:孙国金,(1977~),男,博士研究生,讲师,主要从事中药纯化和载药研究。

按文献<sup>[9]</sup>报道方法进行分析,色谱柱:C18 色谱柱 (250mm×4.6mm, 5 μm);流动相:甲醇-水(70:30);流速:1.0mL/min;柱温:30℃;检测波长:280nm;进样量:5 μL。

## 2 结果与讨论

### 2.1 藁本内酯提取与分析

薄层色谱分析结果见图 1,薄层板最上端的亮点为藁本内酯,其 Rf=0.49,实验所用展开剂能将藁本内酯与其它组分分开,薄层图显示 B 组 EE 提取物有多个亮点,表明杂质较多,而 A 组 SD 提取物和 C 组 RECA 提取物则较纯。

HPLC 分析结果见图 2,藁本内酯在 11.3min 左右出峰。与标准品相对照,以面积归一法计算藁本内酯的含量,得到藁本内酯得率,如表 1 所示。由表 1 可以看出,水蒸气蒸馏法提取挥发油的纯度最高 (45.56%)乙醇提取法提取的挥发油纯度最低 (17.51%),循环提取法介于两者之间,为 32.22%。而三者得油率分别为:乙醇提取法 1.58%,水蒸气蒸馏法 0.42%,循环提取与吸附耦合法 1.02%。实验结果与文献<sup>[9]</sup>报道相近。

### 2.2 三种提取方法的比较

水蒸气蒸馏过程中,蒸馏温度在 100℃ 左右,有可能导致部分藁本内酯变性。因此水蒸气蒸馏法提取挥发油效率比较低。

有机溶剂与挥发油性物质相容性好,因此有机溶剂提取效率较高,考虑到有机溶剂的毒性,一般都采用毒性较低的乙醇作为溶剂,经三次提取,提取率达到 96%左右,基本提取完全,与文献<sup>[9]</sup>报道相符。但乙醇等有机溶剂不仅对藁本内酯等油性成分有较强的溶解能力,还能溶解许多杂质,因此得到粗提物多,藁本内酯纯度较低,仅为 17.51%,给以后的纯化带来不便。

采用乙醇水溶液循环提取与大孔树脂吸附耦

合法进行分离,保留了乙醇对挥发油类物质溶解性好的优点,回收二次溶剂含乙醇的量与新鲜乙醇水溶液相当,其中虽含有被提出而未被吸附的水溶性物质,但其存在不会影响藁本内酯等物质在乙醇水溶液中的溶解,因此循环提取与吸附耦合工艺的提取率与乙醇提取工艺相近,约 95%。循环提取与吸附耦合过程中,藁本内酯等活性物质始终未与载体分离,溶剂化效应<sup>[10]</sup>,使得提取纯化过程中藁本内酯的稳定性增加,经洗脱后得到藁本内酯的总得率要明显高于水蒸气蒸馏法,为 1.02%;但由于大孔树脂吸附造成的永久性损失,使得最终藁本内酯得率低于一般乙醇水溶液提取。因此,要提高提取过程得率、提高产品纯度,还需选用高效吸附介质。

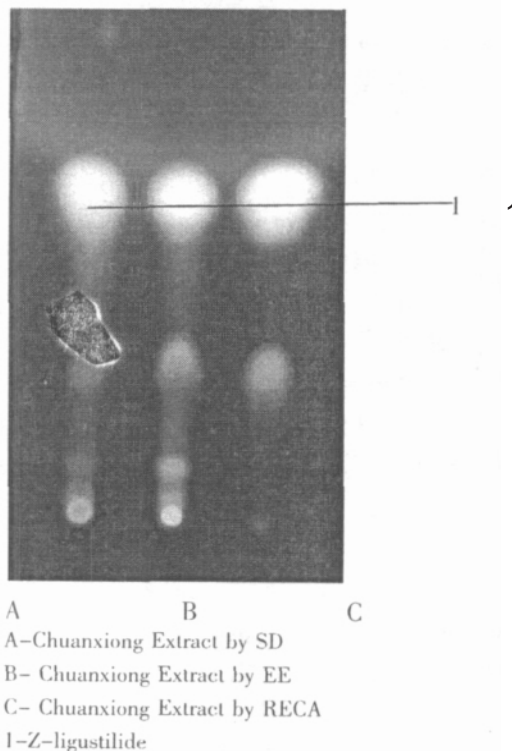


Fig.1 TLC of Chuanxiong Extracts  
图 1 川芎提取物的 TLC 图

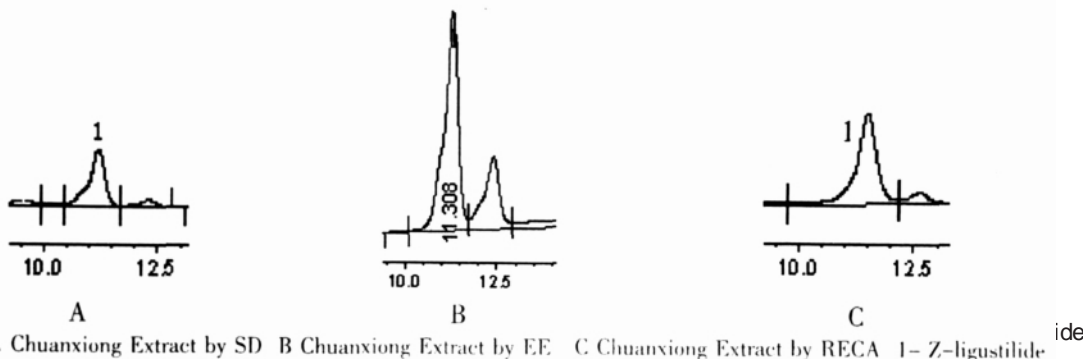


Fig.2 HPLC analysis of Chuanxiong Extracts

图 2 川芎提取物的 HPLC 分析

表1 不同方法提取的得率和纯度  
Tab.1 yield and purity of extracts by different ways

提取方法	SD 提取	EE 提取	RECA 提取
藁本内酯得率/%	0.42	1.58	1.02
藁本内酯纯度/%	45.56	17.51	32.22

注:藁本内酯得率 (含量%) =  $\frac{\text{藁本内酯的量 (g)}}{\text{总川芎的量 (g)}} \times 100$ ,

藁本内酯纯度(%) =  $\frac{\text{藁本内酯的量 (g)}}{\text{提取物总量 (g)}} \times 100$

循环提取与吸附耦合工艺不但得到藁本内酯纯度和得率较高,较之乙醇水溶液提取,还大大节省了乙醇,这对于节约成本和环境保护都有重要意义。因此,开发分离纯化与吸附耦合工艺具有很大潜力。

## Extracting Z- ligustilide from Chuanxiong by Recurrent Extraction Coupling with Absorption

SHEN Shao- hua ,SUN Guo- jin ,BAO Ying ,CHEN Jiao  
(Zhejiang Chinese Medical University ,Hangzhou 310053, China)

Abstract: Z- ligustilide was extracted from Chuanxiong by the method of Recurrent Extraction Coupling with Absorption(RECA), Ethanol Extraction(EE), and Steam Distillation(SD) respectively. TLC and HPLC analysis shows: the yield of EE was higher than that of the others, and the purity of SD is highest, RECA can get higher yield and purity, and with smaller consumption. So RECA may be an effective method for extraction of Z- ligustilide (unstable volatile oils).

key word: ligustilide ;chuanxiong ;extraction

(上接第5页)

参考文献:

[1]Thorton T D,Savage P E.Kinetics of phenol oxidation in SCW[J].AIChE J,1992b,38:321- 327.

[2]Pruden B B,Le H.Wet air oxidation of soluble components in wastewater [J].Canadian Journal of Chemical Engineering,1976,54(4):319- 325.

## Effects of pH on the Oxidative Degradation of Organic Pollutants by Supercritical Water

SU Qin<sup>1</sup> ,YU Xiang- feng<sup>2</sup>,SHI LI- li<sup>1</sup>,WANG Guo- long<sup>1</sup>

(1.Hangzhou Environmental Monitoring Centre,Hangzhou 310007,China;

2.Hangzhou Linqiang Environmental Engineering Technology CO.,Ltd.Hangzhou 311202,China)

Abstract: Supercritical Water Oxidation (SCWO) technology is a primitive technology in waste water treatment. In this study, the effects of pH, temperature and reactive time on degradation of organic pollutants were examined in the presence of oxygen as well as in the un- presence of oxygen. Corrosion of reactive tank in the experiments was also investigated.

Keywords: Supercritical water oxidation ; pH

参考文献:

[1]LI SL., YAN R., TAM Y.K.,etc. Post -Harvest Alteration of the Main Chemical Ingredients in Ligusticum chuanxiong HORT. (Rhizoma Chuanxiong) Chem. Pharm. Bull. 2007,55(1):140- 144.

[2]汪程远,杜俊蓉,钱忠明.藁本内酯的研究进展[J].中国药理学杂志 2006 ,41 (12) :889- 891.

[3]王祝举,唐力英,赫北湘,等. HPLC 测定当归中藁本内酯的含量[J].中国中药杂志 2005 ,30 (21) :1699- 1700.

[4]白海波,王剑飞,宁子荣,等. 川芎提取工艺的优化[J].中国实验方剂学杂志,2003,9(4):8- 10.

[5]周长新,李新华.藁本内酯的稳定性与溶剂化效应的关系[J].药学报 2001 ,36(10):793- 795.