

不同产地不同品种藁本挥发性成分研究

★ 冷天平¹ 张凌^{2*} 许怀远² (1. 江西修水县卫生人员进修学校 修水 332400; 2. 江西中医学院 南昌 330006)

摘要:目的:进行不同产地不同品种藁本药材挥发性成分研究。方法:采用水蒸汽蒸馏提取,应用 GC-MS 联用技术对藁本药材挥发油化学成分进行分离分析。结果:通过 GC-MS 联用技术数据检索与相关文献鉴定出 29 个成分,12 批不同产地不同品种藁本药材挥发油化学成分主要含有的烯丙基苯类衍生物和苯酐类衍生物是相同的。结论:该方法可用于藁本药材质量评价。
关键词:藁本;挥发油;GC-MS 联用技术;质量评价
中图分类号:R 284.1 **文献标识码:**A

Studies on violated oils of *Rhizoma Ligustici* from different source and species

LENG Tian-ping¹, ZHANG Ling², XU Huai-yuan², GUAN Yuan-yuan²

1. Jiangxi Xiushui school of hygiene personnel's Training, Xiushui 332400

2. Jiangxi University of traditional Chinese medicine, Nanchang 330006

Abstract: Objective: Studies on Chemical components in violate oils of *Rhizoma Ligustici* from different source and species. Methods: The violated oils were extracted by steam distillation, then separated by capillary gas chromatography and determined by GC/MS. Results: The Chemical components in violate oils of twelve batches of *Rhizoma Ligustici* from different source and species is all samples contain derivatives of phthalides and allyl-benzene. Conclusion: The method are suitable for the quality assessment of suichuan *Rhizoma Ligustici*

Key words: *Rhizoma Ligustici*; Violated oils; GC-MS; Quality evaluation

藁本味辛,性温,功能祛风、散寒、除湿、止痛,为常用中药,用于治疗风寒感冒、巅顶头痛、风湿肢节痹痛等症。目前国内药材市场上作藁本入药的有藁本、辽藁本、黑藁本、新疆藁本、黄藁本和水藁本等 6 个品种^[1]。药典收载的藁本为伞形科植物藁本 *Ligusticum sinense* Oliv. 或辽藁本 *Ligusticum jeholense* Nakai et Kitag. 的干燥根茎及根^[2]。研究结果表明藁本药材具有镇痛、镇静和解热等药效作用主要取决于所含挥发性成分^[3],据研究藁本药材挥发油成分非常复杂,有几十种之多,绝大多数品种都含有苯

酐类衍生物和烯丙基苯类衍生物,而这二类成分也是产生药效作用的主要物质基础^[1,3,4,5]。本文以不同产地不同品种藁本药材为样品,通过对挥发油的提取、采用色谱与光谱联用技术对其中分离出的 29 个挥发性成分进行鉴定,再进行 12 批不同产地不同品种藁本的 29 个挥发油成分比较,旨在为藁本药材的质量评价提供进一步的理论依据。

1 仪器与药品

1.1 仪器 Agilent 6890N 型气相色谱仪;7683 自动进样器;FID 检测器;HP6890-HP5973GC-MS 联用

* 通讯作者:张凌, Tel: 0791-7118825, E-mail: dw64810@163.com

仪。

1.2 试药 醋酸乙酯:分析纯;无水硫酸钠:分析纯。

不同产地不同品种的藁本药材共 12 批样品,经江西中医学院中药系生药学鉴定教研室罗光明教授及刘庆华副教授鉴定,来源见表 1。

表 1 藁本样品名称及来源

编号	样品名称	拉丁名	样品来源
1	西芎藁本	<i>Ligusticum sinense</i> Oliv	同仁堂安徽亳州基地产
2	西芎藁本	<i>Ligusticum sinense</i> Oliv	江西遂川规范种植基地产
3	西芎藁本	<i>Ligusticum sinense</i> Oliv	浙江桐庐购
4	西芎藁本	<i>Ligusticum sinense</i> Oliv	云南思茅购
5	西芎藁本	<i>Ligusticum sinense</i> Oliv	四川成都购
6	辽藁本	<i>Ligusticum jeholense</i> Nakai et Kitag	山东济南购
7	辽藁本	<i>Ligusticum jeholense</i> Nakai et Kitag	中国药品生物制品检定所购
8	黄藁本	<i>Ligusticum acuminatum</i> Franch	四川阿坝购
9	新疆藁本	<i>Conioselinum vaginatum</i> (Spr.) Thell	新疆购
10	黑藁本	<i>L. pteridophyllum</i> Franch	云南大理购
11	香藁本 ^[2]	<i>Ligusticum sinense</i> / <i>jeholense</i>	四川南部县购
12	柴藁本	<i>Ligusticum chai</i>	甘肃陇西购

香藁本即为藁本和辽藁本的别名。

2 试验方法

2.1 色谱条件与 GC/MS 条件^[6] 气相色谱条件:瓦里安-VF-5ms GC/MS 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 mm);载气:高纯氮,载气流速:1 ml/min;进样量 1.0 ml,分流比:60:1;程序升温,初始柱温 70℃,以 3℃/min 升至 160℃,再以 1℃/min 升至 190℃;汽化室及 FID 进样口温度均为 260℃。

GC/MS 条件:色谱柱:HP-5ms (30 m×0.25 mm,0.25 mm);进样量 1.0 ml;分流比:60:1;程序升温同气相色谱条件;离子源:EI(电子轰击源),电离电压:70 ev,倍增电压:1 106 V,分辨率:1 000;载气:高纯氮,载气流速:1 ml/min;接口温度:280℃,离子源温度:230℃;扫描质量范围:30~550 amu;NIST 质谱数据库。

2.2 供试品溶液的制备^[6] 将藁本药材打碎制成粗粉,分别准确称取样品粉末 200 g,按 2000 版中国药典一部(附录 XD),用挥发油提取器以水蒸汽蒸馏法提取挥发油。挥发油以醋酸乙酯萃取后用无水硫酸钠脱水干燥,再移入 10 ml 容量瓶中,加醋酸乙酯稀释至刻度,制得供试品溶液。

3 实验结果

3.1 样品测定结果 将以上 12 批不同产地及不同品种藁本药材按照上述挥发油供试品制备方法制样,按照上述色谱条件与 GC/MS 条件进行气相色谱与气质联用分析,得到不同产地、不同品种藁本药材挥发油的气相色谱图指纹图谱和 GC-MS 挥发油总

离子流图,这里因为篇幅问题只附上遂川藁本挥发油气相色谱图见图 1 和总离子流图见图 2 作为代表。

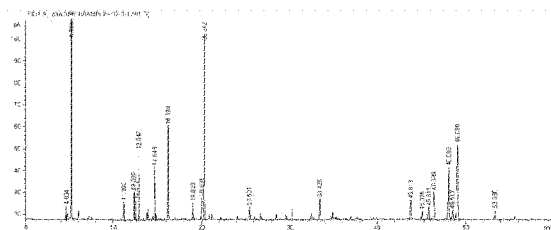


图 1 遂川藁本挥发油气相色谱图

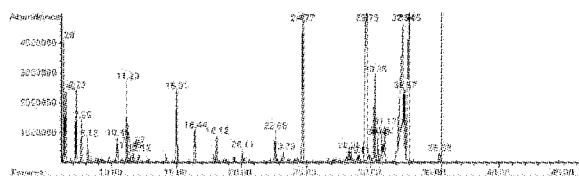


图 2 遂川藁本挥发油总离子流图

3.2 藁本药材挥发油化学成分鉴定 将表 1 中不同产地及不同品种藁本挥发油供试品溶液的气相色谱定量测定按面积归一法计算出相对百分含量,我们通过数据检索和参考其它相关文献^[4],鉴定出 29 个化学成分,并计算苯酐类衍生物和烯丙基苯类衍生物含量,具体结果见表 2。

4 讨论

(1)不同产地不同品种的藁本药材挥发油的气相指纹图谱研究表明,其化学组成和各成分含量上存在着巨大差异,由于化学成分是药效物质作用基础,因此它们在药效上也存在着较大差别。因此,为了保证中药的质量稳定,一定要固定药材的产地和种类,应针对不同产地、不同品种的藁本药材分别建立其藁本药材挥发油气相指纹图谱,只有这样才能有效的控制药材质量和评价药材的优劣。

(2)通过上述研究表明藁本挥发油化学成分非常复杂,在上述藁本样品鉴定的成分中,除一般挥发油所含有的共同成分外,含有两类具有较强的生理活性的物质,它们是这类植物挥发油的特征成分。一类是苯酐类衍生物,如 3-丁基苯酐等,具有较强的抗惊厥作用^[3]和平喘作用^[5]。另一类是烯丙基苯的衍生物,如肉豆蔻醚、榄香素等,具有麻醉镇痛作用。

(3)藁本挥发油中苯酐类衍生物与烯丙基苯的衍生物两类成分的含量高低直接决定了藁本药材的品质。中国药典规定的正品藁本药材为伞形科植物藁本 *Ligusticum sinense* Oliv. 或辽藁本 *Ligusticum jeholense* Nakai et Kitag. 的干燥根茎及根,上述结果

也表明两正品藁本药材都有较高含量的苯酚类和烯丙基苯的衍生物,而其它黄藁本、新疆藁本、黑藁本、香藁本、柴藁本等地方习用品种与药典规定的正品藁本药材之间的主要差别在于挥发油中苯酚类衍生物的含量差异,地方习用藁本药材中苯酚类衍生物

含量低。同时我们也注意到,新疆藁本和黑藁本,特别是新疆藁本中烯丙基苯类衍生物有效成分含量很高,因此可能也具有一定的药效,故新疆藁本作为藁本习用品种或替代品种在国内大量使用也是有道理的。

表2 不同产地及不同品种藁本药材挥发油化学成分鉴定

保留时间	化学成分	安徽藁本	遂川藁本	浙江藁本	思茅藁本	四川藁本	山东藁本	辽藁本	黄藁本	新疆藁本	黑藁本	香藁本	柴藁本
6.21	邻异丙基甲苯	0	0	0	0	0	0	0	0.43	0	0	0	0
6.29	间异丙基甲苯	3.4	0.62	0.79	0	0.09	3.32	1.58	39.83	0.52	0.92	4.01	0.69
6.39	D-柠檬烯	0	4.2	0	0	0.34	12.05	0	1.95	0	0	1.06	0
6.46	β -水芹烯	3.28	0	4.86	0	0	0	9.95	0	4.38	8.16	0	0.24
6.57	3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯	0	0	0	0	0	0	0	0.79	0	0	0	0
7.21	1-甲基-4-异丙基-1,4-环己烷	2.17	0	0.86	0	0	7.24	0.94	0.76	0.64	0.26	0.46	0.31
7.64	对甲苯酚	1.6	8.36	0.17	0	1.61	0	0.58	4.25	0	0.26	0.77	1.38
8.12	萘烯-4	0.88	0	0.3	0.05	0	0.58	1.79	0	0.23	0.36	0	0
9.19	反-1-甲基-4-(1-异丙基)-2-环己烯-1-醇	0.19	0	0.17	0.06	0	0	0.27	0	0	0.1	0	0.2
9.82	4-(1-甲乙基)-1,5-环己二烯-1-甲醇	0.23	0	0	0.03	0	0.22	0.44	0	0	0	0	0.07
10.41	正戊苯	0	1.11	1.08	0	0.19	0	0	0	0	0	3.07	1.54
10.46	6-正丁基-1,4-环庚二烯	0	0	0	0	0	0.74	0	0	0.98	1.6	0	0
11.17	4-甲基-1-(1-异丙基)-3-环己烯-1-醇	3.08	0.46	1.52	0.61	0.64	4.17	1.45	1.69	0.02	0.15	0.52	3.44
11.66	$\alpha, \alpha, 4$ -三甲基-3-环己烯-1-甲醇	0.64	0.21	1.08	3.06	0.31	0.21	0.6	0.5	0.5	3.18	1.05	0.18
15	1-(2-羟基-5-甲基苯基)-乙酮	3.15	1.56	0.76	0.29	5.57	0.13	1.9	10.16	0.02	0.22	1.15	1.73
16.43	4-乙基-2-甲氧基苯酚	1.41	3.94	0.34	0.51	1.02	0.28	0.22	4.87	0.14	0.66	1.02	0
20.11	1,2,2-甲氧基-4-(2-烯丙基苯)	0.61	1.2	0.46	1.03	1.17	0.13	0.38	0.21	0.16	0.27	0.15	0.7
24.37	丁烯基甲苯	0.12	0.08	0.11	0.05	0.14	0.12	0.23	0	0	0.05	0.5	0
25.03	肉豆蔻醛	9.22	5.1	67.11	36.29	24.03	0.5	5.06	19.07	76.42	68.44	11.59	3.47
26.11	檀香素	0.23	0.29	0.71	11.8	0.27	0	0	0	1.51	1.11	0.31	0.05
29.62	2-甲基苯并唑	16.8	9.85	0.74	7.29	16.19	0	0	0	0.26	0	0	0
29.83	4-乙基-苯甲酸甲酯	16.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	41.16	0
30.28	亚丁基苯酚	5.55	4.63	4.84	4.9	5.35	10.05	16.23	0.88	0.56	0.19	1.24	0.52
31.17	1-乙基-2-己烯基环丙烷	1.24	6.65	3.25	0.98	2.67	0.72	1.36	0.22	0.02	0	7.48	22.98
31.2	1,3,5-三碳三烯	1.35	7.74	3.35	0.26	2.96	0	0	0	0	0	8.06	0
32.31	苯氧基乙酸烯丙基酯(高毒)	0	11.79	0	0	6.97	0	0	0	0	0.05	0	0
32.55	邻甲基苯酚	2.27	0	3.76	3.28	2.8	0	6.4	1.24	0.02	5.32	0.23	44.92
33.15	2-甲基-6-(2-烯丙基)-苯酚	16.41	6.89	3.03	9.11	9.41	38.21	16.1	0	8.13	0.57	0.58	0
44.7	棕榈酸	0	1.23	0	0.23	0.66	0.71	0.87	3.03	0	0	0.67	0.96
	苯酚类衍生物	5.55	4.63	4.84	4.9	5.35	10.05	16.23	0.88	0.56	0.19	1.24	0.52
	烯丙基苯类衍生物	32.02	29.9	72.15	60.13	47.2	48.89	37.77	20.16	86.78	70.63	13.87	4.74
	总计鉴定出成分百分比	90.63	75.91	99.29	79.83	82.39	79.38	66.35	89.88	94.51	91.87	85.08	83.38

参考文献

- [1] 徐国均,金蓉鸾.常用中药材品种整理和质量研究[M].南方协作组第1册.福州:福建科学技术出版社,1994:405.
- [2] 国家药典委员会.中华人民共和国药典[S].一部.北京:化学工业出版社.2005:263.
- [3] 沈雅琴.藁本中性油的药理学研究[J].中药药理与临床,1985,1(1):93.

[4] 黄远征.几种藁本属植物挥发油化学成分的分析[J].药物分析杂志,1989,9(3):147-151.

[5] 崔之贵.当归成分正丁基呋内酯及其它呋内酯衍生物的平喘作用[J].中草药,1982,13(2):17-21.

[6] 张凌.遂川产西芎藁本挥发油气相色谱指纹图谱研究[J].中草药,2007,38(3):439-442.

(收稿日期:2008-09-07)

欢 迎 投 稿 ! 欢 迎 订 阅 !