

青海省不同地区羌活脂溶性化学成分的研究

杨仕兵^{1,2}, 刘德铭^{1,2}, 彭敏^{1*}, 刘洋^{1,2}, 卢学峰¹

¹中国科学院西北高原生物研究所, 西宁 810001; ²中国科学院研究生院, 北京 100039

摘要:采用毛细管气相-质谱法对青海省不同地区羌活脂溶性化学成分进行分析和鉴定, 共分离出 80 余个成分, 鉴定了 60 个, 并用面积归一法确定其相对含量。结果表明, 其化学成分以亚油酸、水菖蒲酮、十六烷酸及 3,5-豆甾二烯为主, 不同地区间羌活脂溶性化学成分种类和含量均有明显的差异。

关键词:羌活; 脂溶性成分; 气质联用; 不同地区

中图分类号: R284.2

文献标识码: A

Chemical Components of Liposoluble Constituents from the Roots of *Notopterygium incisum* Ting ex H. T. Chang in Different Districts of Qinghai

YANG Shi-bing^{1,2}, LU De-ming^{1,2}, PENG Min^{1*}, LU Yang^{1,2}, LU Xue-feng¹

¹Northwest Institute of Plateau Biology of CAS, Xining 810001, China;

²Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract: The chemical constituents of the liposoluble portion from the roots of *Notopterygium incisum* Ting ex H. T. Chang in different districts of Qinghai were separated and identified by GC-MS. More than eighty kinds of peaks and sixty-eight species of compounds were separated and identified. The relative components of these compounds were calculated using square peaks to normalization. The major constituents were 9,12-octadecadienoic acid (Z,Z), Shyobunone, n-hexadecanoic acid and stigmastan-3,5-dien. The result showed there are significant differences among the components and contents of liposoluble constituents of *N. incisum* Ting ex H. T. Chang in different districts.

Key words: *Notopterygium incisum* Ting ex H. T. Chang; liposoluble constituents; GC-MS; different districts

羌活为伞形科植物羌活 (*Notopterygium incisum* Ting ex H. T. Chang)、宽叶羌活 (*N. forbesii* Boiss) 的干燥根茎和根, 性味辛、苦、温, 主要分布于青海、新疆、甘肃、陕西、四川、云南等省, 适宜于寒冷湿润气候, 多生长在海拔 2700~4200 米的林缘、灌丛及高山林荫土壤肥沃处^[1]。羌活是中、藏、羌医药体系中常用药材, 主要含挥发油和香豆素类成分^[2,3]。具有散寒、祛风、除湿、止痛功效, 主治风寒感冒头痛、风湿痹痛等症^[4]。羌活挥发油具有抗炎、镇痛、解热、抑菌等作用^[5], 现代药理研究表明对心脑血管疾病也有疗效^[6,7]。羌活挥发油的化学成分已有文献报道^[2,8,9], 但对不同产地羌活药材的脂溶性成分含量和组分分析比较研究方面尚未见报道。为使

其资源得到充分利用, 本文对青海省祁连县、同德县及玛沁县野生羌活在上述两方面进行比较, 首次采用 GC-MS 法比较了 3 个产地羌活脂溶性化学成分, 并用归一法测定脂溶性成分各组分的相对含量, 从而比较出不同产地羌活的质量, 为青海地区羌活的栽培、采收加工及进一步开发研究提供了理论和实践基础。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

样品于 2004 年 7~8 月间分别采自青海省祁连县野牛沟乡、同德县河北乡、玛沁县军功乡, 经中国科学院西北高原生物研究所卢学峰副研究员鉴定为羌活 *N. incisum* Ting ex H. T. Chang; 分析仪器为 GC6890N/MSD5973N 气相色谱-质谱-计算机联用仪 (GC-MS-DS) (美国)。所用试剂均为分析纯。

收稿日期: 2005-10-26 接受日期: 2006-01-10

基金项目: 青海省重大科技攻关项目 (2004-N-106)

*通讯作者 Tel: 86-971-6143898, E-mail: pengm@nwipb.ac.cn

1.2 实验方法

1.2.1 羌活脂溶性的提取

取粉碎的干样品 20 g 置于圆底烧瓶中,加入 100 mL 石油醚静置 2 d 过滤,将滤液在水浴中蒸发,得浅黄色透明油状物,该油状物有强烈芬芳的气味,即为羌活脂溶性成分。

1.2.2 GC-MS 分析条件

气相色谱条件:美国 J&W. HP-5 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m) 弹性石英毛细管柱。汽化室温度为

250 $^{\circ}$ C,柱温以 4 $^{\circ}$ C/min 的速度由 80 $^{\circ}$ C 程序升温至 290 $^{\circ}$ C 并保持 30 min,载气为 99.999% 高纯氮,流速 30 mL/min。

质谱条件:电离方式 EI;离子源温度 230 $^{\circ}$ C;电子能量 70 eV;发射电流 0.25 mA;电子倍增电压 1.2 kV;质量分析器:四极杆,温度 150 $^{\circ}$ C;质量扫描范围 30 ~ 500 amu;获取的质谱数据用美国 NIST02 谱库检索。

表 1 青海省不同地区羌活脂溶性化学成分

Table 1 Analysis of the liposoluble portion from *Notopterygium incisum* Ting ex H. T. Chang of different districts from Qinghai

编号 No	化学名称 Compound	保留时间 t_R (min)	相对含量 (%) Relative content		
			祁连 Qilian	同德 Tongde	玛沁 Maqin
1	蒎烯 -Pinene	3.643	-	0.357	-
2	单环蒎烯 1-Methyl-4-(1-methylethyl)-1,3-Cyclohexadiene	4.252	0.193	0.482	-
3	对-异丙基甲苯 1-Methyl-4-(1-methylethyl)-Benzene	4.399	0.111	0.868	-
4	D-柠檬烯 D-Limonene	4.482	-	2.149	-
5	罗勒烯 Ocimene	4.764	-	0.248	-
6	水芹烯 -Phellandrene	5.046	0.110	0.698	-
7	萜烯-4 (+)-4-Carene	5.674	-	0.355	-
8	壬醛 Nonanal	5.943	-	-	1.225
9	辛酸 Octanoic Acid	7.802	-	-	1.016
10	蒎烯醇 3-Cyclohexen-1-ol-1,4-methyl-1-(1-methylethyl)	7.866	-	0.103	-
11	蒎烯酮 Bicyclo[3,1,1]hept-3-en-2-one, 4,6,6-trimethyl-, (1S)	8.699	-	0.124	-
12	蒎烯 1S- α -pinene	8.956	0.089	0.759	-
13	2-癸烯醛 2-Decenal, (Z)	10.090	0.322	-	-
14	乙酸-桥环蒎酯 Acetic acid, 1,7,7-trimethyl-bicyclo[2,2,1]hept-2-ol	10.776	0.793	0.974	1.639
15	古巴烯 Copaene	13.474	0.070	0.349	-
16	四甲基-六氢奥 2,3,4,7,8,8a-hexahydro-3,6,8,8-tetramethyl-1H-3a,7-Methanoazulene	13.685	0.147	-	-
17	三甲基-甲撑基-八氢奥 Octahydro-3,8,8-trimethyl-6-methylene-1H-3a,7-Methanoazulene	14.634	-	0.612	-
18	罗汉柏烯 Thujopsene	15.121	0.103	0.232	-
19	三甲基-甲撑基-十氢-环丙奥 Decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene-1H-Cyclopropeazulene	15.365	-	0.261	-
20	石竹烯 -Caryophyllene	15.775	0.139	0.317	-
21	二甲基-丙烯基-八氢奥 1,2,3,3a,4,5,6,7-octahydro-1,4-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-Azulene	15.858	-	0.187	-
22	螺环蒎烯 Spiro[5,5]undec-2-ene, 3,7,7-trimethyl-11-methylene	16.493	0.138	0.350	-
23	三甲基-甲撑基-十氢-环丙奥 (三环倍半萜) Decahydro-1,1,7-trimethyl-1H-Cyclopropeazulene	16.717	-	-	0.514
24	三甲基-环戊烷基甲苯 1-Methyl-4-(1,2,2-trimethylcyclopentyl)-Benzene	17.274	0.841	0.939	0.597
25	水菖蒲酮 Shyobunone	17.492	7.606	33.642	2.157
26	杜松二烯 Cadindiene	17.826	0.990	1.416	-
27	氧化桥环蒎烷 4a,7-Methano-4a H-naphth[1,8a-b]oxirene, octahydro-4,4,8,8-tetramethyl	17.992	0.525	1.863	-

28	二氢卡拉烯 -Calacorene	18. 377	0. 555	-	-
29	卡达三烯 Cadala-1 (10), 3, 8-triene	18. 390	-	0. 819	-
30	倍半萜烯醇 Cyclohexanemethanol, 4-ethenyl-trimethyl-3- (1-methylethenyl)	18. 537	-	-	1. 596
31	斯巴醇 (-)-Spathulenol	19. 447	1. 085	1. 314	-
32	芹菜脑 ApioI	20. 678	0. 882	0. 764	0. 780
33	倍半萜烯 1H-Cyclopropa[a]naphthalene, 1a, 2, 3, 3a, 4, 5, 6, 7b-octahydro	20. 876	-	-	2. 206
34	杜松二烯醇 Cadindienol	20. 953	8. 488	5. 851	-
35	双环倍半萜烯醇 2-Naphthalenemethanol, 1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 8a-octahydro tetraethyl	21. 568	-	0. 498	3. 439
36	三甲基 甲撑基 十氢 环丙奥醇 1H-Cycloprop[e] azulen-7-ol, decahydro-1, 1, 7-trimethyl-4-methylene	21. 786	-	2. 531	-
37	正十五烷酸 Pentadecanoic acid	27. 067	-	-	1. 032
38	十六烷酸甲酯 Hexadecanoic acid, methyl ester	28. 464	0. 140	-	0. 210
39	异十六烷酸 i-Hexadecanoic acid	29. 477	-	2. 337	-
40	十六烷酸 n-Hexadecanoic acid	29. 772	4. 461	2. 435	18. 320
41	二甲基 苯并 [1, 2-b, 5, 4, -b] 吡喃酮-2 2H, 8H-Benzo[1, 2-b: 5, 4-b'] dipyran-2-1, 8, 8-dimethyl 8, 8	30. 566	0. 394	-	-
42	亚油酸甲酯 Methyl ester-9, 12-Octadecadienoic acid (Z, Z)	31. 380	0. 432	-	0. 537
43	油酸甲酯 Methyl ester-9-Octadecenoic acid (E)	32. 245	-	-	0. 380
44	亚油酸 9, 12-Octadecadienoic acid (Z, Z)	33. 700	51. 123	23. 214	18. 537
45	油酸 Oleic Acid	33. 809	-	-	14. 191
46	硬脂酸 Octadecanoic acid	34. 220	-	-	0. 334
47	亚油酸甘油酯 2, 3-dihydroxypropyl-ester-9, 12-Octadecadienoic acid (Z, Z)	39. 507	0. 660	0. 337	-
48	2-羰基 甲基 丁氧基 呋喃并苯并吡喃酮 4-(3-Methyl-2-oxobutoxy)-7H-furo[3, 2-g] ^[11] benzopy	41. 673	-	-	0. 671
49	5, 5-二甲基 -2-甲氧基 四氢蒽二酮 -1, 4 1, 4-Anthracenedione, 5, 6, 7, 8-tetrahydro-2-methoxy-5, 5-dimethyl	43. 827	1. 608	0. 884	-
50	角鲨烯 Squalene	46. 935	0. 345	0. 384	-
51	3, 5-豆甾二烯 Stigmastan-3, 5dien	49. 236	1. 896	1. 928	20. 272
52	乙酸 豆甾二烯酯 Stigmasta-5, 22-dien-3-O-acetate, (3. Beta, 22Z)	50. 505	-	0. 435	-
53	3, 5, 22-豆甾三烯 Stigmastan-3, 5, 22-trien	50. 511	1. 012	-	5. 628
54	谷甾醇乙酸酯 -Sitosterol acetate	50. 883	13. 816	6. 958	-
55	生育酚 D ₂ , -Tocopherol(VE)	52. 120	0. 503	0. 314	1. 106
56	4, 4-二甲基 -7-胆甾烯 -3-酮 Cholest-7-en-3-one, 4, 4-dimethyl-, (5.)	54. 100	-	-	2. 314
57	3, 7-二羟基 胆甾酸甲酯 Cholestan-26-oic acid, 3, 7-dihydroxymethyl ester	54. 356	0. 424	-	-
58	4, 4-二甲基 胆甾二烯 -7, 9 (11) 醇 -3 Cholesta-7, 9 (11)-dien-3-ol, 4, 4-dimethyl, (3, 5)	54. 414	-	0. 226	1. 298
59	谷甾醇 -Sitosterol	55. 510	-	1. 180	-
60	4, 4-二甲基 胆甾三烯 -7, 9 (11), 22-3 醇 Cholestan-3-ol, 4, 4-dimethyl- (3 -)	57. 343	-	0. 310	-

2 结果与讨论

运用毛细管气相色谱进行分离脂溶性成分^[10], 通过 HP59970C 化学站数据处理系统, 利用色谱峰面积归一化法, 测得各化学组分在脂溶性成分中的百分含量, 再经 GC-MS 测定, 运用气相色谱 质谱仪所配 NIST02L 质谱数据库进行自动检索、解析, 确认其化学成分, 从而得出分析结果 (见表 1)

2.1 运用 GC-MS 法对祁连、同德、玛沁产羌活脂溶性成分进行分析, 从其总离子流图中共检出 80 余个

化合物, 鉴定了 60 个, 主要为饱和及不饱和脂肪族化合物, 其中含量较大的有油酸、亚油酸及十六烷酸等。所鉴定的成分分别占脂溶性色谱峰总峰面积的 89. 54%、90. 21%、84. 36%, 其余成分因其含量甚微, 质谱信息量不足而未确认其结构。

2.2 不同产地样品脂溶性主要成分差异显著。祁连样品主要成分为亚油酸 (51. 12%)、谷甾醇乙酸酯 (13. 82%)、杜松二烯醇 (8. 49%) 和水菖蒲酮 (7. 61%); 同德样品主要化学成分为水菖蒲酮 (33. 64%)、亚油酸 (23. 21%) 和 谷甾醇乙酸酯

(6.96%);玛沁样品主要化学成分为 3,5-豆甾二烯(20.27%)、亚油酸(18.54%)、十六烷酸(18.32%)和油酸(14.19%)。同德样品中水菖蒲酮含量占总脂溶性相对含量的 1/3,而祁连样品和玛沁样品中含量相对较少,但 3 个产地的样品中亚油酸的含量均较高;祁连与同德样品中含量较高的乙酸谷甾烯醇酯和杜松二烯醇,而在玛沁样品中则未被检出。其它含量较少的成分如水芹烯、蒎烯、蒎烯、芹菜脑与壬醛等在各油中的含量也较悬殊。由此不难看出,产地、气候和土壤条件的不同等因素对羌活脂溶性成分种类和含量有很大影响。

2.3 从鉴定出的成分中,有 8 种成分为 3 个产地样品脂溶性所共有,分别是亚油酸、水菖蒲酮、3,5-豆甾二烯、乙酸桥环萜酯、十六烷酸、三甲基环五烷基甲苯、芹菜脑、生育酚(相对含量之和分别占 68.11%、75.61%、61.01%)。

羌活脂溶性成分中含有丰富的脂肪酸成分(亚油酸、十六烷酸、硬脂酸等),现代药理已经证明,亚油酸等不饱和脂肪酸可明显抑制冠心病和高血压的发生,降低血中胆固醇和甘油三酯、降低血液粘稠度,改善血液微循环、提高脑细胞的活性、增强记忆力和思维能力^[11];D-柠檬烯具有显著的镇咳、祛痰和抗菌作用^[12],其中最突出的是其优良的抗肿瘤活性,可以用来预防、治疗自发性和化学诱导性肿瘤^[13]。本项分析结果为进一步利用羌活资源提供了科学依据。

参考文献

- 1 Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences Flora of Qinghai (青海植物志), Vol 2 Xining: Qinghai People's Publishing House, 1999. 418
- 2 Ji L (吉力), Xu ZL (徐植灵), Pan JG (潘炯光), et al Analysis of constituents of essential oils of dried rhizomes and roots of *Notopterygium incisum* Ting ex H. T. Chang and *N. forbesii* Boiss Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 1997, 9: 4-8
- 3 Xiao YQ (肖永庆), Baba K, Taniguchi M, et al Coumarins from *Notopterygium incisum* Ting Acta Pharmaceutica Sinica (药学报), 1995, 30: 274-279.
- 4 Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences Tibetan Medicine Glossary (藏药志). Xining: Qinghai People's Publishing House, 1991. 203.
- 5 Xu HB (徐惠波), Sun XB (孙晓波), Zhao QC (赵全成). Studies of pharmacology in *Notopterygium incisum* Ting ex H. T. Chang Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 1991, 22: 28-230.
- 6 Lu XQ (路新强), Hu Y (胡燕), Xiao WB (肖文彬). Protective effect of extract of *Notopterygium* root in experimental arrhythmias Acadeny of Military Medical Science (军事科学院院刊), 1992, 16: 2272-227.
- 7 Tang YX (唐迎雪). Therapeutical effect of *Notopterygium* root in blood vessel diseases China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2001, 26: 346-348.
- 8 Che MF (车明凤), Li JD (李九丹). GC/MS Analysis of essential oil components of four species of *Notopterygium*. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 1993, 24: 514-515.
- 9 Wang XX (王小仙), Zhang XH (张晓红). Analysis of the contents of essential oils in *Notopterygium incisum* Ting ex H. T. Chang from different stages China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2002, 27: 617-618.
- 10 Li HC (李浩春). Gas Chromatography (气相色谱法). Beijing: Science Press, 1987. 299-304.
- 11 Liu QZ (刘奇志), Wu J (吴军), Zhu N (朱宁). Conformation and concentration of plasma fatty acid in patients with essential hypertension and coronary heart disease China J Clinic Reh (中国临床康复), 2003, 7: 2158-2159.
- 12 Chen L (陈丽), Cai Q (蔡琪). Chemical components of essential oils from the pericarp of tangerine of Fujian Journal of Fujian college of TCM (福建中医学院学报), 1998, 8: 29-30.
- 13 Chen JS (陈君石), Wen ZM (闻芝梅). Science of functional food (功能性食品科学). Beijing: Beijing People's Hygienic Publishing House (功能性食品科学), 2002.