

藏药云雾龙胆挥发油化学成分分析

杨红澎^{1*}, 确生², 黄海东¹, 刘海学¹, 蒋与刚³

(1. 天津农学院, 天津 300384; 2. 青海师范大学民族师范学院, 西宁 810008;
3. 军事医学科学院卫生学环境医学研究所, 天津 300050)

[摘要] **目的:** 研究采自青海省海南自治州地区的云雾龙胆花挥发油的化学成分。**方法:** 采用气质联用 (Gas Chromatograph-Mass Spectrometer-computer, GC-MS) 技术和 NIST 质谱库对云雾龙胆挥发油的化学成分进行分析和鉴定, 用色谱峰面积归一化法计算各成分的相对含量。**结果:** 从该植物挥发油中分离出 76 个成分, 鉴定了以呋喃醛 (11.078%), 5-甲基-2-呋喃醛 (7.259%), 苯甲酸 (6.495%), 4-乙基-2-甲氧基苯酚 (2.120%), 棕榈酸 (12.623%), 亚油酸 (4.445%), α -亚麻酸 (3.228%), 正十八烷酸 (2.614%), 正二十三烷 (5.435%) 等为主的 71 个成分。**结论:** 这些成分为首次从该植物花挥发油中所发现。

[关键词] 云雾龙胆; 挥发油; 气相色谱-质谱联用

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)19-0068-04

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2014190068

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20140819.0916.003.html>

[网络出版时间] 2014-08-19 9:16

Constituents of Essential Oils of Flower from *Gentiana nubigena*

YANG Hong-peng^{1*}, QUE Sheng², HUANG Hai-dong¹, LIU Hai-xue¹, JIANG Yu-gang³

(1. Tianjin Agricultural College, Tianjin 300384, China;

2. Minorities Teachers College, Qinghai Normal University, Xining 810008, China;

3. Institute of Hygiene and Environmental Medicine, Academy of Military Medical Sciences, Tianjin 300050, China)

[Abstract] **Objective:** The aim of this article was to study the chemical constituents of essential oils of flower from *Gentiana nubigena*. **Method:** The chemical constituents of essential oils were identified and analyzed by GC-MS and area normalization method. **Result:** Seventy-six compounds were isolated and identified. It included furfural (11.078%), 5-methyl-2-furancarboxaldehyde (7.259%), benzoic acid (6.495%), 2-methoxy-vinyl-phenol (2.120%), palmitic acid (12.623%), (*Z, Z*)-9, 12-octadecadienoic acid (4.445%), (*Z, Z, Z*)-9, 12, 15-octadecadienoic acid (3.228%), octadecanoic acid (2.614%), *n*-tricosane (5.435%) and so on. **Conclusion:** These compounds were isolated from the flower of the plant for the first time

[Key words] *Gentiana nubigena*; volatile oils; GC-MS

云雾龙胆产于西藏中部至东部、四川西部、青海、甘肃等地区。以花入药, 主治胃炎、气管炎、尿道炎、阴道炎、阴痒及阴囊湿疹、天花及痘疹^[1]。《中

华本草》藏药卷记载西藏稀有上品为白花龙胆, 现主要以杂花龙胆入药, 杂花龙胆为龙胆科植物蓝玉簪龙胆和云雾龙胆的花^[1-2]。现已研究发现云雾龙

[收稿日期] 20140506 (012)

[基金项目] 天津市高等学校科技发展基金项目(20100604)

[通讯作者] * 杨红澎, 博士, 副教授, 从事药用植物及真菌次生代谢产物的分离鉴定研究, Tel: 022-23781298, E-mail: yanghongpeng2003@163.com

胆花中含有龙胆苦苷、獐芽菜苦苷和异莖草苷 3 种成分^[3-4],黄海东等从云雾龙胆中分离出 9 株内生菌:LD1,LD2,LD3,LD4,LD5,LD6,LD-B1,LD-B2,LD-II。其中,对抑菌效果最明显的菌株 LD5 进行了多相分类鉴定。通过形态学、生理生化和 16S rDNA 系统进化分析,鉴定 LD5 为解淀粉芽孢杆菌。薄层显色分析和高效液相色谱检测表明,菌株 LD5 能合成龙胆苦苷以及几种与云雾龙胆提取物中未知成分相似的成分^[5]。

本研究采用气质联用(Gas Chromatograph-Mass Spectrometer-computer, GC-MS)技术对云雾龙胆花的挥发油进行了分析,鉴定了其中的 71 种成分,可为该药材今后的进一步研究及综合利用提供一定的理论依据。

1 材料

GC6890N/MSD5973N 联用仪(美国安捷伦);药材云雾龙胆(*Gentiana nubigena* Edgew)购自青海省西宁市藏医院,植物标本由天津市药品检验所高原泰高级实验师鉴定,植物标本存于天津农学院生物技术实验室。所用试剂均为分析纯。

2 方法

2.1 挥发油的提取 参照《中国药典》2010 年版一部附录方法:取干燥花 100 g 放入 1 000 mL 圆底烧瓶中,将烧瓶中加入蒸馏水 600 mL 浸泡 3 h,加热沸腾回流 6 h,收集挥发油,得到淡黄色油状物 0.9 g,

得油率 0.9%。

2.2 挥发油的 GC-MS 分析 气化室温度 250 ℃,HP-5 弹性石英毛细管柱(0.25 mm × 30 m, 0.25 μm),以 4 ℃·min⁻¹的升温速率由 80 ℃ 程序升温至 290 ℃,恒温 30 min,载气为 99.999% 高纯氮。MSD 离子源为 EI 源,离子源温度 230 ℃,电子能量 70 eV,倍增电压 1 200 V,扫描质量范围 m/z 40 ~ 500,扫描间隔 0.4 s;美国 NIS T02 谱库检索。

3 结果与讨论

按上述实验条件进样,得到云雾龙胆花挥发油的总离子流图。共分离出 76 个色谱峰,根据相应的 MS 谱图,通过 NIST 数据库的质谱数据系统检索,并按照各峰的质谱裂片图与文献资料对照^[6-8],鉴定了其中 71 个峰的成分。各化合物的挥发油中的相对含量按峰面积归一化法计算,结果见表 1。

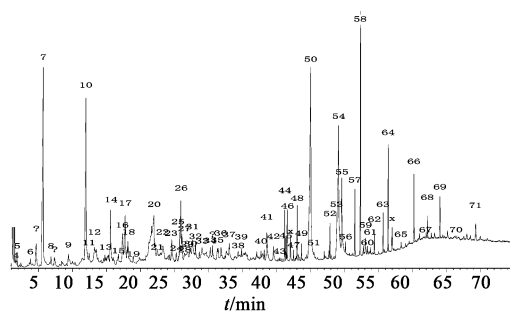


图 1 云雾龙胆花挥发油总离子流

表 1 云雾龙胆花挥发油化学成分及相对含量

峰号	t_R /min	化合物	分子式	相对分子质量	质量分数/%
1	1.257	乙酸乙酯 ethyl acetate	$C_4H_8O_2$	88	2.432
2	1.334	乙酸 acetic acid	$C_2H_4O_2$	60	0.704
3	1.473	环己烷 cyclohexane	C_6H_{12}	84	6.906
4	1.709	2,5-二甲基-咪唑 2,5-dimethylfuran	C_6H_8O	90	0.020
5	1.875	甲基环己烷 methyl cyclohexane	C_7H_{14}	98	0.506
6	3.812	己醛 hexanal	$C_6H_{12}O$	100	0.242
7	5.721	呋喃醛 furfural	$C_5H_4O_2$	96	11.078
8	6.853	乙基苯 ethylbenzene	C_8H_{10}	106	0.220
9	9.387	2-乙酰咪唑 2-acetylfuran	$C_6H_6O_2$	110	0.402
10	11.976	5-甲基-2-呋喃醛 5-methyl-2-furancarboxaldehyde,	$C_6H_6O_2$	110	7.259
11	12.448	2-呋喃甲酰肼 2-furoic acid hydrazide	$C_5H_6O_2N_2$	126	0.250
12	13.240	苯酚 phenol	C_6H_6O	94	0.671
13	14.774	<i>d</i> -柠檬烯 limonene	$C_{10}H_{16}$	136	0.209
14	15.572	苯乙醛 benzeneacetaldehyde	C_8H_8O	120	1.865
15	16.746	反式-氧化-芳樟醇 <i>trans</i> -linalool oxide	$C_{10}H_{18}O_2$	170	0.292
16	17.349	对甲氧酚 mequinol	$C_7H_8O_2$	124	1.445

续表 1

峰号	t_R/min	化合物	分子式	相对分子质量	质量分数/%
17	17.745	1-甲基亚乙基-环己烷 1-methylethylidene	C_9H_{16}	124	2.006
18	18.148	芳樟醇 linalool	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154	0.513
19	18.946	5-乙基-2-呋喃醛 5-ethyl-2-furaldehyde	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$	124	0.226
20	21.966	苯甲酸 benzoic acid	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	122	6.495
21	22.459	<i>p</i> -薄荷-1-烯-9-醛 <i>p</i> -menthen-9-al	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	152	0.312
22	23.306	2,3-二氢-苯并呋喃 2,3-dihydro-benzofuran	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	120	1.132
23	24.597	4-乙基-2-甲氧基-苯酚 4-ethyl-2-methoxy-phenol	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$	152	0.903
24	25.271	1-甲基萘 1-methyl-naphthalene	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}$	142	0.338
25	25.791	顺式-六氢苯并呋喃-2-酮 <i>cis</i> -hexahydrophthalide	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$	140	0.981
26	25.930	4-乙烯基-2-甲氧基苯酚 2-methoxy-vinylphenol	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	150	2.120
27	26.097	2,4-癸二烯醛 (<i>E,E</i>)-2,4-decadienal	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	152	0.685
28	26.451	苯乙醇 phenylethyl alcohol	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	122	0.280
29	26.958	1,2-二氢-1,1,6-三甲基萘 1,2-dihydro-1,1,6-trimethyl-naphthalene	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}$	172	0.387
30	27.346	姜叶酚 chavibetol	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$	164	0.536
31	27.631	顺式-3a, 7a-二甲基-六氢化-2(3h)-苯并呋喃酮 <i>cis</i> -3a, 7a-dimethyl-hexahydro-2(3h)-benzofuranone	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$	168	0.743
32	28.075	β -大马酮 β -damascenone	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$	190	0.390
33	29.047	香兰素 vanillin	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$	152	0.708
34	30.262	2'-羟基-4'-甲氧基苯乙酮 2'-hydroxy-4'-methoxyacetophenone	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$	166	0.403
35	31.303	β -紫罗兰酮 β -ionone	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$	192	0.406
36	31.845	正十五烷 <i>n</i> -pentadecane	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	212	0.311
37	33.053	5,6,7,7a-四氢-4,4,7a-三甲基-2(4h)-苯并呋喃酮, 5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-2(4h)-benzofuranone	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$	180	0.765
38	34.351	烟叶酮 megastigmatrienone	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$	190	0.254
39	34.865	正十六烷 hexadecane	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	226	0.178
40	37.718	正十七烷 heptadecane	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	240	0.217
41	38.593	红百金花内酯 erythrocentaurin	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$	176	1.309
42	39.579	正十四烷酸 tetradecanoic acid	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	228	0.403
43	40.439	正十八烷 octadecane	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	254	0.090
44	41.210	植烯 phytene	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}$	280	1.014
45	41.390	植烯醇 2-phyten-1-ol	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$	296	0.517
46	41.571	降姥鲛酮-2 <i>nor-pr-2-one</i>	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}$	268	1.129
47	42.494	植烯醇 2-phyten-1-ol	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$	296	0.262
48	43.043	正十九烷 nonadecane	$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	268	1.161
49	43.674	棕榈酸甲酯 methyl palmitate	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$	270	0.334
50	45.049	棕榈酸 palmitic acid	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	256	12.623
51	45.507	正二十烷 eicosane	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	282	0.172
52	47.875	正二十一烷 heneicosane	$\text{C}_{21}\text{H}_{44}$	296	0.999
53	49.048	亚油酸 (<i>Z,Z</i>)-9,12-octadecadienoic acid	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$	280	4.445
54	49.138	α -亚麻酸 (<i>Z,Z,Z</i>)-9,12,15-octadecadienoic acid	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$	278	3.228
55	49.603	正十八烷酸 octadecanoic acid	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	284	2.614

续表 1

峰号	t_R /min	化合物	分子式	相对分子质量	质量分数/%
56	50.145	正二十二烷 <i>n</i> -docosane	C ₂₂ H ₄₆	310	0.363
57	51.533	异-二十三烷 <i>iso</i> -tricosane	C ₂₃ H ₄₈	324	1.177
58	52.366	正二十三烷 <i>n</i> -tricosane	C ₂₃ H ₄₈	324	5.435
59	53.074	9(11),12,14-脱氢松香酸甲酯 9(11),12,14-dehydro-abietanoic acid, methyl ester	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	314	0.411
60	53.373	5-甲基-5-(4,8,12-三甲基十三烷基)二氢-2(3h)-呋喃酮 5-methyl-5-(4,8,12-trimethyltridecyl) dihydro-2(3h)-furanone	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	324	0.166
61	53.824	异-二十四烷 <i>iso</i> -tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	338	0.113
62	54.400	正二十四烷 <i>n</i> -tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	338	0.383
63	55.678	异-二十五烷 <i>iso</i> -pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	352	0.738
64	56.427	正二十五烷 <i>n</i> -pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	352	1.943
65	58.330	正二十六烷 <i>n</i> -hexacosane	C ₂₆ H ₅₄	366	0.132
66	60.211	正二十七烷 <i>n</i> -heptacosane	C ₂₇ H ₅₆	380	1.272
67	62.016	正二十八烷 <i>n</i> -octacosane	C ₂₈ H ₅₈	394	0.127
68	62.210	角鲨烯 squalene	C ₃₀ H ₅₀	410	0.430
69	64.036	正二十九烷 <i>n</i> -nonacosane	C ₂₉ H ₅₀	408	0.992
70	66.389	正三十烷 <i>n</i> -triacontane	C ₃₀ H ₆₂	422	0.113
71	69.284	正三十一烷 <i>n</i> -hentriacontane	C ₃₁ H ₆₄	436	0.576

从表 1 检出化合物类别看,绝大部分为醛、醇、酯、酮、酸类化合物,其中呋喃醛(11.078%)、5-甲基-2-呋喃醛(7.259%)、苯甲酸(6.495%)、4-乙烯基-2-甲氧基苯酚(2.120%)、棕榈酸(12.623%)、亚油酸(4.445%)、 α -亚麻酸(3.228%)、正十八烷酸(2.614%)、正二十三烷(5.435%)等 9 种主要成分占总含量的 55.30%。与杂花龙胆蓝玉簪龙胆花挥发油^[9]相比,蓝玉簪龙胆中与其相同的主成分只有十六烷酸(棕榈酸)(6.551%)和正二十三烷(26.629%)。除此之外,这两种杂花龙胆之间还有 25 种相同成分。其中蓝玉簪龙胆花中 5-甲基-2-呋喃-甲酯(2.909%)、苯甲酸(0.379%)、2,3-二氢-苯并呋喃(0.264%)、亚油酸(1.141%)、 α -亚麻酸(1.104%)的相对含量明显低于云雾龙胆,正二十四烷(1.326%)、正十四烷酸(肉豆蔻酸)(1.690%)、正二十四烷(1.326%)、正二十五烷(5.284%)的相对含量明显高于云雾龙胆花。这说明藏药中同为入药的杂花龙胆蓝玉簪龙胆和云雾龙胆的挥发性成分有自身的特殊性,间接证明用药上不能完全等同。通过分析鉴定,我们明确了云雾龙胆花中挥发油的主要成分及含量,为该植物进一步有效的开发利用提供了一定的科学依据,对该植物的研究具有重要意义。

[参考文献]

- [1] 国家中医药管理局中华本草编委会. 中华本草. 藏药卷[M]. 上海:上海科学技术出版社,2002:68.
- [2] 刘圆,孟庆艳,彭镰心,等. RP-HPLC 法测定藏药龙胆花的两种原植物白花龙胆和蓝玉簪龙胆中龙胆苦苷[J]. 中草药,2006,37(11):1738.
- [3] 张兴旺,陶燕铎,梅丽娟,等. HPLC 法测定青海不同地区云雾龙胆花中两种活性成分的含量[J]. 分析试验室,2010,29(增刊):74.
- [4] 张兴旺,陶燕铎,梅丽娟,等. HPLC 测定云雾龙胆花中獐牙菜苷和异荜草苷的含量[J]. 分析试验室,2010,29(增刊):71.
- [5] 黄海东,杨红澎,王玉,等. 云雾龙胆内生菌的分离鉴定及抗菌活性分析[J]. 微生物学通报,2010,37(7):1017.
- [6] Stenha E, Abrahamssen S, McIaferty F W. Registry of mass spectra data [M]. Washington: VS Government Printing Office, 1978.
- [7] Heller S R, Milne G W A. EPA/NIH mass spectral data [M]. Base Vol. 1-2. Washington: VS Government Printing Office, 1978.
- [8] 丛蒲珠,李笋玉. 天然有机质谱学[M]. 北京:中国医药科技出版社,2003:53.
- [9] 邹琼宇,梁健,廖循,等. 蓝玉簪龙胆的化学成分研究[J]. 华西药理学杂志,2010,25(5):512.

[责任编辑 顾雪竹]