

不同生长年限当归挥发油对比研究

唐文文¹, 李国琴², 晋小军^{2*}

(1. 铜仁职业技术学院, 贵州 铜仁 554300; 2. 甘肃农业大学农学院和理学院, 兰州 730070)

[摘要] 目的:对直播一年生和育苗移栽两年生当归挥发油进行比较分析,从而为一年生当归具有一定的应用价值提供理论支持。**方法:**水蒸气蒸馏法提取挥发油,挥发油成分分析用 GC-MS 法。**结果:**直播一年生当归挥发油得率达 1.042%, 二年生为 0.664%, 直播一年生挥发油含量远远高于两年生,且色泽不同;直播一年生当归和两年生当归挥发油的化学组成基本一致;直播一年生当归挥发油中藜本内酯含量为 54.01%, 两年生当归挥发油中藜本内酯含量为 46.06%;其另外 2 种主要成分 1,4-环己二烯-1,2-羧酸酐,3-正丁烯基苯酐,在两年生当归挥发油中的含量分别为 11.22%, 14.19%, 高于直播一年生中的 2.49%, 7.02%;萜烯类成分在直播一年生中的总含量为 27.85%, 显著高于两年生当归中的 12.58%。**结论:**直播一年生当归在挥发油的提取方面具有良好的开发前景。

[关键词] 直播一年生当归; 两年生当归; 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(2013)19-0163-04

[doi] 10.11653/syfy2013190163

Contrast Analysis on Volatile Oil of Radix Angelicae Sinensis in Different Growth Periods

TANG Wen-wen¹, LI Guo-qin², JIN Xiao-jun^{2*}

(1. Tongren Vocational Institute, Tongren 554300, China;

2. College of Agriculture and Science, Gansu Agricultural University, Lanzhou 730070, China)

[Abstract] **Objective:** To study the volatile oil in one-year-old and two-year-old of Radix Angelicae Sinensis (RAS). **Method:** The volatile oil is obtained by steam distillation, their chemical constituents is analyzed by GC-MS. **Result:** The content of volatile oil was 1.042% in one-year-old of RAS, which was much

[收稿日期] 20120507(023)

[基金项目] 甘肃省中药材产业科技攻关项目(GYC-09-09)

[第一作者] 唐文文, 硕士, 从事药用植物资源与利用研究, Tel:13765666267, E-mail: tangwenwen6362@163.com

[通讯作者] * 晋小军, 研究员, 从事中药材种植与保质储藏技术研究, Tel:13909312576, E-mail:jingxj@gsau.edu.cn

[5] Bhanu Raman, Brajesh A Sharma, Rahul Butala, et al. Structural elucidation of a process-related impurity in ezetimibe by LC/MS/MS and NMR [J]. J Pharm Biomed Anal, 2010(52):73.

[6] Saranjit Singh, Baljinder Singh, Rakesh Bahuguna, et al. Stress degradation studies on ezetimibe and development of a validated stability-indicating HPLC assay [J]. J Pharm Biomed Anal, 2006(41):1037.

[7] Katarzyna Filip, Krzysztof Bankowski, Katarzyna Sidoryk, et al. Physicochemical characterization of ezetimibe and its impurities [J]. J Mol Struc 2011, 991 (1-3):162.

[8] Anuradha K Gajjar, Vishal D Shah. Isolation and structure elucidation of major alkaline degradant of Ezetimibe [J]. J Pharm Biomed Anal, 2011(55):225.

[9] 于翠翠, 刘军锋, 车鑫, 等. 丹酚酸 A 中有关物质含量的测定方法 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17 (19):94.

[10] 麻秀萍, 蒋朝晖, 贾先生, 等. HPLC 测定齐默酸钠含量及其有关物质 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(2):89.

[11] 刘加元, 何胜利. HPLC 测定长春西汀注射液的有关物质 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(4):137.

[责任编辑 顾雪竹]

higher than the content of volatile oil 0.664% in the two-year-old of RAS. And their color was completely different. The chemical composition of volatile oil was basically consistent. In one-year-old of RAS the content of ligustilide was 54.01%, while the content of ligustilide was 46.06% in the two-year-old of the RAS. In the two-year-old of RAS, the content of 1, 4-cyclohexadiene-1, 2-dicarboxylic anhydride and butylidene phthalide were 11.22% and 14.19%, significantly above the 2.49% and 7.02% in the one-year-old of RAS. Terpenes of one-year-old of RAS were 27.85%, markedly higher than the 12.58% from the two-year-old of the RAS. **Conclusion:** The one-year-old of RAS have certain development value in the extraction of the content of volatile oil.

[**Key words**] one-year-old of Radix Angelicae Sinensis; two-year-old of Radix Angelicae Sinensis; volatile oil; GC-MS

当归^[1]别名秦归、云归、西归、岷归,是我国传统特产药材之一,其气特异,味甘、辛、微苦,有补血活血、调经止痛^[2]、润肠通便的功效^[3],始载于《神农本草经》^[4],主要用于血虚萎黄、眩晕心悸、肠燥便秘、风湿痹痛^[5]。

当归的生长发育周期为 3 年,第 1 年育苗期,第 2 年为成药期,第 3 年为抽薹开花结籽期,一般在栽培 2 年后采收,在实际栽培中,除了育苗移栽外还可采用春直播,该种植方法生产周期短、占用耕地少、成本低、栽培技术简单,并且不存在当归早期抽薹的问题,但春直播当归品质如何,尚少有研究报道。

当归挥发油是当归的有效成分之一,当归挥发油在离体子宫平滑肌、平喘、镇痛、中枢抑制以及免疫功能的影响等方面具有广泛的药理活性,并具有解痉^[6-7]、镇静、抗焦虑作用^[8]。本试验对春直播一年生当归与育苗移栽两年生(以下简称二年生)当归挥发油进行了比较和分析。

1 材料

当归样品采于甘肃岷县寺沟乡白土坡村当归种植基地,试区地理坐标为东经 103°511',北纬 34°14',高寒阴湿地势平坦,海拔高度在 2 300 m,年均气温 5.7℃,≥0℃积温 2 700℃,≥10℃积温约 2 000℃,年日照时数 2 229 h,无霜期 120 d。土层深厚,属中性或微酸性的沙质黑壤土,矿物养分丰富,气候温和,雨水较为充足,年均降水量 596.5 mm。

育苗移栽两年生当归和春直播一年生当归(经甘肃农业大学晋小军研究员和陈垣教授鉴定为伞形科植物当归 *Angelica sinensi* (Oliv.) Diel 均在十月下旬植株地上部分枯黄时采挖,分别在 2 个处理地块随机挖出 40 株健康植株,阴干后将同一处理样品混合、粉碎。

6890GC-5973N 型 MSD 气质联用仪(美国 Agilent 公司),OV1707 石英毛细管柱(0.5 μm × 0.25 m × 60 mm),Millipore 超纯水器(美国 Millipore

公司),LA-230S 型电子天平(北京赛多利斯仪器公司),JJ-2 型高速组织捣碎机(江苏中大机械厂),RE52-98 型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂);乙醚、二甲苯、无水硫酸钠、无水乙醇均为分析纯(天津市德恩化学试剂有限公司),实验用水为 Millipore 超纯水器所制超纯水。

2 方法

2.1 当归挥发油的提取 按《中国药典》2010 年版 I 部附录(XD)项下乙法测定^[1],精密称定各处理下当归粉 100.00 g,加水 500 mL,置于 2 000 mL 大烧瓶中,连接挥发油测定器,加热至微沸,并保持微沸 8 h。读取挥发油量,并计算供试品中挥发油含量(mL·g⁻¹)。每个试样 5 次重复。

$$\text{挥发油含量} = \frac{\text{挥发油质量}}{\text{当归试样质量}} \times 100\%$$

2.2 GC-MS 分析条件 气相色谱条件:进样口温度 250℃,无分流,载气 He,进样量 1.0 μL,程序升温(初始温度 40℃,保留 2 min,3℃·min⁻¹升温至 150℃,保留 10 min,4℃·min⁻¹升温至 220℃,保留 8 min,4℃·min⁻¹升温至 250℃,保留 1 min)。

质谱条件:色谱-质谱接口温度 280℃,离子源温度 230℃,离子化方程式 EI⁺,电子能量 70 eV,扫描范围 m/z 30~500。

色谱分离后,质谱裂解得到每个色谱峰的质谱图(图 1,2),利用 NIST03 标准谱库进行检索。色谱峰面积归一化法定量。

3 结果与分析

3.1 直播一年生和育苗移栽两年生挥发油含量比较 直播一年生当归挥发油得率达 1.042%,二年生为 0.664%,直播一年生挥发油含量远远高于两年生,且色泽不同,直播一年生当归挥发油的色泽较浅,为浅黄色,而两年生挥发油色泽为砖红色。

3.2 直播一年生和育苗移栽两年生当归挥发油成分比较 从表 1 可以看出,直播一年生当归和两年

生当归挥发油的化学组成基本一致;当归挥发油主要成分为藁本内酯,也是赋予当归挥发油香味特征和主要功效的成分^[9-10],直播一年生当归挥发油中藁本内酯含量为54.01%,比两年生中的46.06%高出8%;其另外两种主要成分1,4-环己二烯-1,2-羧酸酐、3-正丁烯基苯酐,在两年生当归挥发油中的含量分别为11.22%,14.19%远远高于直播一年生中的2.49%,7.02%;可能是由于伴随着当归的生长,某些化学成分在酶的作用下进一步合成和转化的结果。月桂烯、双戊烯、罗勒烯、别罗勒烯、*B*-柏木烯、(*E*)-*B*-金合欢烯、花柏烯、*B*-甜没药烯、罗汉柏烯、(+)-花侧柏烯等烯萜类成分在直播一年生中的总含量为27.85%,显著高于两年生当归中的12.58%。

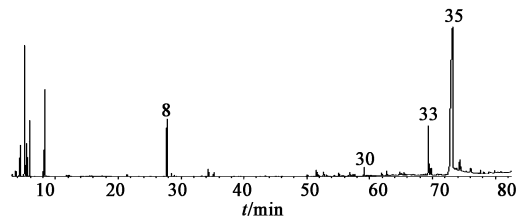


图1 直播一年生当归挥发油气相图谱

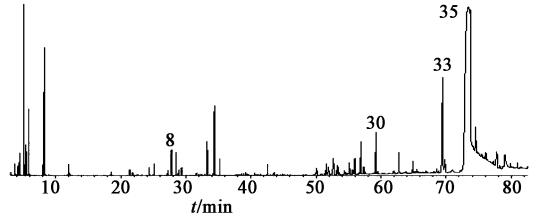


图2 两年生当归挥发油气相图谱

表1 直播一年生与两年生当归挥发油组分比较

No.	成分	分子式	t_R /min	相对含量/%	
				直播一年生	两年生
1	丁醛	C_4H_8O	8.114	1.38	1.43
2	乙酸	$C_2H_4O_2$	8.291	1.90	2.01
3	丁酸	$C_4H_8O_2$	12.070	0.13	0.82
4	α -蒎烯	$C_{10}H_{16}$	21.455	4.79	1.31
5	β -蒎烯	$C_{10}H_{16}$	24.390	0.25	0.18
6	β -月桂烯	$C_{10}H_{16}$	25.110	0.36	0.27
7	D-柠檬烯	$C_{10}H_{16}$	27.234	0.15	0.06
8	β -罗勒烯	$C_{10}H_{16}$	27.873	10.22	2.23
9	正十一烷	$C_{11}H_{24}$	29.340	0.26	0.21
10	别罗勒烯	$C_{10}H_{16}$	33.298	1.11	0.35
11	6-丁基-1,4-环庚二烯	$C_{11}H_{18}$	34.390	2.56	0.14
12	戊基苯	$C_{11}H_{16}$	35.222	0.54	0.12
13	(反)-1-苯基-1-戊烯	$C_{11}H_{14}$	39.436	0.24	未检出
14	6-十一酮	$C_{11}H_{22}O$	42.541	0.44	0.43
15	榄[香]烯	$C_{15}H_{24}$	43.590	0.32	0.81
16	罗汉柏烯	$C_{15}H_{24}$	49.903	0.10	0.09
17	β -柏木烯	$C_{15}H_{24}$	50.097	0.46	0.12
18	2-羟基-5-甲基苯乙酮	$C_9H_{10}O_2$	51.559	0.61	0.07
19	(<i>E</i>)- β -法呢烯	$C_{15}H_{24}$	51.869	0.39	未检出
20	月桂醛	$C_{12}H_{24}O$	52.527	0.18	未检出
21	α -法尼烯	$C_{15}H_{24}$	52.703	1.13	0.16
22	丁香油酚	$C_{10}H_{12}O_2$	53.178	0.22	0.34
23	1-苯基戊酮	$C_{11}H_{14}O$	53.331	0.46	0.42
24	花柏烯	$C_{15}H_{24}$	54.384	0.28	1.68
25	β -红没药烯	$C_{15}H_{24}$	55.157	未检出	0.34
26	β -雪松烯	$C_{15}H_{24}$	55.638	0.22	0.42

续表 1

No.	成分	分子式	t_R /min	相对含量/%	
				直播一年生	两年生
27	长叶蒎烯	$C_{15}H_{24}$	55.858	0.35	0.49
28	香橙烯	$C_{15}H_{24}$	55.967	0.70	0.11
29	β -喜瑞文烯	$C_{15}H_{24}$	57.325	0.31	0.18
30	1,4-环己二烯-1,2-羧酸酐	$C_8H_6O_3$	59.233	2.49	11.22
31	(-)-匙叶桉油烯醇	$C_{15}H_{24}O$	62.756	0.80	0.98
32	喇叭烯	$C_{15}H_{24}$	64.863	0.40	1.07
33	3-正丁烯基苯酚	$C_{12}H_{12}O_2$	69.406	7.02	14.19
34	1-(2,4-二甲基苯基)-1-丙酮	$C_{11}H_{14}O$	69.801	0.89	0.96
35	藁本内酯	$C_{12}H_{14}O_2$	73.363	54.01	46.06
36	棕榈酸	$C_{16}H_{32}O_2$	78.750	0.16	1.08
37	邻苯二甲酸二丁酯	$C_{16}H_{22}O_4$	79.750	1.65	0.76

注:8 min 以前是溶剂峰。

4 结论

直播一年生当归不仅挥发油含量高,且挥发油内主要有效成分——藁本内酯的含量也较高,因此在获取当归药效成分时,可以利用直播一年生当归挥发油含量高、生长年限短这一优势,有选择性的合理种植,从而提高经济效益。

另外,当归提前抽薹开花是影响当归产量和品质的重要原因之一,一般当归的早薹率为 10% ~ 30%,严重时可达严重时高达 60% ~ 80%,甚至绝收^[11-15],而直播当归一年生当归未经过低温阶段,从不抽薹。一般来说,直播当归的单根质量低于移栽两年生当归,这在生产中可依靠提高群体密度来提高整体产量,进而改善当归提前抽薹问题对当归产业带来的影响。

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京:中国医药科技出版社, 2010:124.

[2] 王玥,杜守颖,戴俊东,等. 当归、川芎配伍闪式提取工艺优选[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(17):5.

[3] 王婕,赵建邦,宋平顺. 30 批当归中阿魏酸、藁本内酯含量测定[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(16):70.

[4] 王祝举,唐力英,宋秉生,等. 当归炮制历史沿革研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(03):135.

[5] 陈芳,唐于平,陶静,等. 当归-黄芪药对不同配比的应用数据分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(15):235.

[6] 刘琳娜,梅其炳,程建峰. 当归挥发油研究的进展[J]. 中成药, 2002(8):621.

[7] Chen S W, Li M, Li W J, et al. The effect of angelica essential oil in three murine tests of anxiety [J]. Pharmacol Biochem Behav, 2004(79):377.

[8] Cheng Y Z. Studies on the chemical constituents and pharmacological activities of *Angelica sinensis* [J]. J Lanzhou Univ Nat Sci, 1984, 20(10):58.

[9] 董岩,魏兴国,崔庆新,等. 当归挥发油化学成分分析[J]. 山东中医杂志, 2004, 23(1):43.

[10] 胡长鹰. 当归挥发油的提取与成分分析[J]. 食品与机械, 2006, 22(2):24.

[11] 徐继振,刘效瑞,荆彦民,等. 甘肃当归提前抽薹的防治研究[J], 中国中药杂志, 1999, 24(11):660.

[12] 陈瑛,明图林. 当归提早抽薹问题的调查[J]. 植物生理学通讯, 1966(1):9.

[13] 汤飞宇,郭玉海,马永良,等. 当归[M]. 北京:中国中医药出版社, 2001:19.

[14] 王文杰,张正民. 当归的抽薹特性和控制途径[J]. 西北植物研究, 1982, 2(2):95.

[15] 李明世. 当归及其防治早期抽薹的研究[J]. 中草药通讯, 1977(12):34.

[责任编辑 顾雪竹]