

川芎、杭黄菊药材单提与合提挥发油成分的比较

迈小敏¹, 王宏洁², 司南², 杨健², 边宝林^{2*}

(1. 成都中医药大学, 成都 611137; 2. 中国中医科学院中药研究所, 北京 100700)

[摘要] 目的: 对川芎药材、杭黄菊药材及川芎菊花复方提取物所得挥发油的化学成分进行比较。方法: 使用气质联用 (GC-MS) 对提取物进行比较分析。结果: 鉴定出川芎挥发油中的 13 个成分; 杭黄菊挥发油中的 10 个成分; 合提物挥发油中的 14 个成分。结论: 药材的单独提取与复方合提其挥发性成分有较大的区别。

[关键词] 川芎; 杭黄菊; 挥发油; 气质联用

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-9903(2010)05-0092-03

川芎主要含有酚(酸)性成分, 内酯类成分, 生物碱类成分, 及挥发油。据文献报道川芎的主要有效成分是挥发油, 其具有较强的生理活性, 临床上广泛用于治疗头痛、胸肋疼痛、经闭腹痛等^[1]。菊花主要含有黄酮类成分、微量元素及挥发性成分, 临床上用于风热感冒, 头痛眩晕等。古方《太平圣惠方卷第二》中, 川芎和菊花 1:1, 温酒调服, 有治疗风头痛的疗效。本文在古方的基础上, 比较了川芎、杭黄菊单味药材及合提物中挥发油化学成分的差别。

1 材料

1.1 药材 川芎为四川省都江堰市产, 为 *Ligusticum chuanxiong* Hort. 的干燥根茎。杭黄菊为浙江省杭州市桐乡县产, *Chrysanthemum morifolium* Ramat. 的干燥头状花序。均由中国中医科学院中药研究所何希荣主管药师鉴定。

1.2 试剂 乙醚(分析纯, 北京化工厂, 20090707); 无水硫酸钠(北京化工厂, 20020323)。

1.3 仪器 美国 Finnigan 公司 TRACE MS 2000 型气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 仪。

2 实验方法

2.1 挥发油的制备 取川芎药材 100 g, 粉碎, 过 10 目筛, 加入 11 倍量的水, 用电热套加热回流提取, 约 2h 后, 挥发油量未见明显增加, 得到的挥发油用乙醚萃取, 脱水后为样品 Y1。取杭黄菊药材 100 g, 粉

碎, 过 10 目筛, 加入 11 倍量的水, 用电热套加热回流提取, 约 2 h 后, 挥发油量未见明显增加, 得到的挥发油用乙醚萃取, 脱水后为样品 Y2。取川芎、杭黄菊各 50 g, 粉碎, 过 10 目筛, 加入 11 倍量的水, 用电热套加热回流提取, 约 2 h 后, 挥发油量未见明显增加, 得到的挥发油用乙醚萃取, 脱水后为样品 Y3。

川芎药材挥发油 Y1 的得量为 1.1 mL, 杭黄菊药材挥发油 Y2 的得量为 0.4 mL, 川芎、杭黄菊合提的 Y3 挥发油的得量为 0.9 mL。

2.2 挥发油的气相色谱分析

2.2.1 GC-MS 条件 美国 Finnigan 公司 TRACE MS 2000 型气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 仪, Xcalibur 工作站 NIST 标准质谱图库。键合甲基聚硅氧烷弹性石英毛细管柱 (0.25 mm × 30 m, 0.25 μm)。升温程序起始柱温 70 °C, 维持 2 min, 以 3 °C·min⁻¹ 升温至 240 °C。进样口温度 250 °C; 载气高纯氦气, 流速 1.0 mL·min⁻¹; 分流比进样, 分流比 1:40, 进样量 0.3 μL。接口温度 250 °C; E1 电离; 电子能量 70 eV; 离子源温度 200 °C; 溶剂延迟时间 0 min, 质量扫描范围, m/z 35 ~ 450; 扫描速度 2 000 amu/s^[1-2]。

2.2.2 挥发油的总离子流图, 见图 1。

2.3 挥发油成分的分析 各峰经质谱扫描后得到质谱图, 通过 Xcalibur 工作站 NIST 标准质谱图库进行检索, 结合有关文献进行人工检索和解析, 并查对有关质谱资料, 从基峰相对丰度等几个方面进行直观比较, 确认各化合物; 通过工作站数据处理系统, 按峰而积归一化法, 计算各化合物在挥发油中的百分含量。

[收稿日期] 2010-01-13

[第一作者] 迈小敏, 女, 硕士

[通讯作者] * 边宝林, 男, 教授, 主要研究中药化学及新药开发, Tel: (010) 64021008; E-mail: bian50101@sina.com

3 结果

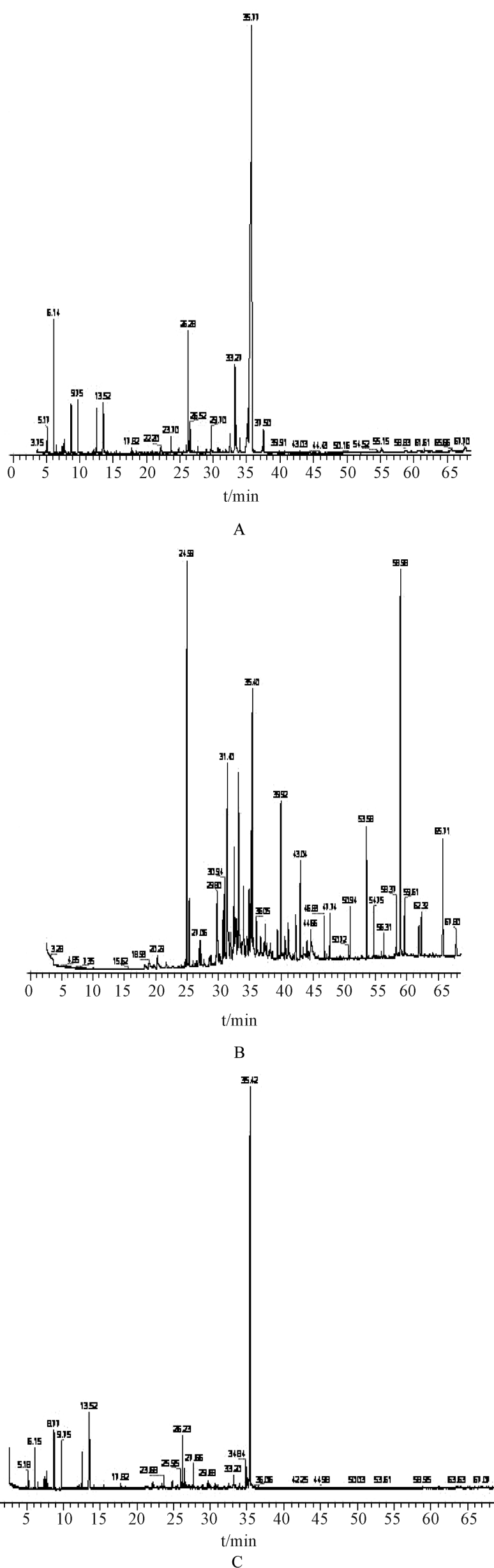
计算机检索及人工检索各色谱峰相应的质谱图, 确定它们的化学结构^[1-3], 并用面积归一化法计算它们的相对含量, 见表 1。

表 1 川芎、菊花单位药材及合提物挥发油成分

峰号	化合物名称	分子式	分子量	相对含量/%		
				Y1	Y2	Y3
1	-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.67	—	0.35
2	-蒈品烯	C ₁₀ H ₁₆	136	—	24.8	0.24
3	桉烯	C ₁₀ H ₁₆	136	—	0.13	3.51
4	-松油烯	C ₁₀ H ₁₆	136	3.68	—	—
5	-姜黄烯	C ₁₅ H ₂₂	202	1.96	—	2.55
6	伞花烃	C ₁₀ H ₁₄	134	—	—	0.38
7	香叶烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.23	—	—
8	-3-Carene	C ₁₀ H ₁₆	136	0.54	—	1.88
9	1-甲基-2-异丙基苯	C ₁₀ H ₁₄	134	0.46	—	—
10	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,4-环己二烯	C ₁₀ H ₁₆	136	1.64	0.61	—
11	-芹子烯	C ₁₅ H ₂₄	204	3.76	—	—
12	松油烯-2-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	2.21	—	2.05
13	6-甲基-5-(1-甲基亚乙基)-6,8-壬二烯-2-酮	C ₁₀ H ₁₆	136	—	1.27	—
14	棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	—	30.56	—
15	丁基苯酞	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	190	1.56	—	1.35
16	3-丁烯苯酞	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	188	6.38	15.07	12.8
17	芎交酯	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	192	3.27	—	5.52
18	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	—	1.6	0.42
19	藁本内酯	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	190	73.64	—	66.85
20	二十一烷	C ₂₁ H ₄₄	296	—	2.44	0.5
21	二十三烷	C ₂₃ H ₄₈	324	—	7.14	—
22	正二十五烷	C ₂₅ H ₅₂	352	—	16.3	1.6

4 讨论

川芎中藁本内酯的含量最高, 达到 73.64%; 其次是苯酞类成分, 含量达到 7.94%。文献报道^[2], 川芎药材挥发油中主要含有藁本内酯等内酯类成分。杭黄菊药材的挥发油中棕榈酸甲酯含量最高, 达到 25.56%; 其次是蒈烯类化合物, 含量达到 19.9%。合提物中挥发油的成分并不是单味药材中挥发油成分单纯的相加, 如: -蒈品烯、6-甲基-5-(1-甲基亚乙基)-6,8-壬二烯-2-酮等, 可以在杭黄菊药材的挥发油中鉴别, 但在合提物的挥发油中未能鉴



注: A. 川芎; B. 杭黄菊; C. 川芎、杭黄菊合提物

图 1 挥发油的总离子流图