

文章编号: 1004-4353(2016)03-0217-04

川芎与东川芎挥发性成分分析

王自梁¹, 王景迪¹, 邹依霖², 安仁波^{1,2*}

(1. 延边大学药学院, 吉林 延吉 133002;

2. 延边大学长白山生物资源与功能分子教育部重点实验室, 吉林 延吉 133002)

摘要:用气流吹扫-微注射器萃取技术(GP-MSE)得到川芎和东川芎的挥发性成分,用气相色谱-质谱联用(GC-MS)鉴定了所得挥发性物质的化学成分,并用归一化法测定了其相对含量.在川芎中鉴定出 2-羟基-苯乙酸异丁酯(21.94%)、间苯二胺(6.04%)、丁烯苯酐(5.17%)和 1-(2,4-二甲基苯基)-2-甲基-1-丙酮(4.83%)等 32 个化合物.在东川芎中鉴定出(1Z,4Z)-6-丁基环庚-1,4-二烯(15.76%)、2-羟基-苯乙酸异丁酯(13.46%)、(11E,14E)-二十碳二烯酸甲酯(9.32%)和 1-(2,4-二甲基苯基)-1-丙酮(5.61%)等 34 个化合物.2-羟基-苯乙酸异丁酯为首次从川芎和东川芎中鉴定出的成分,其相对百分含量分别为 21.94% 和 13.46%.

关键词: 川芎; 东川芎; 挥发性成分; 2-羟基-苯乙酸异丁酯; 气流吹扫-微注射器萃取技术; 气相色谱-质谱仪
中图分类号: R284.1 **文献标识码:** A

Analysis of the volatile component from *Ligusticum chuanxiong* Hort. and *Cnidium officinale* Makino

WANG Ziliang¹, WANG Jingdi¹, ZOU Yilin², AN Renbo^{1,2*}

(1. College of Pharmacy, Yanbian University, Yanji 133002, China;

2. Key Laboratory of Natural Resources of Changbai Mountain & Functional Molecules
(Yanbian University), Ministry of Education, Yanji 133002, China)

Abstract: The volatile component of *Ligusticum chuanxiong* Hort. and *Cnidium officinale* Makino were handled by gas purge microsyringe extraction (GP-MSE), and were analyzed by gas chromatograph-mass spectrometer (GC-MS). Area normalization method was used for the detection of the volatile component. Thirty-two compounds were identified from *Ligusticum chuanxiong* Hort. and the components conclude isobutyl 2-(2-hydroxyphenyl) acetate (21.94%), benzene-1,3-diamine (6.04%), *n*-butene phthalide (5.17%), 1-(2,4-dimethylphenyl)-2-methylpropan-1-one (4.83%), etc; thirty-four compounds were extracted and identified from *Cnidium officinale* Makino, the components conclude (1Z,4Z)-6-butylcyclohepta-1,4-diene (15.76%), isobutyl 2-(2-hydroxyphenyl) acetate (13.46%), (11E,14E)-methyl icos-11,14-dienoate (9.32%), 1-(2,4-dimethylphenyl)propan-1-one (5.61%), etc. The component isobutyl 2-(2-hydroxyphenyl) acetate was identified from *Ligusticum chuanxiong* Hort. and *Cnidium officinale* Makino for the first time, the relative percentage content is 21.94% and 13.46%, respectively.

Keywords: *Ligusticum chuanxiong* Hort.; *Cnidium officinale* Makino; the volatile component; isobutyl 2-(2-hydroxyphenyl) acetate; gas purge microsyringe extraction; gas chromatograph-mass spectrometer

0 引言

川芎为伞形科植物川芎(*Ligusticum chuanxiong* Hort.)的干燥根茎,有活血行气和祛风止痛的功效^[1]. 东川芎(*Cnidium officinale* Makino)由日本川芎引种进入延边,由于栽培环境发生变化,其化学成分的含量及药效等方面已异于日本川芎^[2]. 在延边,东川芎作为朝药用于风寒头痛、风湿痹痛、月经不调、瘀滞腹痛、肝气郁结、痈疽肿痛、经闭痛经、难产以及心绞痛等症的治疗^[3]. 由于东川芎的功效与川芎相似,在延边地区曾作为川芎的代用品来使用,为川芎的常见易混品. 气流吹扫-微注射器萃取技术(GP-MSE)可将样品相与萃取相分开控温,以 N₂ 吹扫的方式带动分析物气态分子持续分配到萃取相中,是一种绿色、快速、完全的萃取方式^[4]. 在川芎的挥发性成分研究中,顶空固相微萃取(HS-SPME)法和超临界流体技术的萃取效果均优于水蒸气提取法^[5-6]. Chung M S^[7]以 HS-SPME 联用 GC-MS 在东川芎中鉴定出 59 种成分. Yeon B R 等^[8]通过超临界流体法与固相微萃取(SPME)法联用在东川芎中萃取得到其挥发性成分,并利用 GC-MS 分析了其成分. 鉴于此,本实验选用 GP-MSE 技术,萃取川芎和东川芎中的挥发性成分,并运用 GC-MS 对其成分进行测定,以比较川芎和东川芎挥发性物质所含成分的差异.

1 材料与方法

1.1 试剂与药材

正己烷、二氯甲烷、丙酮均为色谱级(加拿大 Caledon 公司). 川芎与东川芎采自吉林省龙井市某苗圃园,经延边大学药学院吕惠子副教授鉴定

为伞形科植物川芎、东川芎的干燥根茎.

1.2 仪器

气流吹扫-微注射器萃取仪 ME-101 为长白山生物资源与功能分子教育部重点实验室自制, GC-MS 2010 为岛津公司产品, 100 μ L 微型注射器购自 Hamilton 公司, 冷冻干燥机 Virtis 型为造鑫企业有限公司生产.

1.3 GP-MSE 萃取挥发性成分

取川芎与东川芎干燥根茎各 30 g, 以甲醇回流提取, 减压回收溶剂得到浸膏. 分别称取 5 mg 川芎与东川芎浸膏样品, 置于样品槽中, 向微型注射器中加入 20 μ L 正己烷进行萃取, 萃取温度为 250 $^{\circ}$ C, 萃取时间为 2 min, 冷凝温度为 -4 $^{\circ}$ C, 氮气流速为 2 mL/min. 萃取结束后, 用正己烷定容至 100 μ L, 取 2 μ L 备用^[9].

1.4 气相色谱条件

DB-5MS 毛细石英柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m); 流动相为高纯氮气, 流量为 0.98 mL/min; 进样口温度为 280 $^{\circ}$ C, 采用程序升温法, 由 45 $^{\circ}$ C 开始, 保持 3 min, 然后以 5 $^{\circ}$ C/min 的速率升至 250 $^{\circ}$ C, 保持 4 min, 再以 9 $^{\circ}$ C/min 的速率升至 280 $^{\circ}$ C, 保持 14 min; 进样量为 2 μ L, 不分流进样.

1.5 质谱条件

离子源为 EI 电源, 离子源温度为 200 $^{\circ}$ C, 接口温度为 280 $^{\circ}$ C, 电子能量为 70 eV.

2 结果与分析

川芎与东川芎挥发性成分总离子流图见图 1 和图 2. 将质谱扫描图中各峰结果与质谱 NISI08 数据库进行对照, 以此确定各化合物的结构. 按峰面积归一化法计算化合物在脂溶性成分中的相对百分含量, 结果见表 1.

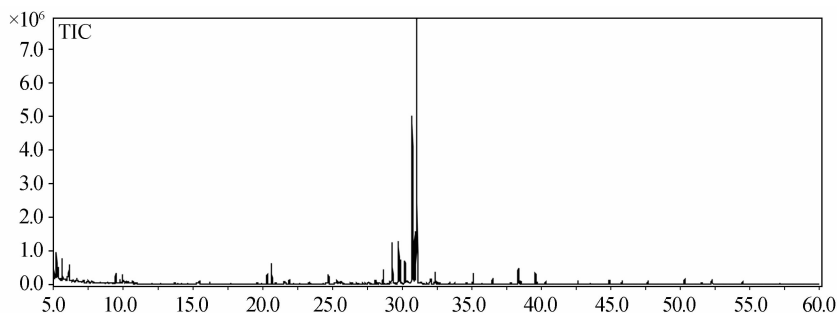


图 1 川芎中挥发性成分的总离子流色谱图

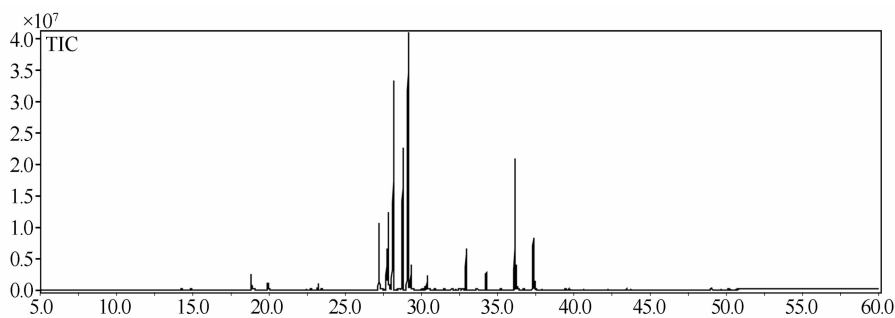


图 2 东川芎中挥发性成分的总离子流色谱图

表 1 川芎和东川芎中挥发性成分的 GC-MS 分析结果

编号	化合物名称	分子式	分子量	相对百分含量/%		编号	化合物名称	分子式	分子量	相对百分含量/%	
				川芎	东川芎					川芎	东川芎
1	己烷-3-酮	C ₆ H ₁₂ O	100	0.42		33	(1Z,4Z)-6-丁基环庚-1,4-二烯	C ₁₁ H ₁₈	150	2.62	15.76
2	己烷-3-醇	C ₆ H ₁₂ O	100	1.62		34	2-羟基-苯乙酸异丁酯	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	208	21.94	13.46
3	六甲基环三硅氧烷	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	222	1.53		35	1,2,3,5,6,7-六氢-茚-4-酮	C ₉ H ₁₂ O	136		1.77
4	糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	96	1.27		36	十五烷酸甲酯	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256		0.14
5	2,2,7,7-四甲基辛烷	C ₁₂ H ₂₀	164	0.07		37	间苯二胺	C ₆ H ₈ N ₂	108	6.04	
6	糠醇	C ₅ H ₆ O ₂	98	0.26		38	4-甲基-2-丙基戊醇	C ₉ H ₂₀ O	144	0.09	
7	5-甲基糠醛	C ₆ H ₆ O ₂	110	0.62		39	正十六烷	C ₁₆ H ₃₄	226	0.17	
8	戊苯	C ₁₁ H ₁₆	148	0.23	0.25	40	棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	0.94	
9	4-萜烯醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154		0.10	41	棕榈酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	288		0.07
10	十二甲基环六硅氧烷	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆	444	1.09		42	邻苯二甲酸异丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	0.10	
11	4-乙烯基愈创木酚	C ₉ H ₁₀ O ₂	150	2.54	1.82	43	15-甲基十六烷酸甲酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284		2.81
12	1-苯基-1-戊酮	C ₁₁ H ₁₄ O	162		0.74	44	15-甲基十六烷酸乙酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	302		1.21
13	3,5,5-三甲基环己烯	C ₉ H ₁₆	124		0.06	45	乙酸正十七烷基酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	302		0.04
14	二氢酞酐	C ₈ H ₆ O ₃	150	0.35		46	(11E,14E)-二十碳二烯酸甲酯	C ₂₁ H ₃₈ O ₂	322		9.32
15	1,2,3,4,4a,7-六氢-1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)萘	C ₁₅ H ₂₄	204		0.03	47	反式亚油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294	1.35	
16	苯乙酮	C ₈ H ₈ O	120	0.64		48	反式油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296	0.23	1.56
17	反-β-金合欢烯	C ₁₅ H ₂₄	204		0.07	49	(9Z,12Z)-9,12-二烯-十八醇	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	0.92	
18	α-菖蒲二烯	C ₁₅ H ₂₄	204		0.08	50	(E)10-十八碳烯酸甲酯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	196		0.38
19	(+)-喇叭烯	C ₁₅ H ₂₄	204		0.04	51	二十三烷酸甲酯	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368		0.16
20	罗汉柏稀	C ₁₅ H ₂₄	204		0.03	52	反式亚油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	308		3.72
21	α-姜黄烯	C ₁₅ H ₂₂	202		0.18	53	反式油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310	0.15	0.63
22	β-瑟林烯	C ₁₅ H ₂₄	204		0.47	54	(E)-11-十八烯酸丙酯	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	324		0.14
23	十二醛	C ₁₂ H ₂₄ O	184	0.22		55	十八酸乙酯	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312	0.51	0.04
24	α雪松烯	C ₁₅ H ₂₄	204		0.04	56	环丙烷辛酸-2-[[2-[(2-乙基环丙基)甲基]环丙基]甲基]甲酯	C ₂₂ H ₃₈ O ₂	334		0.06
25	3,7-二甲基葵烷	C ₁₂ H ₂₆	170	0.38		57	反丁二烯酸-2-二甲氨基苯基乙酯	C ₂₄ H ₃₅ NO ₂	369		0.15
26	1-(2,4-二甲基苯基)-1-丙酮	C ₁₁ H ₁₄ O	162		5.61	58	己二酸二辛酯	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	370	0.09	
27	藁本内酯	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	190		3.50	59	角鲨烯	C ₃₀ H ₅₀	410		0.23
28	正十二烷	C ₁₂ H ₂₆	170	0.29							
29	草酸壬醇异丁醇二酯	C ₁₅ H ₂₈ O ₄	272	0.08							
30	1-(2,4-二甲基苯基)-2-甲基-1-丙酮	C ₁₂ H ₁₆ O	176	4.83							
31	丁烯苯酐	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	188	5.17							
32	(Z)-4,4-二甲基-7-亚甲基-9-氧杂双环[6.1.0]壬-2-烯	C ₁₁ H ₁₆ O	164	2.68							

从川芎中检出 46 个峰,鉴定出 32 个化合物.在其主要挥发性成分中,2-羟基-苯乙酸异丁酯的含量最高(21.94%),丁烯苯酞、间苯二胺、1-(2,4-二甲基苯基)-2-甲基-1-丙酮、(1Z,4Z)-6-丁基环庚-1,4-二烯、4-乙烯基愈创木酚和(Z)-4,4-二甲基-7-亚甲基-9-氧杂双环[6.1.0]壬-2-烯的相对百分含量均高于 2%.从东川芎中检出 54 个峰,鉴定出 34 个化合物.在其主要挥发性成分中,(1Z,4Z)-6-丁基环庚-1,4-二烯的含量最高(15.76%),2-羟基-苯乙酸异丁酯、1-(2,4-二甲基苯基)-1-丙酮、藁本内酯、(11E,14E)-二十碳二烯酸甲酯、反式亚油酸乙酯和 15-甲基十六烷酸甲酯的相对百分含量高于 2%.另外,2-羟基-苯乙酸异丁酯为两种药材中首次检测出的成分.

以上检测表明,川芎与东川芎所含的挥发性成分无论是物质种类还是含量均有一定的差异,这一结果符合《中国药典》未将东川芎原植物作为川芎药材来源的规定.

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,2015:40.
- [2] 郑昌吉. 东川芎活性成分的研究[D]. 延吉:延边大

学,2002.

- [3] 刘永镇,崔顺植,崔炯谟,等. 延边地区不同产地东川芎生药学比较研究[J]. 延边医学院学报,1994,17(3):210.
- [4] 王娟. 气流吹扫-微注射器萃取技术基础与应用研究[D]. 延吉:延边大学,2013.
- [5] Zhang C, Qi M, Shao Q, et al. Analysis of the volatile compounds in *Ligusticum chuanxiong* Hort. using HS-SPME-GC-MS[J]. Journal of Pharmaceutical & Biomedical Analysis, 2007,44(2):464-470.
- [6] Hong Z, Wang X, Le J, et al. Supercritical fluid extraction of essential oil from dry rhizome of *Ligusticum chuanxiong* Hort. and their characterization by GC/MS[J]. 中国药学(英文版),2002,11(2):31-34.
- [7] Chung M S. Volatile compounds of *cnidium officinale* Makino[J]. Food Science & Biotechnology, 2004,13(5):603-608.
- [8] Yeon B R, Sowndhararajan K, Jung J W, et al. Comparison of volatile composition of supercritical carbon dioxide extract from rhizome of Korean medicinal plant ‘Chun-Kung’ (*Cnidium officinale* Makino) by direct-and SPME-GC/MS[J]. International Journal of Pharmacy & Pharmaceutical Sciences, 2014,6(9):355-358.
- [9] 刘爽,杨绍群,梁刚,等. 气流吹扫-微注射器萃取技术与 GC-MS 法联用分析关苍术根茎和块根中的挥发性成分[J]. 延边大学医学学报,2012,35(1):27-30.