

新鲜和干燥川芎根、茎、叶、花挥发油的 GC-MS 分析

张丽娜¹, 赵亮², 宋宁¹, 杨范莉^{1*}

(1. 西安交通大学药学院, 陕西 西安 710061; 2. 西安交通大学第一附属医院医疗信息管理部, 陕西 西安 710061)

摘要: 目的 对新鲜和干燥川芎根、茎、叶、花挥发油进行 GC-MS 分析。方法 采用挥发油提取器提取新鲜和干燥川芎不同部位的挥发油, 结合 GC-MS 分析鉴定其化学成分及相对含量。结果 共分离鉴定出 47 种成分, 主要由苯酞类和萜烯类组成; 新鲜和干燥川芎挥发油总体相差不大, 干燥后川芎挥发油中藁本内酯相对含量稍有增加; 干燥川芎根、茎、叶、花挥发油中相同成分共 16 种, 相对含量最高的均为藁本内酯和新川芎内酯; 干燥根挥发油中苯酞类成分相对含量明显高于茎、叶、花, 萜烯类成分相对含量明显低于茎、叶、花。结论 干燥过程或可有益于川芎药效的发挥; 川芎不同部位挥发油有一定的共性, 但与根相比, 同一类成分相对含量在茎、叶、花挥发油中较大差异。

关键词: 川芎; 不同部位; 挥发油; GC-MS

中图分类号: R284.1

文献标志码: B

文章编号: 1001-1528(2021)02-0532-04

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2021.02.048

伞形科植物川芎 *Ligusticum chuanxiong* Hort, 传统以其干燥根茎入药, 性温, 味辛, 常用于活血行气、祛风止痛。现代研究表明, 川芎中含有多种活性成分, 挥发油为其主要药效成分之一, 具有改善血管功能、保护神经细胞、镇静镇痛、抗氧化等活性^[1-4]。目前对川芎的研究多集中在干燥根茎, 其地上部分挥发油化学成分及相对含量的研究仅有少量报道^[5-6]。关于川芎鲜药化学成分的研究鲜有报道, 中药材鲜药的研究对中药材药性、药效活性乃至炮制加工过程的研究起重要作用^[7]。故本实验参考色谱条件^[8], 分别对新鲜和干燥川芎根、茎、叶、花中的挥发油进行研究, 比较川芎不同部位挥发油化学成分及含量异同, 以期阐明鲜药挥发油的化学成分, 为进一步利用及开发川芎资源提供理论支持。

1 材料

川芎样品采于陕西省西安市西安交通大学药植园, 经西安交通大学牛晓峰教授鉴定为正品。GCMS-TQ8040 型气相色谱-质谱联用仪、AY120 电子天平 (日本岛津公司); 挥发油提取器 (无锡久平仪器有限公司); 正己烷 (色谱纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 无水硫酸钠 (分析纯, 西安化学试剂厂)。

2 方法与结果

2.1 色谱与质谱条件

2.1.1 色谱条件 SHIMADZU SH-Rxi-5sil MS 毛细管柱 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 载气 He (纯度≥99.99%); 体积流量 1 mL/min; 进样口温度 280 °C; 升温程序 (60 °C 保持 2 min; 4 °C/min 升至 160 °C, 保持 1 min; 1 °C/min

升至 170 °C, 保持 5 min; 5 °C/min 升至 200 °C, 保持 1 min; 4 °C/min 升至 280 °C); 进样量 1 μL; 分流比 50:1。

2.1.2 质谱条件 接口温度 250 °C; 电子轰击源 EI; 电子能量 70 eV; 扫描质量范围 m/z 45~450; 离子源温度 230 °C。

2.2 挥发油提取 精密称取新鲜根、茎、叶、花各 200 g (干燥根、茎、叶、花各 100 g, 粉碎并过 50 目筛), 置于 2 000 mL 圆底烧瓶中, 加水 800 mL, 沸石数粒, 摇匀, 按 2020 年版《中国药典》四部通则 2204 挥发油测定法甲法提取挥发油, 保持微沸 5 h。读取挥发油体积并收集所得挥发油, 加入少量无水硫酸钠, 静置。准确称取新鲜及干燥川芎各部位挥发油适量置于 10 mL 量瓶中, 加正己烷溶解并稀释至刻度, 经 0.45 μm 微孔滤膜过滤, 取续滤液进样分析, 平行分析 3 次。

2.3 结果 在“2.1”项条件下, 对新鲜及干燥不同部位川芎的挥发油进行分析, 结合 NIST 质谱数据库检索和相关文献的查阅^[9-11], 共鉴定出 47 种成分, 其中苯酞类 5 种、烯类 29 种、醇酚类 7 种、醛酮类 3 种, 其他类 3 种, 苯酞类和萜烯类为其主要成分。结果见图 1、表 1。

3 讨论

本研究每 100 g 新鲜川芎根、茎、叶、花干燥后得到 42 g 根、34 g 茎、34 g 叶、22 g 花。新鲜川芎根、茎、叶、花挥发油得率分别为 0.23%、0.08%、0.08%、0.12%; 干燥川芎根、茎、叶、花挥发油得率分别为 0.46%、0.20%、0.22%、0.42%。

收稿日期: 2019-09-26

基金项目: 国家自然科学基金项目 (81373368)

作者简介: 张丽娜 (1995—), 女, 硕士生, 从事中药物质基础研究。Tel: 15029099865, E-mail: xajdzln1995@stu.xjtu.edu.cn

* 通信作者: 杨范莉 (1980—), 女, 硕士, 实验师, 从事中药物质基础研究。Tel: 13279210168, E-mail: blueyfl21@xjtu.edu.cn

表1 新鲜及干燥川芎不同部位挥发油成分分析

种类	t_R/min	名称	相对含量/%							
			干根	鲜根	干茎	鲜茎	干叶	鲜叶	干花	鲜花
苯酞	28.382	3-正丁基苯酞	0.26	0.18	-	-	1.50	1.26	0.45	0.34
	29.074	Z-亚丁基苯酞*	0.93	0.46	4.05	1.76	1.35	1.05	0.35	0.30
	30.915	洋川芎内酯	2.72	2.60	-	-	12.05	12.48	5.76	7.04
	31.081	新川芎内酯*	3.88	4.06	13.43	9.74	12.19	17.07	17.38	18.35
	31.684	藁本内酯*	79.30	77.18	46.95	45.79	32.77	31.60	34.52	28.97
烯	4.965	α -侧柏烯	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-
	5.158	α -蒎烯	2.80	3.24	0.96	0.84	0.01	-	0.17	0.12
	5.574	茨烯	0.02	0.03	-	-	-	-	-	-
	6.169	桉烯	0.09	0.12	-	0.07	-	-	0.07	0.05
	6.313	(-)- β -蒎烯	0.11	0.16	-	-	-	-	0.07	0.04
	6.616	月桂烯*	0.37	0.50	4.89	5.41	0.15	0.18	3.03	2.69
	7.124	α -水芹烯	0.08	0.10	-	-	-	-	0.19	0.14
	7.447	α -松油烯	0.02	0.02	-	-	-	-	-	0.02
	7.827	右旋柠檬烯	0.31	0.35	0.19	0.13	-	-	-	-
	7.869	β -水芹烯	0.27	0.34	0.13	0.16	-	-	7.90	6.01
	8.029	(E)- β -罗勒烯*	0.04	0.06	2.21	2.33	0.05	0.05	0.21	0.20
	8.367	罗勒烯*	0.04	0.07	2.06	2.64	0.05	0.05	0.21	0.24
	8.756	γ -萜品烯*	1.38	1.75	1.46	1.57	0.04	0.05	0.07	0.07
	9.667	(+)-4-萜烯	2.50	3.04	0.13	0.13	-	-	-	-
	20.218	β -榄香烯*	0.18	0.27	1.80	2.28	2.06	1.99	1.75	2.07
	21.110	β -柏木烯	0.06	0.07	-	-	-	-	-	-
	21.198	β -石竹烯*	0.03	0.08	2.29	2.47	6.14	5.74	3.55	4.37
	21.413	萜澄茄烯	0.58	0.66	-	-	-	-	-	-
	21.536	大根香叶烯 B	0.04	0.05	-	-	0.12	0.13	0.09	0.11
	22.313	金合欢烯*	0.14	0.19	0.53	0.87	5.21	4.12	4.97	5.93
22.360	α -律草烯	-	-	0.44	0.46	-	-	-	-	
23.194	γ -杜松烯*	0.07	0.10	0.60	0.79	3.38	3.30	0.70	0.92	
23.444	β -瑟林烯*	1.42	1.97	11.49	14.19	13.91	13.04	12.21	15.04	
23.532	(-)- α -香柑油烯*	0.05	0.08	1.14	1.88	2.52	2.09	0.47	0.71	
23.668	α -芹子烯*	0.97	1.19	3.45	4.65	4.32	4.06	3.05	3.91	
23.969	α -法呢烯*	0.03	0.05	0.42	0.72	1.16	1.00	0.22	0.34	
24.389	β -杜松烯*	0.01	0.01	0.15	0.12	0.30	0.35	0.52	0.39	
24.557	β -倍半水芹烯	0.02	0.03	-	-	-	-	-	-	
25.621	γ -古芸烯	0.10	0.13	0.23	0.35	0.34	-	0.34	0.39	
醇酚	3.471	叶醇	-	-	-	-	-	0.08	-	-
	3.701	正己醇	-	-	-	-	-	0.03	-	-
	12.948	4-萜烯醇	0.02	0.02	-	-	-	-	-	-
	20.530	甲基丁香酚	0.03	0.01	-	-	-	-	-	-
	26.161	匙叶桉油烯醇	0.12	0.10	0.25	0.22	0.29	0.23	-	-
	26.963	胡萝卜烯醇	-	0.01	-	-	-	-	0.41	0.39
	27.115	雪松醇	0.05	0.06	-	-	-	-	-	-
醛酮	3.437	2-己烯醛	-	-	-	-	0.08	0.05	0.02	-
	7.004	正辛醛	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-
	17.441	2-羟基-5-甲基苯乙酮	0.75	0.45	-	-	-	-	-	-
其他	16.603	乙酸冰片酯	0.03	0.05	-	-	-	-	0.05	-
	7.671	邻-异丙基苯	0.16	0.13	0.75	0.43	0.01	-	0.03	-
	27.316	肉豆蔻醚	-	-	-	-	-	-	1.24	0.85

注: * 为共有成分, - 为未检出。

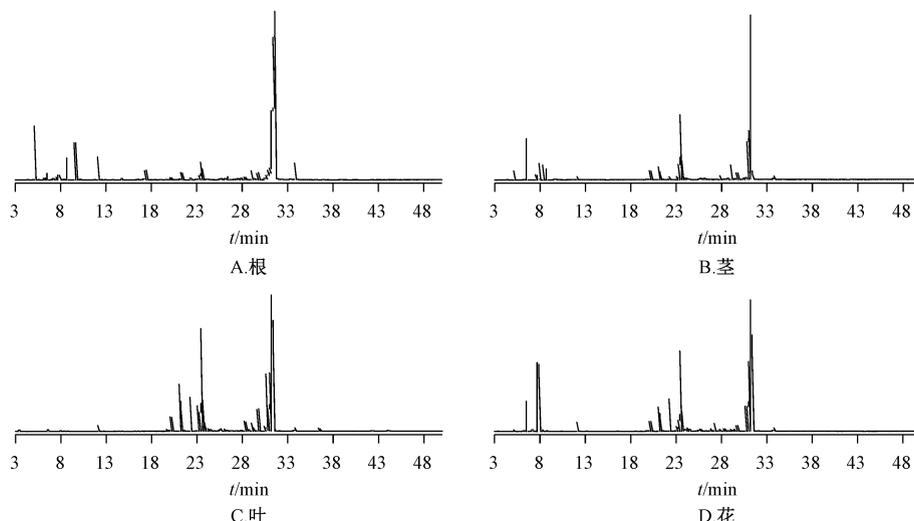


图1 干燥川芎不同部位挥发油总离子流图

干燥前后川芎根、茎、叶、花挥发油中成分种类及相对含量相差不大, 藁本内酯含量稍有增加, 川芎根由 77.18% 增至 79.30%、茎由 45.79% 增至 46.95%、叶由 31.60% 增至 32.77%、花由 28.97% 增至 34.52%。药理学研究表明藁本内酯可剂量依赖性的抑制模型大鼠动脉血栓^[12]; 保护血管内皮细胞^[13]; 抑制促炎趋化因子的表达缓解神经炎症反应^[14], 对川芎药效的发挥起重要作用。干燥后川芎各部位挥发油中藁本内酯含量的增加提示干燥过程可能有益于川芎挥发油药效的发挥。

以干燥品为例, 川芎根中得到 41 种成分, 其中苯酞类 5 种, 相对含量之和在根挥发油总量中占比最高, 烯类 28 种、醇酚类 4 种、醛酮类 2 种、其他类 2 种, 相对含量最高的为苯酞类成分藁本内酯, 其次是新川芎内酯、烯类成分 α -蒎烯; 茎中共分离得到 24 种成分, 苯酞类 3 种, 相对含量之和在茎挥发油总量中占比最高, 烯类 19 种, 醇酚类 1 种, 未检测到醛酮类, 其他类 1 种, 藁本内酯相对含量最高, 其次是新川芎内酯、*B*-蒎烯; 叶中共得到 24 种成分, 其中苯酞类成分 5 种, 相对含量之和在叶挥发油总量中占比最高, 烯类 16 种, 醇酚类 1 种, 醛酮类 1 种, 其他类 1 种, 藁本内酯相对含量最高, 其次是新川芎内酯、*B*-蒎烯; 花中共得到 30 种成分, 其中苯酞类 5 种, 相对含量之和在花挥发油总量中占比最高, 烯类 20 种, 醇酚类 1 种, 醛酮类 1 种, 其他类 3 种, 藁本内酯相对含量最高, 其次是新川芎内酯、*B*-蒎烯。

川芎各部位挥发油中均以苯酞类成分含量最高, 尤以根中为甚。苯酞类作为其特征成分之一, 是川芎挥发油调节血管功能的主要活性成分^[15-17]。根挥发油中苯酞类成分相对含量明显高于茎、叶、花, 在一定程度上解释了川芎历来以根茎入药的原因; 但同时川芎茎、叶、花挥发油中苯酞类成分也有一定的含量, 且与根相比, 茎、叶、花挥发油中有 16 种成分与其相同, 这些成分相对含量之和分别占根、茎、叶、花挥发油总量的 88.84%、96.92%、85.60%、83.21%, 相对含量最高的均为藁本内酯和新川

芎内酯, 提示有扩大川芎药源的可能性, 但具体的药效及活性研究有待深入。

41 种成分中有 28 种是烯类, 表明烯类也是川芎挥发油的重要组成成分。研究表明烯类成分作为存在于植物体内的一大类成分具有抗肿瘤^[18]、抗过敏^[19]、抑菌^[20]等多种药理活性, 相较于根、茎、叶、花挥发油中烯类成分较高的含量提示川芎茎、叶、花可能具有其他的功效用途^[21-22]。

参考文献:

- [1] 杜旌畅, 谢晓芳, 熊亮, 等. 川芎挥发油的化学成分与药理活性研究进展[J]. 中国中药杂志, 2016, 41(23): 4328-4333.
- [2] 杨金蓉, 李祖伦, 胡荣, 等. 川芎挥发油解热作用及其对家兔下丘脑 5-HT、DA 含量的影响[J]. 中药药理与临床, 2003, 19(2): 17-19.
- [3] 梁爽, 王源, 冯怡, 等. 洋川芎内酯 I 在制备治疗中枢神经系统神经退行性疾病药物中的应用: 中国, CN 106265634 A[P]. 2017-01-04.
- [4] 王月, 刘露丝, 刘娟, 等. 川芎油对氯化钴损伤 PC12 细胞保护作用及其活性成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2017, 29(11): 1940-1945.
- [5] 黄远征, 溥发鼎. 川芎叶精油的化学成分[J]. 云南植物研究, 1988, 10(2): 227-230.
- [6] 郭平, 李祖伦, 陈红, 等. 川芎地上部分挥发油化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 1993, 18(9): 551-552; 574.
- [7] 杜双有, 杨明华. 从鲜益母草胶囊的研制谈中药鲜品的开发[J]. 中国中药杂志, 2002, 27(10): 803-804.
- [8] 汪杨丽, 严铸云, 马云桐, 等. 不同品种和产地川芎油 GC-MS 分析[J]. 中成药, 2010, 32(8): 1433-1435.
- [9] 黄相中, 张润芝, 刘飞, 等. 云南产川芎叶挥发油的化学成分分析[J]. 食品科学, 2011, 32(10): 175-179.
- [10] 柯荣棠, 曾廣方. 川芎化学成分研究[J]. 化学学报, 1957, 25(4): 246-249.

- [11] 潘明凤. 川芎的化学成分研究与多指标成分的含量测定[D]. 成都: 西南交通大学, 2014.
- [12] Zhang L, Du J R, Wang J, et al. Z-ligustilide extracted from *Radix Angelica Sinensis* decreased platelet aggregation induced by ADP *ex vivo* and Arterio-venous shunt thrombosis *in vivo* in rats[J]. *Yakugaku Zasshi*, 2009, 129(7): 855-859.
- [13] 杜旌畅. 川芎挥发油保护血管内皮细胞有效成分筛选及藁本内酯的作用机制研究[D]. 成都: 成都中医药大学, 2017.
- [14] 汪雪, 赵林霞, 张志军, 等. 藁本内酯抑制小胶质细胞中NF- κ B介导的趋化因子表达[J]. 中国疼痛医学杂志, 2018, 24(7): 496-502.
- [15] 田京伟, 傅风华, 蒋王林, 等. 川芎苯酚对大鼠局部脑缺血的保护作用及机理探讨[J]. 中国中药杂志, 2005, 30(6): 466-468.
- [16] 宋向岗, 周威, 陈超, 等. 基于分子对接方法的川芎治疗脑缺血物质基础及分子机制研究[J]. 中国中药杂志, 2015, 40(11): 2195-2198.
- [17] 李斌. 川芎油软胶囊治疗偏头痛急性发作期(血瘀证)即刻止痛作用效果的临床研究[D]. 成都: 成都中医药大学, 2012.
- [18] 关晓燕. 榄香烯对人胶质瘤U251细胞株体外放射增敏机制研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- [19] Nam S Y, Chung C K, Seo J H, et al. The therapeutic efficacy of α -pinene in an experimental mouse model of allergic rhinitis[J]. *Int Immunopharmacol*, 2014, 23(1): 273-282.
- [20] 夏忠弟, 余俊龙. α -蒎烯对白色念珠菌生物合成的影响[J]. 中国现代医学杂志, 2000, 10(1): 44; 46.
- [21] 严颖, 赵慧, 邹立思, 等. 基于LC-Triple TOF MS/MS技术分析杜仲不同药用部位化学成分差异[J]. 质谱学报, 2018, 39(1): 101-111.
- [22] 顾俊菲, 宿树兰, 彭珂毓, 等. 丹参地上部分资源价值发现与开发利用策略[J]. 中国现代中药, 2017, 19(12): 1659-1664.

大籽猕猴桃种质资源探究

玛青, 舒舰辉, 方津津, 吴尚林, 杨哲诚, 张浩聪, 陆胤*
(浙江树人大学生物与环境工程学院, 浙江杭州 310015)

摘要: 目的 探究濒危药用植物大籽猕猴桃的种质资源。方法 以浙江及周边地区的大籽猕猴桃及其近缘种为主要研究对象, 进行生药学研究, 分析生境尤其是土壤理化性状, 进行EST-SSR多态性分析。结果 通过研究, 了解大籽猕猴桃的生长环境特点, 构建了大籽猕猴桃及其常见混淆品的鉴别要点, 并在大量引物中筛选出3个具有多态性的EST-SSR分子标记AM-es03、AM-es06和AM-es093。结论 本研究基于群体思想, 对大籽猕猴桃植物资源进行了遗传多样性系统分析和种质评价, 以期为后续大籽猕猴桃的遗传结构、遗传变异、药材道地性分析奠定基础。

关键词: 大籽猕猴桃; 种质资源; 分子标记

中图分类号: R282

文献标志码: B

文章编号: 1001-1528(2021)02-0535-05

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2021.02.049

分子标记在种质资源多样性研究中有着广泛的应用。DNA水平的多态性主要表现核苷酸序列的差异, 对于任何类型的核苷酸序列的差异都可用分子标记技术对其进行检测。其中简单重复序列(SSR)又称微卫星序列^[1], 是由1~6个核苷酸的串联重复单元组成的一类DNA序列。2005年以来, 第2代高通量测序技术的发展为规模化遗传变异检测和标记位点开发带来了新机遇。SSR可从表达序列标签库(EST)或转录组测序数据中挖掘, 称之为EST-

SSR^[2]。与基因组SSR相比, EST-SSR开发相对较易, 但其多态性相对较低。筛选高多态性的EST-SSR分子标记对于遗传研究与种质资源评价均具有重要的价值。目前, 基于转录组信息进行SSR标记引物开发在忍冬 *Lonicera japonica*、丹参 *Salvia miltiorrhiza*、红豆杉 *Taxus cuspidata*、三七 *Panax notoginseng*、紫苏 *Perilla frutescens* 和杜仲 *Eucommia ulmoides* 等药用植物上得到有效应用^[3]。

大籽猕猴桃 *Actinidia macrosperma* 为抗癌中药猫人参的

收稿日期: 2019-06-03

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(31600257); 浙江省科技厅公益研究项目(2016C32022); 浙江省自然科学基金青年基金项目(LQ19C020005); 杭州市科技项目(20130932H25)

作者简介: 玛青(1990—), 女, 博士, 研究方向为植物系统进化。Tel: 15858208118, E-mail: 1017938412@qq.com

* **通信作者:** 陆胤(1980—)女, 教授, 研究方向为植物资源学。Tel: (0571) 88297100, E-mail: luyin_zjsru@aliyun.com

网络出版日期: 2019-09-17

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1368.R.20190917.1356.002.html>