

藏药曲玛孜挥发油化学成分的 GC-MS 分析

王洪玲^{1,2}, 朱继孝^{1,2}, 任刚^{1,2}, 蒋伟^{1,2}, 李敏^{1,2}, 梁健^{1,2*}, 钟国跃^{1,2}

(1. 江西中医药大学中药资源与民族药研究中心, 江西南昌 330004; 2. 江西民族传统药现代科技与产业发展协同创新中心, 江西南昌 330004)

摘要 [目的]研究藏药曲玛孜 2 种基原植物西伯利亚蓼和小大黄挥发油的化学组成。[方法]采用水蒸气蒸馏法和气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术鉴定藏药曲玛孜挥发油化学成分。[结果]从藏药西伯利亚蓼挥发油中共鉴定 19 个成分,包括萜类、芳香化合物、脂肪烃类等,其中主要含有植醇(35.81%)、植酮(13.28%)、萜(4.79%)、亚麻酸甲酯(3.46%);藏药小大黄挥发油的主要成分为(Z,E)-2,13-十八烷二烯-1-醇(29.99%)、大黄酚(15.18%)、萜(13.98%)、棕榈酸(7.00%),结构类型涉及脂肪醇类、萜醌类、萜类等 29 个成分。[结论]藏药曲玛孜 2 种基原植物西伯利亚蓼和小大黄挥发油中主要成分组成相差较大,该研究为揭示曲玛孜品种整理、资源保护和合理利用提供一定的化学基础。

关键词 曲玛孜;挥发油;GC-MS;化学成分

中图分类号 S567 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2016)21-088-03

GC-MS Analysis of Chemical Composition of Essential Oil from Tibetan Medicine Qumazi

WANG Hong-ling^{1,2}, ZHU Ji-xiao^{1,2}, REN Gang^{1,2}, LIANG Jian^{1,2*} et al (1. Research Center of Traditional Chinese Medicine Resources and Minority Medicine, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang, Jiangxi 330004; 2. Collaborative Innovation Center for the Modern Technology and Industrial Development of Jiangxi Minority Traditional Medicine, Nanchang, Jiangxi 330004)

Abstract [Objective] To study chemical composition of the essential oil of Tibetan medicine Qumazi. [Method] Essential oil of Tibetan medicine Qumazi was identified by using water vapor distillation and GC-MS. [Result] The major components of *Polygonum sibiricum*, involving terpenes, aromatic compounds and aliphatic hydrocarbons, were phytol (35.81%), phytone (13.28%), naphthalene (4.79%), methyl linolenate (3.46%). Meanwhile, the essential oil of *Rheum pumilum* was mainly including in fatty alcohols, anthraquinones, terpenes and the main volatile components of *Rheum pumilum* were Z, E-2, 13-octadecadien-1-ol (29.99%), chrysophanol (15.18%), naphthalene (13.98%), n-hexadecanoic acid (7.00%). [Conclusion] Great diversities in the constituents were found between *Polygonum sibiricum* and *Rheum pumilum*. The research provided chemical basis for the understanding, resource protection and appropriate utilization of Tibetan medicine Qumazi.

Key words Qumazi; Essential oil; GC-MS; Chemical constituents

曲玛孜为特色的藏药材,在藏医药文献《晶珠本草》^[1]、《新修晶珠本草》^[2]、《藏药志》^[3]、《中华藏本草》^[4]等中均有记载,具有清热、消肿、除烦、治疗黄水病、恶性腹水的功能。曲玛孜在南派和北派藏医中的药用品种有一定差别,主要涉及到蓼科大黄属多种大黄和蓼属植物西伯利亚蓼。关于曲玛孜药材的基原植物,《中国药典》(2010年版)正文及附录均未收录,《藏药标准》^[5]在曲玛孜条下收录了蓼科植物小大黄 *Rheum pumilum* Maxim. 和西伯利亚蓼 *Polygonum sibiricum* Laxm.。江西中医药大学专家对曲玛孜的基原品种进行市场调研,发现小大黄(*R. pumilum*)和西伯利亚蓼(*P. sibiricum*)是藏药曲玛孜的主流品种。目前有关曲玛孜相关研究较少^[6-9],未见曲玛孜挥发油研究报道。因此,该研究首次对曲玛孜的 2 种基原植物小大黄和西伯利亚蓼挥发油进行 GC-MS 分析,为规范曲玛孜品种整理、促进其资源保护与合理利用提供一定的化学基础。

1 材料与方

1.1 试材 藏药西伯利亚蓼和小大黄于 2013 年 10 月采自西藏自治区昌都,由江西中医药大学钟国跃教授鉴定为蓼属植物西伯利亚蓼 *Polygonum sibiricum* Laxm. 和大黄属植物小大黄

Rheum pumilum Maxim.。无水硫酸钠和乙醚均购买于西陇化工股份有限公司,均为分析纯。

1.2 仪器 Agilent 7890A/5975C 型气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦公司);色谱柱为 DB-5 石英毛细管柱(0.25 μm × 250 μm × 30.0 m);可调式电热套(北京科伟永兴仪器有限公司);CP313 型电子天平(广州市怡华新电子有限公司)。

1.3 挥发油的提取 根据 2010 版《中国药典》提取挥发油方法^[10],在相同条件下对藏药曲玛孜的 2 种基原植物西伯利亚蓼的全草和小大黄的根进行挥发性成分的提取。称取粉碎后的西伯利亚蓼和小大黄粉末各 100.0 g,加入蒸馏水 1 000 mL,采用常压水蒸气蒸馏法提取其挥发油,提取时间为 2.0 h,共提取 2 次,合并所得到的挥发油用少量乙醚反复溶出并用无水硫酸钠进行干燥,待测挥发油。

1.4 气相色谱条件 石英毛细管柱(0.25 μm × 30 m × 0.25 μm),载气为纯度 99.999% 的氦气,选择气室温度为 250 °C,初始温度设定为 60 °C,同时保持 1 min;此后,以 5 °C/min 速度升至 200 °C;达 200 °C 后以 4 °C/min 速度上升至 250 °C,升温至 250 °C 后保持 10 min。进样口温度设为 250 °C,流速 1.0 mL/min;进样量设定为 2 μL,分流比为 20:1。离子化方式为 EI 离子源,其温度设定为 200 °C,电离电压设为 70 eV,四极杆温度设定 150 °C,溶剂延迟设定 3.00 min,扫描范围选择 m/z 40.0 ~ 350 amu。

2 结果与分析

2.1 藏药西伯利亚蓼挥发油的化学成分 由图 1 和表 1 可

基金项目 江西省卫生厅项目(2014A020);江西省民族药协同创新中心子课题(JXXT201402024);江西中医药大学重点学科青年教师培养计划(2013jzzdxk041);江西中医药大学博士启动基金(2014BS010)。

作者简介 王洪玲(1983-),女,山东威海人,讲师,博士,从事天然药物活性成分研究。*通讯作者,讲师,博士,从事中药质量控制及药效物质基础研究。

收稿日期 2016-06-22

知,此次鉴定的 19 个成分占西伯利亚蓼挥发油总量的 80.31%,化合物类型以萜类、芳香化合物、脂肪烃类为主,其中含量在 2% 以上的成分有植醇(35.81%)、植酮(13.28%)、萘(4.79%)、亚麻酸甲酯(3.46%)、正十八烷(3.18%)、正二十五烷(2.72%)、邻苯二甲酸二仲丁酯(2.54%)、邻苯二甲酸二丁酯(2.32%)、正二十一烷(2.29%)、亚油酸(2.05%)。植醇是一链形二萜类含氧化合物,广泛分布于植物中,是组成叶绿素的一个部分,一般用作合成维生素 K₁ 和维生素 E 的原料;植酮常用作中间体,用于合成异植物纯和橙花叔醇(配制食用香精的原料);萘是工业上最重要的稠环芳香烃,用于驱虫剂(卫生球或樟脑丸),也用作制备染料、树脂等。

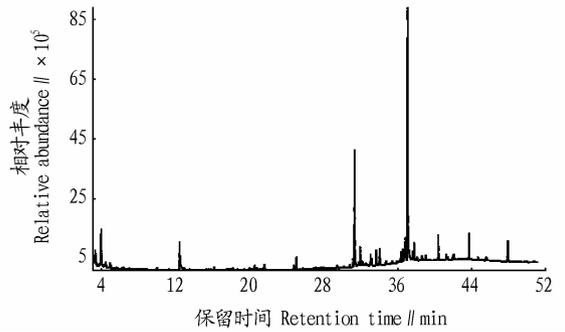


图 1 藏药西伯利亚蓼挥发油 GC-MS 分析总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of volatile oil from *Polygonum sibiricum*

表 1 藏药西伯利亚蓼挥发油主要化学成分

Table 1 Main constituents of the volatile oil from *Polygonum sibiricum*

编号 No.	保留时间 Retention time//min	化合物 Compounds	分子式 Molecular formula	相对分子量 Relative molecular weight	相对含量 Relative content//%
1	4.49	间二甲苯	C ₈ H ₁₀	106	0.93
2	12.46	萘	C ₁₀ H ₈	128	4.79
3	20.58	香叶基丙酮	C ₁₃ H ₂₂ O	194	0.52
4	21.62	反式紫罗酮	C ₁₃ H ₂₀	192	0.95
5	25.08	雪松醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1.42
6	31.33	植酮	C ₁₈ H ₃₆ O	268	13.28
7	31.92	邻苯二甲酸二仲丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	2.54
8	33.18	棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	0.81
9	33.66	异植醇	C ₂₀ H ₄₀ O	296	1.55
10	34.03	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	2.32
11	36.66	(Z,Z)-9,12-十八烷二烯酸甲酯	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	294	0.71
12	36.80	亚麻酸甲酯	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292	3.46
13	37.05	植醇	C ₂₀ H ₄₀ O	296	35.81
14	37.76	亚油酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	2.05
15	38.60	1-氯代-正十九烷	C ₁₂ H ₂₅ Cl	204	0.51
16	40.37	正二十一烷	C ₂₁ H ₄₄	296	2.29
17	42.04	正二十四烷	C ₂₄ H ₅₀	338	0.47
18	43.67	正二十五烷	C ₂₅ H ₅₂	352	2.72
19	47.85	正十八烷	C ₁₈ H ₃₈	254	3.18

2.2 藏药小大黄挥发油的化学成分 由表 2 和图 2 可知,经 GC-MS 定性分析从小大黄根中共鉴定出 29 个化学成分,占其总量的 94.98%,其结构类型主要涉及脂肪醇类、萜醌类、萜类,其中相对含量较高的为(Z,E)-2,13-十八烷二烯-1-醇(29.99%)、大黄酚(15.18%)、萘(13.98%)、棕榈酸(7.00%)、辛烷(6.51%)等。

3 结论与讨论

通过对小大黄和西伯利亚蓼 2 种植物挥发油成分的对比如发现,除 2 种植物的挥发油中主要涉及脂肪醇类、萜醌类、萜类化合物外,藏药西伯利亚蓼中挥发油中的大量成分为植醇(35.81%),而在小大黄中未见该成分,究其原因可能与 2 种植物的用药部位不同有关,小大黄仅以根入药,而西伯利亚蓼以全草入药。此外,藏药小大黄挥发油中发现淡黄色的油状物质推测为大黄酚易随溶剂挥出所致,这与唐古特大黄挥发油的研究结果相似^[11],与掌叶大黄^[12]、唐古特大黄相

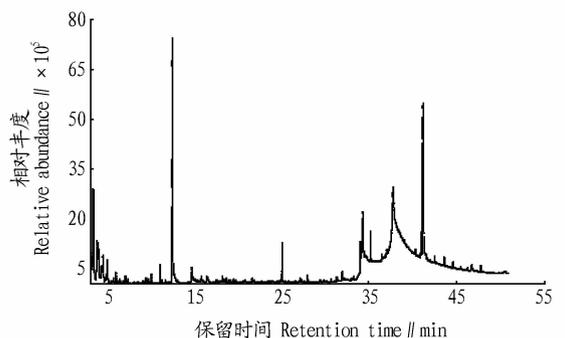


图 2 藏药小大黄根部挥发油总离子流图

Fig. 2 Total ion chromatogram of volatile oil from roots of *Rheum pumilum*

比,小大黄挥发油中棕榈酸的含量较少(与光茎大黄^[13]相似),仅为 7.00%,以上数据也为大黄属的资源开发与利用提供一定的科学依据。

表2 藏药小大黄根部挥发油主要化学成分

Table 2 Main constituents of the volatile oil from roots of *Rheum pumilum*

编号 No.	保留时间 Retention time//min	化合物 Compounds	分子式 Molecular formula	相对分子量 Relative molecular weight	相对含量 Relative content//%
1	3.39	辛烷	C ₈ H ₁₈	114	6.51
2	3.88	4-甲基环己酮	C ₈ H ₁₂ O	112	4.12
3	4.49	间二甲苯	C ₈ H ₁₀	106	2.38
4	5.00	壬烷	C ₉ H ₂₀	128	1.80
5	7.08	2-正戊基呋喃	C ₉ H ₁₄ O	138	0.33
6	9.46	2-氧代辛酸	C ₈ H ₁₄ O ₃	158	0.20
7	10.04	壬醛	C ₉ H ₁₈ O	142	0.42
8	11.06	3-壬烯-2-酮	C ₉ H ₁₆ O	140	0.90
9	12.46	萘	C ₁₀ H ₈	128	13.98
10	14.71	γ-辛内酯	C ₈ H ₁₄ O ₂	142	1.46
11	15.84	正十四烷	C ₁₄ H ₃₀	198	0.28
12	16.46	4-乙炔基愈创木酚	C ₉ H ₁₀ O ₂	150	0.75
13	18.22	N-甲基-1,3-丙二胺	C ₄ H ₁₂ N ₂	88	0.50
14	25.07	(+)-α-柏木萜烯	C ₁₅ H ₂₄	204	1.86
15	27.96	2,2',5,5'-四甲基联苯基	C ₁₆ H ₁₈	210	0.37
16	31.94	邻苯二甲酸二异丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	0.51
17	34.05	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	0.61
18	34.31	棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	7.00
19	34.60	棕榈油酸	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254	0.47
20	35.20	十八醛	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	256	1.25
21	36.49	十八烯	C ₁₈ H ₃₆	252	0.39
22	37.05	2-羟基环十五酮	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	240	0.48
23	37.77	(Z,E)-2,13-十八烷二烯-1-醇	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	266	29.99
24	39.10	亚油酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	0.34
25	40.37	2-辛基环丙烷辛醛	C ₁₉ H ₃₆ O	280	0.23
26	41.00	2-十七碳烯醛	C ₁₇ H ₃₂ O	252	1.46
27	41.21	大黄酚	C ₁₅ H ₁₀ O ₄	254	15.18
28	43.68	正二十烷	C ₂₀ H ₄₂	282	0.78
29	47.85	正十八烷	C ₁₈ H ₃₆	252	0.43

综上所述,藏药曲玛孜2种法定基原植物西伯利亚蓼和小大黄挥发油中主要涉及脂肪醇类、萜醌类、萜类化合物,但具体化学成分组成相差较大,该研究为曲玛孜的品种整理和资源开发提供了一定的数据支持,后期有必要从化学成分、药理活性和植物亲缘关系的角度对藏药曲玛孜的基源植物进行深入研究。

参考文献

- [1] 帝玛尔·丹增彭措. 晶珠本草(藏文版)[M]. 上海:上海科学技术出版社,1986:94.
- [2] 罗达尚. 新修晶珠本草[M]. 成都:四川科学技术出版社,2004:219.
- [3] 中国科学院西北高原生物研究所. 藏药志[M]. 西宁:青海人民出版社,1991:85.
- [4] 罗达尚. 中华藏本草[M]. 北京:民族出版社,1997:50.
- [5] 西藏、青海、四川、甘肃、云南、新疆卫生局. 藏药标准[S]. 西宁:青海人

- 民出版社,1979:35.
- [6] 王晓云,王洪玲,张亚梅,等. 西伯利亚蓼醇提取物对高尿酸生成和排泄的影响研究[J]. 中药新药和临床药理,2015,26(5):626-631.
- [7] 郑俊华,张立力,楼之岑. 大黄属植物化学成分分析[J]. 北京医科大学学报,1991,23(1):51-53.
- [8] 戴晓明,吴慧平,陈亮,等. 小大黄对 ox-LDL 诱导血管平滑肌细胞增生的影响[J]. 中国中医药科技,2007,14(5):345-347.
- [9] 王索安,完德才让,李跃华,等. 小大黄对药物性损伤影响的实验研究[J]. 江苏中医药,2003,24(1):51-53.
- [10] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[S]. 北京:化学工业出版社,2005:57.
- [11] 王雪峰,郑俊华,陈青云. GC/MS 对唐古特大黄挥发油化学成分的研究[J]. 中国药学杂志,1995,30(12):719-720.
- [12] 张丙生,王树槐,宋根萍,等. 大黄挥发油化学成分的研究[J]. 中草药,1992,23(8):165-166.
- [13] 王亚娟,魏玉辉,王晓华,等. 光茎大黄挥发油成分分析及体外抑菌活性初步研究[J]. 中药材,2006,29(10):1072-1074.

科技论文写作规范——工作单位

在圆括号内书写作者的工作单位(用全称)、城市名及邮政编码。若为外国的工作单位,则加国名。多个作者不同工作单位时,在名字的右上角分别加注1、2,和地址前注1、2。