

★论著★

不同产地不同采收期当归挥发性成分动态积累规律与适宜采收期分析*

葛月兰¹, 钱大玮¹, 段金廛^{1*}, 宋秉生², 宿树兰¹, 尚尔鑫¹, 严辉¹, 何子清²

(1. 南京中医药大学, 南京 210046; 2. 甘肃岷归中药材科技有限公司, 兰州 730010)

摘要 目的: 对不同产地不同采收期当归挥发性成分的动态积累规律进行分析, 以评价当归药材的适宜采收期。方法: 采用 GC-MS 法分析鉴定当归的挥发性成分, 分析条件为: Agilent HP-5 MS 石英毛细管色谱柱 (0.25 mm × 30 m × 0.25 μm), 进样口温度 230℃, 程序升温, 分流比 15:1, 氦气流速 1 mL·min⁻¹。结果: GC-MS 法分析鉴别当归挥发油中 32 个成分, 其中正丁烯基酞内酯、异丁烯基酞内酯、Z-藁本内酯、E-藁本内酯 4 种主成分总量约占总油的 53% 以上。相似度与聚类分析结果表明, 不同产地当归在 10 月份时挥发性成分组成及相对含量具有良好的相似性; 同一产地不同采收期当归药用部位挥发性成分的组成及相对含量变幅较大。结论: 不同产地当归挥发性成分组成具有较好的相似性, 反映了当归种质的遗传稳定性; 当归在不同的生长期挥发性成分组成及含量相差较大, 提示该类成分的合成与其生长周期密切相关。对不同产地不同采收期当归主要活性部位挥发性成分的动态积累规律分析评价表明, 当归药材传统采收期在秋末冬初 (10 月份) 是适宜的。

关键词: 当归; 挥发性成分; 动态积累规律; 相似度与聚类分析; 适宜采收期

中图分类号: R917 文献标识码: A 文章编号: 0254-1793(2009)04-0517-07

Studies on the dynamic accumulations of Radix Angelicae Sinensis volatile constituents in different regions and harvest times and the appropriate harvest time*

GE Yue-lan¹, QIAN Da-wei¹, DUAN Jin-ao^{1*}, SONG Bing-sheng²,
SU Shu-lan¹, SHANG Er-xin¹, YAN Hu¹, HE Zi-qing²

(1. Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210046, China)

(2. Gansu Minguo Traditional Chinese Medicine Technology Co., Ltd., Lanzhou 730010, China)

Abstract Objective To analysis the dynamic accumulations of volatile constituents in the Radix Angelicae Sinensis from different regions and harvest times and determine the appropriate harvest time **Methods** The GC-MS method was used for identification of the components in volatile constituents of Radix Angelicae Sinensis. The temperature programmed processes was performed on the column of Agilent HP-5 MS quartz capillary column (0.25 mm × 30 m × 0.25 μm). Split injection was conducted with a split ratio of 15:1. The injector temperature was 230℃, the flow rate was 1 mL·min⁻¹. **Results** 32 compounds were identified in volatile constituents of Radix Angelicae Sinensis by the GC-MS method. The contents of butylenephthalide, isobutylenephthalide, Z-ligustilide and E-ligustilide were more than 53% in the total volatile constituents. The results of similarity evaluation and hierarchical cluster analysis showed that the components and its relative contents in volatile constituents had higher similarity degrees from different regions in October with differences in the same regions within different harvest times. **Conclusions** The components in volatile constituents of Radix Angelicae Sinensis have better similarity degrees from different regions, these reflect the genetic stability of germplasm of *Angelica sinensis*. The components show larger differences from different harvest times, which show the synthesis of such components is closely related to its growth cycle. Dynamic analysis and evaluation show that the appropriate harvest time of *Angelica sinensis* is its traditional harvest time in late autumn (October).

* “十一五”国家科技支撑计划 (NO. 2006BAI09B05-1; 2007BAI37B02)

** 通讯作者 Tel: (025) 85811116 E-mail: dj@njutcm.edu.cn

Key words *Angelica sinensis*; volatile constituents; dynamic accumulations; similarity evaluation and hierarchical cluster analysis; the appropriate harvest time

当归 *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels 为伞形科当归属植物, 根为其药用部位^[1]。当归入肝、心、脾经, 药性甘、辛、温, 具有补血活血、调经止痛、润燥滑肠等功效。当归主要活性成分为富含具有内酯结构的苯酞类、芳香酸及其酯类等挥发性成分, 以及糖类、脑苷类成分等^[2~4]。当归挥发性成分在解痉、镇痛、抗炎、抑制血小板聚集, 以及清除自由基和抗氧化等方面具有显著的药理活性^[5,6], 在临床上多用于妇女血虚痛经、产后血瘀腹痛等疾病^[5]。本实验对我国不同产地不同采收期的当归样品挥发性成分从其动态变化与积累规律等方面进行了较为系统的分析评价, 为当归药材传统采收期的合理性提供现代认识, 为指导当归药材生产与临床应用提供借鉴。

1 仪器、试剂和样品

Agilent 6890N 气相色谱仪 (Palo Alto, CA, USA), 5973B 质谱仪 (Palo Alto, CA, USA), Agilent 色谱工作站 (Agilent Technologies Palo Alto, CA)。

乙醚为分析纯。

当归样品分别采自甘肃省岷县农业局中药材示范园区、四川省宝兴县陇东镇崇兴村大包元中药材种植基地、云南省鹤庆县马厂村, 经南京中医药大学段金廛教授鉴定为伞形科植物当归 *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels 的根。样品信息见表 1。

表 1 当归实验样品信息表

Tab 1 The table of sample Radix Angelicae Sinensis

产地 (producing area)	采收期 (harvest time)	样品编号 (sample No.)
甘肃省岷县农业局中药材示范园区	2007-08-14	GM-8
(Agriculture Demonstration Garden of	2007-09-17	GM-9
Chinese Herbal Medicines Minxian Gansu)	2007-10-14	GM-10
	2007-11-03	GM-11
四川省宝兴县陇东镇崇兴村大包元中	2007-08-15	SB-8
药材种植基地 (Dabaoyuan Chinese Herbal	2007-09-28	SB-9
Cultivation Base Chongxing village, Longdong	2007-10-08	SB-10
town Baoxing Sichuan)	2007-11-18	SB-11
云南省鹤庆县草海镇马厂村 (Machang	2007-08-12	YH-8
village Caohai town Heqing Yunnan)	2007-09-20	YH-9
	2007-10-11	YH-10
	2007-11-29	YH-11

2 不同产地不同采收期当归挥发油得率的考察

精密称取当归样品粉末约 10.0 g 于圆底烧瓶中, 加乙醚 200 mL, 40℃水浴回流 2 h 滤过, 残渣用

少量乙醚洗涤, 收集滤液于 50℃水浴挥去乙醚, 得当归挥发油, 称重。根据样品重量计算挥发油得率, 结果见表 2。

表 2 不同产地不同采收期当归挥发油得率 (n=2)

Tab 2 The yield rate of volatile constituents of Radix Angelicae Sinensis from different regions and harvest times

样品编号 (sample No.)	得率 (yield rate) %	样品编号 (sample No.)	得率 (yield rate) %
GM-8	0.99	SB-10	1.88
GM-9	1.74	SB-11	1.47
GM-10	2.04	YH-8	1.97
GM-11	2.33	YH-9	2.04
SB-8	1.52	YH-10	2.60
SB-9	1.49	YH-11	2.14

3 不同产地不同采收期当归挥发性成分 GC-MS 分析

3.1 供试品溶液制备 当归样品, 粉碎至 40 目, 称取粉末 1.0 g 于圆底烧瓶中, 加乙醚 20 mL, 40℃水浴回流 2 h 滤过, 滤液转移并用乙醚定容至 10 mL 量瓶中, 即得。

3.2 GC-MS 分析条件 色谱条件: 色谱柱 Agilent HP-5MS, 石英毛细管色谱柱 (0.25 mm × 30 m × 0.25 μm); 进样口温度 230℃, 检测器温度 250℃; 程序升温 (初始温度 90℃, 以 15℃·min⁻¹ 的速率升温至 160℃, 保持 5 min; 以 2℃·min⁻¹ 的速率升温至 180℃; 以 20℃·min⁻¹ 的速率升温至 210℃, 保持 3 min); 进样量 1 μL; 载气为氦气 (纯度 > 99.99%); 流速为 1.0 mL·min⁻¹。质谱条件: 电子轰击 (EI) 离子源, 电离电压 70 eV, 离子源温度 230℃, EM 电压相对值 1094 分流比 15:1; 扫描质量 *m/z* 55~550。

3.3 GC-MS 分析结果

按上述色谱条件, 对每个当归样品进行 GC-MS 分析, 得 GC-MS 总离子流图 (见图 1), 通过 GC-MS 分析工作站 NIST 标准图库进行检索, 参照有关文献^[7~9] 分析鉴定了其中 32 个化学成分, 其中正丁烯基酞内酯、异丁烯基酞内酯、Z-藁本内酯、E-藁本内酯 4 个为主要成分, 且随产地和生长期的不同, 其相对含量在占挥发性成分总量的 53.6%~95.7% 之间动态变化, 并按照面积归一化法计算各组分的相对百分含量, 结果见表 3。

表 3 不同产地、不同采收期当归 GC-MS 分析主要化学成分及相对百分含量 ($n=2$)

Tab 3 Main chemical components and relative percentage content of Radix Angelicae sinensis from different regions and harvest times by GC-MS

峰号 (peak No.)	t_R /min	化合物名称 (compound name)	相对百分含量 (relative content) /%											
			GM-8	GM-9	GM-10	GM-11	SB-8	SB-9	SB-10	SB-11	YH-8	YH-9	YH-10	YH-11
1	2.38	α -蒎烯 (α -pinene)	0.46	1.08	0.18	3.38	0.33	0.00	0.00	0.42	0.00	0.21	0.13	0.80
2	2.87	反式罗勒烯 ($trans$ -ocimene)	1.38	1.48	0.71	0.55	0.62	0.00	0.96	0.00	0.39	0.43	0.63	0.20
3	4.60	6-十一酮 (6-undecanone)	0.00	0.13	0.11	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.45
4	5.42	3-甲氧基苯乙酮 (3-methoxyphenylethanone)	0.00	0.23	0.00	0.00	0.31	0.33	0.00	0.29	0.32	0.00	0.15	0.32
5	6.02	香草醛 (vanillin)	0.41	0.00	0.00	0.00	0.55	0.38	0.00	0.11	0.70	0.00	0.10	0.40
6	6.31	胡椒烯 (copaene)	0.34	0.27	0.25	0.16	0.28	0.00	0.27	0.10	0.16	0.17	0.19	0.23
7	6.59	E -7,11-二甲基-3-亚甲基-1,6,10-十二碳三烯 (E -7,11-dimethyl-3-methylene-1,6,10-dodecatriene)	0.00	0.23	0.24	0.16	0.29	0.00	0.00	0.16	0.00	0.22	0.22	0.32
8	6.74	1,2-二甲甲基-环己烷 [1,2-bis(methylene)-cyclohexane]	0.36	0.29	0.26	0.20	0.30	0.10	0.30	0.12	0.20	0.24	0.24	0.45
9	6.80	反式乙基肉桂酸酯 ($trans$ -ethylcinnamate)	0.34	0.19	0.19	0.13	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.17	0.31
10	7.43	γ -榄香烯 (γ -elemene)	0.47	0.61	0.59	0.47	0.45	0.18	0.93	0.18	0.19	0.26	0.53	0.00
11	7.51	二丁基羟基甲苯 (butylated hydroxytoluene)	0.23	0.16	0.11	0.10	0.19	0.12	0.00	0.00	0.00	0.12	0.10	1.11
12	8.9	1(-)-斯巴醇 [($-$)-spathulenol]	0.72	0.30	0.28	0.17	0.86	0.76	0.37	0.61	0.75	0.61	0.38	1.61
13	10.63	对乙基苯乙酮 [1-(4-ethylphenyl)-ethanone]	2.21	0.82	0.62	0.58	0.64	0.65	0.00	0.14	1.47	0.51	0.25	0.00
14	10.71	2-甲基-3-戊炔-2-醇 [2-methyl-3-pentyn-2-ol]	0.00	0.00	0.00	0.00	0.82	0.47	0.00	0.26	0.00	0.30	0.33	0.00
15	11.20	正丁烯基酞内酯 (butylenephthalide)	3.40	2.07	1.05	1.36	6.13	3.39	0.90	2.69	3.31	2.98	0.96	5.17
16	12.53	异丁烯基酞内酯 (isobutylenephthalide)	8.02	2.67	1.66	2.10	3.87	3.71	1.42	1.39	4.92	2.28	1.26	4.34
17	13.11	Z -藁本内酯 (Z -ligustilide)	34.49	54.63	75.75	67.31	35.85	49.77	88.31	67.85	43.75	62.11	74.53	51.78
18	15.03	E -藁本内酯 (E -ligustilide)	7.67	6.29	6.54	3.81	13.03	13.86	5.08	4.72	19.51	12.76	5.88	9.66
19	17.26	3-(4-羟基-3-甲氧基)-2-丙烯酸 [3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-propenoic acid]	0.00	0.00	0.66	0.22	2.02	2.10	0.00	0.86	1.92	0.00	1.25	0.44
20	18.74	对甲氧基肉桂酸乙酯 (ethyl- p -methoxycinnamate)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.82	0.00	0.01	0.13	0.00	0.39	0.61
21	20.60	十六烷酸 (hexadecanoic acid)	5.42	3.28	1.01	1.66	2.85	1.32	0.00	2.11	1.78	1.50	1.12	7.60
22	21.28	4-乙烯基联苯 (4-vinylbiphenyl)	1.36	1.04	0.54	0.52	4.77	1.81	0.00	2.50	1.80	0.73	0.81	0.23
23	21.91	2-乙氧基-4-茴香醛 (2-ethoxy-4-anisaldehyde)	1.88	0.43	0.20	0.00	2.06	1.07	0.00	0.53	1.57	0.31	0.20	3.92
24	22.21	(Z,Z)-9,12-十八烷二烯酸甲酯 [(Z,Z)-9,12-octadecadienoic acid methyl ester]	0.85	1.18	0.44	0.90	0.99	0.51	0.00	0.69	0.74	0.96	0.15	0.00
25	22.63	(Z)-9-十八碳烯酸甲酯 [(Z)-9-octadecenoic acid methyl ester]	0.00	0.41	0.13	0.27	0.41	0.18	0.00	0.17	0.23	0.25	0.00	0.44
26	22.69	9,12-十八碳二烯酸甲酯 (9,12-octadecadienoic acid methyl ester)	15.141	0.06	3.44	9.01	9.92	3.54	0.00	7.87	3.26	5.90	3.37	0.00

续表 3

峰号 (peak No)	t_R /min	化合物名称 (compound name)	相对百分含量 (relative content) %											
			GM- 8	GM- 9	GM- 10	GM- 11	SB- 8	SB- 9	SB- 10	SB- 11	YH- 8	YH- 9	YH- 10	YH- 11
27	23.03	亚油酸乙酯 (linoleic acid ethyl ester)	3.96	4.39	0.56	2.06	2.00	0.71	0.00	0.70	0.69	0.46	0.53	0.26
28	23.27	1,13-二烯十四烷 (1,13- tetradecadiene)	2.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.49	0.00	0.87	0.53	0.31	0.44	1.11
29	23.33	丁基十六烷酸 (hexadecanoic acid butyl ester)	0.68	1.05	0.09	0.64	0.83	0.56	0.00	1.08	0.48	0.20	0.40	0.00
30	23.49	5,7-二乙基-5,6-癸二烯醛-3-炔 (5,7- diethyl-5,6- decadien-3-yne)	3.66	2.09	3.02	2.22	3.14	10.11	1.47	0.45	8.04	3.62	4.49	0.00
31	23.70	α -1-丙烯基苯甲醇 (α -1- propenyl- benzene methanol)	0.00	0.00	0.19	0.00	0.68	0.57	0.00	0.00	0.00	0.29	0.27	0.00
32	25.08	异丙基亚油酸酯 (isopropyl linoleate)	0.24	1.09	0.24	1.37	0.76	0.41	0.00	2.83	0.33	1.23	0.09	0.80

为了进一步分析和归属总离子流图中各峰信号的化学信息,根据各时间段色谱峰的化学结构特征,将总离子流图分为 3 个区进行分析处理。分别为 I

区:保留时间 0.0~ 10.0 min; II 区:保留时间 10~ 20.0 min; III 区:保留时间 20.0~ 26.0 min。分析结果见图 1。

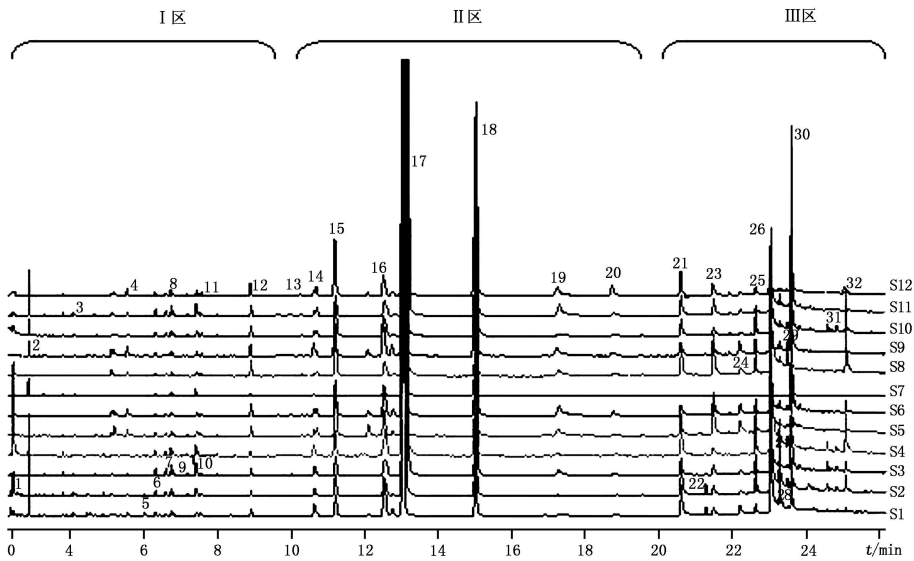


图 1 不同产地、不同采收期当归挥发性成分 GC-MS 总离子流叠加图谱及其分区图谱

Fig 1 TIC comparisons of volatile constituents Radix Angelicae Sinensis from different regions and harvest times in area I (0- 10 min), II (10- 20 min), III (20- 26 min)

S1~ S4 GM- 8, GM- 9, GM- 10, GM- 11 S5~ S8 SB- 8 SB- 9 SB- 10 SB- 11 S9~ S12 YH- 8 YH- 9 YH- 10 YH- 11

3.3.1 I 区化学信息分析 图 1 中 I 区色谱峰化学信号表明:该区化学信号的主要贡献来源于低沸程挥发性成分,约占挥发性成分的 4%。从化学结构类型分析表明,该区化学成分主要为含有 2~3 个双键的单萜、倍半萜烯类为主,还有芳香醛和倍半萜醇等。结合文献报道表明^[10~13],该区化合物主要具有抗菌 (α - 蒎烯、斯巴醇)、抗炎 (罗勒烯)、镇静 (香草醛) 等药理作用,此外,还具有解痉、平喘、增

强免疫力、抗肿瘤 (桉香烯) 等生物活性。
3.3.2 II 区化学信息分析 图 1 中 II 区色谱峰化学信号表明:该区化学信号的主要贡献来源于中沸程挥发性成分,占总挥发性成分的 76% 左右,是当归挥发性成分的主要组成部分。从化学结构类型分析表明,该区化学成分主要为含苯环和内酯结构的苯酞类化合物,尚有芳香酸及其酯类等。该区化合物是当归挥发性成分中的主要活性物质,前人研究

表明^[14-17], 该部分所含主成分藁本内酯能松弛平滑肌、改善血液循环, 具有解痉、平喘、镇定作用; 丁烯基酞内酯能抑制自由基和炎症反应, 抗脑缺血、抗老年痴呆; 3-(4-羟基-3-甲氧基)-2-丙烯酸具有抑制血小板聚集作用; 肉桂酸酯具有清除自由基和抗氧化活性等。

3.3.3 III区化学信息分析 图1中III区色谱峰化学信号表明: 该区化学信号的主要贡献为当归样品中的高沸程挥发性成分, 约占挥发性成分的19%。从化学结构类型分析表明, 该区化学成分主要为芳香酸酯、脂肪酸及其酯类等。该区化合物中, 具有抗

氧化活性(十六烷酸)、抗真菌活性(茴香醛)^[18], 降血压、降血脂、降胆固醇、抗血栓、抗动脉硬化(不饱和脂肪酸及其酯)等作用。

3.4 主要挥发性成分的相对含量变化分析 为进一步分析不同产地不同采收期当归中挥发性成分积累变化规律, 对其主要共有组成成分正丁烯基酞内酯、异丁烯基酞内酯、Z-藁本内酯、E-藁本内酯的变化进行分析。各样品中主要挥发性成分, 以相对含量为指标, 绘制曲线图, 分析不同产地、不同采收期这4个组分的动态变化规律。见图2-A、B、C、D。

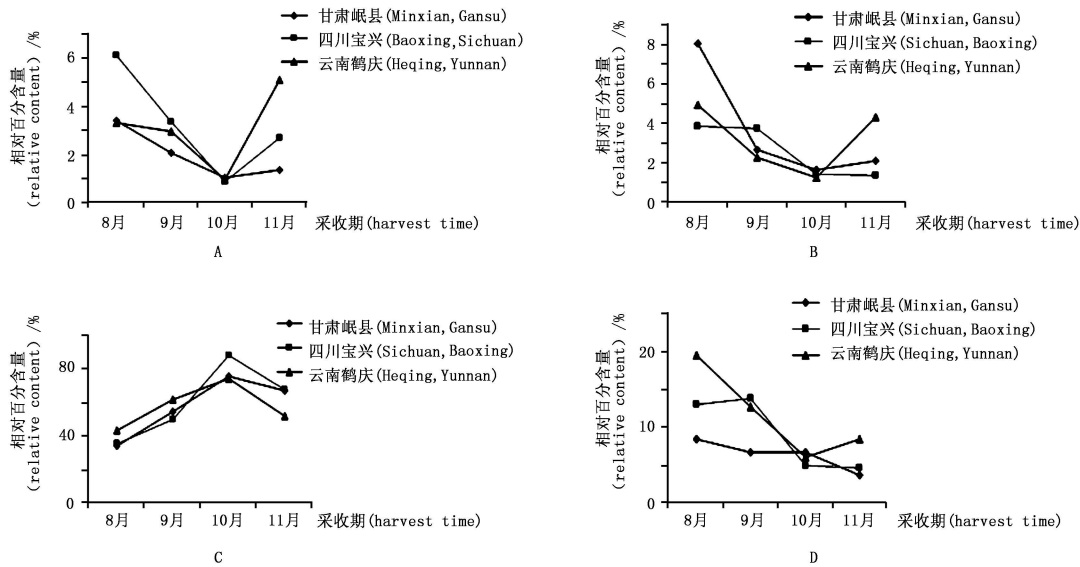


图2 正丁烯基酞内酯(A)、异丁烯基酞内酯(B)、Z-藁本内酯(C)、E-藁本内酯(D)含量变化
Fig 2 The content change of n-butylidenephthalide(A), isobutylidenephthalide(B), Z-ligustilide(C) and E-ligustilide(D)

3.5 相似度分析结果 采用国家药典委员会中药指纹图谱相似度评价系统 2004A 版软件, 对当归各

样品 GC-MS总离子流图进行相似度评价, 样品叠加图谱见图1, 相似度结果见表4

表4 不同产地、不同采收期当归 GC-MS分图谱相似度分析

Tab 4 The similarity of the volatile components of Radix Angelicae Sinensis from different regions and harvest times												
	GM-8	GM-9	GM-10	GM-11	SB-8	SB-9	SB-10	SB-11	YH-8	YH-9	YH-10	YH-11
GM-8	1	0.949	0.894	0.920	0.962	0.919	0.868	0.915	0.911	0.923	0.893	0.854
GM-9	0.949	1	0.985	0.994	0.954	0.965	0.975	0.992	0.935	0.988	0.984	0.901
GM-10	0.894	0.985	1	0.994	0.921	0.967	0.998	0.995	0.931	0.991	1	0.905
GM-11	0.920	0.994	0.994	1	0.929	0.958	0.988	0.997	0.919	0.987	0.993	0.889
SB-8	0.962	0.954	0.921	0.929	1	0.963	0.898	0.934	0.968	0.958	0.920	0.934
SB-9	0.919	0.965	0.967	0.958	0.963	1	0.954	0.959	0.988	0.986	0.969	0.938
SB-10	0.868	0.975	0.998	0.988	0.898	0.954	1	0.990	0.914	0.983	0.997	0.896
SB-11	0.915	0.992	0.995	0.997	0.934	0.959	0.990	1	0.922	0.989	0.994	0.898
YH-8	0.911	0.935	0.931	0.919	0.968	0.988	0.914	0.922	1	0.966	0.931	0.953
YH-9	0.923	0.988	0.991	0.987	0.958	0.986	0.983	0.989	0.966	1	0.990	0.937
YH-10	0.893	0.984	1	0.993	0.920	0.969	0.997	0.994	0.931	0.990	1	0.901
YH-11	0.854	0.901	0.905	0.889	0.934	0.938	0.896	0.898	0.953	0.937	0.901	1

3.6 聚类分析结果 采用“SPSS 15.0 for Windows”软件进行系统聚类分析,以不同产地、不同采收期的当归样品中 32 个峰为研究对象。在进行系统分类之前,为消除由于数据变换的幅度和范围以及数据分布的非正态性对聚类结果的影响,对所得的峰面积数据进行标准化处理。原始数据经标准化变换后,采用欧氏距离平方法(squared euclidean clustering)计算样品间相似性程度,选用组间距离法(between groups linkage)进行聚类,系统聚类结果见图 3。由图 3 分析结果表明,甘肃、四川、云南 10 月份产当归样品距离最近,聚为一类;9 月、11 月采收样品距离较远;8 月份产的样品距离则更远。

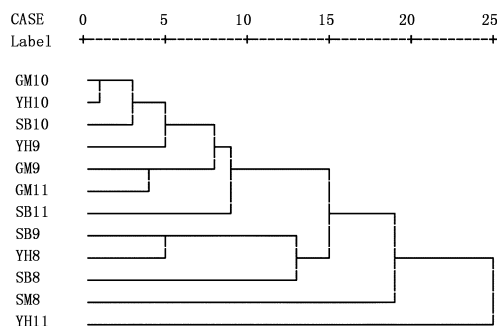


图 3 不同产地、不同采收期当归 GC-MS 系统聚类分析结果

Fig 3 The results of hierarchical cluster analysis about different regions and harvest times based on GC-MS peaks

4 讨论

4.1 经实地调查,目前我国当归商品药材主要来自于甘肃定西地区,为历史“岷归”地道产地,少量商品来自于四川和云南,传统“川归”、“云归”产地生产的当归因产量少、品质逊于“岷归”,市场认可度低,目前流通商品很少,仅在产地自产自销自用。故本实验选择甘肃岷县、四川宝兴、云南鹤庆 3 个传统产地生产的当归进行分析评价。

4.2 在供试品溶液制备中,将水蒸气蒸馏法与乙醚提取法所得供试品溶液进行 GC-MS 比较分析,结果显示乙醚提取法得到的化学信号相对丰富,操作条件较为温和,较能客观地反映出样品挥发性成分的原始面貌。且已有文献^[19]报道在挥发性成分提取过程中,水蒸气蒸馏法能使样品中挥发性成分发生变化,故本实验采用了乙醚提取法。

4.3 同一产地、不同采收期当归药用部位挥发油得率呈现稳态增长累积曲线,表明当归药用部位中所含挥发油的动态积累是随其生长渐至成熟达到高峰;在当归生长过程中挥发性成分的合成与其生长周期关系密切。

4.4 不同产地当归样品中主要挥发性成分为正丁

烯基酯内酯、异丁烯基酯内酯、*Z*-藁本内酯、*E*-藁本内酯,其相对含量相近,相似度与聚类分析结果显示出不同产地当归挥发性成分具有较好的相似性,这提示不同产地当归种质资源未因产地生态环境诸因子存在差异而导致种质分化,反映了当归种质的遗传稳定性。

4.5 同一采收期不同产地当归样品中挥发性成分分析结果显示, 8月份三产地相关系数在 0.911~0.968之间, 9月份相关系数在 0.965~0.988之间, 10月份相关系数在 0.997~1.000之间。这提示虽然当归产地不同, 但随着其不断生长成熟, 挥发性成分逐渐趋向一致, 在当归的生长发育达到成熟时期, 其挥发性成分的合成主要受遗传因子的影响, 而受环境因子影响较小。

4.6 当归在生长发育过程中, *Z*-藁本内酯的相对含量逐步增加, 而 *E*-藁本内酯、正丁烯基酞内酯和异丁烯基酞内酯则逐步减少。根据文献报道^[20]和本课题组研究证实, 藁本内酯及其相关成分之间存在着相互转化 (见图 4)。上述 4 种成分相对含量的变化规律提示, 随当归药用部位形成壮大过程中某些酶及其相关因子使得 *Z*-藁本内酯合成的速度增加, 或使 *E*-藁本内酯、正丁烯基酞内酯和异丁烯基酞内酯的合成速度受到抑制而减慢。

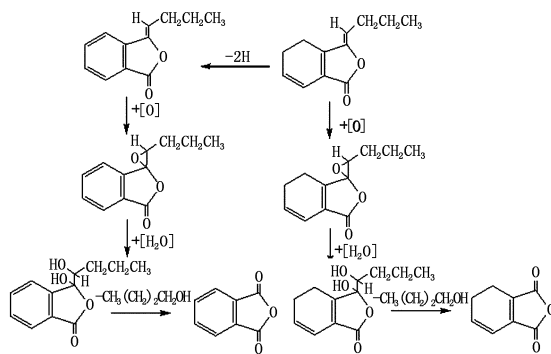


图 4 藁本内酯可能的转化方式及产物

Fig 4 The transformed ways of ligustilide and its products

参考文献

- 1 ChP (中国药典). 2005 VolI (一部): 89
- 2 YANG Fan (杨帆), XIAO Yuan-sheng (肖远胜), ZHANG Fei-fang (章飞芳), *et al* High performance liquid chromatography-mass spectrometry analysis of Radix Angelicae Scientis (当归化学成分的高效液相色谱-质谱分析). *Acta Pharm Sin* (药学报), 2006 41 (11): 1078
- 3 LÜ Jie-li DUAN Jin-ao TANG Yu-ping Two new ceramides from the radix of *Angelica sinensis* *J Chem Res* 2008 (11): 658
- 4 WANG Hai-yan (王海燕), CHEN Ru-xian (陈汝贤), XU

- Hong- zhang (许鸿章). Studies on chemical constituents of Radix Angelicae Sinensis (当归化学成分研究). *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1998, 23 (3): 167
- 5 NIZhu- nan (倪竹南), LÜ Gui- yuan (吕圭源), LOU Zhao- huan (楼招欢), *et al* Advances in studies on chemical constituents and pharmacological action of essential oils from Radix Angelicae Sinensis (当归挥发油化学成分和药理作用研究进展). *Chin J Inf TCM* (中国中医药信息杂志), 2007, 14 (7): 93
- 6 DU Jun- rong (杜俊蓉), BAI Bo (白波), YU Yan (余彦), *et al* The new progress of the study about volatile oil of the Angelica (当归挥发油研究新进展). *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2005, 30 (18): 1400
- 7 Kim MR, Abd El- Aty AM, Choi H, *et al* Identification of volatile components in Angelica species using supercritical- CO₂ fluid extraction and solid phase microextraction coupled to gas chromatography- mass spectrometry. *Biomol Chromatogr*, 2006, 20 (11): 1267
- 8 YUAN Jiu- rong (袁久荣), RONG Rong (容蓉), YANG Dong (杨东). Analysis of essential oils in prepared Chinese Angelica (当归饮片挥发油成分的研究). *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1998, 23 (10): 601
- 9 FENG Yi- ting (冯懿挺), CHEN Shao- yuan (陈绍媛), FU Cheng- xin (傅承新). Analysis of essential oils from three different methods of cultivation of *Angelica sinensis* by GC- MS (GC- MS分析 3种不同栽培方式的当归挥发油成分). *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2006, 31 (5): 432
- 10 XIA Zhong- di (夏忠弟), YU Jun- long (余俊龙). Study on the effect of the biosynthesis of *Candida albicans* by α - pinene (α - 蒎烯对白色念珠菌生物合成的影响). *China J Mod Med* (中国现代医学杂志), 2000, 10 (1): 44
- 11 YANG De- po (杨得坡), WANG Fa- song (王发松), PENG Jing- fu (彭劲甫), *et al* GC- MS analysis and inhibitory activity of the essential oil extracted from the leaves of *Lindera communis* (香叶树叶精油的 GC- MS分析与抑菌活性). *J Chin Med Mater* (中药材), 1999, 22 (3): 128
- 12 YANG Hua (杨骅), WANG Xian- ping (王仙平), YU Lin- lin (郁琳琳), *et al* The antitumor activity of elemene is associated with apoptosis (榄香烯抗癌作用与诱发肿瘤细胞凋亡). *Chin J Oncol* (中华肿瘤杂志), 1996, 18(3): 169
- 13 WEI Ying (危英), ZHANG Xu (张旭), WEI Li (危莉), *et al* Analysis of the constituents of volatile oil from *Pimpinella andolleana* Wight et Am. (杏叶防风挥发油化学成分分析). *J Guiyang Coll Tradit Chin Med* (贵阳中医学院学报), 2005, 27 (4): 56
- 14 LI Shao- bai (李绍白), WANG Zhi- wei (王志伟), FANG Xiao- ping (方小平), *et al* The synthesis method of ligustilide (藁本内酯的合成方法). Chinese Patent (中国专利), 9211127815, 1994- 10- 21
- 15 LIU Jun (刘俊), WEI Yu- ping (魏玉平), WANG Yong- fu (王永富), *et al* The extract process and application of Z- ligustilide (顺式藁本内酯的提取方法及其药用用途). Chinese Patent (中国专利), 0312399413, 2004- 09- 25
- 16 ZHONG Zhao- zhong (钟兆忠). The Pharmacological effects of *d*- 3- *n*- butylphthalide and its action mechanisms (丁基苯酞的药理作用及作用机理的研究): [Doctoral thesis (博士论文)]. Beijing (北京): Peking Union Medical College (中国协和医科大学), 1998
- 17 ZHANG Li- wei (张立伟), CHEN Shi- rong (陈世荣), YANG Pin (杨频). Study on the structure- activity relationship of derivative antioxidants of cinnamic acid (肉桂酸类抗氧化剂结构- 活性关系研究). *Chin J Struct Chem* (结构化学), 2003, 22 (3): 341
- 18 GUO Yuan (郭园), WANG Yu- mei (王羽梅), YUN Xing- fu (云兴福). Study on development of application of fennel (*Foeniculum vulgare* Mill) essential oil (茴香精油利用的研究进展). *Flavour Fragrance Cosmetics* (香料香精化妆品), 2005 (4): 28
- 19 PANG Qi- hua (庞启华), HE Jian- hua (何建华), ZENG Run- jun (曾润娟), *et al* Comparison of Volatile Oil in *Alpinia officinarum* Hance extracted by different methods (不同方法提取高良姜挥发油的比较研究). *Pharm Biotechnol* (药物生物技术), 2008, 15 (1): 54
- 20 LI Gui- sheng (李桂生), MA Cheng- jun (马成俊), LIXiang- yu (李香玉), *et al* Studies on the stability of ligustilide and the analysis of its isomerized products by GC- MS (藁本内酯的稳定性研究及异构化产物的 GC- MS分析). *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2000, 31 (6): 405

(本文于 2008年 10月 7日收到)