

# 挥发油成分的研究

## II. 中国当归与欧当归主要成分的比较

方洪钜 吕瑞绵 刘国声 刘铁城

(中国医学科学院药物研究所, 北京)

**提要** 用气相色谱法和气相色谱-质谱法比较了从两种不同方法(己烷提取和水蒸汽蒸馏)所得当归和欧当归挥发油中的主要成分, 确定均系藜本内酯 (ligustilide) 其含量分别约占45%和35%。

气相色谱分析是在OV-101和OV-17固定相上进行的, 使用火焰电离检测器, 氮气作载气。根据两种当归挥发油中主成分相同, 提出欧当归可考虑作为当归挥发油制剂的代用品。

当归(中国当归) *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels 为伞形科植物的干燥根, 主产于甘肃、云南、四川等地, 有补血、活血、调经、镇痛作用。当归挥发油在药理作用中, 表现为对子宫收缩的抑制作用。欧当归 *Levisticum officinale* Koch. 是产于欧洲的伞形科植物的干燥根部, 在国外作芳香矫味、健胃药和香料<sup>[1,2]</sup>。我所和国内其他地方早有引种。据文献报道, 伞形科植物的挥发油含有一些类似的内酯成分<sup>[3]</sup>。日本当归 *Ligusticum acutilobum* Sieb. et Zucc. 其挥发油含有正丁烯基苯酐, 正丁基苯酐, 并认为日本当归主要有效成分为前者<sup>[4,5]</sup>。欧当归挥发油含有藜本内酯约占35%, 其他内酯正丁基苯酐和丁烯基苯酐等5~6%<sup>[6]</sup>。当归含有正丁烯基苯酐<sup>[7,8]</sup>, 用薄层色谱法也证明有此成分<sup>[9]</sup>, 这表明三种当归挥发油有共同成分丁烯基苯酐。我所药理试验初步证明当归和欧当归挥发油均对大鼠离体子宫有抑制其节律性收缩作用, 并对乙酰胆碱引起的离体肠段收缩有抑制作用<sup>[10]</sup>。看来当归和欧当归两种挥发油成分的药理作用亦有相似之处。解放后, 由于我国医疗卫生事业面向广大人民群众, 因此药品需要量大为增加, 尤以一些传统药物更感供不应求, 当归就是其中之一, 考虑到欧当归栽种有其优点如生活力强, 适应性广, 不受地区条件限制, 生长快, 从种到收只需一年或一年半时间, 管理省工, 产量高。因此, 我们从化学成分的观点出发, 进一步详细考察了两种当归成分的异同, 比较其主要成分及含量, 以提供欧当归作为当归代用品的参考依据。本文对当归和欧当归两种不同提取方法所得挥发油作了气相色谱和气相色谱—质谱分析, 其研究结果报告如下。

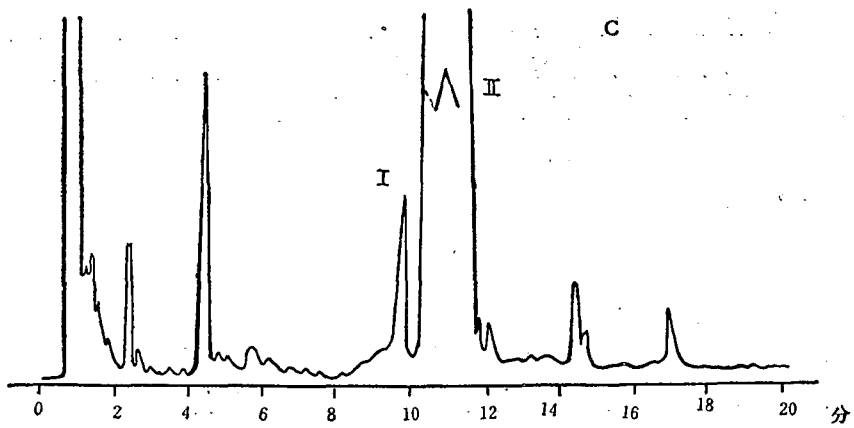
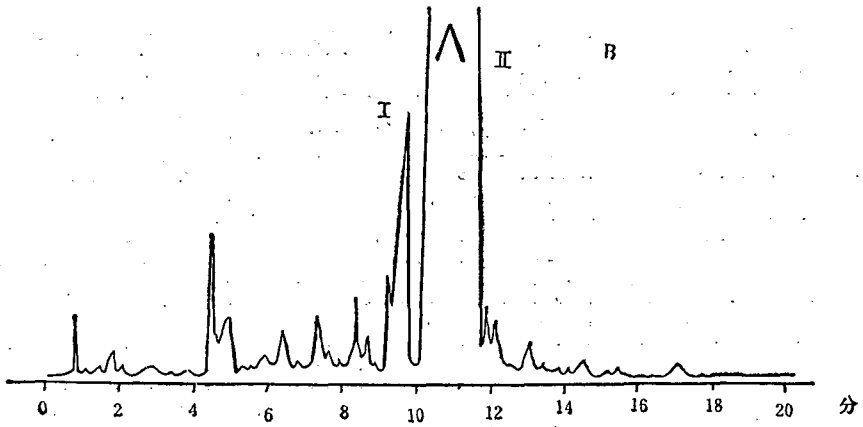
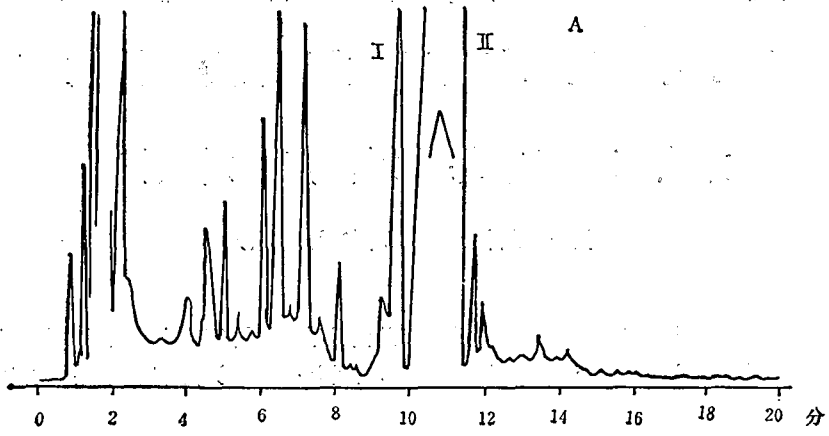
## 实 验 部 分

### (一) 挥发油样品的提取

当归 1. 己烷提取物 取干当归根粉一定量, 于沙氏提取器中, 加一定量己烷浸泡过夜, 恒温水浴上提取16小时, 回收溶剂, 得黄色油状物占3.4%。

本文于1978年12月23日收到。

\*I 金银花挥发油的化学成分研究, 即将在“化学学报”发表。



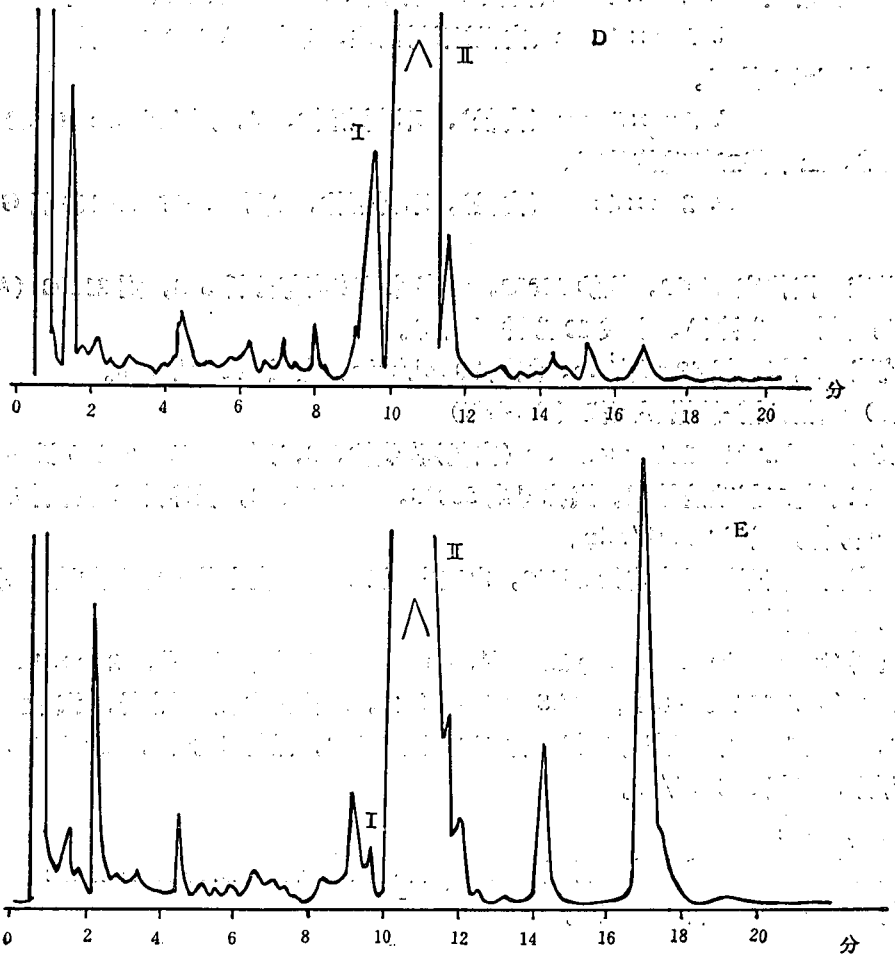


图 1. 欧当归和当归挥发油的气相色谱图

- A、B、当归水蒸汽蒸馏油  
 C、欧当归水蒸汽蒸馏油  
 D、E、当归和欧当归己烷提取物

2. 水蒸汽蒸馏法 用挥发油测定器，按常规法蒸馏所得，得挥发油 0.42%， $n_D^{25} 1.5456$ ， $d_4^{25} 1.0606$ ， $[\alpha]_D^{25}(\text{纯油}) - 0.96^\circ$ 。

欧当归 1. 己烷提取物 提取方法同当归己烷提取法，得黄色油状物 3.2%。

3. 水蒸汽蒸馏法 100 kg 欧当归干根切碎，加 90~95% 乙醇（是生药的两倍量）浸泡过夜，回流提取 12 小时，放出溶液进行常压浓缩，再重复提取三次。合并浓缩液，得 50 l 膏（无醇味），加一倍量水稀释，移入挥发油提取罐中蒸馏提取，在挥发油分离器中加入溶剂（乙酸乙酯：石油醚（30~60°C）= 15:85）吸收挥发油，然后回收溶剂。得挥发油占生药量 0.22%。 $n_D^{25} 1.5284$ ， $d_4^{25} 1.0441$ ， $[\alpha]_D^{25}(\text{纯油}) + 0.80^\circ$ 。

## (二) 气相色谱分析条件

### 1. 定性分离

(1) 气相色谱仪器 柳本 GGG-3DH，氢火焰电离检测器，SWK-4 型数字温度程序控制仪（辽宁海城无线电厂）。

色谱柱 A. 2 m × 4 mm (内径) 不锈钢柱, 3% OV-101 80-100目 GAS CHROM Z.

B. 2 m × 4 mm (内径) 不锈钢柱, 2% FFAP 80-100目 GAS CHROM A.

装柱后用 silyl 8 处理。

C. 2 m × 5 mm (内径), 不锈钢柱, 4.8% Apiezon L 80-100目 celite 545 酸洗, 二甲基二氯硅烷处理。

D. 2 m × 4 mm (内径), 不锈钢柱, 3% OV-17 80-100目 GAS CHROM Z。

温度 汽化室 240°C, 柱炉 120°C, 程序升温速度每分钟 5°C, 到 210°C (A、D), 190°C (B、C); 保持 2 分钟(A、D), 或 10 分钟 (B、C)。

流速 载气氮气 42 ml/min, 氢气 70 ml/min, 空气 800 ml/min。

### (2) 气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS)

仪器 LKB 2091 1.5 m × 2 mm (内径) 玻璃柱, 2.4% OV-17 80-100目 Chromosorb G 酸洗, 二甲基二氯硅烷处理。汽化温度 230°C, 柱温 120°C, 程序升温每分钟 5°C, 到 200°C 保持 10 分钟, 氮气 28 ml/min。

分离器和离子源温度均为 250°C, 电离电压 70 eV, 电离电流 50 μA, 加速电压 3.5 KV。

### 2. 定量分析

仪器 Carlo Erba Fractovap 2200 型, autolab 6300 数字积分器, 2 m × 4 mm (内径) 玻璃柱, 3% OV-101 80-100目 GAS CHROM Z, 氢火焰电离检测器, 汽化室和检测器 230°C, 柱温 120°C, 程序升温每分钟 6°C, 到 220°C, 保持 5 分钟, 氮气 40 ml/分, 氢气 30 ml/分, 空气 200 ml/分。

### (三) 分析结果

两种挥发油按上述条件进行气相色谱分析, 按色谱柱 A 所得色谱图见图 1 所示。其主要成分的保留值和百分含量见表 1。

表 1 两种当归挥发油中丁烯基苯酞和藁本内酯的保留时间和含量

名 称	欧 当 归				当 归					
	保 留 值 (分)		含 量 %		保 留 值 (分)			含 量 %		
	E	C	E	C	D	A	B	D	A	B
丁烯基苯酞	9.7	9.7	3.27	8.15	9.7	9.7	9.7	8.1	8.53	14.10
藁本内酯	10.8	10.8	35.81	33.51	10.8	10.8	10.8	48.36	28.04	60.67

D. E. 己烷提取物 C. 水蒸汽蒸馏油

A. B. 系不同批号原料水蒸汽蒸馏油

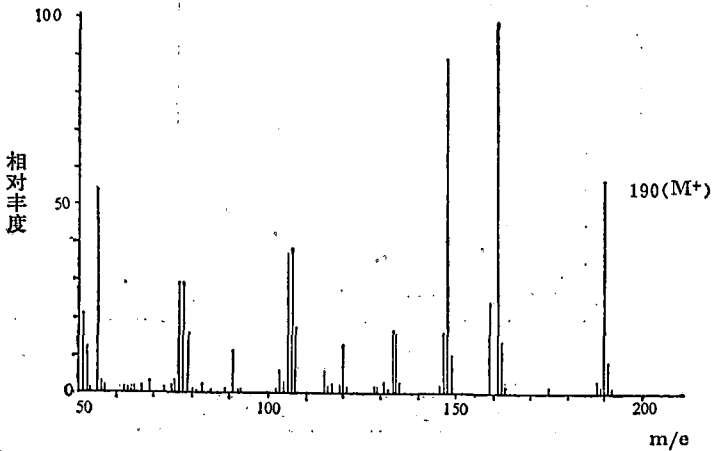
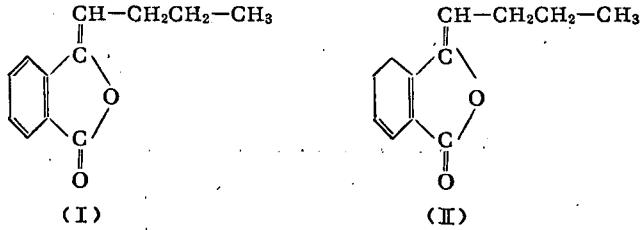
欧当归和当归挥发油经不同极性的四种固定相色谱分离比较, 结果表明: FFAP 最差, 分离峰数最少, OV-101, OV-17 和 Apiezon L 分离能力大致相似, 这说明挥发油中的成分用非极性液相分离为佳。

由图 1 和表 1 可以看出, 欧当归和当归挥发油中大多数成分的保留时间相似, 不过含量有差别而已; 尤其是主要成分的保留时间完全相同, 从两种当归挥发油中主要成分含量 28~60% 不等, 欧当归虽然系不同制法所得, 但其含量基本一致, 且与文献<sup>[6]</sup>相符, 而当归 A, B 虽系同一方法制得, 但其含量差别较大, 几乎相差一倍, 我们认为这是由于生药加工不同

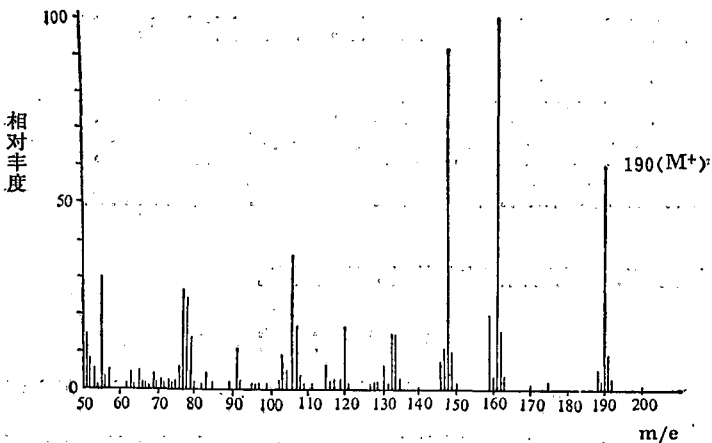
或贮藏条件不同，导致前者成分损失所致。

对两种当归水蒸汽蒸馏所得挥发油，在硅胶G薄层板上，用四氯化碳：二甲苯：氯仿：己烷（4:3:2:0.5）溶剂系统分离后之主要洗脱物，经紫外测定在320 nm有特征性吸收峰，（ $\log \epsilon$  3.8）。

用气相色谱-质谱联用仪对含量最高的成分（Ⅱ）及其前面相邻峰（Ⅰ）进行鉴定，质谱图如图2和图3所示。根据它们的分子离子峰及碎片峰推测，并参照同科植物川芎成分研究<sup>[11]</sup>的资料，确定（Ⅰ）为丁烯基苯酞（butylidene phthalide），（Ⅱ）为藜本内酯（ligustilide），其结构式分别为：

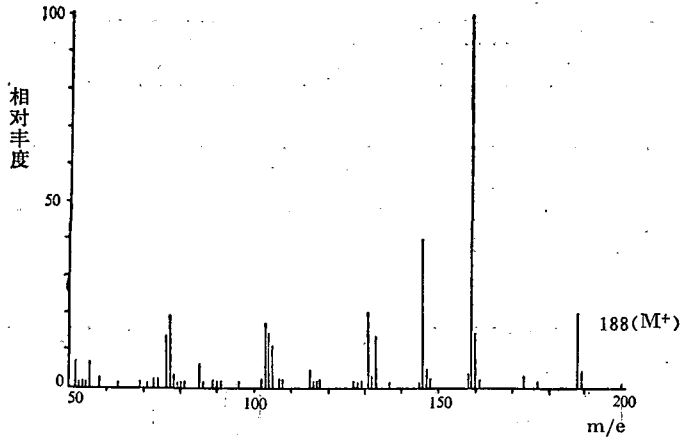


A 欧当归挥发油的藜本内酯质谱图

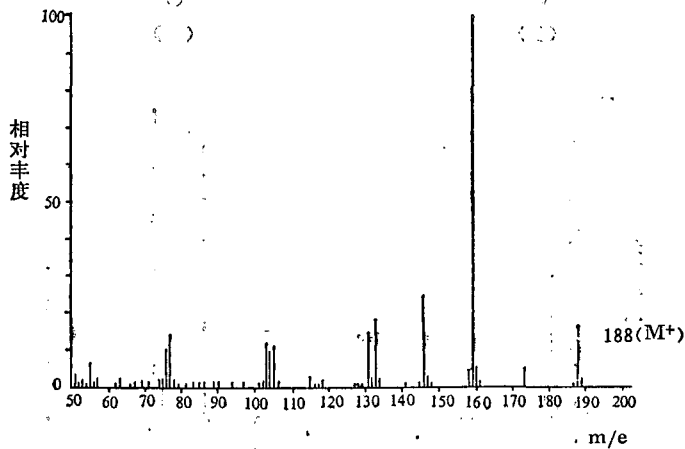


B 当归挥发油的藜本内酯质谱图

图2 欧当归和当归挥发油中藜本内酯质谱图



C 欧当归挥发油的丁烯基苯酚质谱图



D、当归挥发油的丁烯基苯酚质谱图

图 3 欧当归和当归挥发油中丁烯基苯酚质谱图

## 讨 论

1. 当归根部挥发油主要成分和欧当归一样，亦为藁本内酯，而其他成分包括别的内酯在内，均系次要成分。

2. 从挥发油主要成分定性和定量分析来看，作为挥发油的药用制剂，欧当归可考虑作当归代用品使用，但其量应适当增加。又因欧当归比当归种植容易，因此，发展欧当归栽培，是解决我国当前当归缺货的有希望途径。但确实可靠资料尚待药理及临床进一步试验，作出最后判断。

致谢：本工作得到季川、张大昕两同志的协助，谨致谢意。

## 参 考 文 献

- [1] Böhme H, et al: *Deutsche Arzneibuch*, 7th edition, p 976, wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1968.
- [2] Guenther E: *The Essential Oils*, 2nd edition, Vol 4, p 653, D Van Nostrand Co, New York, 1953.
- [3] 三橋博他: Studies on the constituents of Umbelliferae plants, VIII Distribution of alkylphthalides in Umbelliferae plants, *Chem. Pharm. Bull.* 11:1317, 1963.

- [4] 野口敬身他：当归的成分研究(其の二)繖形科植物の有効成分に関する研究(第四報)，薬学雑誌，57:783, 1937.
- [5] 刘米達夫他：当归的成分(第三報)，薬学雑誌，57:799, 1937.
- [6] Stahl E: Drug Analysis by Chromatography and Microscopy, *Ann Arbor Science* p 140, 1973.
- [7] Hikino H. 唐当归の成分(其の一)，生薬学雑誌，16:12, 1962.
- [8] 冯鸣臣：谈谈当归浸膏，药学通报，2:432, 1954.
- [9] 刘国声等：当归挥发油成分研究及其与欧当归挥发油的薄层比较，药学通报，待发表。
- [10] 王迺功：中国当归和欧当归挥发油对大鼠离体肠段和子宫的影响，内部资料，1973.
- [11] 山岸 喬他：川芎の成分研究 Senkyunolide の構造ならびに関連 Phthalide のガスクロマトグラフィー—マススペクトロメトリーについて 97:237, 1977.

## STUDIES ON THE COMPONENTS OF ESSENTIAL OILS

### II. Comparison of the Major Constituents of the Essential oil From two species of Dang gui (*Angelica Sinensis* (Oliv.) Diels and *Levisticum Officinale* Koch.)

Fang Hongju, Lu Ruimian, Liu Guosheng and Liu Tiecheng  
(*Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences*)

#### ABSTRACT

The major constituents of the essential oil obtained by two different methods (hexane extraction and steam distillation) of *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels and *Levisticum officinale* Koch. were compared by GC and GC-MS. It was found they all contained a ligustilide, the content of which in the essential oil was about 45% and 35% respectively in the two plants.

Gas chromatographic analysis was performed on a stainless steel column (2m × 4mm i.d.) packed with 3% OV-101 on Gas Chrom Z (80~100 mesh). A flame ionization detector was used and the carrier gas was nitrogen.

According to the similarity of the major constituents of the essential oil of these two species of Dang Gui, it is recommended *Levisticum officinale* may be considered as a substitute for *Angelica sinensis* in the essential oil preparations.