

ArCH₂), 1.62 (2H, m, ArCH₂CH₂), 1.35 (4H, m, Ar(CH₂)₂CH₂CH₂), 0.91 (3H, t, $J=7.0$ Hz, Ar(CH₂)₄CH₃). ¹³C-NMR (100 MHz) spectral data are seen in Table 1.

Compound VI (2, 4-dihydroxyl-6-pentyl benzoic acid)^[5,8]: C₁₂H₁₆O₄, white powder, mp 114—116 °C. HR-FAB-MS m/z : 225.115 2 [M+H]⁺. EI-MS (70 eV) m/z : 224 [M]⁺, 206 [M-H₂O]⁺, 178 [206-CO], 168, 163, 150, 135, 122. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 10.30 (2H, brs, 2×OH), 6.21, 6.33 (2H, s, H-3, H-5), 2.92 (2H, t, $J=8$ Hz, ArCH₂), 1.61 (2H, m, ArCH₂CH₂), 1.35 (4H, m, Ar(CH₂)₂CH₂CH₂), 0.88 (3H, t, $J=7.0$ Hz, Ar(CH₂)₄CH₃). ¹³C-NMR (100 MHz) spectral data are seen in Table 1.

References:

- [1] Vartia K O. In *Lichens* [M]. New York: Academic Press, 1973.
- [2] Nigel B, Michael H, Nerida J, et al. Antimicrobial, antiviral, and cytotoxic activity of Newland lichens [J]. *Lichenologist*, 1990, 31(6): 627-636.
- [3] Wu J L. The lichens for medicine of Qinling mountain [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1981, 16(3): 161-164.
- [4] Ingólfssdóttir K. Molecules of interest usnic acid [J]. *Phytochemistry*, 2002, 61: 729-736.
- [5] Sun H D, Niu F D, Lin Z W, et al. Chemical constituents of four medicinal lichens [J]. *Acta Bot Sin*, 1990, 32(10): 783-788.
- [6] Rashid M A, Majid M A, Quader M A. Complete NMR assignments of q-usnic acid [J]. *Fitoterapia*, 1999, 70: 113-115.
- [7] Yin C X, Li C, Peng L I, et al. Studies on phenol compounds of *Usnea longissima* Ach for Yunnan Lijiang [J]. *J Yunnan Normal Univ* (云南师范大学学报), 1996, 16(3): 56-60.
- [8] Sun H D, Li B, Li Y, et al. Studies on chemical constituents of *Cetraria cetrarioides* [J]. *Nat Prod Res Dev*, 1989, 1(1): 55-60.

当归与日本当归挥发油中化学组份的比较

杨连菊, 钟凤林, 胡世林, 吉力, 付桂芳

(中国中医研究院中药研究所, 北京 100700)

当归与日本当归均为伞形科当归属植物, 当归为 *Angelica sinensis* (Oliver) Diels 的干燥根茎, 日本当归为东当归 *A. acutiloba* (Sieb. et Zucc.) Kitag 的干燥根茎。

国产当归有秦归、云归、川归之分, 传统认为栽培在甘肃岷县海拔2 000 m以上者质量最佳, 称为道地药材。如果生长在海拔低于1 700 m以下, 质量就难以达到优质标准, 这是目前当归次品较多的主要原因。日本当归主产于日本, 早在20世纪70年代, 此种就在中国吉林省延吉市引种成功, 朝鲜族常用, 并称之为东当归^[1]。为便于区别与论述, 本实验称之为和当归, 因为是日本原产药材, 即不能混称当归, 也不宜用东当归, 应按日本民族的俗称较为妥当。国产当归和日本当归(和当归)分别被《中华人民共和国药典》^[2]和《日本药局方》^[3]记载。值得特别提出的是《日本药局方》规定: 和当归具有补血调经、活血止痛、润肠通便的作用, 与中国当归的功能主治相一致, 并且与其他中药一样, 作为汉方制剂中的原

料, 制成制剂, 销往本国及世界各地, 这就是目前洋中药大量在我国市场上销售, 导致中药贸易逆差的主要原因之一。但中日两国所用的方剂相同, 而配伍的药材确是两种同属不同种的药材, 故有必要与国产当归进行研究比较。

当归含有挥发油、阿魏酸、棕榈酸等多种化学成分^[4]。其中挥发油是有效成分之一, 具有镇静大脑、兴奋和麻痹延髓中枢的作用, 并可弛缓子宫肌肉。临床用于治疗月经不调、痛经等症^[5]。但由于当归挥发油含有较多的脂肪酸类成分, 给分离鉴定带来较多困难, 在以往的报道中所分离的成分不过40种^[6]。本实验采用气相色谱—质谱—计算机联用的方法, 分别对秦当归、云当归、和当归中挥发油成分进行分析比较; 将所得质谱图与标准图对照共鉴定64个化合物。

1 实验部分

1.1 样品来源: 所用生药样品分别采集或购自的产地见表1。各样品经本所胡世林研究员鉴定。

1.2 挥发油的提取:上述样品经净选,自然干燥后,置烘箱内 40℃ 烘 1 h;适度粉碎后,用水蒸气蒸馏法提取挥发油;所得挥发油放置冰箱内备用,其挥发油得率见表 1。

表 1 当归及日本当归中挥发油得率

Table 1 Essential oil yield of *A. sinensis* and *A. acutiloba*

名 称	产 地	挥发油颜色	挥发油得率/%
秦当归	甘肃岷县	淡黄色	0.75
云当归	云南丽江	淡黄色	1.0
和当归	日本东京	浅淡黄色	0.04

1.3 气相色谱—质谱—计算机联用分析条件:

表 2 当归及日本当归的挥发油成分

Table 2 Essential oils of *A. sinensis* and *A. acutiloba*

峰号	化合物名称	相对峰面积/%			峰号	化合物名称	相对峰面积/%		
		秦当归	云当归	和当归			秦当归	云当归	和当归
1	正丁醛	0.12	0.13	—	33	对伞花烃- α -醇	—	—	0.05
2	正庚烷	0.05	—	—	34	辛酸	—	—	0.03
3	己醛	0.07	—	0.44	35	α -松油醇	—	—	0.17
4	丁酸	—	—	0.17	36	癸酸	—	—	0.41
5	正壬烷	0.01	0.19	—	37	甲基丁香酚	—	—	0.24
6	α -蒎烯	0.18	0.80	—	38	2-甲基-5-癸酮	1.44	0.02	—
7	蒎烯	0.79	—	—	39	6-十一烷酮	—	0.02	—
8	柠檬烯	0.55	1.26	2.70	40	反- β -金合欢烯	0.21	—	0.08
9	桉烯	0.90	—	—	41	γ -榄香烯	0.93	—	—
10	β -蒎烯	0.05	—	—	42	β -红没药烯	0.54	—	—
11	对伞花烃	—	—	0.19	43	菖蒲二烯	—	—	0.23
12	月桂烯	0.27	0.9	0.13	44	1-十二烷醇	—	—	0.22
13	辛醇	0.07	0.28	0.09	45	α -姜黄烯	—	—	0.67
14	β -水芹烯	—	—	0.04	46	β -蛇床烯	—	—	1.12
15	β -顺式-罗勒烯	0.12	1.24	0.09	47	丁基苯酚	3.62	0.50	5.24
16	β -反式-罗勒烯	0.12	—	0.02	48	1-十三碳烯	—	—	1.98
17	γ -松油烯	1.68	—	1.11	49	反-3-亚丁基苯酚	—	8.40	—
18	芳樟醇	—	—	0.44	50	3-亚丁基苯酚	8.33	3.45	3.02
19	2,4-二甲基苯乙酮	0.02	—	—	51	花侧柏烯	0.05	—	0.41
20	正-十一碳烷	1.06	—	—	52	蛇床内酯	—	—	12.90
21	别罗勒烯	0.06	—	—	53	新蛇床内酯	—	—	5.24
22	1-(2,4-二甲基苯)-乙烯酮	—	1.08	—	54	斯巴醇	0.20	0.20	—
23	正-戊基苯	—	—	0.03	55	反-藁本内酯	—	1.92	—
24	4-戊基-1,3-环己二烯	0.04	1.44	—	56	藁本内酯	61.29	60.96	22.28
25	松油烯-4-醇	0.11	—	0.03	57	十四烷酸	—	—	0.41
26	3,4-二甲苯甲醛	0.13	2.51	—	58	十五烷酸	1.79	—	1.60
27	乙酸冰片酯	—	—	0.11	59	十六烷酸甲酯	—	—	1.10
28	壬酸	—	—	0.26	60	邻苯二甲酸二丁酯	0.25	0.27	0.92
29	百里香酚	—	—	1.15	61	十六烷酸	0.22	0.12	1.43
30	香荆芥酚	—	0.02	0.90	62	亚油酸甲酯	—	—	6.39
31	1-苯基-1-戊酮	0.12	0.78	0.30	63	齐墩果酸甲酯	—	—	2.94
32	2,4,5-三甲苯甲醛	1.56	0.36	—	64	亚油酸	—	—	1.94

2.1 从国产秦当归、云当归及日本和当归 3 个样品中分离鉴定 65 种化合物,基本搞清了各挥发油中的化学组成。表明各样品主要成分均为藁本内酯、3-亚甲基苯酚、丁基苯酚,分别占挥发油总量的 73.2%、64.8%、31.7%。如果以 3 种成分含量作为当归质量标准,结果显示秦当归优于云当归更优于和当归。有

Pye-204 气相色谱仪。使用 SE-54 石英毛细管色谱柱 (30 m $\times$ 0.32 mm);柱温 50℃~220℃;升温速度 4℃/min;进样口温度 230℃;柱前压 98 kPa,进样量 0.5 μ L。VGMM70-70 质谱仪分辨率 500,电离方式 EI,电子能量 70 eV,离子源温度 200℃,加速电压 4 kV,扫描速度 1 s/dec。2035 数据处理系统。

1.4 岛津 GC-70AG 气相色谱仪。载气为氮气,体积流量为 2 mL/min,检测器 FID,分流比 25:1,进样量及其他条件同上。所得实验结果见表 2。

2 结果与讨论

7 种成分为 3 个样品共同含有,说明个体间差异较大。

2.2 秦当归与云当归均生长在海拔约 2 000 m 的山坡,是生产优质当归的最佳环境。两者不仅含有相近的化合物,而主成分藁本内酯、3-亚丁基苯酚的含量也基本相同,分别为 61.29%、60.93%和 8.33%、

8.40%。实验结果揭示药材产地不同、生态环境变迁对植物体内的积累代谢及化合物形成与转化都会有不同程度的影响。笔者认为具有悠久历史的岷县当归做为道地药材是有物质基础的。

2.3 日本当归与国产当归为同属不同种植物,但临床上当作一药用,和当归不仅挥发油得率与国产当归相差悬殊,油中的主成分藁本内酯明显低于国产当归约1/3。特别提出的是和当归含有较多国产当归所不含的蛇床内酯和新蛇床内酯,可能与日本的土壤和气候有关,也表明用挥发油组份分析的指标可以为当归与日本当归的鉴别提供重要参数。

国产当归与日本当归是两种不同的药材,实验结果表明两者在成分、含量上有较大的差异。中国学者曾对当归与和当归进行药理学研究,两者的水煎剂对大鼠离体子宫平滑肌的作用上存在明显的差异,当归的水煎剂主要表现为抑制作用,和当归则以兴奋作用为主^[7]。也充分证明国产当归与日本当归有区别,不能混用,与本研究结果相吻合。对日本当归及其制剂销售至中国市场,导致中药贸易逆差暂

且不论,就中医临床用药的疗效与安全能否保证本身就值得商榷。

致谢:GC-MS测定及质谱图鉴定工作得到本所仪器分析室潘炯光、徐植灵研究员的帮助。

References:

- [1] Hu S L, Cai Z D, Yang L J, et al. *Elected Papers on the Chinese Geo-Herbalism* (中国道地药材论丛) [M]. Beijing: Publishing House of Ancient Medical books, 1997.
- [2] *Ch P* (中国药典) [S]. Vol 1. 1995 ed.
- [3] *The Japanese Pharmacopoeia* (日本药局方) [S]. 11th ed. Tokyo: Hirogawa Bookshop, 1986.
- [4] Wang H Y, Chen R X, Xu H Z, et al. Studies on chemical constituents of *Radix Angelica Sinensis* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1998, 23(3): 167.
- [5] Li J, Ge F H, Wu H Q, et al. Study of supercritical-CO₂ fluid extraction in extracting essential oil of *Angelica sinensis* [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 1996, 19(4): 187.
- [6] Department of Surgery Affiliated Hospital Hubei Medical College. Clinical investigation of Danggui Injection in the treatment of thromboangiitis obliterans [J]. *New J Med Science* (新医学杂志), 1977 (11): 25.
- [7] Li B, Zhao Y L, Yan H N. Influence of *Angelica sinensis* and *A. acutiloba* on isolated smooth muscle of rat uteri [J]. *Pharmacol Clin Chin Mater Med* (中药药理与临床), 1995, 23(3): 167.

桑黄化学成分研究

莫顺燕, 杨永春, 石建功*

(中国医学科学院 中国协和医科大学药物研究所, 北京 100050)

火木层孔菌 *Phellinus igniarius* (DC. ex Fr.) Quel 又名桑黄, 属于木层孔菌属(针层孔属)真菌。该真菌寄生于杨、桦、栎树等树干上, 在我国东北、华北、西北及西南等地区均有分布。作为药用真菌的一种, 桑黄在我国传统医药中主要用于治疗血淋、脐腹涩痛、脱肛泻血不止、妇人劳损及瘰癧溃烂等症^[1]。有关桑黄成分的前期研究表明该真菌中含有黑色素(melanin)^[2]、甾体和萜类成分, 包括麦角甾醇、芳樟醇和三萜酸, 以及脂肪酸类、落叶松萜酸和芳香酸等。本实验对桑黄95%乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部分进行了较系统的化学成分研究, 从中分离得到8个化合物, 并通过1D、2D、NMR、IR和MS方法鉴定了结构, 分别为6-(3, 4-二羟苯基)-3, 5-己二烯-2-酮(I)、4-(3, 4-二羟苯基)-3-丁烯-2-酮(II)、原儿茶醛(III)、丁香酸(IV)、原

儿茶酸(V)、咖啡酸(VI)、异麦角甾酮(VII)和阿魏酸二十八醇酯(VIII)。除化合物VII外, 其余化合物均为首次从针层孔属真菌中发现。

1 仪器与材料

Boetius 显微熔点测定仪(温度未校正); Nicolet impact 400 型傅里叶变换红外光谱仪; Varian mercury 300 MHz、Inova 500 MHz 核磁共振仪, VGZ-AB-2F 质谱仪; Waters 600 高效液相色谱仪(Alltech 公司 Econosphere C₁₈ 制备柱, 250 mm × 22 mm, 10 μm, Waters 2487 型检测器); Sephadex LH-20 凝胶(Pharmacia 公司生产); 柱色谱硅胶(160~200 目)和薄层层色谱硅胶 GF₂₅₄ (60 型)(青岛海洋化工厂生产)。

桑黄 *P. igniarius* 采自辽宁丹东, 由中国医学

收稿日期: 2004-02-26

基金项目: 国家“863”计划资助项目(2001AA234021)

作者简介: 莫顺燕(1975—), 女, 硕士, 中国协和医科大学 2000 级硕士生, 主要研究方向为天然产物化学。

* 通讯作者 Tel: (010)83154789 Fax: (010)63017757 E-mail: shijg@imm.ac.cn