

柴胡中多炔类化合物的分离鉴定及定量测定

方媛¹, 张峰^{1,2}, 刘佳丽^{1,2}, 周玉枝¹, 田俊生¹, 秦雪梅¹, 高晓霞^{1*}

1. 山西大学 中医药现代研究中心, 山西 太原 030006

2. 山西大学化学化工学院, 山西 太原 030006

摘要: 目的 研究柴胡 *Bupleuri Radix* 中多炔类化学成分及其在不同基原和不同产地柴胡中的量。方法 采用硅胶柱色谱、反向色谱、Sephadex LH-20、制备色谱等色谱方法对柴胡中多炔类化学成分进行分离纯化, 应用核磁等波谱技术鉴定化合物的结构; 采用 UPLC 测定不同产地和不同基原的柴胡根中多炔类化合物的量。结果 从柴胡 95%乙醇提取物的石油醚部位中分离得到 4 个多炔类化合物, 分别鉴定为 (2Z,8Z,10E)-2,8,10-十五烷三烯-4,6-二炔-1-醇 (1)、(2Z,8E,10E)-2,8,10-十五烷三烯-4,6-二炔-1-醇 (2)、(2Z,8Z,10E)-2,8,10-十七烷三烯-4,6-二炔-1-醇 (3) 和柴胡炔醇 (4); 经定量测定, 结果表明不同基原和不同产地的柴胡中 4 种多炔类化合物的量差异较大, 且产地差异大于种间差异。结论 4 个化合物两两互为顺反异构体, 且以异构体组合物存在时较稳定, 其中, 化合物 1 和 3 为新化合物, 分别命名为柴胡炔醇 A 和柴胡炔醇 C; UPLC 测定法简便, 稳定可靠, 重复性好, 灵敏度高, 可作为柴胡中多炔类化合物的定量检测方法。

关键词: 柴胡; 多炔类化合物; 柴胡炔醇 A; 柴胡炔醇 C; UPLC; 定量测定

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2015)16-2365-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.16.004

Isolation and quantitative determination of polyacetylenes in *Bupleuri Radix*

FANG Yuan¹, ZHANG Feng^{1,2}, LIU Jia-li^{1,2}, ZHOU Yu-zhi¹, TIAN Jun-sheng¹, QIN Xue-mei¹, GAO Xiao-xia¹

1. Modern Research Center for Traditional Chinese Medicine, Shanxi University, Taiyuan 030006, China

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China

Abstract: Objective To study the separation of polyacetylenes and content of them in *Bupleuri Radix* from different bases and different habitats. **Methods** Silica gel, Sephadex LH-20 column chromatography, and preparative thin layer chromatography were used for the isolation and purification, the chemical structures were identified by NMR spectroscopic analyses, and the content of the polyacetylenes was determined by UPLC-PDA. **Results** Four polyacetylenes were isolated from the petroleum ether fraction of *Bupleuri Radix* and identified as (2Z,8Z,10E)-pentadecatriene-4,6-diyn-1-ol (1), (2Z,8E,10E)-pentadecatriene-4,6-diyn-1-ol (2), (2Z,8Z,10E)-heptadecatriene-4,6-diyn-1-ol (3), and bupleurnol (4). The contents of the polyacetylenes in *Bupleuri Radix* from various cultivation locations and origins were different, the locations may have greater impacts on the content than the species. **Conclusion** Compounds 1 and 3 are two new natural products named bupleurnol A and bupleurnol C, and the two compounds are more stable in the presence of Cis-trans isomers. The method is easy, accurate, reliable, and has the good reproducibility and high sensitivity, and can be used as a detection method for the polyacetylenes in *Bupleuri Radix*.

Key words: *Bupleuri Radix*; polyacetylenes; bupleurnol A; bupleurnol C; UPLC; quantitative determination

柴胡 *Bupleuri Radix* 为伞形科 (Umbelliferae) 植物柴胡 *Bupleurum chinense* DC. 或狭叶柴胡 *Bupleurum scorzoniferifolium* Wild. 的根, 始载于《神农本草经》, 列为上品, 具解表退热、疏肝解郁、升举阳气等功效^[1-2]。现代药理研究表明, 柴胡具有解

热、抗炎、保肝、抗菌、抗病毒、促酶分泌、抗肿瘤、抗氧化、调节免疫、抗惊厥、促进细胞生长等诸多作用^[3]。柴胡的化学成分相当复杂, 迄今为止已报道含有皂苷、黄酮、挥发油、甾醇、香豆素、有机酸、糖类、木脂素、生物碱及多炔类等成分^[4]。近年来, 柴

收稿日期: 2015-05-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81001688, 81473415)

作者简介: 方媛 (1989—), 女, 硕士研究生, 本草生物学专业。E-mail: fangyuanhaizi@outlook.com

*通信作者 高晓霞, 女, 博士, 副教授, 主要从事中药药代动力学与代谢组学研究。Tel: (0351)7019297 E-mail: gaixiaoxia@sxu.edu.cn

胡化学成分研究主要集中在皂苷类、挥发油、黄酮类和多糖^[5],而针对多炔类成分的研究却未见报道。

目前,从其他属植物中分离得到的多炔类成分曾被研究者报道具有显著的生物活性。例如人参炔三醇和鬼针聚炔苷具有抗肿瘤活性^[6];当归中的多炔成分有抗炎作用^[7];苍术中分离得到的20余种聚乙炔类化合物,具有防止胃损伤、抗炎、利胆及黄嘌呤氧化酶阻碍等功效^[8]。近几年,柴胡属植物大叶柴胡中已提取分离得到17种多炔类化合物,其中柴胡毒素和乙酰柴胡毒素具有显著的神经毒性和细胞毒性^[9-10],而其他化合物的活性或毒性尚未见报道。本课题组前期研究发现南柴胡组成的逍遥散抗抑郁作用要优于北柴胡^[11],逍遥散ig给予大鼠后20个血中移行成分多来自于柴胡,且多为多炔类化合物^[12],因此本实验从柴胡石油醚部位中对其进行分离,得到4个多炔类化合物,分别鉴定为(2Z,8Z,10E)-2,8,10-十五烷三烯-4,6-二炔-1-醇 [(2Z,8Z,10E)-pentadecatriene-4,6-diyn-1-ol, **1**]、(2Z,8E,10E)-2,8,10-十五烷三烯-4,6-二炔-1-醇 [(2Z,8E,10E)-pentadecatriene-4,6-diyn-1-ol, **2**]、(2Z,8Z,10E)-2,8,10-十七烷三烯-4,6-二炔-1-醇 [(2Z,8Z,10E)-heptadecatriene-4,6-diyn-1-ol, **3**]、柴胡炔醇(bupleurnol, **4**)。4个化合物两两互为顺反异构体,且以异构体组合物存在时较稳定;化合物**1**和**3**均为新化合物;采用UPLC的方法测定发现,不同产地和不同基原的柴胡中多炔类化合物的量存在较大差异。

1 仪器与材料

Bruker 600 MHz Avance III NMR Spectrometer 核磁仪(德国 Bruker 公司);超高效液相色谱仪(ACQUITY PULCTM PDA,美国 Waters);Sartorius BSA124S 分析天平;超声波清洗器(KQ5200E,昆山市超声仪器有限公司);中草药万能粉碎机(FW135型,天津市泰斯特仪器有限公司);微量移液器(200 μ L, 1 mL, Thermo 公司);甲醇、乙腈为色谱纯,购自天津四有精细化学品有限公司,其余所有试剂均为分析纯,购自北京化工试剂公司;柱色谱硅胶(200~300目)和 GF₂₅₄ 硅胶板(烟台江友硅胶开发有限公司)。

柴胡购自山西省华阳药业有限公司,经山西大学中医药现代研究中心秦雪梅教授鉴定为狭叶柴胡 *Bupleurum scorzonrifolium* Wild. 和柴胡 *Bupleurum chinense* DC. (供定量测定用),留样于山西大学中医药现代研究中心。

2 多炔类化合物的分离鉴定

2.1 提取与分离

柴胡饮片以8倍量体积的95%乙醇回流提取2次,提取液浓缩所得浸膏用石油醚萃取,得到柴胡石油醚部位,称定质量,计算出膏率(3.9%)。取柴胡石油醚部位浸膏220 g,经硅胶(200~300目)柱色谱,石油醚-醋酸乙酯(100:0 $\rightarrow$ 100:100)梯度洗脱得30个组分,组分C17~C21浓缩合并,得到组分C-H(17.7 g)后,再经硅胶(200~300目)柱色谱分离,以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱,每流分200 mL,合并相同流分后得到组分C-H-1~C-H-30,其中组分C-H-8~C-H-9合并得组分C-H-X(8.9 g)。C-H-X(150 mg)经过Sephadex LH-20凝胶柱分离,以氯仿-甲醇(1:1和1:0)洗脱,得到C-H-X-LJ(63.9 mg)再经制备液相以85%甲醇-水系统洗脱得到化合物**1**(8.2 mg)、**2**(7.6 mg)、**3**(6.7 mg)、**4**(15.4 mg)。结构见图1。

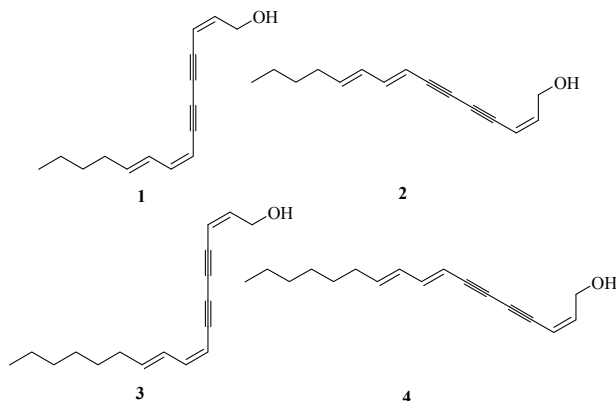


图1 化合物1~4的结构

Fig. 1 Structure of compounds 1—4

2.2 结构鉴定

化合物**1**:无色结晶体(甲醇)。HR-ESI-MS测得准分子离子峰 m/z : 215.139 1 [$M+H$]⁺(计算值为215.139 1),推测相对分子质量为214,结合¹H-NMR和¹³C-NMR推测分子式为C₁₅H₁₈O,不饱和度为7。其紫外光谱与柴胡炔醇相同,在252、267、298、316和338 nm处有最大吸收波长,推断其中含有1个双烯-双炔-烯发色团^[13]。根据¹³C-NMR数据可知,该化合物有15个碳原子,且6个为烯碳(δ_c 105.0~145.9)、4个炔碳(δ_c 78.3~80.8)、5个脂肪碳(δ_c 13.8~61.3)。根据¹H-NMR中 δ_H 4.44(2H, d, J = 6.4 Hz), 6.23(1H, dt, J = 10.8, 6.3 Hz), 5.68(1H, d, J = 10.8 Hz)数据,推测其结构为1个亚甲

基与顺式碳碳双键相连, 由数据 δ_{H} 5.42 (1H, d, $J = 10.5$ Hz), 6.51 (1H, dd, $J = 10.5, 10.8$ Hz), 6.59 (1H, dd, $J = 15.6, 10.8$ Hz), 6.01 (1H, dt, $J = 15.6, 7.1$ Hz) 可知其结构为双烯键, 且分别为顺式和反式, 据 0.90 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-15) 可知, 该处为烷基链末端甲

基。经过二维相关谱信息分析, 确定碳链连接顺序, 综合以上数据, 确定化合物 **1** 为 (2Z,8Z,10E)-2,8,10-十五烷三烯-4,6-二炔-1-醇, 经过文献检索, 为新化合物, 命名为柴胡炔醇 A, 具体核磁数据见表 1。

化合物 **2**: 无色结晶体 (甲醇)。HR-EI-MS m/z :

表 1 化合物 **1** 和 **3** 的 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) 和 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) 数据
Table 1 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) and $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) data of compounds **1** and **3**

碳位	化合物 1		化合物 3	
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}
1	4.44 (2H, d, $J = 6.4$ Hz)	61.3	4.44 (2H, d, $J = 6.8$ Hz)	61.3
2	6.23 (1H, dt, $J = 10.8, 6.3$ Hz)	145.9	6.26 (1H, dt, $J = 10.8, 6.7$ Hz)	145.9
3	5.68 (1H, d, $J = 10.8$ Hz)	109.6	5.70 (1H, d, $J = 10.8$ Hz)	109.6
4		78.6		78.6
5		79.8		79.8
6		78.3		78.3
7		80.8		80.8
8	5.42 (1H, d, $J = 10.5$ Hz)	105.0	5.42 (1H, d, $J = 10.5$ Hz)	105.0
9	6.51 (1H, dd, $J = 10.5, 10.8$ Hz)	144.7	6.51 (1H, dd, $J = 10.5, 10.8$ Hz)	144.5
10	6.59 (1H, dd, $J = 15.6, 10.8$ Hz)	127.7	6.59 (1H, dd, $J = 15.6, 10.8$ Hz)	127.8
11	6.01 (1H, dt, $J = 15.6, 7.1$ Hz)	140.5	6.02 (1H, dt, $J = 15.6, 7.1$ Hz)	140.5
12	2.19 (2H, q, $J = 7.2$ Hz)	32.9	2.20 (2H, m)	32.9
13	1.38 (2H, m)	31.6	1.38 (2H, m)	31.6
14	1.32 (2H, m)	22.5	1.29 (2H, m)	28.9
15	0.90 (3H, t, $J = 7.2$ Hz)	13.8	1.29 (2H, m)	28.8
16			1.29 (2H, m)	22.5
17			0.90 (3H, t, $J = 6.8$ Hz)	14.0

215.139 5 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值为 215.139 1), 推测相对分子质量为 214, 结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 推测分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$, 不饱和度为 7。其紫外光谱和 NMR 数据与化合物 **1** 和柴胡炔醇非常相似, 经过比较, 根据 $^1\text{H-NMR}$ 中 5.57 (1H, d, $J = 15.6$ Hz), 6.71 (1H, dd, $J = 15.8, 10.8$ Hz) 数据可知, C8 和 C9 之间的双键为反式。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 4.44 (2H, d, $J = 6.4$ Hz, H-1), 6.23 (1H, dt, $J = 6.4, 10.8$ Hz, H-2), 5.68 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-3), 5.57 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-8), 6.71 (1H, dd, $J = 15.6, 10.8$ Hz, H-9), 6.12 (1H, dd, $J = 15.6, 10.8$ Hz, H-10), 5.90 (1H, dt, $J = 15.6, 7.1$ Hz, H-11), 2.14 (2H, q, $J = 7.2$ Hz, H-12), 1.38 (2H, m, H-13), 1.32 (2H, m, H-14), 0.90 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-15); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 61.2 (C-1), 144.9 (C-2), 109.7 (C-3), 77.6 (C-4), 79.9 (C-5), 75.1 (C-6), 83.1 (C-7), 107.1 (C-8),

145.7 (C-9), 129.4 (C-10), 140.7 (C-11), 33.0 (C-12), 31.7 (C-13), 22.1 (C-14), 13.8 (C-15)。通过文献检索, 以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **2** 为 (2Z,8E,10E)-2,8,10-十五烷三烯-4,6-二炔-1-醇。

化合物 **3**: 无色结晶体 (甲醇)。HR-EI-MS m/z : 243.170 1 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值为 243.170 4), 推测该化合物的相对分子质量为 242, 结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 推测分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}$, 不饱和度为 7。其紫外光谱与柴胡炔醇相同, 在 252、267、298、316 和 338 nm 处有最大吸收波长, 推断其中含有 1 个双烯-双炔-烯发色团, 根据 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据可知, 该化合物有 17 个碳原子, 且 6 个为烯碳 (δ_{C} 105.0~145.9)、4 个炔碳 (δ_{C} 78.3~80.8)、7 个脂肪碳 (δ_{C} 14.0~61.3)。根据 $^1\text{H-NMR}$ 中 δ_{H} 4.44 (2H, d, $J = 6.8$ Hz), 6.26 (1H, dt, $J = 10.8, 6.7$ Hz), 5.70 (1H, d, $J = 10.8$ Hz) 数据, 推测其结构为 1 个亚甲基与顺式碳

碳双键相连, 由数据 δ_{H} 5.42 (1H, d, $J = 10.5$ Hz), 6.51 (1H, dd, $J = 10.5, 10.8$ Hz), 6.59 (1H, dd, $J = 15.6, 10.8$ Hz), 6.02 (1H, dt, $J = 15.6, 7.1$ Hz) 可知其结构为双烯键, 且分别为顺式和反式, 据 0.90 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-15) 可知, 该处为 1 个甲基。该化合物紫外光谱和 NMR 数据与柴胡炔醇非常相似, 经过 NMR 数据对比发现, 根据 ^1H -NMR 中 5.42 (1H, d, $J = 10.5$ Hz), 6.51 (1H, d, $J = 10.8$ Hz) 可知, 化合物 **3** 与柴胡炔醇为 C₈ 和 C₉ 位顺反异构对映体。经过二维相关谱信息分析, 确定碳链连接顺序, 综合以上数据, 确定化合物 **3** 为 (2Z,8Z,10E)-2,8,10-十七烷三烯-4,6-二炔-1-醇, 为 1 个新化合物, 命名为柴胡炔醇 C。具体核磁数据见表 1。

化合物 **4**: 无色结晶体 (甲醇)。HR-EI-MS m/z : 243.170 2 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (计算值为 243.170 4), 推出该化合物的相对分子质量为 242, 分子式 C₁₇H₂₂O, 不饱和度为 7。 ^1H -NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 4.44 (2H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1), 6.26 (1H, dt, $J = 10.8, 6.7$ Hz, H-2), 5.70 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-3), 5.56 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-8), 6.70 (1H, dd, $J = 15.6, 10.8$ Hz, H-9), 6.11 (1H, dd, $J = 14.8, 10.9$ Hz, H-10), 5.89 (1H, dd, $J = 14.8, 7.3$ Hz, H-11), 2.15 (2H, m, H-12), 1.39 (2H, m, H-13), 1.29 (2H, m, H-14), 1.29 (2H, m, H-15), 1.29 (2H, m, H-16), 0.89 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-17); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 61.2 (C-1), 144.9 (C-2), 109.7 (C-3), 77.6 (C-4), 79.9 (C-5), 75.1 (C-6), 83.1 (C-7), 107.1 (C-8), 145.7 (C-9), 129.4 (C-10), 140.7 (C-11), 33.0 (C-12), 31.7 (C-13), 29.0 (C-14), 28.9 (C-15), 22.6 (C-16), 14.0 (C-17)。通过文献检索, 以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **4** 为柴胡炔醇。

2.3 稳定性实验

将制备得到的 4 个化合物的色谱峰分别收集, 在自然条件下浓缩、放置, 结果显示这 4 个化合物不能单独稳定存在, 浓缩过程中发生互变现象, 化合物 **1** 会得到比例为 1:1~1.5 的组合物 1, 化合物 **2** 会得到比例为 1:2~4 的组合物 1; 化合物 **3** 会得到比例为 1:1~1.5 的组合物 2, 化合物 **4** 会得到比例为 1:2~4 的组合物 2。故将化合物 **1** 和 **2**、**3** 和 **4** 分别混合收集浓缩得到比例为 1:1~4 的组合物 1 和组合物 2, 并对其稳定性进行考察。

经实验室多次试验考察结果发现, 顺反式比例为 1:1~4 时, 2 个月内于 4 °C 且避光条件下保存

稳定。长时间放置时会发生继续互变及降解现象。

3 多炔类化合物的定量测定

3.1 供试品溶液的制备

称取各柴胡样品约 5.0 g, 加 8 倍量 95%乙醇, 提取 2 次, 每次 2 h, 合并回流液, 滤过, 回收乙醇至无醇味, 加水分散, 浓缩至浸膏。将所得不同基原和不同产地柴胡药材浸膏加甲醇溶解于 10 mL 量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀, 作为供试品溶液。

3.2 对照品溶液的制备

分别称取分离所得的化合物 **1**~**4** (质量分数分别为 72.15%、94.99%、87.32%和 96.76%) 适量, 精密称定, 置 10 mL 量瓶中, 加甲醇溶解并稀释至刻度, 摇匀, 制得对照品储备液。分别精密量取各储备液适量, 配成混合对照品, 进样前 0.22 μm 微孔滤膜滤过。

3.3 色谱条件

色谱柱: BEH C₁₈ 柱 (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm); 流动相为水 (A)-乙腈 (B), 梯度洗脱: 0~2 min, 30%~40% B; 2~4 min, 40%~50% B; 4~6 min, 50%~55% B; 6~9 min, 55%~65% B; 9~11 min, 65%~75% B; 11~13 min, 75%~95% B; 13~15 min, 95%~30% B; 体积流量 0.5 mL/min; 柱温 40 °C; 进样量 1 μL ; 检测波长 315 nm。

3.4 方法学验证

3.4.1 系统适用性考察 分别取供试品溶液和对照品溶液依次测定, 记录色谱图 (图 1), 结果表明该方法的系统适用性良好。

3.4.2 线性范围考察 精确量取对照品储备液, 配成含化合物 **1** 质量浓度分别为 29.9、14.95、2.99、

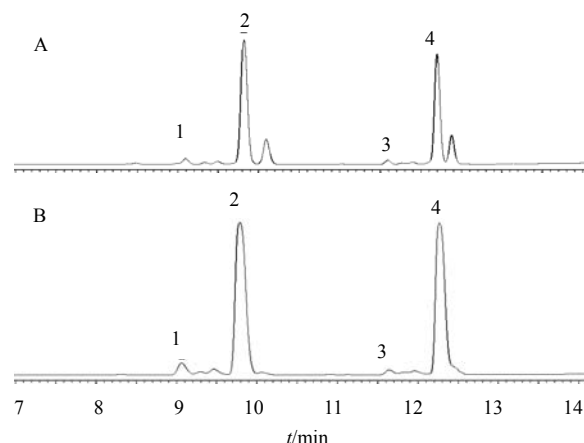


图 1 供试品 (A) 和对照品 (B) 溶液的 UPLC 色谱图
Fig. 1 UPLC of samples (A) and reference substance (B)

1.49、0.59、0.29 $\mu\text{g/mL}$ ，含化合物 **2** 质量浓度分别为 30.11、15.05、3.01、1.50、0.602、0.301 $\mu\text{g/mL}$ ，含化合物 **3** 质量浓度分别为 13.9、6.95、1.39、0.695、0.278、0.139 $\mu\text{g/mL}$ ，含化合物 **4** 质量浓度分别为 24.42、12.21、2.44、1.22、0.48、0.244 $\mu\text{g/mL}$ 的混合对照品溶液，按照上述色谱条件进行测定，以峰面积为纵坐标（Y），相应对照品的量为横坐标（X， μg ）绘制标准曲线。化合物 **1~4** 线性方程分别为 $Y=8\,484.5X-1\,761.0$ ， $R^2=0.999\,1$ ； $Y=16\,450X-1\,538.4$ ， $R^2=0.999\,2$ ； $Y=6\,653.0X-756.88$ ， $R^2=0.999\,3$ ； $Y=28\,963X-3\,135.1$ ， $R^2=0.999\,3$ 。线性范围分别为 0.299~29.9、0.421~42.1、0.139~13.9、0.085~8.5 $\mu\text{g/mL}$ 。结果表明，化合物 **1~4** 在质量浓度范围内线性关系良好。

3.4.3 精密度试验 取上述对照品溶液，按上述色谱条件重复进样 5 次，每次 1 μL ，计算化合物 **1~4** 峰面积的 RSD 值，结果分别为 0.81%、0.73%、0.55%

和 0.28%；表明该方法精密度良好。

3.4.4 重复性试验 取同一批样品 5 份，按“3.1”项制备供试品溶液，按上述色谱条件测定，计算化合物 **1~4** 的平均质量分数及 RSD 值，结果平均质量分数分别为 6.9、120.7、3.6、56.6 $\mu\text{g/g}$ ，RSD 值分别为 1.29%、0.97%、1.15%和 0.11%；表明该方法重复性良好。

3.4.5 加样回收率试验 精密称取已知质量分数的柴胡样品 5 份，精密添加对照品溶液，按样品制备方法操作，测定并计算平均回收率及 RSD 值，结果化合物 **1~4** 的平均回收率分别为 101.17%、100.53%、100.39%和 99.99%；RSD 值分别为 1.29%、0.98%、1.15%和 0.11%。

3.5 测定结果

采用“3.1”项下方法制备供试品溶液，按照“3.3”项下色谱条件对不同产地及不同基原柴胡药材加以测定，定量测定结果见表 2。

表 2 不同基原及不同产地柴胡中 4 种多炔类化合物的质量分数

Table 2 Contents of polyacetylenes in *Bupleuri Radix* from different bases and different habitats

基原植物	产地	质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)				总和
		1	2	3	4	
柴胡	山西-1	0	0	6.3	0.3	6.6
	山西-2	15.3	175.0	6.6	49.7	246.6
	陕西	4.2	80.2	3.7	39.0	127.1
	四川	0	0	0	0	0
狭叶柴胡	内蒙-1	6.7	120.2	3.5	56.7	187.1
	内蒙-2	0.8	0	18.4	0	19.2
	河北	1.4	0	0	0.4	1.8

4 讨论

本实验从柴胡药材石油醚部位中，分离纯化得到 4 个多炔类化合物，其中化合物 **1** 和 **3** 均为新化合物，两两互为顺反异构体，且极易发生互变现象，以顺反式比例为 1：1~4 的组合物保存更稳定，该研究为柴胡中多炔类化合物的定量及活性研究提供了物质基础。

从基原角度分析，不同基原的柴胡中多炔类化合物的量存在较大差异；从产地角度分析，不同的产地可引起同一基原柴胡中多炔类化合物的量变，这一结果为柴胡药材的选用提供了一定的依据，不同基原及不同产地对柴胡中多炔类化合物量的具体影响，还需后期对大量样本进行进一步的测定分析。

参考文献

[1] 中国药典 [S]. 一部. 2010.

- [2] 秦雪梅, 张丽增, 郭小青. 柴胡及药材习用名考订 [J]. 中药材, 2007, 30(1): 105-107.
- [3] 吕晓慧, 孙宗喜, 苏瑞强, 等. 柴胡及其活性成分药理研究进展 [J]. 中国中医药信息杂志, 2012, 19(12): 105-107.
- [4] 陈莹, 谭玲玲, 蔡霞, 等. 柴胡属植物化学成分研究进展 [J]. 中国野生植物资源, 2006, 25(2): 4-7.
- [5] 黄伟, 吕征, 孙蓉. 与功效和毒性相关的柴胡化学成分研究进展 [J]. 中国药物警戒, 2013, 10(9): 545-548.
- [6] Kim J Y, Lee K W, King S H, et al. Inhibitory effect of tumor cell proliferation and induction of G2/M cell arrest by panaxytriol [J]. *Planta Med*, 2002, 68(2): 119-122.
- [7] Choi Y E, Ahn H, Ryu J H. Polyacetylenes from *Angelica gigas* and their inhibitory activity on nitric oxide synthesis in activated macrophages [J]. *Biol Pharm Bull*,

- 2000, 23(7): 884-886.
- [8] 陈炎明, 陈 静, 俞桂新. 苍术化学成分和药理活性研究进展 [J]. 上海中医药大学学报, 2006, 20(4): 95-97.
- [9] 赵吉福, 郭允珍, 孟宪纤. 大叶柴胡毒性成分的研究 [J]. 沈阳药学院学报, 1985, 2(7): 507-511.
- [10] 赵吉福, 郭允珍, 孟宪纤. 大叶柴胡毒性成分的研究 [J]. 药学学报, 1987, 22(7): 507-511.
- [11] 郭晓擎, 田俊生, 史碧云, 等. 南柴胡和北柴胡组成的逍遥散抗抑郁作用的 $^1\text{H-NMR}$ 代谢组学研究 [J]. 中草药, 2012, 43(11): 2209-2215.
- [12] 刘佳丽, 杨 岚, 崔 杰, 等. 基于 UPLC-PDA 法逍遥散乙醇提取物的石油醚萃取物血清药物化学初探 [J]. 中草药, 2013, 44(20): 2816-2822.
- [13] 梁广义, 孙南君. 狭叶藜芦中活性成分的化学研究 [J]. 狭叶藜芦乙的结构以及其他成分的鉴定 [J]. 药学学报, 1984, 19(3): 190-194.
- [14] 黄海强. 柴胡属植物化学成分和质量控制研究及天目藜芦化学成分研究 [D]. 上海: 第二军医大学, 2007.