

阿魏属挥发油成分及其分类学意义*

刘启新 惠 红

(江苏省植物研究所, 南京 210014)
中国科学院

摘要 利用 GC-MS-计算机联用方法从我国阿魏属(*Ferula* L.) 15种1变种根部挥发油中分离鉴定出214种成分, 其中广布成分有22种。挥发油成分中80%是萜类, 其次是多硫化物。萜类中主要有单萜和倍半萜两大类, 均以环化结构成分为主。通过全成分和萜类成分的多种聚类分析, 对样品进行归类, 结合形态特征、核型、黄酮成分等已有资料以及地理分布, 讨论了挥发油成分在阿魏属分类中的意义, 同时对所分析种类进行了类群划分和调整。

关键词 阿魏属; 挥发油; 萜类; 化学分类

The chemical constituents of volatile oil from *Ferula* L. in China and its taxonomical significance Liu Qi-Xin and Hui Hong (Institute of Botany, Jiangsu Province and Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210014), *J. Plant Resour. & Environ.* 1997, 6(2): 26~31

Two hundred and fourteen chemical constituents of volatile oil from the roots of 15 species and 1 variety of *Ferula* L. in China were identified by GC-MS-Computer method. Among them 22 constituents are widespread, such as guaial, myristicin and endo borneol. The main type of the constituents is terpenes which is composed of the monoterpenes and the sesquiterpenes. Cyclic structure is the major type in all terpenes. According to the hierarchical cluster analysis of the determined constituents, as well as information of morphological character, karyotype and flavonoids, the studied species could be divided into several groups and the taxonomic position of some species should be adjusted.

Key words *Ferula* L.; volatile oil; terpene; chemotaxonomy

阿魏属(*Ferula* L.)隶属于伞形科前胡族(Peucedaneae Drude), 约有150余种, 主要分布于地中海、中亚及其邻近地区。我国约有26种1变种, 主产于新疆^[1]。该属有许多药用种类, 有着长久的使用历史^[2]。我国阿魏属的药用资源十分丰富, 除了圆锥茎阿魏(*F. conocaula* Korov.)、多伞阿魏[*F. ferulaoides* (Steud.) Korov.]等10余种中亚种类外, 还有特产于我国的新疆阿魏(*F. xinkiangensis* K.M. Shen)、阜康阿魏(*F. fukangensis* K.M. Shen)、硬阿魏(*F. bungeana* Kitag.)和榄绿阿魏[*F. olivacea* (Diels) Wolff et Hand.-Mazz.]等。

该属富含树脂和挥发油, 化学成分十分丰富, 有众多的生理活性成分, 并且以萜类香豆素(terpenecoumarins)和多硫化物(polysulfanes)为化学特征^[3]。国外对阿魏属化学成分的研究较多^[4-6], 并利用化学成分资料对原分类系统进行了不同程度的补充修订^[7], 而我国阿魏属

* 国家自然科学基金资助项目

挥发油成分分离鉴定得到南京师范大学理化测试中心金亚明先生协助, 特此致谢

收稿日期 1997-01-22

的化学成分研究很少,化学分类工作也刚刚开始^[8,9],因此,本文利用挥发油成分特征,结合形态-地理特点和其他研究资料,探讨挥发油成分在我国阿魏属中的分类学意义。

1. 材料与 方法

1.1 供试材料及产地 供试植物种类及产地见表1,共有15种1变种。分析样品为根,均取自同年6~7月份。根经洗净后自然风干,粉碎备用。

表1 阿魏属供试种类及产地

Tab 1 The tested species and localities of *Ferula* L.

| 编号 No. | 种名 Species | 产地 Localities | 编号 No. | 种名 Species | 产地 Localities |
|-----------|--------------------------------|------------------|-----------|--|------------------|
| 1 | 荒地阿魏 <i>F. syreistchikowii</i> | 新疆奎屯 | 11 | 托里阿魏 <i>F. krylovii</i> | 新疆裕民 |
| 2 | 里海阿魏 <i>F. caspica</i> | 新疆富蕴 | 12 | 托里阿魏 <i>F. krylovii</i> | 新疆托里 |
| 3 | 短柄阿魏 <i>F. karataviensis</i> | 新疆新源 | 13 | 多伞阿魏 <i>F. ferulaeoides</i> | 新疆富蕴 |
| 4 | 多伞阿魏 <i>F. ferulaeoides</i> | 新疆石河子 | 14 | 大果阿魏 <i>F. lehamannii</i> | 新疆玛纳斯 |
| 5 | 多伞阿魏 <i>F. ferulaeoides</i> | 新疆托里 | 15 | 阜康阿魏 <i>F. fukangensis</i> | 新疆阜康 |
| 6 | 新疆阿魏 <i>F. xinkiangensis</i> | 新疆伊宁 | 16 | 山蛇床阿魏 <i>F. kirialovii</i> | 新疆新源 |
| 7 | 准噶尔阿魏 <i>F. songorica</i> | 新疆额敏 | 17 | 铜山阿魏 <i>F. licentiana</i> var. <i>tunshanica</i> | 江苏铜山 |
| 8 | 麝香阿魏 <i>F. sumbul</i> | 新疆特克斯 | 18 | 太行阿魏 <i>F. licentiana</i> | 山西长治 |
| 9 | 山地阿魏 <i>F. akitschkensis</i> | 新疆富蕴 | 19 | 太行阿魏 <i>F. licentiana</i> | 陕西华山 |
| 10 | 全裂叶阿魏 <i>F. dissecta</i> | 新疆阿勒泰 | 20 | 硬阿魏 <i>F. bungeana</i> | 山西大同 |

1.2 方法 每样品称取100g,用水蒸汽蒸馏法提取挥发油,并用无水硫酸钠脱水干燥。挥发油成分分离鉴定用HP 5988型GC-MS-Computer联用仪。GC分析条件:PEC-40m石英毛细管柱,0.28mm×26m,柱温80℃~190℃,升温率4℃/min,注入温度270℃,分离温度220℃,柱前压力0.3pka/cm²,尾吹压力0.5pka/cm²,灵敏度1×10⁻⁹,分流比1:20,进样量0.2μl。MS分析条件:电离方式EI,离化电压70eV,倍增电压1.3kV,离化电流300μA,离子源温度190℃,加速电压6kV。上述条件下分离的各成分质谱碎片直接由该机的数据库进行检索,检出结果再与文献中的标准图谱核对,进一步确证鉴定。

2. 结果与 讨论

2.1 挥发油成分的主要特征

从被分析样品中共分离出325种挥发油成分,其中已鉴定出214种。就每种植物的成分数而言,彼此间差别明显(见表2),如荒地阿魏和山地阿魏分别有87和76种,而硬阿魏和太行阿魏则只有27和25种,这说明阿魏属挥发油成分数量变异幅度较大。但是大部分植物的成分数都在40~50种之间,又表明种间差异聚散分明。

2.1.1 挥发油成分的主要类别 在已鉴定的成分中,萜类(terpenes)是挥发油的主要成分,占80%以上。其次以多硫化物为多,其他类别成分很少。因此前两类成分尤其是萜类成分在该属分类中的地位特别重要。

表2 阿魏属挥发油成分数量

Tab 2 Quantity of chemical constituents of volatile oil from *Ferula* L.

| 样品号 No. of samples | 分离成分数 Amount of separated constituents | 鉴定成分数 Amount of determined constituents | 样品号 No. of samples | 分离成分数 Amount of separated constituents | 鉴定成分数 Amount of determined constituents |
|--------------------------|--|---|--------------------------|--|---|
| 1 | 87 | 41 | 11 | 34 | 29 |
| 2 | 54 | 36 | 12 | 40 | 35 |
| 3 | 51 | 39 | 13 | 47 | 31 |
| 4 | 28 | 21 | 14 | 41 | 38 |
| 5 | 49 | 32 | 15 | 45 | 40 |
| 6 | 44 | 32 | 16 | 54 | 31 |
| 7 | 46 | 34 | 17 | 36 | 19 |
| 8 | 51 | 49 | 18 | 25 | 15 |
| 9 | 76 | 48 | 19 | 31 | 20 |
| 10 | 64 | 55 | 20 | 27 | 18 |

表3 阿魏属挥发油萜类成分结构类型

Tab 3 The structure formula of chemical constituents of volatile oil from *Ferula* L.

| 结构类型 Structure types | 植物种类数 Amount of species | 结构类型 Structure types | 植物种类数 Amount of species |
|----------------------------|-------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| 1. 单萜类 | | 2. 倍半萜类 | |
| 链状单萜类 | 9 | 链状倍半萜类 | 7 |
| 单环单萜类 | 34 | 单环倍半萜类 | 24 |
| 双环单萜类 | 19 | 双环倍半萜类 | 44 |
| | | 三环倍半萜类 | 30 |

所获得的多硫化合物主要有二硫化合物,三硫化合物,硫代-二硫化合物和双-二硫化合物等几类,每类中又有烷烃和烯烃之分。这些成分常分布于用作“阿魏”的原植物中,如我国的新疆阿魏、阜康阿魏、圆锥茎阿魏、臭阿魏、大果阿魏和托里阿魏等。因此这类成分也是上述植物挥发油的特征性成分。

全部样品的萜类成分可以分成单萜类和倍半萜类,以后者为多(105种),并且环化结构成

分占绝大多数(约93%),其中以双环和三环倍半萜为主(见表3)。由于萜类数量多,分布广,并具有统一的生源,便于植物类群间的比较,有较大的分类学意义。因此依据萜类的结构类型和生源关系将所分析植物分成若干类群(groups)(详见2.2和2.3)。

2.1.2 挥发油的广布成分 在所分析的植物中,分布相对广泛(8种以上)的挥发油成分有22种(见表4),绝大部分为萜类。其中分布最广的是肉豆蔻醚(myristicin),其次是愈创木醇(guaiol),珞吧烯(copaene),榄香烯(elemene),樟脑(camphor),桥-冰片(endo borneol)等。这些广布成分构成了国产阿魏属植物挥发油的共性基础。

在每种植物中广布成分的分布数量相差较大,如全裂叶阿魏多达20种,而硬阿魏却仅有4种。从地理分布来看,含有广布成分较多(10~20种)的植物均产于新疆,含有广布成分较少(4~7种)的植物都产于中国东半部。这说明:(1)东部种类(即太行阿魏,铜山阿魏和硬阿魏)与新疆种类的亲缘关系较疏远,而新疆的种类彼此亲缘关系较近。(2)阿魏属的分布中心位于地中海-中亚一带,新疆种类是其分布中心的重要组成部分。现有广布成分的分布状态,也表明新疆的种类是骨干种类。因此,它们的挥发油组成代表着我国阿魏属的基本特征。(3)我国东部是阿魏属分布区的东缘,与分布中心相比,两地具有明显不同的生态环境类型,而广布成分的分布规律恰恰反映了这种生态-化学的地域差异。

2.1.3 挥发油的特有成分 在所分析的样品中,每种植物的特有成分有较大差异,有的植

物较多,如阜康阿魏(15种),大果阿魏(14种),荒地阿魏(11种),山地阿魏(11种),全裂叶阿魏(11种),多伞阿魏(10种)等,有的植物则很少,如太行阿魏和铜山阿魏。

表4 阿魏属中分布广泛的挥发油成分

Tab 4 The widespread chemical constituents of the volatile oil from *Ferula L.*

| 编号 No. | 化合物 Compounds | 植物种类数 Amount of species | 编号 No. | 化合物 Compounds | 植物种类数 Amount of species |
|-----------|------------------|-------------------------------|-----------|---------------------------------|-------------------------------|
| 1 | 肉豆蔻醚 | 18 | 12 | 十氢-3,6,9-三甲叉-奥(4,5-6)呋喃-2(3H)-酮 | 10 |
| 2 | 愈创木醇 | 15 | 13 | 橙花叔醇 | 9 |
| 3 | α -蒎烯 | 15 | 14 | α -愈创木烯 | 9 |
| 4 | 榄香烯 | 14 | 15 | β -雪松烯 | 9 |
| 5 | 樟脑 | 13 | 16 | 1,2,2-三甲基-1-(P-甲基)-环戊烷 | 8 |
| 6 | 桥-乙酸冰片酯 | 13 | 17 | 4-(1-甲基乙基)-苯甲酸 | 8 |
| 7 | 桥-冰片 | 13 | 18 | 异冰片 | 8 |
| 8 | 蒎品-4-醇 | 12 | 19 | β -愈创木烯 | 8 |
| 9 | 反-石竹烯 | 12 | 20 | γ -芹子烯 | 8 |
| 10 | β -甜没药烯 | 11 | 21 | δ -葑烯 | 8 |
| 11 | α -姜黄烯 | 10 | 22 | β -橄榄烯 | 8 |

就相对含量大于3%的成分而言,除了肉豆蔻醚,愈创木醇,桥-冰片,反-石竹烯(trans-caryophyllene),榄香烯等分布较广外,许多成分只分布于1~2种植物中,或每种植物中只有1~2种成分,这些分布局限的成分常常构成某种植物的特有成分,具有鉴别价值。例如,硬阿魏中的肉豆蔻醚,荒地阿魏的 β -甜没药烯(β -bisabolene),里海阿魏的愈创木醇,多伞阿魏的 α -愈创木烯(α -guaiene)和橙花叔醇(nerolidol),新疆阿魏的香榧醇(torreyol),麝香阿魏的5,6-二甲氧基-1-茛满酮(5,6-dimethoxy-1-indanone),山地阿魏的 α -姜黄烯(α -curcumene),全裂叶阿魏的 α -甜没药醇(α -bisabolol),托里阿魏的 α -蒎烯(α -copaene),大果阿魏的6-methy-2-p-tolyl-heptane,山蛇床阿魏的1-methoxy-4-(2-propenyl)-benzene,铜山阿魏的香桉烯(sabinene), γ -蒎品烯(γ -terpinene)和1- α -蒎品醇(1- α -terpineol)等。

2.2 挥发油成分的聚类分析

分别以表2,表3,表4为原始数据对所有植物的成分进行了全成分(214种)的聚类分析、全蒎类(176种)的聚类分析、结构数量化的蒎类成分的聚类分析和广布成分(22种)的聚类分析,彼此相互印证。4种聚类分析的结果大同小异。本文以全成分聚类分析(图1)为例,参考其他3种聚类分析的结果,讨论挥发油成分的归类与样品(植物种类)的关系。

(1) 样品4和13;11和12;17,18和19这3组(对)分别是多伞阿魏,托里阿魏,太行阿魏的不同居群。聚类分析结果都表明同种不同居群之间或同种不同变种之间关系密切。

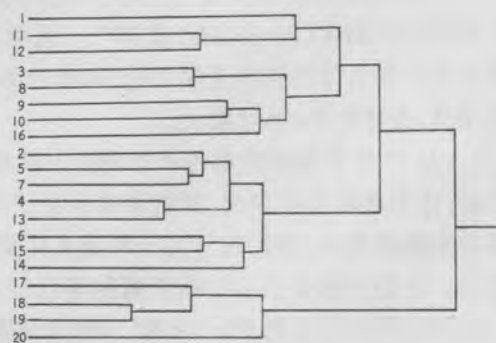


图1 阿魏属挥发油成分聚类树系图

Fig 1 Cluster dendrogram for constituents of volatile oil of *Ferula L.* in China by the hierarchic cluster analysis

图中数字所代表的样品同表1 Numbers of samples are same in Table 1

这说明挥发油成分能够较好地反映种下关系。

(2) 样品 3 和 8; 9 和 10 以及 16, 都是近前胡亚属 [*Peucedanoides* (Borss.) Korov.] 成员, 其中样品 3, 8 和 16 是短柄阿魏、麝香阿魏和山蛇床阿魏, 在我国分布于天山南侧, 有着极为相似的生境; 样品 9 和 10 是山地阿魏和全裂叶阿魏, 分布于准噶尔盆地北部。聚类分析结果将它们归成一组, 比较合理。这说明挥发油成分在种上水平能反映出阿魏属内分类学关系。

(3) 样品 5 和 7, 是多伞阿魏和准噶尔阿魏, 在多种聚类分析结果中表现出相近的关系, 但是它们在 Korovin (1947) 分类系统中并不属于同一亚属, 准噶尔阿魏属于近前胡亚属壮根组 (subgen. *Macrorrhiza* Korov.), 而多伞阿魏属于近礼品芹亚属 [subgen. *Dorematooides* (Regel et Schmalh.) Korov.]。挥发油成分聚类将它们归在一起, 与它们都是药用种类, 具有相近的挥发油成分有关。这不仅表现出化学性状与形态性状演化不同步, 也说明挥发油成分在属下分类关系调整中具有一定的作用。

(4) 样品 17~20 在各种聚类中总是结合成一组。它们是太行阿魏、铜山阿魏和硬阿魏, 均分布于我国东半部, 在聚类图中, 与分布于新疆的样品分成两大类, 这表明挥发油成分具有明显的地理区域性。不同地理区域生态环境的差异, 常常会导致挥发油组分的不同, 这种地理生态环境与挥发油的密切关系在其他种类间的聚类过程中也表现得比较清楚。

(5) 样品 6 和 15 是特产于我国的新疆阿魏和阜康阿魏, 为我国药典收录的“阿魏”原植物。聚类结果表明二者有密切的关系, 与它们具有相同的药效相吻合。

2.3 挥发油成分的分类学意义

本文分析的 15 个种分别属于阿魏属中 4 个亚属 3 个组, 根据现有种类和挥发油成分尚难对该属作较全面的化学分类, 但从如下几点可以看出挥发油成分具有一定的分类学意义。

(1) 根据挥发油中有无系列多硫化物, 可把供试植物分成两大类群。在生源上这类成分明显不同于萜类等其他成分, 因此, 含多硫化物的植物与以萜类为主的植物应归成不同的类群, 有其可靠性。在作“阿魏”使用的种类中往往都有强烈的葱蒜样臭味, 民间常称作“臭阿魏”, 是由于其挥发油中含有这类化合物所致, 所以它们应形成一个自然群。这一类群包括巨苜亚属的新疆阿魏、阜康阿魏、托里阿魏、臭阿魏 (*F. teterrima* Kav. et Kir.) 和圆锥茎阿魏^[2,9], 它们体内含有丰富的树脂, 其根中除含多硫化物, 还有高含量的桥-冰片, 但缺乏肉豆蔻醚和黄酮体 (flavonoids) 成分^[8]。这类植物多属早春植物, 为多年生一次性结果的种类, 生长于气候条件恶劣的荒漠戈壁, 常成片生长, 形成“阿魏滩”。植株高大粗壮, 具大型的圆锥花序丛, 根圆锥形, 粗壮膨大。

(2) 产于新疆的种类与产于我国东部的种类形成两大类群。这可能是由于地理位置相距较远, 生态环境差异较大, 挥发油成分也相应发生较显著变异的原故。这一结果有其合理性。其中东部类群中, 硬阿魏与太行阿魏及其变种铜山阿魏差异较大, 分成两类, 这与其经典分类相符。它们分别属于近前胡亚属的早巨苜组 (sect. *Xeronarhex* Korov.) 和壮根组, 并且前者生长于干旱半干旱的沙丘、沙地、沙质农田或荒地, 而后者生长于半湿润的山地。

(3) 在新疆类群中, 近前胡亚属的全裂叶阿魏、准噶尔阿魏、短柄阿魏、山地阿魏、山蛇床阿魏和麝香阿魏是一个较自然的类群。上述种类都分布于新疆准噶尔盆地周围的半湿润山地和石砾质草丛, 植株细高, 根圆柱状粗壮, 多分支。除准噶尔阿魏外, 挥发油成分的归类与原分类处理有极好的吻合度, 也较好地反映出这些植物间的亲缘关系。挥发油的这一结果映证了

黄酮体成分(富含槲皮素糖甙)和核型分析的结果^[10]。值得注意的是,准噶尔阿魏的挥发油成分与它们有一定差异,而与多伞阿魏和里海阿魏相近,应进一步研究。

(4) 近礼品亚属的多伞阿魏和里海阿魏的挥发油成分有一定的差异,从其全成分聚类来看,它们应为同一类群,但是从萜类成分来看二者应分成两个类群。这与依据黄酮成分研究的结果相似,二者都含有黄酮醇甙(flavonol glycoside),但是里海阿魏的甙元是槲皮素,而多伞阿魏的甙元是山奈酚(kaempferol)^[8]。因此,它们应为同一类群的 2 个亚类。这种关系从其植物形态和生态习性上也可以得到映证,作为同一亚属成员,它们的侧生花序为单伞形花序,但是多伞阿魏植株高大,复伞形花序大型,单伞形花序多而成串轮生;里海阿魏植株矮小,复伞形花序小,单伞形花序少而多对生。

(5) 太行阿魏和铜山阿魏是自然的一类。它们都是我国特有种,分布于太行山脉和秦岭山脉及其以东的低山山区,为阿魏属分布区最东缘种类,挥发油以愈创木醇、 β -蒎烯(β -pinene)、反-石竹烯、 β -雪松烯(β -cedrene)和榄香素(elemincin)为多。二者较一致的挥发油结果,与其黄酮体成分和核型分析的结果相符^[8,10],进一步支持二者目前的分类学关系。

(6) 荒地阿魏和硬阿魏的挥发油成分与其各自所在亚属的种类相差较大。前者为巨茴亚属成员,突出的是具有高含量的肉豆蔻醚,而缺乏桥-冰片,这点与该亚属的其他种类恰恰相反。后者为近前胡亚属成员,其挥发油的总成分和广布成分很少,只有蒎烯、石竹烯、雪松烯等少数几种含量甚微的萜类成分,相反非萜类成分肉豆蔻醚却占绝对含量(约 67%),在该亚属中比较特别。另外其黄酮体甙元仅有芹菜素(apigenin),而不含槲皮素(querctin);核型中只有 6 对 M 型染色体,而不是 7 对;植株矮小丛状,叶片质厚,灰绿色,果实侧棱不发达,次内果皮丰富等形态与该亚属成员差异显著。因此,它们都应在各自的亚属中独立成一类。但是这二种植物都有高含量的肉豆蔻醚,并且植物形态、生态习性和黄酮体成分都有许多相似之处,因而也支持作者曾经建议将二者并在一起的处理^[8]。

参 考 文 献

- 1 单人骅,余孟兰. 中国植物志,第 55 卷第 3 分册. 北京:科学出版社,1992. 85~117.
- 2 沈观冕. 中草药丛书——阿魏. 乌鲁木齐:新疆人民出版社,1987.
- 3 Kiryalov N P. Species of the genus *Ferula* as source of new biologically active compounds. Akad Nauk SSSR, Ser 5. 1968, 5: 129~148.
- 4 Saidkhodzhaev A I. Sesquiterpene derivative of *Ferula* L. Chem Nat Compounds, 1979, 15(4): 379~404.
- 5 Nielson B E. Coumarin patterns in the Umbelliferae. In: Heywood V H ed. The Biology and Chemistry of the Umbelliferae. London & New York: Academic Press. 1971, 325~336.
- 6 Garg S N. Essential oil from rhizomes of *Ferula jaeschkeana*. Phytochemistry, 1989, 28(2):634~636.
- 7 Pimenov M G, Sklyar Yu E, Savina A A et al. Chemosystematics of section palaeonarthex of the genus *Ferula*. Biochem System Ecol, 1982, 10(2): 133~138
- 8 陈晓亚,刘启新. 中国阿魏属的黄酮体成分及其分类学意义. 植物分类学报,1989,27(3):184~189.
- 9 Min Zhida, Mai Qifi, Mizuo Mizuno et al. Polysulfanes in the volatile oils of *Ferula* species. Plant Medica 1987, 53(3): 300~302.
- 10 刘启新,余孟兰,陈晓亚. 中国阿魏属的细胞分类学研究. 植物分类学报,1993,31(5):413~421.

(责任编辑:许定发)