

## 中药新疆羌活根中挥发油的化学成分\*

张涵庆 鲜启明<sup>1</sup> 袁昌齐<sup>2</sup>

(江苏省植物研究所, 南京 210014)

(<sup>2</sup>江苏省理化测试中心, 南京 210002)

**摘要** 采用气相色谱-质谱法, 从中药新疆羌活(灰绿叶当归 *Angelica glauca* Edgew.)根挥发油中, 分离出47个化合物, 共鉴定了32个化合物, 其中首次从该植物中分离的化合物有:(1)2,2-二甲基环氧乙烷;(2)甲酸乙烯酯;(3)6-甲基-双环[3,2,0]-庚-6-烯-2-酮;(4)6-丙基-双环[3,2,0]-庚-3,6-二烯-2-酮;(5)6-丙基-双环[3,2,0]-庚-6-烯-2-酮;(6)1,4-甲基萘, 十氢-4,8,8-三甲基-9-亚甲基, [1s-(1 $\alpha$ , 3 $\alpha\beta$ , 4 $\alpha$ , 8 $\alpha\beta$ )]; (7)螺[5,5]-十一-2-烯-3,7,3,-三甲基-11-亚甲基(即  $\beta$ -chamigrene); (8)去氢喇叭醇;(9)榄香醇类似物等。

**关键词** 伞形科; 灰绿叶当归; 挥发油

**Chemical constituents of the essential oil in the root of Chinese crude drug *Angelica glauca* Edgew.** Zhang Han-Qing, Xian Qi-Ming<sup>1</sup> and Yuan Chang-Qi (Jiangsu Institute of Botany, Nanjing 210014), (<sup>1</sup>Physical & Chemical Test Technical Institute of Jiangsu Province, Nanjing 210002) *J. Plant Resour. & Environ.* 1992, 1(1):44~48

Forty-seven compounds were isolated from the essential oil in the root of *Angelica glauca* Edgew. by gas chromatography. Of them thirty-two compounds were identified by GC-MS. The compounds firstly isolated from this plant were: (1)oxirane, 2,2-dimethyl-, (2)formic acid, ethenyl ester, (3)bicyclo[3,2,0]-hept-en-2-one, 6-methyl-, (4)bicyclo [3,2,0]-hept-6-dien-2-one, 6-propyl-, (5) bicyclo[3,2,0]-hept-6-en-2-one, 6-propyl-, (6)1,4-methanoazulene, decahydro-4,8,8-trimethyl-9-methylene, [1s-(1 $\alpha$ , 3 $\alpha\beta$ , 4 $\alpha$ , 8 $\alpha\beta$ )], (7) $\beta$ -chamigrene, (8)dchydroledol, (9)elemol like and so on.

**Key words** Umbelliferae; *Angelica glauca* Edgew.; essential oil

我国新疆地区习用新疆羌活作为中药羌活的代用品, 根味辛、苦, 性温, 有祛风湿, 发汗解表的功能, 用于治感冒发热, 周身疼痛, 风湿性关节炎, 肢节肿痛等症。《新疆中草药》和《新华本草纲要》<sup>[1, 2]</sup>等书均将新疆羌活误订为林当归(*Angelica silvestris* L.)。经植物分类鉴定, 本种果实长圆形, 背棱尖, 长约1~1.2 cm; 而林当归果实近圆形, 背棱钝, 长约4~6 mm, 且仅分布于新

收稿日期 1991-07-23

\* 国家自然科学基金资助项目。

\*\* 陈桂英同志参加部分工作。

疆伊犁和昌吉地区, 两者有显著区别。故新疆羌活的原植物应为灰绿叶当归 (*Angelica glauca* Edgew.), 其挥发油成分至今未见报导。

作者从新疆羌活根中分离出47个化合物, 用质谱鉴定了32个化合物<sup>[1-15]</sup>, 首次分离鉴定的有9个, 与林当归(内含 $\alpha$ -蒎烯,  $\beta$ -蒎烯及糠醛等)<sup>[2]</sup>明显不同。本文主要报道新疆羌活根中挥发油成分。

## 实 验 部 分

1. 材料来源 新疆羌活采自新疆。

2. 挥发油提取 取新疆羌活根100 g, 用水蒸汽蒸馏, 得挥发油为0.48%, 油呈黄色, 香气浓郁。

3. 实验条件

(1) 气相色谱仪为上海分析仪器厂103型。气相色谱条件: 色谱柱 FFAP (45 m, ID 0.28 mm),  $T_1$  240°C,  $T_D$  240°C,  $T_c$  50°C (恒 5 min), 2°C/min 升温至190°C, 恒温30 min,  $K=10^9 \times 1/1$ , 检测器 FID, 空气450 ml/min,  $H_2$  50 ml/min, 分流比10:1, 载气  $N_2$ , 流量2 ml/min。

(2) 质谱仪 D 300型 JEOL 公司联用仪。GC 条件: 50°C (5 min), 以每分钟2°C升至190°C,  $\lambda_2$  220°C,  $3 \times 10^{-10} \times 100$ , 压力  $0.79 \times 10^5 / 0.41 \times 10^5$  Pa, 纸速15 cm/hr,  $H_1=190^\circ C$ ,  $H_3=55$ 。MS 条件: AMP 1150 v, EI 70 eV, 分辨率  $R=500$ 。扫描范围: 第一段  $m/z$  10~200; 第二段  $m/z$  35~250; 第三段  $m/z$  35~300; 第四段  $m/z$  35~350。所有数据经 FMA-200 数据处理系统分析处理。

## 4. 结果

表1 新疆羌活根挥发油的化学成分

Tab 1 The chemical constituents of the root essential oil of *Angelica glauca* Edgew.

峰号 Peak No.	化合物 Compounds	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	含量 Content (%)	文献 References
1	甲酸乙烯酯 formic acid, ethenyl ester	$C_3H_4O_2$	72	0.08	[6]
2	2,2-二甲基环氧乙烷 oxirane, 2,2-dimethyl	$C_4H_8O$	72	0.05	[6,7]
3	甲基环氧乙烷 oxirane, methyl	$C_3H_6O$	58	0.05	[6]
4	6-甲基-双环[3,2,0]-庚-6-烯-2-酮 bicyclo [3,2,0]-hept-en-2-one, 6-methyl-	$C_8H_{10}O$	122	0.22	[6]
5	未鉴定化合物 unidentified compound MS $m/z$ (相对丰度%): B. P 28(100), 18(82.0), 41(63.6), 43(53.2), 70(51.7), 55(50.2), 81(16.9), 96(12.9)		96	0.15	[6]
6	未鉴定化合物 unidentified compounds MS $m/z$ (相对丰度%): B. P 28(100), 43(89.5), 32(55.7), 41(56.0), 56(53.6), 57(49.8), 69(24.0), 84(33.7), 100(9.4), 110(8.7)			0.26	[5,6]
7	6-丙基-双环[3,2,0]-庚-6-烯-2-酮 bicyclo[3,2,0]-hept-6-en-2-one, 6-propyl	$C_{10}H_{14}O$	150	24.29	[6]

(续表 1)

峰号 Peak No.	化合物 Compounds	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	含量 Content (%)	文献 References
8	6-丙基-双环[3,2,0]-庚-3,6-二烯-2-酮 bicyclo [3,2,0]-hept-3,6-dien-2-one, 6-propyl	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	148	0.10	[6]
9	N-戊苯 N-pentylbenzene	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	148	4.43	[6, 10]
10	对-甲氧基-苯乙醛 P-methoxy-benzaldehyde	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	150	0.27	[6,7]
11	β-榄香烯 β-elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.26	[6, 7]
12	石竹烯 carophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.10	[6,7,10]
13	1,6,10-十二烷三烯, 7,11-二甲基-3-亚甲基(Z)- 1,6,10-dodecatriene, 7,11-dimethyl-3-methylene(Z)-	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.57	[6,7]
14	1,4-甲基萘, 十氢-4,8,8-三甲基-9-亚甲基, [1s-(1α, 3αβ, 4α, 8αβ)] 1,4-methanoazulene, decahydro-4,8,8-trimethyl-9-methylene, [1s-(1α, 3αβ, 4α, 8αβ)]	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204		[6]
15	螺[5,5]-十一-2-烯-3,7,3-三甲基-11-亚甲基(-) β-chamigrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.28	[6]
16	吉马烯-β germacrene-β	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.24	[9]
17	β-甜没药烯 β-bisabolene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	32.07	[14]
18	萘, 1,2,4a,5,8,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基), [1s-(1α, 4aβ, 8aα)] naphthalene, 1,2,4a,5,8,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1- (1-methylethyl). [1s-(1α, 4aβ, 8aα)]	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1.20	[6]
19	反式-β-法呢烯 trans-β-farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.07	[6,7]
20	萘-十氢-4a-甲基-1-4α-亚甲基-7-(1-甲乙烯基), 4aR-(4αα, 7α, 8aβ)]- naphthalene, decahydro-4a-methyl-1-4α-methylene-7-(1-methylethenyl), [4aR-(4αα, 7α, 8aβ)]-	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.07	[6,7]
21	枯茗醛 cuminaldehyde	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	148	0.24	[6,7]
22	γ-榄香烯 γ-elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.46	[9]
23	2(1H)-萘, 4a,5,6,7,8,8a-六氢-7α-异丙基-4aβ,8aβ-二甲基- 2(1H)-naphthalene, 4a,5,6,7,8,8a-hexahydro-7α-isopropyl-4aβ, 8aβ-dimethyl-	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	0.54	[6]
24	2(1H)-萘酮, 4a,5,6,7,8,8a-六氢-7α-异丙基-4aβ,8aβ-二甲基- 4a,5,6,7,8,8a-hexahydro-7α-isopropyl-4aβ,8aβ-dimethyl, 2(1H)-naphthalenone	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.35	[6,7]
25	1(2H)-萘酮, 3,4,4a,5,6,8a-六氢-4a,8-二甲基- 1(2H)-naphthalenone, 3,4,4a,5,6,8a-hexahydro-4a,8-dimethyl-	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	0.31	[6]
26	乙酰苯甲酯(α-乙酰氧) methyl(α-acetoxy)phenylacetate	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	208	0.18	[6,7]
27	1H-环丙(e)萘-4-醇-十氢-1,1,4,7-四甲基, [1aR-(1αα, 4α, 7aβ, 7bα)]- 1H-cyclopropyl(c)azulene-4-decahydro-1,1,4,7-tetramethyl, [1aR-(1αα, 4α, 7aβ, 7bα)]-	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	1.35	[6,7]
28	2(1H)-萘酮, 4a,5,6,7,8a-六氢-7α-异丙基- 2(1H)-naphthalenone, 4a,5,6,7,8a-hexahydro-7α-isopropyl-	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	0.03	[6]
29	β-甜没药烯类似物 bisabolene like MS m/z(相对丰度%): B. P 69(100), 41(73.3), 43(68.7), 95(68.7), 93(58.3) 67(24.8), 71(36.6), 119(32.5), 189(9.0), 204(1.08)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.18	[6]

(续表 1)

峰号 Peak No.	化合物 Compounds	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	含量 Content (%)	文献 References
30	2(1H)-萘酮, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-六氢-7 $\alpha$ -异丙基-4a $\beta$ , 8a $\beta$ -二甲基类似物 2(1H)-naphthalenone, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-hexahydro-7 $\alpha$ -isopropyl-4a $\beta$ , 8a $\beta$ -dimethyl-like MS m/z(相对丰度%): B. P. 41(100), 220(17.6), 191(65.8), 159(25.0), 177(17.6), 149(62.1), 95(61.5), 81(87.1), 55(65.8), 43(72.5)	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.21	[6]
31	榄香醇 elemol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.25	[6,7]
32	愈创醇类似物 guaiol like MS m/z(相对丰度%): B. P 161(100), 204(58.7), 189(91.9), 133(53.3), 105(51.3) 91(44.9), 59(84.8), 43(44.2)	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.18	[6,7]
33	十氢-1,1,4-三甲基-7-亚甲基- decahydro-1,1,4-trimethyl-7-methylene-	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	4.70	[6,13]
34	$\beta$ -桉醇 $\beta$ -eudesmol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.28	[6,7]
35	杜松烯醇 cadinol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.07	[13]
36	榄香醇异构体 elemol isomer	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.27	[6]
37	愈创醇类似物 guaiol like MS m/z(相对丰度%): B. P 59(100), 204(96.3), 161(81.1), 189(64.8), 95(49.7), 79(48.3), 105(45.8), 119(34.3), 149(29.6), 133(26.4)	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	1.89	[6,7]
38	去氢喇叭醇 dehydroledol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	5.33	[6,7]
39	榄香醇类似物 elemol like MS m/z(相对丰度%): B. P 59(100), 81(33.9), 41(27.5), 161(24.2), 149(22.1), 107(22.6), 93(21.8), 67(19.0), 55(17.7), 189(9.6), 204(2.5)	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	2.25	[6]
40	榄香醇类似物 elemol like MS m/z(相对丰度%): B. P 59(100), 105(45.8), 161(43.5), 93(37.2), 81(45.8) 107(36.7), 119(26.6), 149(21.1), 189(16.0), 175(7.8), 204(23.4)	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.33	[6]
41	未鉴定化合物 unidentified compound MS m/z(相对丰度%): B. P 85(100), 57(88.2), 79(23.7), 41(22.5), 108(14.8), 140(16.7), 192(4.56), 224(0.35)		224	4.87	
42	未鉴定化合物 unidentified compound MS m/z(相对丰度%): B. P 108(100), 55(86.0), 79(69.3), 163(43.0), 150(28.7), 135(21.6), 192(6.52)			0.24	
43	未鉴定化合物 unidentified compound MS m/z(相对丰度%): B. P 43(100), 110(16.5), 111(45.8), 69(48.1), 168(11.9), 155(30.7), 165(23.8), 176(15.1), 222(40.3)		222	0.32	

(续表 1)

峰号 Peak No.	化合物 Compounds	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	含量 Content (%)	文献 References
44	未鉴定化合物 unidentified compound MS m/z(相对丰度%): B. P 108(100), 55(86.0), 79(69.3), 163(43.0), 150(28.7) 135(21.6), 192(6.52)		216	19.32	
45	$\alpha$ -蒈烯类似物 copanene like MS m/z(相对丰度%): B. P 161(100), 148(87.0), 55(87.0), 190(58.9), 105(50.1) 106(45.5), 133(21.1), 120(14.7)	$C_{14}H_{24}O$	208	20.60	[6]
46	未鉴定化合物 unidentified compound MS m/z(相对丰度%): B. P 159(100), 105(37.6), 145(34.1), 77(33.2), 131(26.2) 103(22.3), 188(2.75)				
47	未鉴定化合物 unidentified compound MS m/z(相对丰度%): B. P 159(100), 108(64.5), 145(33.0), 131(26.0), 103(22.3), 188(2.75)				

B. P=Base Peak

## 参 考 文 献

- 1 新疆自治区卫生局. 1975: 新疆中草药. 338页.
- 2 江苏省植物研究所等. 1988: 新华本草纲要(第一册), 上海科技出版社, 上海. 346页.
- 3 严仲彪, 牛至多, 潘宁等. 1990: 中国中药杂志 15(7): 419~421.
- 4 黄远征, 溥发鼎. 1990: 中国中药杂志 15(7): 38~39.
- 5 俞学俭, 程必强. 1986: 云南植物研究 8(1): 103~106.
- 6 Heller S R, G W A Milne. 1980: EPA/NIH Mass Spectral Data Base, Vol. 1~4, Washington: U. S. Government Printing Office.
- 7 Stenhagen E, S Abrahamson, F W McIafferty. 1974: Registry of Mass Spectra Data. Vol. 1~4, Wiley-Interscience Publication.
- 8 Tattje D H E, R Bos. 1981: *Planta Medica* 41(3): 303~307.
- 9 Kubeczka K H, W Shultze, V Formack *et al.* 1988: *Flavors and Fragrances*, Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam, Printed in Netherlands. 930~950.
- 10 Macleod A A, W M Pieris. 1982: *Phytochemistry* 21(7): 1653~1657.
- 11 Hikino H, K Agatsuma, C Konno *et al.* 1970: *Chem. Phar. Bull.* 18(2): 752.
- 12 Chalchat J C, R Ph Garry, A Michet. 1985: *Planta Medica* 51(3): 285.
- 13 Chaudary S S, V Paul, K L Handa. 1959: *Indian Soap. J.* 288~290.
- 14 Mateo C, J Sanz, J Calderon. 1983: *Phytochemistry* 22(1): 171~173.
- 15 Varawya M S, M A Wahab, M S Hifnawy. 1979: *Planta Medica* 37(1): 57~59.