

# LC-MS 分析早薹对白花前胡根化学成分的影响

陈存武, 韩邦兴\*

(皖西学院 生物与制药工程学院 / 植物细胞工程安徽省工程技术研究中心, 安徽 六安 237012)

**摘要:** 采用液相色谱-质谱联用(LC-MS)技术研究了早薹对白花前胡根化学成分的影响, 结果表明, 早薹前后白花前胡根主要成分种类没有发生变化, 均含 Pd-Ib、Peucedanumarin II、白花前胡甲素、Peucedanumarin I、白花前胡丁素、Praeruptorin E 等 6 种成分, 白花前胡甲素和白花前胡丁素含量较高。早薹前后白花前胡根主要成分之间的比例关系发生了较大变化。

**关键词:** 白花前胡; 早薹; 色质联用; 化学成分; 质量

**中图分类号:** TS 20 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673—1689(2013)08—0887—04

## Influence of Early Bolting on the Chemical Compositions of *Radix Peucedani* Root by LC-MS

CHEN Cun-wu, HAN Bang-xing\*

(College of Biological and Pharmaceutical Engineering, West Anhui University / Engineering Technology Research Center of Plant Cell Engineering, Liu'an 237012, China)

**Abstract:** By using LC-MS analysis, we tested the influence of early bolting on the chemical compositions of *Radix Peucedani* root (RPR). The results indicated that the types of main compositions of RPR did not change before and after early bolting. Both of them include Pd-Ib, Peucedanumarin II, praeruptorin A, Peucedanumarin I, Praeruptorin D and Praeruptorin E. However, the proportion of each composition has changed greatly before and after early bolting.

**Keywords:** *Peucedanum praeruptorum*, early bolting, LC-MS, Chemical composition, Quality

前胡为传统中药,始载《名医别录》,列为中品<sup>[1]</sup>。中国药典规定:中药前胡唯一来源于伞形科前胡属植物白花前胡 *Peucedanum praeruptorum* Dunn 的根,具宣散风热,降气祛痰之功<sup>[2]</sup>。主治风热感冒、上呼吸道感染、咳喘、痰多等证。近年来随着市场需求的增大,白花前胡野生资源日渐枯竭,已开展野生

变家种工作<sup>[3]</sup>。白花前胡为多年生一次性开花植物。野生白花前胡生长 3 年以上抽薹开花,栽培者第一年进行营养生长,第二年抽薹开花<sup>[4]</sup>。白花前胡抽薹后根木质化,俗称“公前胡”,“公前胡”不能药用<sup>[5]</sup>。因此,现在商品前胡都当年采收<sup>[6]</sup>。虽然有学者应用 HPLC/MS/MS 技术鉴定了中药白花前胡成分<sup>[7]</sup>,但尚

收稿日期: 2013-06-05

基金项目: 安徽省高校省级自然科学基金重点项目(KJ2013A265)。

作者简介: 陈存武(1967—),男,安徽六安人,副教授,主要从事植物天然产物开发与利用研究。E-mail: cunwuchen@126.com

\* 通信作者: 韩邦兴(1978—),男,安徽六安人,工学博士,副教授,主要从事中药学研究。E-mail: hanbx1978@sina.com

无进行早薹对白花前胡根的化学成分影响的研究。作者在前期应用 HS-GC-MS 技术分析开花对白花前胡挥发性化学成分影响的基础上<sup>[8]</sup>,通过液相色谱质谱联用(LC-MS)技术分析早薹对白花前胡非挥发性化学成分的影响,以期阐明早薹前胡不能药用的原因,为临床应用提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

早薹与未早薹白花前胡采自安徽省宁国市同一地块,经安徽中医学院王德群教授鉴定为伞形科植物白花前胡 *P. praeruptorum* Dunn 的根。

### 1.2 实验仪器

日本岛津 LC-MS 2010 EV 单四极杆质谱检测系统,SPD 10 A 检测器。

### 1.3 实验方法

**1.3.1 样品溶液制备** 精密称取白花前胡根粉末 0.5 g,置具塞锥形瓶中;精密加入三氯甲烷 25 mL,称定质量,超声处理 10 min,放置 5 min 后,再称定其质量,用三氯甲烷补足减失的质量,摇匀,滤过;精密量取滤液 5 mL,蒸干,蒸干后残留物加甲醇溶解 20 min 后转移至 25 mL 的量瓶中,加甲醇至刻度,摇匀,即得供试样品溶液<sup>[2]</sup>。

**1.3.2 液相色谱条件** 流动相为  $v(\text{甲醇}):v(\text{水})=75:25$ ,色谱柱为 KF-C18(4.6×150 nm, 7  $\mu\text{m}$ ),检测波长为 321 nm,体积流量 1.0 mL/min,柱温为室温<sup>[2]</sup>。

**1.3.3 质谱条件** 液质联用时,进质谱仪的体积流量为 400  $\mu\text{L}/\text{min}$ 。根据预实验结果,ESI 采用阳离子模式,质谱条件如下:鞘气压力 60 arb,辅助气压力 20 arb,毛细管温度 280  $^{\circ}\text{C}$ ,毛细管电压 4.5 V<sup>[7]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 LC-MS 图谱分析

白花前胡样品在上述分析条件下得到 HPLC 和 TIC 图,如图 1 所示。根据质谱图数据、各峰保留时间,以及文献资料<sup>[7]</sup>比对来确定各化合物,峰面积归一法计算各化合物相对含量,见表 1。

由表 1 可知,早薹前后白花前胡主要成分种类没有发生变化,均含 Pd-I b、Peucedanumarin II、白花前胡甲素、Peucedanumarin I、白花前胡丁素、Pareruptorin E 等 6 种成分,各峰面积之和占总峰面积 92%左右,其中,未早薹野生前胡高达 97.9%。

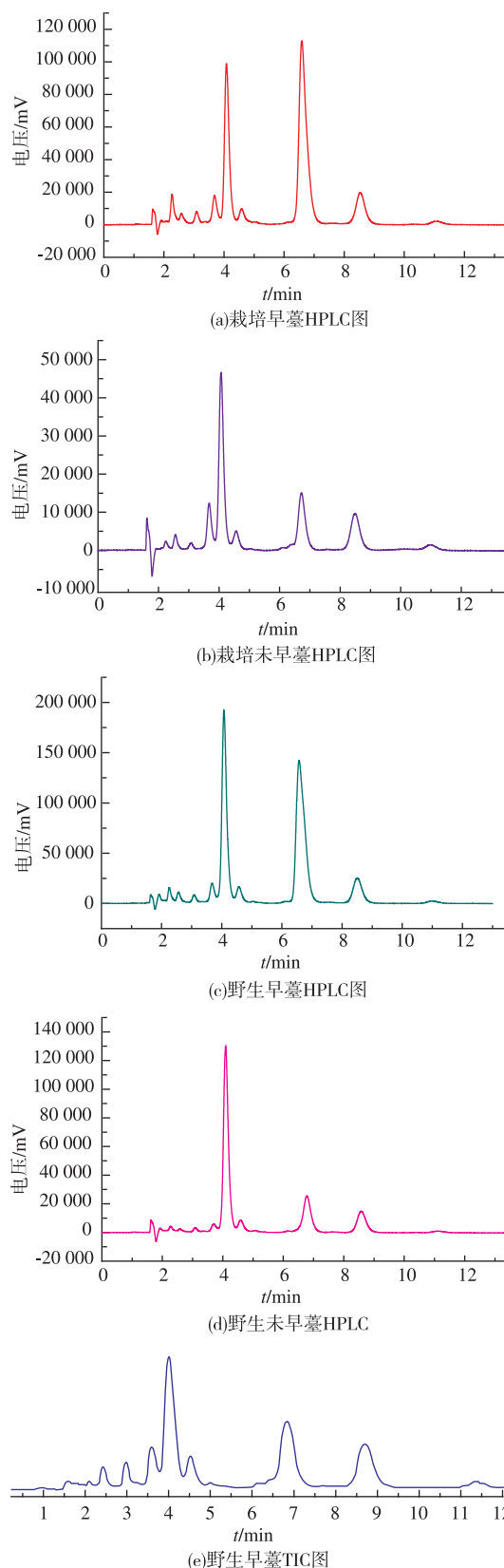


图 1 白花前胡 HPLC 和 TIC 图

Fig. 1 HPLC and TIC of *P. praeruptorum*

表 1 白花前胡部分峰保留时间、相对含量及鉴定的化合物

Table 1 reserve time and conposition of *Peucedanum praeruptorum*

| 峰号 | 保留时间/s | 化合物                              | 相对含量/% |         |         |         |
|----|--------|----------------------------------|--------|---------|---------|---------|
|    |        |                                  | 栽培早蕹   | 栽培未早蕹   | 野生早蕹    | 野生未早蕹   |
| 1  | 3.095  | Pd- I b                          | 1.387  | 1.2091  | 0.9352  | 0.9569  |
| 2  | 3.687  | Peucedanumarin II                | 4.332  | 9.9933  | 3.0995  | 2.3699  |
| 3  | 4.088  | 白花前胡甲素 (-)-praeruptorin A, Pd-Ia | 24.938 | 38.3303 | 33.3213 | 59.3135 |
| 4  | 4.588  | Peucedanumarin I                 | 3.068  | 5.0422  | 3.1231  | 3.9159  |
| 5  | 6.592  | 白花前胡丁素 Praeruptorin D            | 47.419 | 18.8997 | 43.5012 | 18.9673 |
| 6  | 8.537  | 白花前胡素 E Pareruptorin E           | 11.158 | 16.7303 | 8.6884  | 12.3433 |

## 2.2 各成分之间的比例关系与分析

各前胡样品分别以 Pd- I b 的相对含量为 1, 则上述 6 种成分之间的含量比例关系如表 2 所示。可以看出, 早蕹使得各成分之间的比例关系发生了明显变化。白花前胡甲素、Peucedanumarin I 和 Pareruptorin E 比例均下降, 白花前胡丁素的比例上升。

Pd- I b 和白花前胡甲素的比例 (下同, 均以 Pd- I b 为 1) 由栽培未早蕹者的 1:32 下降到早蕹者的 1:18, 由野生未早蕹者的 1:62 下降到早蕹者的 1:36; 同时, 野生样品的白花前胡甲素的平均比例为 1:49, 远高于栽培者的 1:25。

白花前胡丁素由栽培未早蕹者的 1:16 上升到早蕹者的 1:34, 由野生未早蕹者的 1:20 上升到早蕹者的 1:46; 同时, 野生样品的白花前胡甲素的平均比例为 1:33, 高于栽培者的 1:25。

Peucedanumarin I 和 Pareruptorin E 与白花前胡甲素有类似的比例变化规律, 但变化不甚剧烈。

表 2 白花前胡部分成分的比例

Table 2 Chemical composition of *P. praeruptorum*

| 化合物               | 栽培早蕹 | 栽培未早蕹 | 野生早蕹 | 野生未早蕹 |
|-------------------|------|-------|------|-------|
| Pd- I b           | 1    | 1     | 1    | 1     |
| Peucedanumarin II | 3    | 8     | 3    | 2     |
| 白花前胡甲素            | 18   | 32    | 36   | 62    |
| Peucedanumarin I  | 2    | 4     | 3    | 4     |
| 白花前胡丁素            | 34   | 16    | 46   | 20    |
| Pareruptorin E    | 8    | 14    | 9    | 13    |

## 3 结 语

实验中以 HPLC-MS 技术分析了早蕹对前胡化学成分的影响, 并探讨了野生与栽培前胡的化学成分含量比例差异。研究结果表明: 所有前胡样品均含 Pd- I b、Peucedanumarin II、白花前胡甲素、Peucedanumarin I、白花前胡丁素、Pareruptorin E 等 6 种主要成分, 但各成分之间的比例关系发生了显著变化。

白花前胡甲素和白花前胡丁素在前胡早蕹前后的比例发生显著变化, 早蕹前后两者的比例关系一降一升, 且变化幅度都在 2 倍左右。目前普遍认为前胡早蕹后根部木质化, 不能药用<sup>[9]</sup>, 尽管目前对白花前胡进行了很多研究<sup>[6-9]</sup>, 但由于前胡药效物质基础不甚明确<sup>[10]</sup>, 故亦无法阐明早蕹前胡不能药用的合理性及科学根据。本实验结果提示, 白花前胡早蕹前后主要成分之间的比例关系变化可能是早蕹前胡不能药用的原因。

从本实验结果还可看出, 野生白花前胡的白花前胡甲素和白花前胡丁素含量比例均高于栽培者; Peucedanumarin II、Peucedanumarin I、Pareruptorin E 的含量比例也发生了一定的变化。现多认为野生前胡质量好于栽培者, 本实验结果亦提示, 野生前胡质量与栽培者有异, 其原因可能也在于前胡主要成分之间的比例关系发生改变<sup>[10]</sup>。

药用植物在生长发育不同时期, 活性成分具有高度动态性<sup>[11]</sup>, 中药的药效与活性成分动态变化密切相关。因此, 下一步研究重点将放在前胡成分之间的比例关系变化与其药效的相关性上, 以期从成分组合动态变化的角度阐释前胡的药效物质基础、

早薹前胡不宜药用的更进一步科学说明,以及野生前胡质量优良的原因。

## 参考文献:

- [1] 陶弘景. 名医别录[M]. 北京:人民卫生出版社,1986.
- [2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典一部[S]. 北京:中国中医药科技出版社,2010.
- [3] 张玉方,王祖文,卢进,等. 白花前胡主要栽培技术研究( I ) [J]. 中国中药杂志,2007,32(2):145-146.  
ZHANG Yu-fang,WANG Zu-wen,LU Jin,et al. Cultivation techniques of *Peucedanum praeruptorum* ( I ) [J]. **China J Chin Materia China Journal of Chinese Materia Medica**,2007,32(2):145-146.(in Chinese)
- [4] 韩邦兴,王德群. 白花前胡生物学特性研究[J]. 中国野生植物资源,2008,27(4):44-45.  
HAN Bang-xin,WANG De-qun. Pilot studies on biological characteristics of *Peucedanum praeruptorum* [J]. **Chin Wild Plant Resources**,2008,27(4):44-45.(in Chinese)
- [5] 曹炳章. 增订伪药条辨[M]. 福州:福建科学技术出版社,2004.
- [6] 王祖文,张玉方,卢进,等. 白花前胡主要生物学特性及生长发育规律研究[J]. 中国中药杂志,2007,32(2):145-146.  
WANG Zu-wen,ZHANG Yu-fang,LU Jin,et al. Studies on biological characteristics and regulation of growth of *Peucedanum praeruptorum* [J]. **China Journal of Chinese Materia Medica**,2007,32(2):145-146.(in Chinese)
- [7] 朱国元,陈光英,李庆洋,等. HPLC/MS/MS 技术在中药白花前胡成分鉴定中的应用[J]. 中国天然药物,2004,2(5):304-308.  
ZHU Guo-yuan,CHEN Guang-ying,LI Qin-yang,et al. HPLC/MS/MS method for chemical profiling of radix peucedani (Baihua Qianhu) [J]. **Chinese Journal of Natural Medicines**,2004,2(5):304-308.(in Chinese)
- [8] 毛健,韩邦兴. HS-GC-MS 分析开花对前胡化学成分的影响[J]. 安徽农业科学,2010,38(36):20614-20615.  
MAO Jian,HAN Bang-xin. Analysis of the impact of blossom of *peucedanum praeruptorum* on its chemical composition by HS-GC-MS [J]. **Journal of Anhui Agri Sci**,2010,38(36):20614-20615.(in Chinese)
- [9] 张村,肖永庆,谷口雅彦,等. 白花前胡化学成分研究 III [J]. 中国中药杂志,2009,34(8):1005-1006.  
ZHANG Cun,XIAO Yong-qin,Taniguchi Massahiko,et al. Studies on chemical constituents from roots of *Peucedanum praeruptorum* III [J]. **China Journal of Chinese Materia Medica**,2009,34(8):1005-1006.(in Chinese)
- [10] 何冬梅,吴斐华,孔令义. 白花前胡药理作用的研究进展[J]. 药学与临床研究,2007,15(3):167-169.  
HE Dong-mei,WU Fei-hua,KONG Lin-yi. Review on pharmacological action of *Peucedanum praeruptorum* [J]. **Pharmaceutical and Clinical Research**,2007,15(3):167-169.(in Chinese)
- [11] Stitt M,Fernie A R. From measurements of metabolites to metabolomics;an "on the fly" perspective illustrated by recent studies of carbon/nitrogen interactions [J]. **Current top in Biotechnology**,2003,14:136-144.