
蒙药山沉香
现代化研究

MENGYAO SHANCHENXIANG XIANDAIHUA YANJIU

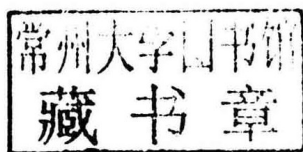
奥·乌力吉 编著



内蒙古出版集团
内蒙古科学技术出版社

蒙药山沉香现代化研究

奥·乌力吉 编著



内蒙古出版集团
内蒙古科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

蒙药山沉香现代化研究 / 奥·乌力吉编著. — 赤峰:
内蒙古科学技术出版社, 2015. 7

ISBN 978-7-5380-2537-8

I. ①蒙… II. ①奥… III. ①蒙医—木犀科—药用植
物—研究 IV. ①R291.2②R282.71

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 151850 号

出版发行: 内蒙古出版集团 内蒙古科学技术出版社

地 址: 赤峰市红山区哈达街南一段 4 号

邮 编: 024000

电 话: (0476)8225264 8224848

邮购电话: (0476)8224547

网 址: www.nm-kj.com

责任编辑: 马洪利

封面设计: 李树奎

印 刷: 赤峰中正制作印务有限公司

字 数: 326 千

开 本: 787 × 1092 1/16

印 张: 13.25

版 次: 2015 年 7 月第 1 版

印 次: 2015 年 7 月第 1 次印刷

定 价: 45.00 元

参编人员

阿拉嘎 王秀兰 王青虎 包晓华 辛颖

序

山沉香是木犀科植物贺兰山丁香(*Syringa pinnatifolia* Hemsl. var. *alashanensis* Maet S. Q. Zhou)去皮干燥根和枝干,系木犀科丁香属的新变种,为国家二级保护植物,仅分布于贺兰山的峡子沟、三关大木头沟等,具有镇“赫依”、清热、止痛、平喘等功效,主治心“赫依”热、气喘、失眠、心跳、心绞痛等症。目前,它被视为名贵药材,驰名内蒙古自治区内外,满足着青海、甘肃、西藏、新疆、辽宁、内蒙古等省区传统医学用药的需求,而且受到蒙古国等国际传统医学界的瞩目。但本书作者查阅近几十年来的国内外相关药学文献发现,山沉香的化学成分、有效物质基础及药理作用还没有确切的结论,对其有效成分含量还没有一个明确的标准。

本书作者针对上述现状,从山沉香化学成分、鉴别与含量测定及其挥发油主要药效学等4个方面展开了研究。首先对山沉香的乙醇提取物化学成分进行研究,分离鉴定了30个化合物,其中10个为新化合物;其次,建立了山沉香和沉香鉴别及质量控制方法;最后,开展了山沉香挥发油对实验性急性心肌缺血(AMI),由过氧化氢引起的心肌细胞损伤,缺氧及血小板凝聚的有氧保护作用研究。研究过程中发表了10篇论文,其中SCI为5篇,EI为1篇,CSCD为4篇。

本书是作者在针对山沉香进行了5年多研究的基础上编写而成的,主要介绍了山沉香概况、化学成分研究、与沉香的鉴别方法、质量控制及山沉香挥发油主要药效学研究等内容。本书可作为蒙药领域的科研人员及高等院校相关专业教师、学生的重要参考书。

本书作者奥·乌力吉教授是蒙药领域的优秀中青年专家,他在紧张的教学和科研工作之余花费大量时间编写本书,必将为具有民族特色的蒙药研究和开发起到积极的推动作用。

巴根那

2015年5月22日

前 言

目前,国内外专家对蒙药研究做了一定的工作,但仅以论文形式发表,没有蒙药系统研究参考的书籍,这给蒙药专业研究生、博士生及相关科研工作者带来了不少困难。为此,我以给蒙药专业研究生、博士生及相关科研工作者提供一本较为全面的参考书为目的,在针对山沉香开展了5年多研究的基础上编写了本书。

本书包括五章内容,第一章主要介绍山沉香自然分布、蒙药学研究及其蒙医临床应用情况;第二章在山沉香化学成分研究基础上,首先阐述分离得到化合物的提取分离精制过程,然后重点叙述了新化合物的结构解析;第三章基于山沉香和沉香的鉴别实验结果,阐述采用GC-MS、UV、HPLC和TLC法鉴别山沉香和沉香不同溶剂提取物的实验过程和结果分析;第四章围绕山沉香质量标准研究,描述不同来源山沉香TLC鉴别和HPLC含量测定方法;第五章介绍山沉香挥发油对实验性急性心肌缺血(AMI),由过氧化氢引起的心肌细胞损伤,缺氧及血小板凝聚的有氧保护作用。本书既可作为高等院校蒙药和药物制剂专业本科生、研究生的实验研究参考书,也可作为蒙药领域的科研人员 and 高等院校相关专业教师在实际工作中的指导手册。

本书的编写工作历经5年多时间,工作量大。我的研究生在紧张的学习之余帮助做了大量的工作,在此我对他们的辛勤劳动表示真诚的谢意!

内蒙古民族大学巴根那教授在百忙中为本书作序,使我深受鼓舞和鞭策,在此对巴根那教授多年来的指导和鼓励表示衷心的感谢!

本书的编写还是一种尝试,从形式和内容上都有待于提高。加之作者水平有限,虽然尽了最大努力,但不当之处甚至错误在所难免,恳请读者给予批评指正。

奥·乌力吉

2015年5月25日

目 录

第一章 山沉香概述	1
一、山沉香的蒙医临床应用	2
二、山沉香的蒙药学研究	2
三、山沉香的化学成分研究	2
参考文献	3
第二章 山沉香的化学成分研究	5
一、实验仪器与材料	5
二、方法与结果	5
三、化合物的结构鉴定	10
化合物 1	10
化合物 2	17
化合物 3	23
化合物 4	30
化合物 5	38
化合物 6	46
化合物 7	53
化合物 8	60
化合物 9	60
化合物 10	61
化合物 11	61
化合物 12	61
化合物 13	62
化合物 14	62
化合物 15	62
化合物 16	62
化合物 17	62
化合物 18	63
化合物 19	65
化合物 20	66
化合物 21	66
化合物 22	68
化合物 23	69

化合物 24	71
化合物 25	80
化合物 26	84
化合物 27	97
化合物 28	106
化合物 29	106
化合物 30	112
参考文献	118
发表的相关论文	119
第三章 山沉香和沉香的鉴别研究	148
一、仪器与材料	148
二、山沉香和沉香挥发油化学成分的 GC - MS 分析研究	148
三、山沉香和沉香有效部位的 TLC、UV 和 HPLC 鉴别研究	152
参考文献	159
第四章 山沉香的质量控制研究	161
一、仪器与试药	161
二、TLC 鉴别	162
三、山沉香的含量测定	162
四、讨论	167
参考文献	167
发表的相关论文	168
第五章 山沉香挥发油对实验性急性心肌缺血、过氧化氢引起的心肌细胞损伤、缺氧及血小板凝聚的保护作用研究	179
一、材料及方法	179
二、结果	182
三、讨论	185
参考文献	187
发表的相关论文	189

第一章 山沉香概述

山沉香(*Syringa pinnatifolia* Hemsl. var. *alashanensis* Maet S. Q. Zhou)系木犀科丁香属,为国家二级保护植物,见图 1-1。主要分布于甘沟的紫花沟,榆树沟中的大贼沟、小贼沟和死人沟、大窑沟中的几条侧沟。为喜阴生灌木,主要生长在以上几个山沟的阴面杂木林^[1,2]。目前,植物资源总面积大约 150 平方公里,覆盖率 5%~10%,现存植物 1 万多株。近几年,由于连年干旱,虽然贺兰山林区得到封山禁牧严格保护,但是贺兰山丁香的资源还是明显减少,一些树枝枯死,没有幼苗自然长出。部分沟谷资源处在濒危状态^[3]。

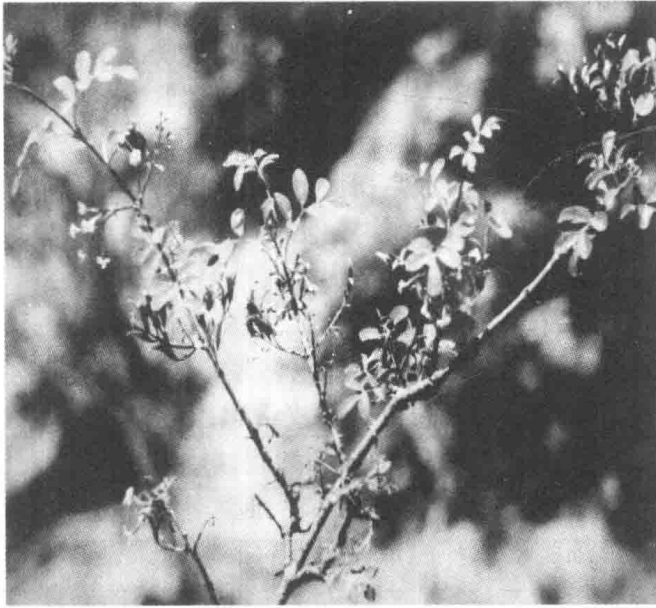


图 1-1 山沉香

山沉香,别名贺兰山丁香,是同属植物羽叶丁香(*Syringa pinnatifolia* Hemsley)的变种,仅产于贺兰山,因此命名为 *Syringa pinnatifolia* Hemsley. var. *alashanensis* Maet S. Q. Zhou。贺兰山丁香蒙名为 *alasha goldu bori*。*Syringa pinnatifolia* Hemsley 是依据羽状复叶的形状命名的;*Syringa pinnatifolia* Hemsley. var. *alashanensis* Maet S. Q. Zhou 是根据产地贺兰山而命名;丁香是依据花萼的形状为“丁”字形,具有的清香味来命名;*goldu bori* 是依据花的形状和颜色给予命名;*alasha goldu bori* 是依据产地及花的形状、颜色给予的复合名;*alashan - agaru* 是依据产地来命名的,*alaga - agaru* 是依据药材横断面的花纹来命名,至于 *agaru* 是藏文的音译,具体含义至今不清楚。因民族语言和传统文化的不同,人类传统命名植物的词汇及其表现形式和内容也多种多样,形成了世界上不同民族各具特色的植物民间名。从民族植物学的角度看,植物的传统民间名称也是人与植物之间直接相互作用的产物,是人类认识自然环境和

了解植物界的一种表现形式。植物的民间名也是民族语言文化的重要组成部分,是不同民族运用于识别植物、利用植物、交流植物知识的一种语言符号。贺兰山丁香的蒙古原名的命名与国际植物命名法规(International Botanical Nomenclature Code)的要求基本一致,具有科学性和合理性。

一、山沉香的蒙医临床应用

沉香是蒙医常用药材,历代蒙医经典书籍均有记载^[4],是瑞香科植物沉香(*Aquilaria agallocha* Roxb.)、白木香[*Aquilaria sinensis*(Lour.) Gilg]的含有树脂的干燥木材。但由于药材产地、来源、药材供应等原因满足不了蒙医用药,以及蒙医自采自用的特点,早在几百年前阿拉善地区民间蒙医药人员就发现贺兰山丁香并用于防病治病。经过历年的蒙医临床用药,表明贺兰山丁香的药理作用与沉香十分相近,在某些方面可能还胜过沉香。为此,依据药材横断面的花纹,药理作用与沉香十分相近等特点,命名为 *alaga-agaru*(山沉香),替代沉香入药。它作为名贵药材驰名内蒙古自治区内外,满足着青海、甘肃、西藏、新疆、辽宁、内蒙古等省区传统医学用药的需求,而且受到蒙古国等国际传统医学界的瞩目。

二、山沉香的蒙药学研究^[5]

药材性状:本品呈长圆柱形,平直或略扭曲,长短不等。表面光滑而凹凸不平,有刀刮痕和枝痕,有纵向扭曲纹理和裂纹,黄棕色、棕褐色或紫棕色。体重质坚,易沉于水,不易折断,敲之声音清脆。折断面片刺状,外侧黄白色,向内有数个紫棕色偏心圆,中央髓部质地疏松,显棕黄色。气香、味淡。本品燃烧时有黑烟冒出,并散发出浓郁的香气,同时有棕黑色油状物渗出,油状物凝固后,表面具光泽,嚼之无味,稍粘牙。

显微特征:横切面,外侧有时可见残留的韧皮组织,呈黄棕色,细胞类方形或长方形,壁稍厚。木质部细胞排列紧密。木射线宽1~2列细胞,射线细胞径向延长,壁较厚,胞腔内含有黄棕色物质;导管单个散在或2~3个成群;木纤维类多角形,壁厚,胞腔较小;木质部内侧由十几列类圆形或长圆形细胞形成环髓带,壁稍厚,胞腔较大,内含黄棕色物质;髓部较小,细胞类多角形,大小不等,壁微木化,有时可见纹孔。近髓部的导管、木纤维和木薄壁细胞中,常含有黄棕色、蓝紫色物质。切向纵切面,导管、木纤维相间排列,有时可见导管旁有数个木薄壁细胞纵向连接成行。导管多为具缘纹孔、网状具缘纹孔导管,有时可见网纹导管、孔纹导管和螺纹导管;韧型纤维壁较厚,径向壁常有单纹孔;纤维管胞壁较薄,径向具环纹或具缘纹孔。木射线呈凸透镜状,分布甚多,高3~8个细胞。径向纵切面,木射线为同型射线,横向延长,与纵向排列的导管、木纤维呈垂直交叉,高3~8列细胞,射线细胞类方形、具纹孔、壁呈念珠状增厚,其他与切向纵切面特点相同。

三、山沉香的化学成分研究

禹玉洪等^[6]对蒙药山沉香挥发油的化学组分进行研究,分离出29种组分并鉴定出25个成分,挥发油中相对含量较高的组分有 α -杜松醇(24.46%),萘醇(24.67%), α -古巴烯(6.76%),6-乙丙烯基-4,8-二甲基-1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢-萘醇(6.01%),杜松烯(4.80%), α -紫穗槐烯(4.03%), α -白菖考烯(2.39%),1,2,4a,5,6,8a-六氢-4,7-

二甲基-1-(1-甲基)-萘(2.35%)。

表 1-1 山沉香挥发油化学成分

峰号	化合物名称	相对含量(%)
1	苯甲醛	0.31
2	樟脑	0.13
3	异丙基苯甲醛酸	0.27
4	茴香脑	0.25
5	异丁香油酚	0.47
6	α -古巴烯	0.10
7	顺石竹烯	0.11
8	葎草烯	2.11
9	白菖烯	2.87
10	γ -录叶烯	0.35
11	香橙烯	1.96
12	α -雪松烯	1.91
13	β -愈创烯	0.78
14	2-甲氧基-4-(2-丙烯基)苯酚乙酸酯	0.98
17	α -衣兰油烯	1.30
19	β -古芸烯	2.66
22	杜松烯醇	1.81
25	花姜酮	64.70

张国彬等^[7]从山沉香挥发油中分离出 34 个成分,将检测出组分的质谱与标准图谱^[8-10]进行对照鉴定出其中 17 个化合物,结果见表 1-1。同时通过吸收峰 25 的 UV、X-射线单晶衍射、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 的分析确定该化合物为花姜酮。气相色谱显示,已鉴定的 18 个化合物占色谱峰总面积的 83.1%,其中花姜酮占 64.7%,是山沉香挥发油的主要成分。花姜酮在非姜科植物中尚属首次出现,据报道^[11]花姜酮可作为植物生长调节剂。

参考文献

- [1] 内蒙古自治区卫生厅. 内蒙古蒙药材标准[M]. 赤峰:内蒙古科学技术出版社,1987:360.
- [2] 朱亚民. 内蒙古植物药志(第二卷)[M]. 呼和浩特:内蒙古人民出版社,1989:349.
- [3] 阿拉嘎,图门乌力吉,陈苏依勒. 贺兰山丁香的资源调查报告[J]. 中国民族医药杂志,2007,6:41.

- [4] 罗布桑. 蒙药志[M]. 呼和浩特:内蒙古人民出版社,1984:1127.
- [5] 庞秀生,赵明升,王晋. 蒙药山沉香的生药学研究[J]. 中国民族医药杂志(增刊), 2000,59.
- [6] 禹玉洪,付卉青,迟蒙娜等. 蒙药山沉香挥发油的化学组分研究. 大连国际色谱学术报告会和展览会文集,2007.
- [7] 张国彬,刘利军,李明奎等. 山沉香挥发油成分的研究[J]. 中国药学杂志,1994,29(5):271.
- [8] Aldermasten A. Eight peak index of mass spectra(Vol 1-3)[M]. Noteingham:Mass spectrometry data centre,1983,253.
- [9] Stenhagen E. ,Abrahamsson S. ,Mclafferty F. W. Registry of mass spectral data(Vol 1-2)[M]. New York:John Wiley and Sons Inc,1974,154.
- [10] Jennings W. Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography [M]. New York:Academic Press,1980,313.
- [11] Kalsi S. ,Singh P. S. ,Chhabra B. R. Cross cross conjugated terpenoid ketones a new group of plant growth regulators [J]. Phytochemistry,1978,11(3):576.

第二章 山沉香的化学成分研究

山沉香系木犀科植物贺兰山丁香 (*Syringapinnatifolia flemsl. var. alashanensis* Maet S. Q. Zhou) 除去皮的干燥根和枝干, 具有镇“赫依”、清热、止痛、平喘等功效, 主治心“赫依”热、气喘、失眠、心跳、心绞痛等症, 主要分布于内蒙古阿拉善盟贺兰山水源涵养林保护区。山沉香是木犀科丁香属的新变种, 仅分布于贺兰山的峡子沟、三关大木头沟、贺兰山, 目前国内外对山沉香的化学成分研究除挥发油成分外尚未见其他报道, 本实验对山沉香的化学成分进行了系统研究。

一、实验仪器与材料

1. 实验仪器

熔点用 MEL-TEMP 毛细管熔点测定仪测定(温度未校正); 紫外光谱采用 SHIMADZU UV-2200 紫外分光光谱仪测定; HR-MS 采用 LCT Premier XE 质谱仪测定; 核磁共振谱采用 Bruker ARX-300 和 Bruker ARX-600 型核磁共振谱仪测定; 日本岛津液相色谱 LC10-Atvp 输液泵, SPD-M10Avp 检测器, SCL-10Avp 工作站, DGU-12A 脱气机; UV-3000 型双波长/双光束紫外-可见分光光度计(日本岛津公司); AUW220D 型自动电子天平(日本岛津公司); Sartorius(BP211D) 电子分析天平(十万分之一); DZTW 调温电热套(北京永光明医疗仪器厂); KQ-100 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

2. 实验材料

硅胶(青岛海洋化工厂, 200~300目); Sephadex LH-20(Pharmacia 公司); 硅胶 H-TLC 薄层预制板(青岛海洋化工厂); 氘代试剂为 Cambridge Isotope Laboratories, InC; 柱色谱试剂规格均为分析纯, 其中所用石油醚为中沸程(60~90℃); 色谱层析用化学试剂为沈阳化学试剂厂、天津协和公司、J. T. Baker、天津康科德科技有限公司产品; 分析型色谱柱为 Shinadzu Vp-ods 150mm × 4.6mm 7022402; 制备型色谱柱为 YMC C₁₈ reversed phase column 5μm, 10mm × 250mm。

3. 植物材料

山沉香采集于内蒙古阿拉善盟, 经内蒙古民族大学蒙医药学院蒙药教研室布和巴特尔教授鉴定均系木犀科丁香属植物贺兰山丁香 (*Syringa pinnatifolia* Hemsl. var. *alashanensis* Ma et S. Q. Zhou) 的根、枝干。

二、方法与结果

1. 山沉香的提取

取山沉香 2.5kg, 用 10 倍量 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次 4h。提取液减压浓缩除去醇后制成水的混悬液, 分别用石油醚、氯仿、乙酸乙酯和正丁醇进行萃取, 各萃取 3 次, 回收溶剂得到石油

醚萃取物 100g, 氯仿萃取物 200g, 乙酸乙酯萃取物 80g 和正丁醇 40g。流程见图 2-1。

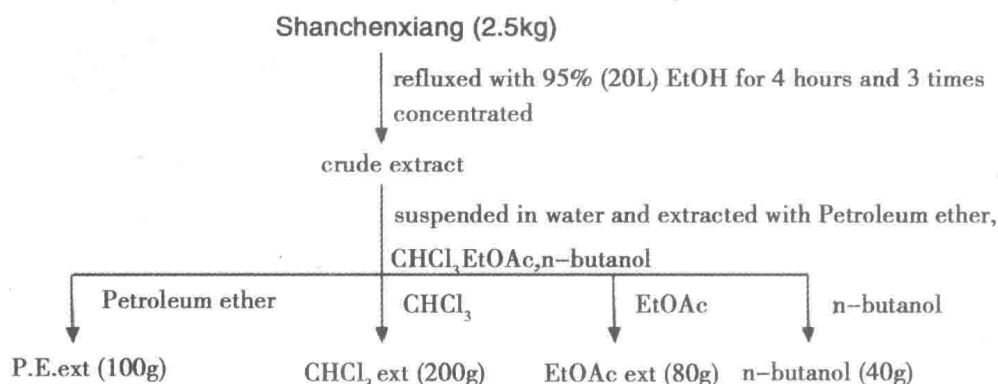


图 2-1 山沉香提取流程图

2. 山沉香化学成分的分离

取石油醚萃取物 50g, 利用反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 和 TLC 制备法等手段分离共得到 3 个化合物; 取氯仿萃取物 100g, 利用反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 和 TLC 制备法等手段分离共得到 10 个化合物; 取乙酸乙酯萃取物 40g, 利用硅胶柱色谱和 HPLC 等手段分离得到 7 个化合物。利用 1D, 2D-NMR, MS 等光谱手段以及其他物理化学方法确定了 20 个化合物。分离流程见图 2-2、图 2-3 和图 2-4。

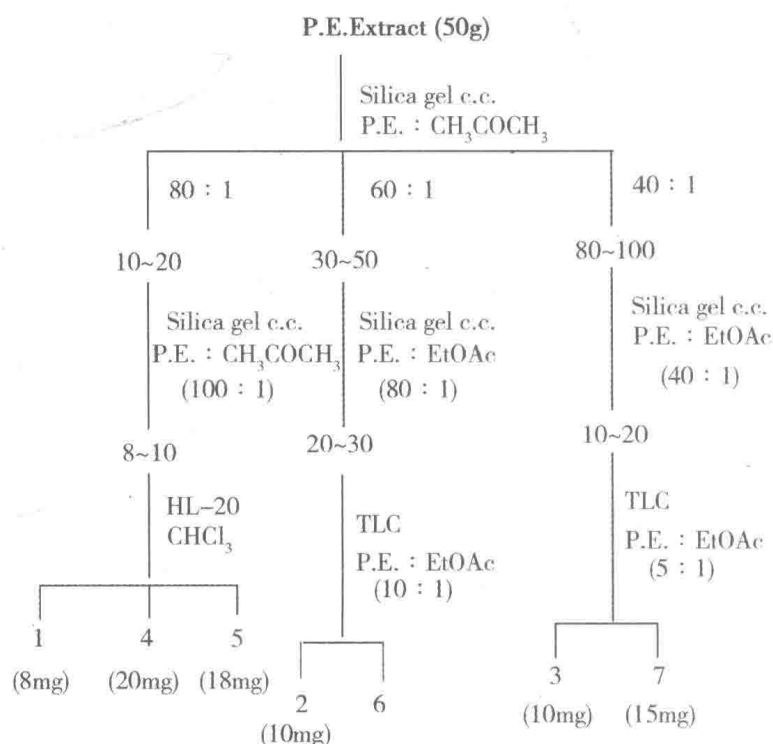


图 2-2 石油醚萃取物分离流程图

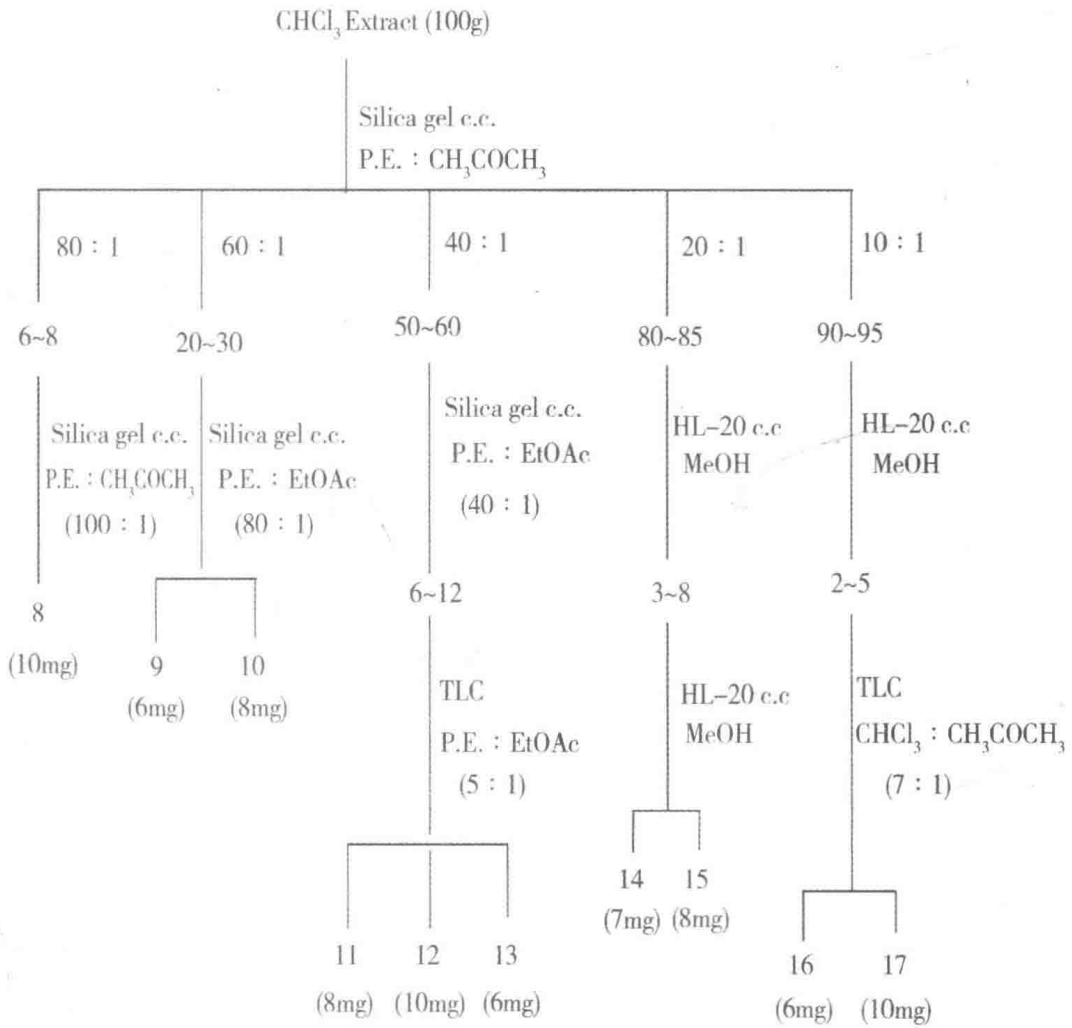


图 2-3 氯仿萃取物分离流程图

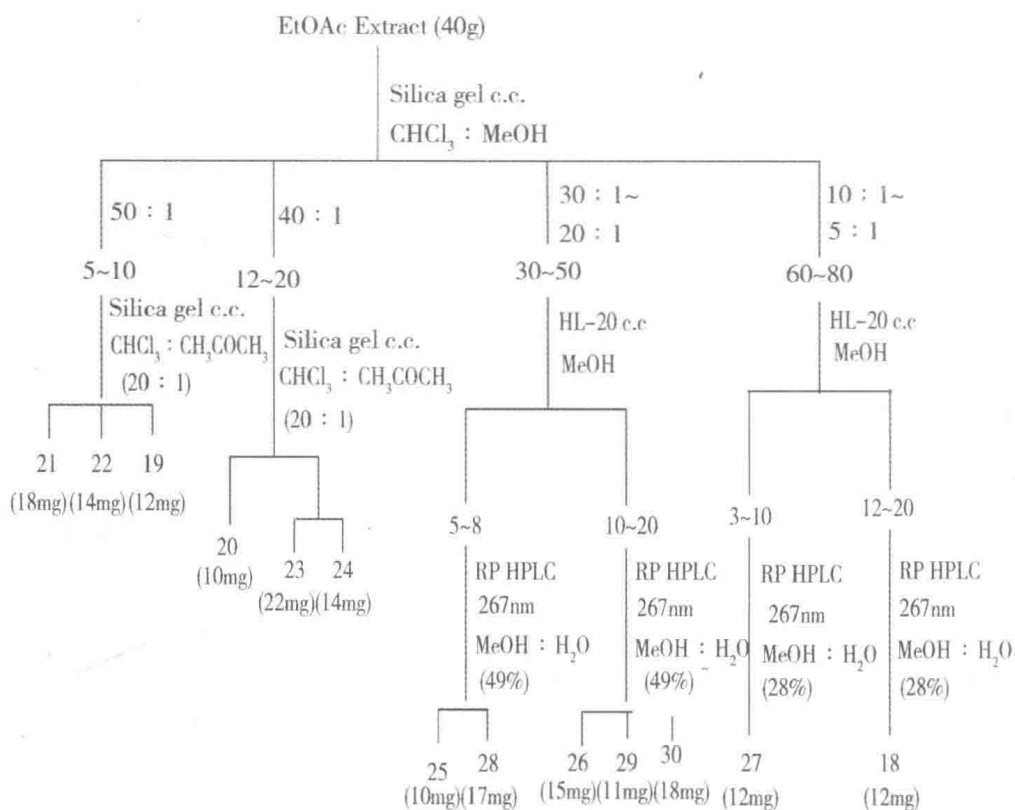


图 2-4 乙酸乙酯萃取物分离流程图

从山沉香中分离得到的化合物的结构式见图 2-5。

