

## 羌活挥发性成分 GC-MS 分析

王维皓\*, 杨立新

(中国中医科学院 中药研究所, 北京 100700)

**[摘要]** 目的:气相色谱-质谱联用法(GC-MS)研究羌活及宽叶羌活的挥发性成分。方法:收集羌活(*Notopterygium inchum*)及宽叶羌活(*N. franchetii*)10个批次的样品,包括羌活及宽叶羌活的栽培品各1个批次;四川和甘肃野生品8个批次。参照2015年版《中国药典》方法提取挥发油成分,采用GC-MS技术,分析不同批次样品的挥发油成分。结果:鉴定出包括单萜、倍半萜以及非萜类共97个化学成分。化学成分相对含量的计算结果显示, $\alpha$ -蒎烯(25.39%~41.68%), $\beta$ -蒎烯(19.34%~40.95%)和柠檬烯(4.59%~11.99%)为羌活及宽叶羌活挥发油的主要成分。野生羌活和栽培宽叶羌活中 $\alpha$ -蒎烯的相对含量高于 $\beta$ -蒎烯;野生宽叶羌活中 $\beta$ -蒎烯相对含量高于 $\alpha$ -蒎烯。贮存1年的羌活饮片中 $\beta$ -蒎烯的含量明显低于当年采收的样品。采用SIMCA-P+11.5软件进行偏最小二乘-判别分析,甘肃产羌活和四川产羌活差异不明显;当年采收的样品和贮存1年的样品明显聚为2类。结论:该研究显示贮存对羌活挥发油中主要成分存在影响;研究还揭示了羌活的野生、栽培品挥发油成分的差异。为不同品种的羌活的挥发油药理活性比较提供化学研究基础。

**[关键词]** 羌活; 宽叶羌活; 挥发油; 气相色谱-质谱联用

**[中图分类号]** R284.2;R289;R22;R2-031 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2020)23-0153-08

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.20202077

**[网络出版地址]** <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20200902.0821.002.html>

**[网络出版日期]** 2020-9-2 09:18

### GC-MS Analysis of Volatile Oil of *Notopterygium inchum* and *Notopterygium franchetii*

WANG Wei-hao\*, YANG Li-xin

(Institute of Chinese Material Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences,  
Beijing 100700, China)

**[Abstract]** **Objective:** To study the volatile oil of *Notopterygium inchum* and *N. franchetii* by using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Method:** Ten batches of *N. inchum* and *N. franchetii* were harvested from Sichuan and Gansu, including eight batches of wild samples, one batch of cultivated *N. inchum* and one batch of cultivated *N. franchetii*. Volatile oil was extracted according to the methods in *Chinese Pharmacopoeia*, and the chemical constituents were analyzed with GC-MS technology. **Result:** Ninety-seven chemical compounds were identified, including monoterpenes, sesquiterpenes and non-terpenes. The calculation results of the relative content of chemical components showed that  $\alpha$ -pinene (25.39%-41.68%),  $\beta$ -pinene (19.34%-40.95%) and limonene (4.59%-11.99%) were main compounds in volatile oil of *N. inchum* and *N. franchetii*. Relative content of  $\alpha$ -pinene was higher than that of  $\beta$ -pinene in wild *N. inchum* and cultivated *N. franchetii*, while relative content of  $\beta$ -pinene was higher than that of  $\alpha$ -pinene in wild *N. franchetii*. Relative content of  $\beta$ -pinene in samples stored for one year was lower than that of newly harvested ones. The partial least squares discriminant analysis with SIMCA-P+11.5 software showed that the samples from Gansu and Sichuan provinces had no significant differences, and additionally, one-year-stored samples and newly-harvested samples were clustered into two groups. **Conclusion:** This study showed that the storage had influence on the chemical constituents of volatile oil in *N. inchum*, and it also revealed the differences in volatile oil components of wild

**[收稿日期]** 20191112(018)

**[通信作者]** \* 王维皓, 博士, 副研究员, 从事中药化学和中药质量评价工作, Tel: 010-64014411-2848, E-mail: olive\_wh@126.com

and cultivated *Notopterygium*. The above mentioned work provided chemical basis for the pharmacology comparison study of volatile oil from different kinds of *N. inchum* and *N. franchetii*.

[Key words] *Notopterygium inchum*; *Notopterygium franchetii*; volatile oil; GC-MS

在2105年版《中国药典》(一部)(简称药典)中,羌活收录了2个品种:伞形科植物羌活或宽叶羌活的干燥根茎和根。具有解表散寒,祛风除湿,止痛的作用。用于风寒感冒,头痛项强,风湿痹痛,肩背酸痛,属于常用中药。据统计,在《中国药典》,中华人民共和国卫生部药品标准中药成方制剂(1~20卷)以及国家食品药品监督管理局颁布的《国家中成药标准汇编》(中成药地方标准上升国家标准部分)中有262个成方使用了羌活<sup>[1]</sup>。由于长期依赖野生采挖,目前羌活野生资源严重短缺,尤其是宽叶羌活的野生资源已经濒临绝迹。在1987年羌活被国务院《中国野生药材资源保护管理条例》列为三级保护植物<sup>[2]</sup>。为了扭转资源短缺的困境,近年来大力推广了羌活的人工种植,但是栽培品的市场接受程度不高,宽叶羌活的栽培品偶有市场需求,而羌活的栽培品目前还没有被市场接受。药材资源的匮乏导致了目前羌活质量良莠不齐。文献中对25批不同来源的羌活进行了指纹图谱研究,发现样品间化学成分差异很大,样品的相似度极低<sup>[3]</sup>。又有报道通过收集不同收购点羌活样品,比较挥发油得率,证实了采收时间,加工过程和贮藏过程都会造成挥发油总量的差别,并且随着贮存期的延长羌活的含油量逐渐下降<sup>[4]</sup>。此外,何微微等<sup>[5-6]</sup>通过对羌活在不同包装条件下非挥发性成分的指纹图谱研究,证明包装形式对羌活质量存在影响。

挥发油是羌活中的重要活性成分,具有抗炎、镇痛、解热<sup>[7]</sup>、对抗心肌缺血<sup>[8]</sup>等药理作用。在药典中对羌活的挥发油含量做了限定<sup>[9]</sup>。羌活挥发油的研究已有报道,吉利等<sup>[10]</sup>鉴定了羌活及宽叶羌活挥发油中的78和58个化学成分,认为羌活及宽叶羌活的挥发油成分差异不大;刘卫根等<sup>[11]</sup>采用超临界提取的方法,比较了蚕羌、竹节羌、大头羌、条羌和羌活须根的挥发油得率。结果显示,这5个不同商品等级的样品中,蚕羌中 $\beta$ -蒎烯相对含量最高,而在其他4种羌活4-甲氧基-6-(2-丙烯基)-胡椒环的含量最高。已有报道采用超临界的提取方法虽然提高了挥发油的提取率,但是所得的挥发油成分组成与水蒸气提取法存在很大差别,而药典规定采用水蒸气蒸馏的方法提取挥发油<sup>[12-13]</sup>。为了揭示野生羌活、栽培羌活、野生宽叶羌活及栽培宽叶羌

活的挥发性成分组成,也为了研究贮藏对于挥发油的影响,课题组收集了10个批次的羌活样品,参照药典方法提取挥发油,并进行GC-MS分析,以挥发油得率、挥发油化学成分组成以及主要成分相对含量等指标研究了野生和栽培羌活及宽叶羌活挥发油成分的差异、样品产地的差异以及贮藏对挥发油成分的影响,并以SIMCA-P+11.5软件进行了样品判别分析。本研究为后期不同品种羌活的药理活性比较提供了化学依据。

## 1 材料

QP2010 Ultra型GC-MS(EI检测器,日本岛津);BT125D型电子天平(德国赛多利斯公司);粉碎机(天津泰斯特公司)。

收集羌活及宽叶羌活的样品共10批,经中国中医科学院中药研究所向两副研究员鉴定,为伞形科植物羌活 *Notopterygium inchum* 或宽叶羌活 *N. franchetii* 的干燥根茎和根。1,2号样品为药材,当年采收样品。5~10号样品为饮片,按照包装显示,样品已存储1年。乙酸乙酯及无水硫酸钠分别为分析纯,购于信然伟业(北京)科技有限公司。

## 2 方法与结果

**2.1 饮片的制备** 将收集的样品除去泥土,室温阴干。分别用切片机将收集的样品切成厚0.5 cm的饮片。室温下摊晾2天,即得。样品信息见表1。

表1 羌活的样品信息

Table 1 Information of samples

| 编号 | 品种      | 产地   | 采集时间    | 编号 | 品种 | 产地 | 采集时间    |
|----|---------|------|---------|----|----|----|---------|
| 1  | 羌活-野生   | 四川阿坝 | 2018-11 | 6  | 羌活 | 四川 | 2017-11 |
| 2  | 羌活-栽培   | 四川阿坝 | 2018-11 | 7  | 羌活 | 四川 | 2017-11 |
| 3  | 宽叶羌活-野生 | 四川阿坝 | 2018-11 | 8  | 羌活 | 四川 | 2017-11 |
| 4  | 宽叶羌活-栽培 | 四川阿坝 | 2018-11 | 9  | 羌活 | 四川 | 2017-11 |
| 5  | 羌活      | 甘肃   | 2017-12 | 10 | 羌活 | 四川 | 2017-11 |

**2.2 挥发油的提取** 分别取各样品,粉碎过40目筛。称取药材粉末10 g,加蒸馏水300 mL。按药典四部2204挥发油提取方法(甲法)操作,从沸腾开始计时,连续提取约5 h,至挥发油的量不增加为止。读取挥发油体积,按挥发油得率计算公式计算各样品挥发油的得率。收集各样品所制得的挥发油,

进行GC-MS测定。

在10批样品中,挥发油得率按从高到低的顺序依次为1号(2.6%)>6号=7号(2.0%)>8号(1.8%)>3号=5号(1.6%)>9号(1.1%)>2号(1.0%)>4号=10号(0.8%)。当年采收的羌活野生品挥发油得率最高,其次是贮存1年的产地为四川的羌活饮片。比较羌活及宽叶羌活的野生和栽培品发现,野生品的挥发油得率高于栽培品(1号>2号,3号>4号),且羌活的挥发油得率高于宽叶羌活。药典中规定,羌活中挥发油质量分数不低于1.4%<sup>[8]</sup>。本研究中有4个批次的样品挥发油含量不符合药典标准,分别是栽培羌活(2号),栽培宽叶羌活(4号)以及2批贮存1年的饮片(9号和10号)。

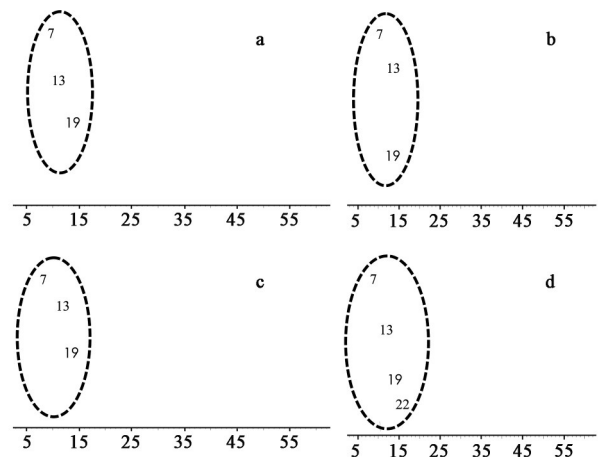
**2.3 供试品溶液的制备** 精密吸取按2.2项下方法提取的挥发油0.2 mL,准确加入等体积乙酸乙酯稀释。加入适量无水硫酸钠除水,将上述乙酸乙酯溶液全部转移至5 mL量瓶中,再加入乙酸乙酯定容至刻度。摇匀,即得。

**2.4 气相色谱-质谱条件** 气相条件:采用TG-5ms弹性石英毛细管柱(0.25 mm×30 cm,0.25 μm),载气为氦气。进样口温度250 °C,检测器温度250 °C。程序升温,起始温度50 °C,以3 °C·min<sup>-1</sup>的升温速率升至130 °C,之后以1 °C·min<sup>-1</sup>的升温速率,升温至180 °C,结束测定。质谱条件:EI检测器,电子能量70 mV;扫描间隔0.30 s;质量扫描范围35~500 Da;气体流量1 mL·min<sup>-1</sup>。野生羌活、栽培羌活、野生宽叶羌活及栽培宽叶羌活的GC-MS图见图1。

表2 不同品种羌活的挥发油化学成分比较

Table 2 Comparison of volatile ingredients of different variety of *Notopterygium inchum*

| 编号 | $t_R$<br>/min | 化合物   | 分子式  | 相对质量分数/% |      |       |       |       |      |       |      |       |       |
|----|---------------|---|--|----------|------|-------|-------|-------|------|-------|------|-------|-------|
|    |               |   |  | 1        | 2    | 3     | 4     | 5     | 6    | 7     | 8    | 9     | 10    |
| 1  | 4.01          | 1-hexen-3-one 己烯-3-酮  | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O               | 0.03     | 0.02 | 0.01  | 0     | 0.01  | 0.03 | 0     | 0.01 | 0.01  | 0     |
| 2  | 4.49          | hexanal 己醛  | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O               | 0.02     | 0.03 | 0.02  | 0.03  | 0.11  | 0.41 | 0.07  | 0.3  | 0.38  | 0.36  |
| 3  | 5.28          | 2-propenoic acid-2-ethylhexyl ester 2-丙烯酸-2-乙基己酯  | C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | 0.01     | 0.01 | 0.01  | 0     | 0.01  | 0.04 | 0.01  | 0.02 | 0.03  | 0.02  |
| 4  | 7.42          | heptanal 庚醛   | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O               | 0.05     | 0.05 | 0.03  | 0.05  | 0.56  | 0.4  | 0.26  | 0.36 | 0.41  | 0.27  |
| 5  | 8.16          | 1,7,7-trimethyl-tricyclo[2.2.1.0(2,6)]heptane 檀香烯   | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 0.05     | 0.04 | 0.03  | 0.04  | 0.07  | 0.1  | 0.06  | 0.06 | 0.07  | 0.08  |
| 6  | 8.38          | bicyclo[3.1.0]hex-2-ene,2-methyl-5-(1-methylethyl)- 侧柏烯                                     | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 0.45     | 0.56 | 0.24  | 0.32  | 0.34  | 0.12 | 0.95  | 0.38 | 0.73  | 0.43  |
| 7  | 8.72 (±)      | 2,6,6-trimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-ene α-蒎烯   | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 41.68    | 35.3 | 31.61 | 40.67 | 24.39 | 33.2 | 29.92 | 28.1 | 25.64 | 29.24 |
| 8  | 8.82          | cyclohexene,4-methyl-3-(1-ethylethylidene) 4-甲基-3-(1-甲基亚乙基)-环己烯                             | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 0.01     | 0.01 | 0.01  | 0.01  | 0.01  | 0.01 | 0.01  | 0    | 5.67  | 9.28  |
| 9  | 8.97          | 7-oxabicyclo[4.1.0]heptane,1-methyl-4-(1-methylethenyl) 7-O-双杂氧环-[4.1.0]-1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)庚烷 | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O              | 0.01     | 0.01 | 0.01  | 0     | 0.01  | 0    | 0.01  | 0    | 0.01  | 0     |



a.羌活-野生;b.羌活-栽培;c.宽叶羌活-野生;d.宽叶羌活-栽培;  
7.α-蒎烯;13.β-蒎烯;19.柠檬烯;22.γ-蒎品烯

图1 样品的GC-MS总离子流

Fig. 1 GC-MS chromatography of samples

经质谱解析,并与NIST Version 1.7数据库比对,共鉴定了97个化合物,见表2。以峰面积百分率计,10批样品化学成分的总体检出率>86%。考察已鉴定出的化学成分相对峰面积,在10个批次的样品中,含量最高的3个成分依次为α-蒎烯、β-蒎烯和柠檬烯。除野生宽叶羌活外,当年采收的样品(1号,2号和4号)α-蒎烯的含量高于贮存1年的样品(5~10号);β-蒎烯和柠檬烯的含量在当年采收的样品中的含量高于贮存1年的样品,说明贮存对化学成分存在影响。甘肃产羌活(5号)中α-蒎烯和β-蒎烯相对含量低于四川产羌活。10批样品中3个主要成分的相对含量分布情况,见图2。

续表 2

| 编号 | $t_R$<br>/min | 化合物  | 分子式  | 相对质量分数/% |       |       |      |       |      |       |       |       |       |
|----|---------------|--|--|----------|-------|-------|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
|    |               |  |  | 1        | 2     | 3     | 4    | 5     | 6    | 7     | 8     | 9     | 10    |
| 10 | 9.18          | camphene 茨烯  | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 0.67     | 0.58  | 0.46  | 0.67 | 0.88  | 1.26 | 0.84  | 0.83  | 1.11  | 1.06  |
| 11 | 9.41          | bicyclo[3.1.0]hex-2-ene, 4-methylene-1-(1-methylethyl)-4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-双环[3.1.0]己-2-烯 | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>                | 0.02     | 0.01  | 0.02  | 0.02 | 0.13  | 0.12 | 0.1   | 0.09  | 0.17  | 0.11  |
| 12 | 10.25         | alpha-phellandrene $\alpha$ -水芹烯   | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 0.5      | 0     | 0.95  | 0    | 0     | 0    | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 13 | 10.44         | beta-pinene $\beta$ -蒎烯  | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 27.51    | 34.04 | 40.95 | 24.7 | 14.34 | 19.3 | 20.69 | 19.83 | 20.04 | 23.75 |
| 14 | 10.97         | beta-myrcene $\beta$ -月桂烯  | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 0.52     | 0.99  | 0.82  | 0.68 | 0.28  | 0.38 | 0.43  | 0.39  | 0.49  | 0.43  |
| 15 | 11.45         | octanol 辛醇   | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O               | 0.38     | 0.53  | 0.28  | 0.39 | 1.44  | 1.18 | 1.03  | 0.93  | 1.11  | 0.85  |
| 16 | 11.75         | 3-carene 3-坎烯  | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 0.68     | 0.59  | 0.06  | 0.03 | 2.06  | 3.67 | 0.66  | 4.38  | 2.24  | 1.15  |
| 17 | 12.02         | (+)-4-carene 4-坎烯  | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 0.83     | 0.55  | 0.46  | 1.34 | 0.71  | 1.43 | 1.54  | 1.22  | 1.29  | 1.35  |
| 18 | 12.41         | 1-methyl-2-(1-methylethyl)-benzene 1-甲基-2-(1-甲基乙基)-苯                                   | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>                | 0.24     | 0.55  | 0.89  | 5.49 | 1.79  | 1.91 | 5.38  | 3.74  | 3.36  | 2.41  |
| 19 | 12.66         | limonene 柠檬烯   | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 11.96    | 4.59  | 11.99 | 6.85 | 5.89  | 8.72 | 10.64 | 5.54  | 7.55  | 9.21  |
| 20 | 13.49         | 3,7-dimethyl-1,3,6-octatriene 3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯  | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 0.62     | 1.74  | 1.41  | 0.92 | 0.06  | 0.11 | 0.15  | 0.13  | 0.07  | 0.06  |
| 21 | 13.69         | valeric acid, 4-tridecyl ester 十三烷-4-戊酸酯   | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> | 0.01     | 0     | 0     | 0    | 0     | 0.13 | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 22 | 13.96         | $\gamma$ -terpinene $\gamma$ -萜品烯  | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 1.52     | 2.01  | 1.93  | 3.84 | 2.35  | 3.68 | 8.53  | 4.16  | 4.96  | 4.08  |
| 23 | 14.37         | 2-methyl-5-methyl-(1-ethyl)-bicyclo[3.1.0]hexan-2-ol 2-甲基-5-(1-甲基乙基)-双环[3.1.0]己烷-2-醇   | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O              | 0.02     | 0.02  | 0.01  | 0.02 | 0.09  | 0.03 | 0.03  | 0.06  | 0.02  | 0.03  |
| 24 | 15.28         | cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene) 异松油烯                                      | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 0.33     | 0.35  | 0.28  | 0.31 | 0.61  | 1.16 | 1.1   | 0.81  | 0.94  | 0.92  |
| 25 | 16.03         | nonanal 壬醛   | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O               | 0.01     | 0.08  | 0     | 0.05 | 0.2   | 0.14 | 0.17  | 0.11  | 0.16  | 0.1   |
| 26 | 16.13         | 1,5,7-octatrien-3-ol, 3,7-dimethyl 1,5,7-辛三烯-3-醇, 3,7-二甲基                              | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O              | 0.04     | 0.07  | 0     | 0    | 0.55  | 0.21 | 0.1   | 0.13  | 0.19  | 0.14  |
| 27 | 16.38         | 1,3,8-p-menthatriene 1,3,8-薄荷三烯  | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>                | 0.01     | 0.01  | 0.01  | 0.01 | 0.02  | 0.03 | 0.02  | 0.01  | 0.02  | 0     |
| 28 | 16.55         | exo-fenchol 外-莜醇   | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O              | 0.01     | 0.01  | 0.01  | 0.04 | 0.26  | 0.27 | 0     | 0.1   | 0     | 0     |
| 29 | 16.87         | trans-2-cyclohexen-1-ol, 1-methyl-4-(1-methylethyl) (Z)-1-甲基-4-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-醇      | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O              | 0.09     | 0.09  | 0.11  | 0.07 | 0     | 0.25 | 0.2   | 0.31  | 0.21  | 0.14  |
| 30 | 17.02         | 3-cyclopentene-1-acetaldehyde, 2,2,3-trimethyl- (龙脑烯醛)                                 | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O              | 0.06     | 0.03  | 0.18  | 0.11 | 0.9   | 0.59 | 0.4   | 0.49  | 0.77  | 0.48  |
| 31 | 17.66         | bicyclo[3.1.1]heptan-3-ol, 6,6-dimethyl-2-methylene-, (松香芹醇)                           | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O              | 0.09     | 0     | 0.07  | 0.05 | 0.36  | 0.41 | 0.1   | 0.35  | 0.74  | 0.48  |
| 32 | 17.82         | (1R)-bicyclo[2.2.1]heptan-2-one, 1,7,7-trimethyl (1R)-1,7,7-三甲基-双环[2.2.1]庚-2-酮         | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O              | 0.01     | 0.09  | 0.15  | 0    | 0.11  | 0.13 | 0.28  | 0.18  | 0.24  | 0     |
| 33 | 17.96         | trans,trans-3,5-heptadien-2-one Z,Z-3,5-庚二烯-2-酮  | C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O               | 0.29     | 0.14  | 0.15  | 0    | 0     | 0.02 | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 34 | 18.14         | 1-(1,4-dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)-ethanone 1-(1,4-二甲基-3-环己烯-1-乙酮)                     | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O              | 0.07     | 0.07  | 0.04  | 0.03 | 0.28  | 0.24 | 0.19  | 0.13  | 0     | 0     |
| 35 | 18.32         | bicyclo[4.1.0]hept-2-ene 双环[4.1.0]庚-2-烯  | C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O               | 0        | 0     | 0.08  | 0    | 0.04  | 0.03 | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 36 | 18.63         | (±)-2(10)-pinen-3-one 2(10)-松香烯-3-酮  | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O              | 0        | 0.06  | 0.02  | 0.05 | 0.22  | 0.13 | 0.17  | 0     | 0     | 0     |
| 37 | 19.14         | p-mentha-1,5-dien-8-ol (薄荷脑-1,5-二烯-8-醇)  | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O              | 0        | 0     | 0     | 0    | 1.2   | 0.08 | 0.08  | 0.07  | 0     | 0     |
| 38 | 19.24         | bicyclo[3.1.1]heptan-3-one, 2,6,6-trimethyl-, (双环[3.1.1]-2,2,6-三甲基-3-蒎酮)               | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O              | 0.06     | 0     | 0.12  | 0.02 | 0.04  | 0.28 | 0     | 0.21  | 0     | 0.09  |
| 39 | 19.49         | (-)-alpha-terpineol ( $\alpha$ -松油醇)   | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O              | 1.1      | 1.3   | 0.94  | 1.06 | 2.27  | 2.86 | 2.35  | 3.18  | 3.49  | 2.8   |
| 40 | 19.81         | 1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol 1,7,7-三甲基-双环[2.2.1]庚-2-醇                     | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O              | 0.16     | 0     | 0     | 0.07 | 0.27  | 0.17 | 0.03  | 0     | 0     | 0     |
| 41 | 20.29         | $\gamma$ -carvomenthenol $\gamma$ -松油醇)  | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O              | 0.17     | 0.1   | 0.21  | 0    | 1.63  | 1.7  | 0.58  | 0.7   | 1.81  | 1.52  |

续表 2

| 编号 | $t_R$<br>/min | 化合物  | 分子式  | 相对质量分数/% |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----|---------------|--|--|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|    |               |  |  | 1        | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   |
| 42 | 20.8          | 6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-ene-2-ethanol 诺卜醇                                  | C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O              | 0        | 0.02 | 0    | 0    | 0.09 | 0.18 | 0    | 0.16 | 0    | 0.09 |
| 43 | 20.95         | trans-2-cyclohexen-1-ol,3-methyl-6-(1-methylethyl) Z-6-(1-甲基乙基)-3-甲基-2-环己烯-1-醇       | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O              | 0        | 0.01 | 0    | 0    | 0.17 | 0.11 | 0.11 | 0.14 | 1.81 | 0.15 |
| 44 | 21.05         | E,E-2,6-dimethyl-3,5,7-octatriene-2-ol (E,E)-2,6-二甲基-3,5,7-辛三烯-2-醇                   | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O              | 0        | 0.02 | 0.02 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0.21 | 0    | 0    |
| 45 | 21.51         | cis-2-cyclohexen-1-ol,2-methyl-5-(1-methylethenyl) 顺-2-甲基-5-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-醇       | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O              | 0        | 0.1  | 0.03 | 0    | 1.15 | 0.28 | 0.1  | 0.26 | 0.34 | 0.15 |
| 46 | 21.64         | 2,6,6-trimethyl-acetatbicyclo[3.1.1]hept-2-en-4-ol 2,6,6-三甲基-双环[3.1.1]庚-2-烯-4-醇乙酸酯   | C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> | 0.04     | 0    | 0.03 | 0    | 0    | 0.17 | 0.1  | 0.13 | 0.15 | 0.06 |
| 47 | 21.89         | olivetol, dimethyl ether 橄榄油, 二甲醚  | C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | 0        | 0    | 0.06 | 0    | 0    | 0.04 | 0.05 | 0.07 | 0.23 | 0.12 |
| 48 | 21.99         | 4,6,6-trimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-one 4,6,6-三甲基, 双环[3.1.1]庚-3-烯-2-酮          | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O              | 0.13     | 0.19 | 0.07 | 0    | 0    | 0.07 | 0.07 | 0.1  | 0.09 | 0.06 |
| 49 | 22.11         | 1,2,3,4,5,6-hexamethyl-1,3-cyclohexadiene 1,2,3,4,5,6-六甲基-1,3-环己二烯                   | C <sub>12</sub> H <sub>20</sub>                | 0        | 0.14 | 0.19 | 0.96 | 0.14 | 0.05 | 0.59 | 0.27 | 0.23 | 0.12 |
| 50 | 22.52         | 1,3,5,5,6,6-hexamethyl-1,3-cyclohexadiene 1,3,5,5,6,6-六甲基-1,3-环己二烯                   | C <sub>12</sub> H <sub>20</sub>                | 0.03     | 0    | 0.04 | 0.12 | 0    | 0.15 | 0.15 | 0.18 | 0.06 | 0.03 |
| 51 | 22.84         | (Z)-3-decen-1-ol (Z)-3-癸醇烯   | C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O              | 0        | 0.03 | 0.1  | 0    | 0    | 0    | 0.02 | 0.04 | 0.02 | 0    |
| 52 | 22.97         | cis-p-mentha-2,8-dien-1-ol 顺-对-2,8-薄荷二烯-1-醇  | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O              | 0.01     | 0    | 0    | 0    | 0    | 0.1  | 0.06 | 0.08 | 0    | 0    |
| 53 | 23.33         | (Z)-2-decenal (Z)-癸烯醛  | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O              | 0.03     | 0.18 | 0.03 | 0.21 | 0.47 | 0.39 | 0.33 | 0.28 | 0.35 | 0.26 |
| 54 | 23.86         | 4-(1-methylethyl)-1-cyclohexene-1-carboxaldehyde 4-(1-甲基乙基)-1-环己烯-1-甲醛               | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O              | 0.05     | 0.12 | 0.06 | 0    | 0    | 0.18 | 0.12 | 0.14 | 0    | 0.12 |
| 55 | 24.4          | bornyl acetate 脑甾乙酯  | C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | 1.25     | 1.62 | 0.82 | 2.56 | 1.99 | 1.59 | 0.95 | 1.85 | 1.41 | 0.93 |
| 56 | 24.79         | 2-undecanone 十一烷-2-酮   | C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O              | 0        | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0.03 | 0.04 | 0    |
| 57 | 25.03         | (-)-trans-pinocarvyl acetate (-)-反-松香乙酯  | C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> | 0.04     | 0.11 | 0.03 | 0    | 0    | 0.1  | 0    | 0.16 | 0    | 0    |
| 58 | 25.84         | 2-methoxy-4-vinylphenol 2-甲氧基-4-乙烯基苯酚  | C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>  | 0.11     | 0.36 | 0    | 0.11 | 0.39 | 0.19 | 0.08 | 0.22 | 0.1  | 0.05 |
| 59 | 26.67         | 4-cyclohexane,1-ethenyl-1-methyl-2-(1-methylethenyl) 1-乙烯基-1-甲基-2-(1-甲基乙基)-4-环己烷     | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 0.01     | 0.02 | 0.01 | 0.03 | 0.19 | 0.05 | 0    | 0.05 | 0.04 | 0    |
| 60 | 26.91         | 1,5-dimethyl-7-oxabicyclo[4.1.0]heptane 1,5-二甲基-7-氧杂双环[4.1.0]庚烷                      | C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O               | 0.01     | 0.03 | 0    | 0    | 0.09 | 0.05 | 0    | 0.05 | 0    | 0    |
| 61 | 27.23         | alpha-cubebene α-葑澄茄烯  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 0.01     | 0    | 0    | 0    | 0.07 | 0.04 | 0.01 | 0.03 | 0    | 0    |
| 62 | 28.37         | copaene 科帕烯  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 0.04     | 0    | 0.02 | 0.02 | 0.19 | 0.1  | 0.01 | 0.09 | 0.05 | 0.03 |
| 63 | 28.53         | 1H-cyclopropa[a]naphthalene, 1a,2,3,5,6,7,7a,7b-octahy 白菖烯                           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 0.02     | 0.04 | 0.03 | 0    | 0    | 0.03 | 0    | 0.03 | 0.02 | 0.05 |
| 64 | 28.85         | 2,5-bis(1,1-dimethylethyl)-thiophene 2,5-双(1,1-二甲基乙基)-噻吩                             | C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> S              | 0.14     | 0.07 | 0.05 | 0.04 | 0.15 | 0.09 | 0    | 0.14 | 0.04 | 0.04 |
| 65 | 29.1          | 1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl) cyclohexane 1-乙烯基-1-甲基-2,4-双(1-甲基乙基)-环己烷 | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 0.04     | 0.2  | 0.18 | 0.1  | 0.79 | 0.18 | 0.45 | 0.31 | 0.13 | 0.1  |
| 66 | 30.31         | (-)-aristolene (-)-马兜铃烯  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 0.09     | 0.35 | 0.42 | 0.06 | 0.34 | 0.09 | 0.16 | 0.03 | 0.06 | 0.03 |
| 67 | 30.65         | 1H-cycloprop[e]azuleme, decahydro-1,1,7-trimeth                                      | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 0.01     | 0.07 | 0    | 0.24 | 0.04 | 0.06 | 0.1  | 0.03 | 0.07 | 0.04 |
| 68 | 30.93         | thujopsene 罗汉柏烯  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 0.08     | 0.11 | 0.29 | 0.21 | 0.26 | 0.07 | 0.15 | 0.1  | 0.07 | 0.03 |
| 69 | 31.22         | (R)-1,5,5,9-tetramethyl-spiro[5.5]undeca-1,8-diene (R)-1,5,5,9-四甲基螺[5.5]十一碳-1,8-二烯   | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 0.02     | 0    | 0    | 0.14 | 0.07 | 0.02 | 0    | 0    | 0.04 | 0    |
| 70 | 31.36         | bicyclo[3.1.1]heptane,6,6-dimethyl-3-methylene 双环[3.1.1]庚烷-6,6-二甲基-3-亚甲基             | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 0.64     | 0.02 | 0    | 0    | 0    | 0.02 | 0.05 | 0.05 | 0.03 | 0.14 |

续表 2

| 编号 | $t_R$<br>/min | 化合物  | 分子式  | 相对质量分数/% |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----|---------------|--|--|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|    |               |  |  | 1        | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   |
| 71 | 31.53         | 1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-1,4-dimethyl-7-azulene 布藜烯  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 0        | 0.86 | 0.59 | 0.59 | 1.02 | 0    | 0    | 0.54 | 0    | 0.14 |
| 72 | 32.16         | alpha-caryophyllene α-石竹烯  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 0.48     | 0.43 | 0.14 | 0.03 | 0.04 | 0.25 | 0.07 | 0.21 | 0.1  | 0.08 |
| 73 | 32.37         | 4,11,11-trimethyl-8-methyle-bicyclo[7.2.0]undec-4-ene 4,11,11-三甲基-8-甲基-双环[7.2.0]十一碳-4-烯              | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 0.22     | 0.35 | 0.23 | 0.41 | 0.35 | 0    | 0.1  | 0.1  | 0.05 | 0    |
| 74 | 32.55         | 3,7,7-trimethyl-11-methylene-spiro[5.5]undec-2-ene 3,7,7-三甲基-11-亚甲基-螺[5.5]十一碳-2-烯                    | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 0        | 0.01 | 0.02 | 0.23 | 0.03 | 0    | 0    | 0    | 0.13 | 0    |
| 75 | 32.73         | (+)-epi-bicyclosesquiphellandrene (+)表-双环倍半水芹烯   | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 0        | 0    | 0.02 | 0    | 0    | 0.02 | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 76 | 33.78         | alpha-muurolene 衣兰烯  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 0.09     | 0.04 | 0.15 | 0.11 | 0.31 | 0.02 | 0    | 0.04 | 0.03 | 0.04 |
| 77 | 33.98         | diepi-alpha-cedrene epoxide 双-表-α-环烯炔环氧化物  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O              | 0.09     | 0.02 | 0.04 | 0    | 0    | 0.02 | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 78 | 34.21         | bicyclo[5.3.0]decane,2-methylene-5-(1-methyl) 双环[5.3.0]癸烷-2-亚甲基-5-(1-甲基)                             | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 0.03     | 0    | 0    | 0    | 1.04 | 0.01 | 0.21 | 0.18 | 0.22 | 0.17 |
| 79 | 34.84         | 1-ethenyl-1-methyl-2-(1-methylethenyl)-4-cyclohexane 1-乙烯基-1-甲基-2-(1-甲基乙烯基)-环己烷                      | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 0.46     | 0.44 | 0.28 | 0    | 1.23 | 0.14 | 0.28 | 0.23 | 0.15 | 0.07 |
| 80 | 35.62         | n-propyl cinnamate (肉桂酸正丙酯)  | C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> | 0.58     | 0.54 | 0.33 | 0    | 0.07 | 0.33 | 0    | 0.3  | 0.23 | 0.17 |
| 81 | 35.77         | 1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexeny)cyclohexene 1-甲基-4-(5-甲基-1-亚甲基-4-己烯)环己烯                    | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 0        | 0    | 0    | 0.76 | 0.68 | 0.16 | 0.5  | 0.29 | 0.16 | 0.1  |
| 82 | 36.21         | shyobunone 白菖酮   | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O              | 0.26     | 0    | 0.21 | 0    | 1.03 | 0.65 | 0.52 | 1.04 | 0.7  | 0.4  |
| 83 | 36.92         | naphthalene,1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl 4,7-二甲基-1,2,3,5,6,8a-六氢萘                             | C <sub>15</sub> H <sub>25</sub>                | 1.04     | 0.29 | 0.48 | 0.3  | 1.27 | 0.62 | 1.19 | 0.76 | 0.56 | 0.41 |
| 84 | 37.17         | (R)-1,5,5,9-tetramethyl-spiro[5.5]undeca-1,8-diene (R)-1,5,5,9-四甲基-螺[5.5]十一碳-18-二烯                   | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 0.18     | 0.21 | 0.13 | 0    | 0    | 0.13 | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 85 | 37.38         | dehydroxy-isocalamendiol 脱羟-异石菖蒲二醇   | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O              | 0.13     | 0.17 | 0    | 0.1  | 1.35 | 0.36 | 0.2  | 1.04 | 0.59 | 0.38 |
| 86 | 39.06         | cyclohexanemethanol4-ethenyl-.alpha.,.alpha.,4-trimethyl-3-(1-methylethenyl)- 榄香醇-4-乙烯基-3-(1-甲基乙烯基)- | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O              | 0.61     | 0.38 | 0.15 | 0.07 | 0.07 | 0.22 | 0.09 | 0.33 | 0.21 | 0.13 |
| 87 | 39.43         | gamma-elemene γ-榄香烯  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 0.01     | 0.12 | 0.05 | 0    | 0    | 0.36 | 0.09 | 0    | 0.32 | 0.14 |
| 88 | 41.07         | 4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butanone 4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-基)-2-丁酮                        | C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O              | 0        | 0    | 0    | 0.35 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 89 | 41.34         | 1-hydroxy-1,7-dimethyl-4-isopropyl-2,7-cyclodecadiene 1-羟基-1,7-二甲基-4-异丙基-2,7-环癸二烯                    | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O              | 0.14     | 0.16 | 0.07 | 0    | 0.35 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 90 | 42.09         | 3,3,7,11-tetramethyl tricyclo[6.3.0.0(2,4)]undec-8-ene 3,3,7,11-四甲基-三环[6.3.0.0(2,4)]-十一碳-8-烯         | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 0.02     | 1.93 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 91 | 43.14         | 1-ethenyl-1-methyl-2-(1-methylethenyl)-4-cyclohexane 1-乙烯基-1-甲基-2-(1-甲基乙烯基)-环己烷                      | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 0        | 0    | 0    | 0.04 | 0.06 | 0.11 | 0.09 | 0.11 | 0    | 0    |
| 92 | 43.72         | guaiaol 愈创醇  | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O              | 0.85     | 1.34 | 0    | 0.23 | 1.03 | 0.32 | 0.07 | 0.07 | 0.26 | 0    |
| 93 | 44.62         | caryophyllene oxide 石竹烯氧化物   | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O              | 0.06     | 0    | 0    | 0    | 0    | 0.17 | 0    | 0.23 | 0.13 | 0.05 |
| 94 | 47.26         | dehydroxy-isocalamendiol 脱羟-异石菖蒲二醇   | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O              | 0        | 0    | 0    | 1.16 | 1.16 | 0    | 0    | 0    | 0    | 0.23 |
| 95 | 47.99         | decahydro-1,1,3a-trimethyl-7methylene-1H-cyclopropa[a]naphthalene 1H-环丙基-十氢萘                         | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O              | 0.14     | 0.09 | 0    | 0.22 | 1.08 | 0    | 0    | 0.11 | 0    | 0    |
| 96 | 50.24         | alpha, alpha2-naphthalenemethanol decahydro 2-甲基-十氢萘   | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O              | 0.23     | 0.13 | 0    | 0.1  | 1.35 | 0.23 | 0.37 | 1.01 | 0.58 | 0.36 |
| 97 | 50.68         | alpha-cadinol α-杜松醇  | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O              | 0.57     | 0.18 | 0    | 0.17 | 2.16 | 0.1  | 0    | 0.36 | 0    | 0    |

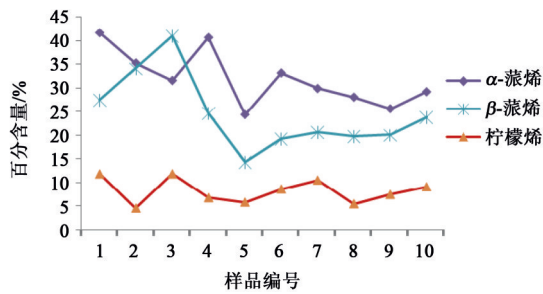


图2  $\alpha$ -蒎烯,  $\beta$ -蒎烯和柠檬烯在10批样品中含量分布折线  
Fig. 2 Line chart of relative contents about  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene and limonene in ten samples

统计10批样品中单萜和倍半萜含量分布情况,除甘肃产羌活外,其他批次的样品中单萜的含量差异不大;倍半萜的含量略有差异。在单萜和倍半萜含量上没有体现出贮藏对含量的影响。甘肃产羌活的倍半萜总量在10批样品中最高,单萜类成分总量在挥发油中的占比最低。另外,除甘肃产羌活外,存储1年的饮片中 $\gamma$ -萜品烯含量普遍高于当年采收样品的含量。单萜、倍半萜及 $\gamma$ -萜品烯在10批样品中含量分布情况见图3。

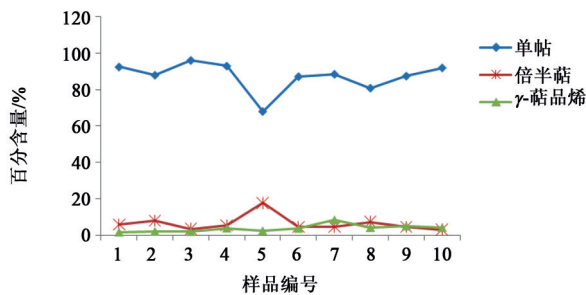


图3 10批样品中单萜、倍半萜及 $\gamma$ -萜品烯含量占比比较  
Fig. 3 Percentage of monoterpenes, sesquiterpenes and  $\gamma$ -terpinene of ten samples

有文献报道,在利用超临界方法提取的羌活挥发油中4-甲氧基-6-(2-丙烯基)-胡椒环, $\beta$ -蒎烯(14.84%~23.0%)和龙脑乙酯(4.3%~9.2%)为3个主要成分,这一结论与本研究存在差异<sup>[10]</sup>。本研究考察的10个样品均检测出龙脑乙酯(0.82%~2.56%),但相对含量明显低于文献报道。产生差异的原因可能与提取方法的不同有关。

比较野生羌活(1号)和栽培羌活(2号)的GC-MS数据,野生羌活中鉴定了80个化学成分。以峰面积百分率计,占化学成分总量的99.3%。其中单萜占92.25%,倍半萜占5.94%。在栽培羌活中共鉴定了78个化合物,占化合物总量的96.1%。其中单萜为87.77%,倍半萜为7.96%。均以 $\beta$ -蒎烯峰面积为参照,野生羌活中, $\alpha$ -蒎烯(41.68%)和 $\beta$ -蒎烯

(27.51%)含量比为1.7:1,柠檬烯(11.96%)与 $\beta$ -蒎烯含量比例为0.43:1;在栽培羌活中, $\alpha$ -蒎烯(35.30%)和 $\beta$ -蒎烯(34.04%)含量比为二者比例接近1:1,柠檬烯(4.59%)与 $\beta$ -蒎烯含量比例为0.13:1。比较野生宽叶羌活(3号)和栽培宽叶羌活(4号),野生宽叶羌活共鉴定了70个化学成分,占化学成分总量的99.94%,其中单萜95.97%,倍半萜为3.52%。在栽培宽叶羌活中共鉴定了59个成分个化合物,占化合物总量的97.61%。其中单萜为92.75%,倍半萜为5.35%。均以 $\beta$ -蒎烯峰面积为参照,野生宽叶羌活中, $\alpha$ -蒎烯(31.61%)和 $\beta$ -蒎烯(40.95%)含量比为0.77:1,柠檬烯(11.99%)与 $\beta$ -蒎烯含量比例为0.29:1;在栽培羌活中, $\alpha$ -蒎烯(40.67%)和 $\beta$ -蒎烯(24.7%)含量比为二者比例接近1.64:1,柠檬烯(6.85%)与 $\beta$ -蒎烯含量比例为0.28:1。4个样品中 $\alpha$ -蒎烯及柠檬烯相对含量与 $\beta$ -蒎烯的比值见图4。

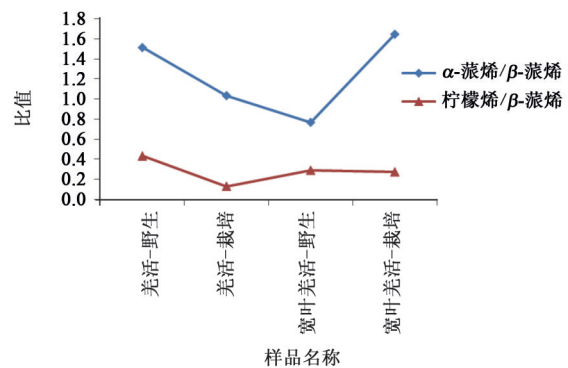


图4  $\beta$ -蒎烯为参照的羌活及宽叶羌活野生品和栽培品中 $\alpha$ -蒎烯、柠檬烯对 $\beta$ -蒎烯含量比的折线  
Fig. 4 Ratio line chart of relative contents of  $\alpha$ -pinene and limonene with  $\beta$ -pinene as reference

偏最小二乘-判别分析(Partial least squares discrimination analysis PLS-DA)使用SIMCA-P+11.5软件,对10批样品进行PLS-DA分析,见图5。结果显示当年采收的样品与贮存1年的样品明显聚为2类;贮存1年的样品聚集程度较高,产地差异不明显;分析还显示,当年采收的样品相对分散,栽培羌活与野生宽叶羌活相距较近,野生羌活和野生宽叶羌活相距较远。

### 3 讨论

本研究收集的10个样品中,有6份样品是从不同的药材公司收集的饮片,按照包装上的出产日期,距离测定时间有1年时间。这6份样品中 $\beta$ -蒎烯的相对含量低于当年采收羌活及宽叶羌活野生和栽培品的含量,这有可能是储藏造成的影响。但

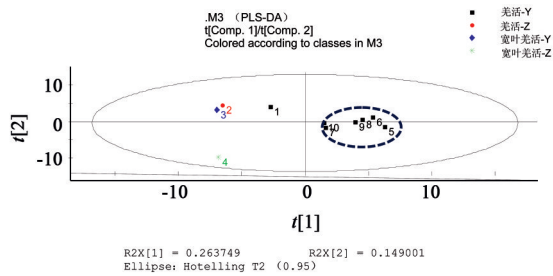


图5 10个批次的样品PLS-DA分析

Fig. 5 Scatter plot of 10 samples with PLS-DA

是,是否随着放置年限的延长, $\beta$ -蒎烯的相对含量呈逐渐下降趋势仍需后续考察进一步证实。

野生品的挥发油得率高于栽培品。野生羌活 $\alpha$ -蒎烯相对含量最高,野生宽叶羌活 $\beta$ -蒎烯相对含量最高;栽培宽叶羌活 $\alpha$ -蒎烯, $\beta$ -蒎烯含量占比情况与野生羌活相同;而栽培羌活 $\alpha$ -蒎烯, $\beta$ -蒎烯相对含量基本相当。由于羌活及宽叶羌活的野生品收集困难,本次只收集到2个品种各1个批次,能否将 $\alpha$ -蒎烯和 $\beta$ -蒎烯相对含量的高低作为判断野生品和栽培品的依据仍需今后收集更多批次的样品加以证实。

羌活挥发油的药理作用表现为抗炎、镇痛、解热<sup>[7]</sup>。有文献报道 $\alpha$ -蒎烯具有抑制肿瘤<sup>[14]</sup>、抗菌<sup>[15]</sup>、抗过敏改善溃疡等药理作用<sup>[16]</sup>,而有关 $\beta$ -蒎烯的活性研究的报道较少。另外,有报道指出, $\alpha$ -蒎烯的细胞毒作用强于 $\beta$ -蒎烯<sup>[17]</sup>。本研究发现羌活及宽叶羌活、野生品和栽培品在 $\alpha$ -蒎烯和 $\beta$ -蒎烯在相对含量上存在差异。羌活不同品种在 $\alpha$ -蒎烯 $\beta$ -蒎烯相对含量的差异是否会导致挥发油药理作用的差异还有待进一步的实验证实。

综上所述,本研究收集了四川产的野生羌活与栽培羌活、野生宽叶羌活与栽培宽叶羌活,研究发现野生羌活及野生宽叶羌活中 $\alpha$ -蒎烯, $\beta$ -蒎烯的相对含量存在明显差异,这与文献报道的 $\alpha$ -蒎烯和 $\beta$ -蒎烯含量相当不同。但是,在栽培的羌活 $\alpha$ -蒎烯和 $\beta$ -蒎烯含量相当。本研究为今后羌活野生品和栽培品,羌活及宽叶羌活的药理活性比较提供了化学研究基础。此外,本研究还显示贮存1年的饮片中 $\beta$ -蒎烯相对含量低于当年采收的样品,预示存储时间对羌活质量可能存在影响。

[参考文献]

[1] 孙辉,蒋舜媛,周毅,等. 药用植物羌活现状及其民族

植物学调查[J]. 世界科技研究与发展,2004,26(6): 42-47.

[2] 蒋舜媛,孙辉,王红兰,等. 羌活产业现状及发展对策[J]. 中国中药杂志,2017,42(14):2627-2632.

[3] 古丽娜·沙比尔,崔亚君,郭慧,等. 羌活药材的色谱指纹图谱研究[J]. 中国中药杂志,2007,23(1): 30-33.

[4] 王小仙,张晓红. 不同时期采购的羌活挥发油含量比较[J]. 中国中药杂志,2002,8(3):617-618.

[5] 何微微,石妙丽,茹雷,等. 包装和储藏条件对羌活饮片品质的影响[J]. 中国实验方剂学杂志,2020,26(2):149-154.

[6] 何微微,晋玲,王莉. 不同包装、储藏处理羌活饮片的UPLC指纹图谱[J]. 中国实验方剂学杂志,2020,26(6):144-151.

[7] 徐惠波,孙晓波,赵全成,等. 羌活挥发油的药理作用研究[J]. 中草药,1991,22(1):28-30.

[8] 秦彩玲,李文,张小彭,等. 中药羌活的药理研究(一)[J]. 中药通报,1982(1):233-234.

[9] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2015:182.

[10] 吉利,徐植灵,潘炯光,等. 羌活挥发油成分分析[J]. 天然产物研究与开发,1997,9(1):4-8.

[11] 刘卫根,周国英,徐文华,等. 超临界CO<sub>2</sub>法萃取羌活挥发油及其成分的GC-MS分析[J]. 光谱实验室,2013,30(1):33-38.

[12] 陈锋,陈欢,李舒婕,等. 超临界CO<sub>2</sub>萃取法与水蒸气蒸馏法提取凤尾草挥发油化学成分的比较[J]. 中药材,2013,36(8):1270-1274.

[13] 卫强,李前荣,尹浩,等. 超临界CO<sub>2</sub>萃取法与水蒸气蒸馏法提取垂丝海棠叶挥发油成分及其抗氧化活性的比较[J]. 中成药,2015,37(11):2550-2554.

[14] CHEN W Q, XU B, MAO J W, et al. Inhibitory effects of  $\alpha$ -pinene on hepatoma carcinoma cell proliferation [J]. Asian Pacific J Cancer P, 2014, 15 (7) : 3293-3297.

[15] 夏忠弟,余俊龙.  $\alpha$ -蒎烯对白色念珠菌生物合成的影响[J]. 中国现代医学杂志,2000,10(1):44-46.

[16] NAM S Y, CHUNG, C K, SEO J H, et al. The therapeutic efficacy of  $\alpha$ -pinene in an experimental mouse model of allergic rhinitis [J]. Int Immunopharmacol,2014,23(1):273-282.

[17] SILVA A, LOPES P, AZEVEDO M, et al. Biological activities of  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene enantiomers [J]. Molecules,2012,17(6):6305-6316.

[责任编辑 顾雪竹]