

# 川芎不同部位及不同加工方法的川芎饮片中挥发油含量及化学成分对比

刘娟汝, 刘雨诗, 刘红梅, 张存艳, 魏蔼玲, 叶强, 郭力\*

(成都中医药大学药学院, 西南地道药材协同创新中心, 中药资源系统研究与开发利用国家重点实验室, 成都 611137)

**[摘要]** **目的:**以挥发油含量、苯酞类化合物的总相对质量分数为指标,对川芎3种部位,3种不同加工法的川芎饮片进行对比研究。**方法:**采用水蒸气蒸馏法提取挥发油,采用GC-MS分析鉴定挥发油所含化学成分,归一化法测定各成分的相对质量分数。**结果:**川芎3种部位的挥发油含量差别较大,含量高低依次为根茎(1.12%)>须根(0.75%)>地上部分(0.41%),经GC-MS分析,挥发油中的苯酞类成分的总相对质量分数依次为须根(83.29%)>根茎(44.5%)>地上部分(39.95%);3种不同加工方法的川芎饮片中,挥发油质量分数依次为C(0.87%)>A(0.75%)>B(0.7%),经GC-MS分析,苯酞类成分的总相对质量分数依次为C(79.14%)>A(73.09%)>B(67.29%)。**结论:**川芎须根挥发油中苯酞类化合物含量较根茎高,可对其进行适当的资源利用;不同加工方法的川芎饮片挥发油含量及化学成分有显著差异;川芎鲜切饮片中挥发油及苯酞类化合物含量更高,可作为一种川芎饮片的新颖加工方式。

**[关键词]** 川芎; 不同部位; 不同加工方法; 挥发油; 气质联用技术(GC-MS); 鲜切饮片

**[中图分类号]** R284.2;R289;R22;R2-031 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2020)05-0101-07

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.20200314

**[网络出版地址]** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20191017.0914.003.html>

**[网络出版时间]** 2019-10-17 13:29

## Comparison on Volatile Oil Content and Chemical Constituents Among Different Parts of *Ligusticum chuanxiong* and Pieces with Different Processing Methods

LIU Juan-ru, LIU Yu-shi, LIU Hong-mei, ZHANG Cun-yan, WEI Ai-ling, YE Qiang, GUO Li\*

(School of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine (TCM), Southwest Genuine Medicinal Materials Collaborative Innovation Center, State Key Laboratory of Resources Systems Research and Development Utilization of TCM, Chengdu 611137, China)

**[Abstract]** **Objective:** To compare the difference of the content of volatile oil and the total relative percentage of phthalin compounds in volatile oil among different parts about *Ligusticum chuanxiong*, or among different decoction pieces with different processing methods. **Method:** Steam distillation was used (in the extraction of volatile oil). The chemical constituents of the volatile oil were identified by GC-MS analysis, and relative content of each component was determined by normalization method. **Result:** The contents of volatile oil in different parts were obviously different, and the order of the contents from high to low was rhizome (1.12%) > fibrous root (0.75%) > aerial part (0.41%). The GC-MS analysis similar compounds find in the three different volatile oils, and the order of total relative percentages of phthalin compounds from high to low was roots

**[收稿日期]** 20190718(016)

**[基金项目]** 国家重点研发计划项目(2017YFC1701804);四川省科技厅青年科技创新研究团队专项(2017TD0001);成都中医药大学中药学学科特色创新科研团队项目(CXTD2018012)

**[第一作者]** 刘娟汝,在读硕士,从事中药化学成分及质量标准化研究,E-mail:1348404265@qq.com

**[通信作者]** \*郭力,博士,教授,从事中药化学成分及质量标准化研究,E-mail:gli64@sina.com

(83.29%) > rhizomes (44.5%) > aerial part (39.95%)。On the other hand, the volatile oil content of three different Chuanxiong Rhizoma pieces with different processing methods was C (0.87%) > A (0.75%) > B (0.7%)。The total relative percentages of phthalein compounds analyzed by GC-MS was C (79.14%) > A (73.09%) > B (67.29%)。 **Conclusion:** The content of phthalein compounds in the volatile oil of fibrous root was higher than that of rhizome, thus it can be appropriately used. The volatile oil content and chemical composition of different Chuanxiong Rhizoma pieces were significantly different. The content of volatile oil and phthalein compounds in fresh-cut Chuanxiong Rhizoma pieces were the most high, thus fresh-cutting can be used as a new processing method for Chuanxiong Rhizoma pieces.

[ **Key words** ] *Ligusticum chuanxiong*; different parts; different processing methods; volatile oil; gas-mass (GC-MS); fresh-cut decoction pieces

川芎为伞形科植物川芎的干燥根茎,气香浓,味苦辛,性辛温<sup>[1]</sup>,具有活血行气、祛风止痛的功效,为“治头痛要药”“血中之气药”。川芎古称“芎藭”,药用历史悠久,挥发油是其主要的药效物质,可发挥镇痛镇静、改善血管功能、保护神经细胞、解热、抗炎等多种作用,同时川芎挥发油毒性较低,具有很好的临床开发利用价值<sup>[2-3]</sup>。

苯酐类化合物是指具有苯酐母核结构的一类化合物,具有分子极性小、易挥发、不稳定等特点<sup>[4]</sup>,是川芎挥发油的典型代表成分。目前从川芎药材中分离鉴定出 70 多个苯酐类化合物,其中包括 Z-藁本内酯, E-藁本内酯, 洋川芎内酯 A ~ N, Z-丁烯基苯酐, 新蛇床内酯等<sup>[5]</sup>。苯酐类化合物具有显著的药理活性,如藁本内酯可抗动脉粥样硬化、抗炎镇痛、改善微循环等<sup>[6-7]</sup>; 丁烯基苯酐可舒张平滑肌<sup>[8]</sup>; 洋川芎内酯类化合物在抗氧化损伤、抗炎镇痛、抗血小板聚集、舒张血管等方面具有显著疗效<sup>[9]</sup>, 洋川芎内酯 A 可抗炎、改善大鼠脑缺血再灌注损伤<sup>[10-11]</sup>, 洋川芎内酯 H 具有神经保护、减少细胞毒性等作用<sup>[12]</sup>; 新蛇床内酯亦是川芎抗炎作用的药效物质基础之一<sup>[11]</sup>。研究发现<sup>[9,13]</sup>, 洋川芎内酯 H, 洋川芎内酯 I 和丁烯基苯酐均是藁本内酯的体内代谢产物, 由于藁本内酯生物利用度低至 2.6%, 其代谢产物可能是发挥药

效作用的物质基础。由此可见,苯酐类化合物是川芎挥发油不可或缺的一部分,且化合物之间可互相转化,因此,本研究以挥发油含量及挥发油中苯酐类化合物的总相对质量分数为评价指标,对川芎 3 种部位,3 种不同加工法的川芎饮片进行对比研究,为川芎资源的合理利用及川芎饮片加工方法优化提供理论支持。

### 1 材料

7890A-5975C 型气相色谱-质谱联用仪, GC-MSD 工作站(美国安捷伦公司); UP-II-10T 型优普系列超纯水机(成都超纯科技有限公司); BP121S 型电子分析天平(德国赛多利斯有限公司); 轻油提取器(四川蜀牛玻璃仪器有限公司); 101-2AB 型电热鼓风干燥箱, MH-1000 型电热套(北京中兴伟业仪器公司); QE-100 型高速粉碎机(浙江屹立工贸有限公司)。正己烷(成都科龙化工试剂厂,分析纯)。

新鲜川芎药材全株采摘于四川省中药材有限责任公司的四川省眉山市永寿镇双桥村川芎种植基地,经成都中医药大学李敏教授鉴定为伞形科植物川芎 *Ligusticum chuanxiong*。洗净泥沙后,将全株分为地上茎叶部分(地上部分),须根和根茎,于 55 ℃ 烘干即得; 3 种不同加工方法的川芎饮片(3 种川芎饮片)样品信息见表 1。

表 1 3 种不同加工方法川芎饮片样品信息

Table 1 Information about three samples of Chuanxiong Rhizoma pieces

样品编号	加工方法	干燥数/次
A	新鲜带泥川芎洗净,干燥至表面水分去除,浸润透心,切成厚片,55 ℃ 干燥	2
B	新鲜带泥川芎洗净,干燥至内部水分去除,浸润透心,切成厚片,55 ℃ 干燥	3
C	新鲜带泥川芎洗净,切成厚片,55 ℃ 干燥	1

## 2 方法

### 2.1 提取挥发油 水蒸气蒸馏法(甲法):称取不同

样品粉末(过 2 号筛)约 50 g,精密称定,置 1 000 mL 圆底烧瓶中,加入超纯水 500 mL,摇匀,置电热套中

加热至沸腾,采用挥发油提取器收集川芎挥发油,保持微沸 5 h 后停止加热,静置 1 h 后,读数,计算提取率。收集挥发油,加无水硫酸钠除去蒸馏水,用移液枪将挥发油转移至棕色瓶中,4 ℃ 密封保存,备用。

## 2.2 挥发油 GC-MS 分析

**2.2.1 供试品的制备** 取 2.1 项下提取的挥发油 20 μL,加入正己烷 1 mL 稀释,0.45 μm 微孔滤膜过滤后转移至棕色瓶中,备用。

**2.2.2 GC-MS 分析条件** 气相色谱条件:Agilent HP-5 毛细管柱(250 μm × 30 m,0.25 μm);进样口温度 280 ℃;载气高纯氦气;流速 1.0 mL·min<sup>-1</sup>;程序升温,初始温度 60 ℃,保持 3 min,然后以 5 ℃·min<sup>-1</sup>的速度升温至 120 ℃,再以 10 ℃·min<sup>-1</sup>升温至 260 ℃;进样量 1 μL;分流比 100:1。

质谱条件:电子轰击源(EI);电子能量 70 eV;离子源温度 230 ℃;四级杆温度 150 ℃;扫描质量范围 *m/z* 35 ~ 550;溶剂延迟 3 min;扫描模式全扫描。

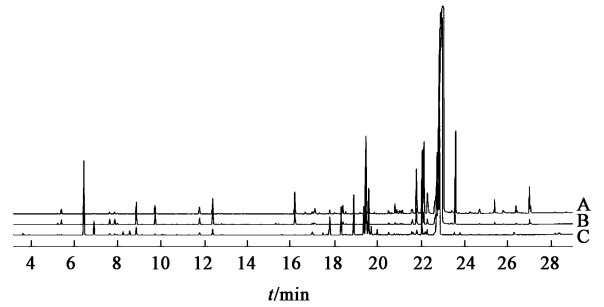
定性分析方法:各色谱峰对应的质谱图经联用仪的计算机谱库(NIST14)进行检索,并与标准图谱比较,进行纯度分析,同时结合相关文献进行谱图解析,鉴定其化学成分。各组分的相对含量是根据总离子流图,采用峰面积归一法计算获得。

## 3 结果与分析

**3.1 川芎不同部位挥发油含量比较** 经水蒸气蒸馏法,得到川芎 3 种部位的挥发油含量,川芎 3 个

部位的挥发油含量依次为川芎根茎(1.12%) > 须根(0.75%) > 地上部分(0.41%)。

**3.2 不同川芎部位挥发油 GC-MS 分析** 对川芎 3 种部位的挥发油进行 GC-MS 分析,总离子流图见图 1,挥发油成分数量变化及主要成分的相对质量分数见表 2,3,化学成分结果见表 4。



A. 根茎; B. 须根; C. 地上部分

图 1 川芎 3 种部位挥发油的总离子流

Fig. 1 TIC of volatile oil among three different parts of *Ligusticum chuanxiong*

表 2 川芎 3 种部位挥发油化学成分数量变化

Table 2 Relative changes numbers of chemical constituents among three different parts of *Ligusticum chuanxiong* 个

部位	总数	减少成分数	新增成分数	共有成分数
地上部分	42	24	23	19
须根	37	17	11	26
根茎	43	0	0	43

表 3 川芎 3 种部位挥发油中苯酞类成分的相对质量分数

Table 3 Relative percentage of phthalain compounds in the volatile oils among three different parts of *Ligusticum chuanxiong* %

部位	六氢-3-丁基苯酞	3-丁基苯酞	Z-丁烯基苯酞	反式-新蛇床酞内酯	川芎内酯 A	顺式-藜本内酯	反式-藜本内酯	洋川芎内酯 H
地上部分	0.47	-	1.71	16.14	-	20.28	0.35	-
须根	0.17	1.43	3.62	-	9.38	67.09	1.60	-
根茎	-	2.84	3.83	-	-	33.19	4.37	0.27

注: - 代表未检出(表 4,6 同)。

表 4 川芎 3 个部位,不同加工方法川芎饮片挥发油成分分析

Table 4 Volatile oil analysis of different parts of *Ligusticum chuanxiong* and pieces with different processing method

No.	名称	分子式	相对质量分数/%					
			地上部分	须根	根茎	A	B	C
1	(E)-2-己烯醛 (E)-2-hexenal	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	0.17	-	-	-	-	-
2	顺-3-己烯-1-醇 cis-3-hexen-1-ol	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	0.07	-	-	-	-	-
3	α-侧柏烯 α-thujene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.07	0.12	0.02	0.05	0.14	0.03
4	α-蒎烯 α-pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	-	0.39	0.24	0.33	1.98	0.43

续表 4

No.	名称	分子式	相对质量分数/%					
			地上部分	须根	根茎	A	B	C
5	香桉烯 sabinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	10.63	0.76	0.37	2.46	2.96	1.04
6	β-蒎烯 β-pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	-	-	-	-	0.09	-
7	α-水芹烯 α-phellandrene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	-	-	-	-	0.05	-
8	β-月桂烯 β-myrcene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1.88	0.13	0.04	0.16	0.32	0.15
9	α-松油烯 α-terpinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.24	0.49	0.09	0.19	0.35	0.12
10	邻-伞花烯 o-cymene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	0.18	0.51	0.09	0.41	0.94	0.15
11	反式-β-罗勒烯 trans-β-ocimene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.49	-	-	-	-	-
12	顺式-β-罗勒烯 cis-β-ocimene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.58	-	-	-	-	0.03
13	γ-松油烯 γ-terpinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1.14	2.03	0.33	1.25	1.53	0.84
14	α-松油油烯 α-terpinolene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.17	1.16	0.47	1.63	2.35	1.64
15	1-甲基-4-(甲基乙基)-(E)-2-环己烯醇 1-methyl-4-(methylethyl)-(E)-2-cyclohexenol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	-	0.07	-	0.03	0.05	0.05
16	1,3-环己二烯-5-戊烯 1,3-cyclohexadiene,5-pentyl-	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub>	0.40	0.68	0.42	-	1.91	2.32
17	(+)-β-芳樟醇 (+)-β-linalool	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	-	-	-	-	-	0.06
18	松油烯-4-醇 terpinen-4-ol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.92	2.56	0.56	1.17	1.29	1.10
19	对-伞花烯-8-醇 p-cymen-8-ol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	-	-	0.05	0.06	0.14	-
20	α-松油醇 α-terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	-	-	-	-	-	0.05
21	对-乙基愈创木酚 p-ethylguaiaicol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	-	0.15	-	-	-	-
22	乙酸龙脑脂 bornyl acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	-	0.09	-	-	-	-
23	正十三烷 n-tridecane	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	-	-	-	0.04	-	-
24	丙酸薰衣草酯 llavandulyl propionate	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	0.06	-	-	-	-	-
25	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚 2-methoxy-4-vinylphenol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	-	1.22	1.23	-	1.14	1.13
26	1,5,5-三甲基-6-亚甲基环己烯 1,5,5-trimethyl-6-methylene-cyclohexene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	-	-	0.10	0.16	-	-
27	葑烯 cubebene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.07	-	-	-	-	-
28	环庚三烯酮 tropone	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	0.50	0.14	0.13	0.12	0.11	0.11
29	1-苯基-1-戊酮 1-phenyl-1-pentanone	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O	-	0.16	-	-	0.54	-
30	对丁香酚 p-eugenol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	-	0.10	0.38	0.26	-	0.13
31	α-胡椒烯 α-copaene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.27	-	-	-	-	-
32	β-榄香烯 β-elemen	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	2.85	0.09	0.16	0.41	0.25	0.25
33	甲基丁香酚 methyl-eugenol	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	-	-	0.09	-	0.08	0.06
34	月桂醛 dodecanal	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	-	-	-	-	-	0.05
35	β-丁香烯 β-caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	3.65	-	-	-	-	-
36	β-葑烯 β-cubebene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.09	-	-	-	-	-
37	γ-榄香烯 γ-elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.12	0.08	0.09	-	-	-
38	β-金合欢烯 β-farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	-	0.04	-	-	-	-
39	β-反式-香柠檬烯 β-trans-bergamotene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	-	-	0.09	-	-	0.09
40	γ-芹子烯 γ-selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	-	-	-	0.09	0.09	0.06
41	γ-依兰油烯 γ-murolene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.16	-	-	-	-	-
42	大根香叶烯 germacrene D	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	3.60	-	-	0.07	0.05	0.04
43	β-芹子烯 β-selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	15.30	1.20	1.67	3.33	3.35	1.88
44	β-吉马烯 β-germacrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	-	-	-	-	-	1.09

续表 4

No.	名称	分子式	相对质量分数/%					
			地上部分	须根	根茎	A	B	C
45	$\alpha$ -芹子烯 $\alpha$ -selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	3.98	0.42	-	-	-	-
46	$\alpha$ -金合欢烯 $\alpha$ -famesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.11	-	0.07	-	-	-
47	$\gamma$ -杜松烯 $\gamma$ -cadinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	-	-	-	0.14	0.17	0.10
48	葎澄茄醇 cubebol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	0.24	-	-	-	-	-
49	(+)- $\delta$ -杜松烯 (+)- $\delta$ -cadinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.66	-	0.03	-	0.05	-
50	(-)-菖蒲烯 (-)-calamenene	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	-	-	0.03	-	0.06	-
51	$\beta$ -吉马烯 $\beta$ -germacrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.41	0.12	0.14	2.20	0.15	-
52	15-胡椒烯醇 15-copaenol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	-	0.08	0.08	0.08	0.06	0.05
53	$\gamma$ -古芸烯 $\gamma$ -gurjunene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	-	-	0.04	-	-	-
54	吉马烯-D-4-醇 germacrene D-4-ol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.22	-	-	-	-	-
55	(+)-匙叶桉油烯醇 (+)-spathulenol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	-	0.15	0.47	-	-	-
56	匙叶桉油烯醇 spathulenol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	-	-	-	0.45	1.73	0.28
57	蓝桉醇 globulol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	-	0.08	0.20	0.10	-	-
58	白千层醇 viridiflorol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	-	-	0.17	-	-	-
59	胡萝卜醇 carotol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	-	-	-	0.24	0.18	0.17
60	柏木脑 cedrol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	-	-	0.24	0.21	0.24	0.20
61 <sup>1)</sup>	六氢-3-丁基苯酞 hexahydro-3-butylphthalide	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	0.47	0.17	-	-	-	0.35
62	(-)-匙叶桉油烯醇 (-)-spathulenol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	-	-	0.36	-	0.53	-
63 <sup>1)</sup>	3-丁基苯酞 3-butylphthalide	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	-	1.43	2.84	1.70	4.28	1.66
64	$\alpha$ -杜松醇 $\alpha$ -cadinol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	1.01	-	-	-	-	-
65 <sup>1)</sup>	Z-丁烯基苯酞 Z-butylidene-phthalide	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	1.71	3.62	3.83	3.16	4.71	1.49
66 <sup>1)</sup>	反式-新蛇床酞内酯 trans-neocnidilide	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	16.14	-	-	-	-	-
67 <sup>1)</sup>	洋川芎内酯 A senkyunolide A	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	-	9.38	-	-	17.71	-
68 <sup>1)</sup>	Z-藜本内酯 Z-ligustilide	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	20.28	67.09	33.19	66.22	39.76	73.71
69 <sup>1)</sup>	E-藜本内酯 E-ligustilide	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	0.35	1.60	4.37	1.79	0.83	1.69
70	正戊基-4,5-二氢邻苯二甲酰胺 n-pentyl-4,5-dihydrophthalide	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	-	0.18	-	0.27	0.14	0.25
71	新植二烯 neophytadiene	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub>	0.25	-	-	-	-	-
72	十九烷醇 nonadecanol	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> O	-	-	-	0.11	0.23	-
73	1-十五醇 pentadecyl alcohol	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> O	0.14	-	-	0.10	-	0.19
74	十四烷 cyclotetradecane	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	-	-	0.12	-	0.14	0.19
75	十五烷酸乙酯 pentadecanoic acid, ethyl ester	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	-	-	0.03	-	-	-
76	十六烷酸甲酯 n-hexadecanoic acid methyl ester	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	-	0.05	0.28	-	0.08	-
77	十六烷酸乙酯 ethyl hexadecanoate	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	-	0.15	0.51	0.05	0.12	-
78 <sup>1)</sup>	洋川芎内酯 H senkyunolide H	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	-	-	0.27	0.21	-	0.24
79	十九烷醇 nonadecanol	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> O	0.45	-	-	-	-	-
80	亚油酸甲酯 linoleic acid, methyl ester	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	-	0.06	0.40	0.04	0.05	-
81	叶绿醇 phytol	C <sub>22</sub> H <sub>40</sub> O	0.12	-	-	-	-	-
82	亚油酸乙酯 linoleic acid ethyl ester	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	-	0.31	1.33	0.08	0.10	-
83	2,6,10-三甲基十四烷 2,6,10-trimethyltetradecane	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	0.07	-	-	-	-	-
84	正二十六烷 n-hexacosane	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	0.16	-	-	-	-	-
85	正二十烷 n-eicosane	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	-	-	0.02	-	-	-

注: <sup>1)</sup> 苯酞类化合物。

由表 4 可知,从地上部分、须根和根茎中分别鉴定出 42,37,43 个化合物,三者所含化学成分类型相似,包括苯酞类、烯醇类、脂肪烷及脂肪酸类等化合物;三者含共有成分 17 种,其中地上部分、须根分别有 11,10 个化合物的相对含量高于根茎;地上部分主要成分为有香桉烯(10.63%), $\beta$ -芹子烯(15.3%),反式-新蛇床酞内酯(16.14%)和 Z-藁本内酯(20.28%);须根主要成分有洋川芎内酯 A(9.38%)和 Z-藁本内酯(67.09%);根茎主要成分为 Z-藁本内酯(33.19%)。由表 2,3 可知,与根茎相比,地上部分减少 24,新增 23,共有 19 个化合物;须根减少 17 个、新增 11 个、共有 26 个化合物;三者挥发油中苯酞类化合物的总相对质量分数依次为须根(83.29%)>根茎(44.50%)>地上部分(38.95%)。

**3.3 不同加工方法川芎饮片中挥发油含量比较**  
经水蒸气蒸馏法,得到 3 种川芎饮片的挥发油含

量。3 种川芎饮片挥发油含量依次为 C(0.87%)>A(0.75%)>B(0.70%),即川芎鲜切饮片>第一次烘干根茎的加工饮片>第二次烘干根茎的加工饮片。

**3.4 不同加工方法的川芎饮片挥发油 GC-MS 分析**

对 3 种川芎饮片的挥发油进行 GC-MS 成分分析,化学成分结果见表 4,挥发油化学成分数量相对变化及主要成分的相对质量分数见表 5,6。

表 5 3 种川芎饮片挥发油化学成分数量相对变化

Table 5 Relative changes of numbers of chemical constituents among three pieces

样品编号	总数	减少成分数	新增成分数	共有成分数
A	37	11	9	28
B	43	10	14	29
C	39	0	0	39

表 6 3 种川芎饮片挥发油中主要成分的相对质量分数

Table 6 Relative percentage of phthalain compounds in volatile oils among three different pieces

样品编号	六氢-3-丁基苯酞	3-丁基苯酞	Z-丁烯基苯酞	反式-新蛇床酞内酯	洋川芎内酯 A	Z-藁本内酯	E-藁本内酯	洋川芎内酯 H
A	-	1.70	3.16	-	-	66.22	1.79	0.21
B	-	4.28	4.71	-	17.71	39.76	0.83	-
C	0.35	1.66	1.49	-	-	73.71	1.69	0.24

由表 4~6 可知,从 A,B,C 挥发油样品中分别鉴定出 37,43,39 个化合物,化学成分类型相似,包括苯酞类、烯醇类、脂肪烷及脂肪酸类化合物,三者所含共有成分 25 个;A,B,C 三者主要成分均为 Z-藁本内酯,质量分数分别为 66.22%,39.76%,73.71%;与 C 相比,A 减少 11 个,新增 9 个,共有 28 个成分,B 减少 10 个,新增 14 个,共有 29 个成分;3 种川芎饮片的挥发油中苯酞类化合物的总相对质量分数依次为 C(79.14%)>A(73.09%)>B(67.29%)。

**4 结论与讨论**

《神农本草经》记载川芎地上部分为“藜茺”,列为上品,具有“主咳逆,定惊气,辟邪恶,除蛊毒鬼注,去三虫,久服通神”之功<sup>[14]</sup>,现代研究表明,川芎地上部分和须根均含有藁本内酯,且须根含量与根茎接近,川芎地上部分所含藁本内酯在 5,6 月份时含量处于较高水平,与川芎的采摘时期基本吻合<sup>[15-16]</sup>。然而长期以来,在加工时往往会弃去地上茎叶部分和须根,为实现对资源的合理利用,本研究对川芎不同部位挥发油进行研究,结果表明须根中

挥发油含量较高,且苯酞类化合物含量高于根茎;川芎地上部分尚含有 0.41% 的挥发油,且化合物类型丰富,苯酞类化合物相对质量分数占 38.95%。由此说明,川芎地上部分和须根均具有潜在的利用价值,尤其是根茎。

川芎饮片的传统加工方法分为产地加工及饮片炮制,步骤繁琐,且需多次干燥,产地加工需进行 2 次烘干,促使外部和内部水分逐渐蒸发,干燥后的川芎块茎加水浸润透心,切片后再次干燥,即得川芎饮片。本文即是取产地加工时,2 种不同干燥程度的川芎块茎加工成不同饮片进行研究。川芎以“油性大,香气浓者”为佳,研究表明,不恰当的加工方法会导致川芎饮片中挥发油及有效成分的流失,多次干燥后不利于保护挥发油类成分<sup>[17-19]</sup>。由于一些具有不饱和结构的苯酞类化合物,在光照、温度等影响下容易异构化变成其他苯酞类化合物<sup>[20]</sup>,如藁本内酯和洋川芎内酯 A 受温度和光照的影响,则会变成丁基苯酞与丁烯基苯酞<sup>[21]</sup>,因此本研究以挥发油中苯酞类化合物的总相对质量分数为指标,评价不同加工方法对川芎挥发油成分的影响,结果表明,3

种川芎饮片在挥发油含量及化学成分上有显著差异,川芎鲜切饮片挥发油含量及苯酞类化合物含量,较其他2种方法高,可作为川芎饮片的新型加工方法。本研究仅针对挥发油中化学成分的差异进行系列探索,课题组下一步将从挥发油药效学出发,对川芎鲜切饮片工艺展开进一步的研究,为优化川芎饮片制备工艺提供理论支持。

[参考文献]

[1] 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,2015:40-41.

[2] 王月,刘露丝,刘娟,等. 川芎油对氯化钴损伤PC12细胞保护作用及其活性成分研究[J]. 天然产物研究与开发,2017,29(11):1940-1945.

[3] 杜旌畅,谢晓芳,熊亮,等. 川芎挥发油的化学成分与药理活性研究进展[J]. 中国中药杂志,2016,41(23):4328-4333.

[4] 张来宾,吕洁丽,陈红丽,等. 当归中苯酞类成分及其药理作用研究进展[J]. 中国中药杂志,2016,41(2):167-176.

[5] 韩炜. 川芎的化学成分与药理作用研究进展[J]. 中国现代中药,2017,19(9):141-149.

[6] 姚淞允,张开霞,马强,等. 藁本内酯的临床前研究进展[J]. 药物服务与研究,2019,19(2):1-6.

[7] 胡碧薇,初杰. 藁本内酯实验研究进展[J]. 辽宁中医药大学学报,2014,16(1):215-217.

[8] CHEN M, KO W C. Lack of effect of Z-butylidenephthalide on presynaptic N-type  $Ca^{2+}$  channels in isolated guinea-pig ileum [J]. Naunyn Schmiedebergs Arch Pharmacol, 2016, 389(2):159-166.

[9] 张丽娟,刘继勇,姚翀,等. 洋川芎内酯类化合物药理作用研究进展[J]. 中国药学杂志,2015,50(13):1081-1084.

[10] 林红. 洋川芎内酯A对大鼠脑缺血再灌注损伤的保护作用研究[J]. 北方药学,2016,13(4):114-115.

[11] 马宁宁,范姗姗,李欣,等. 川芎的抗炎物质筛选及其作用机制分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2018,24(18):140-146.

[12] LUO Y Y, LI X Q, LIU T W, et al. Senkyunolide H protects against MPP<sup>+</sup>-induced apoptosis via the ROS-mediated mitogen-activated protein kinase pathway in PC12 cells [J]. Environ Toxicol Pharmacol, 2018, 65:73-81.

[13] YAN R, KON L, LIS L, et al. Pharmacokinetics and metabolism of ligustilide, a major bioactive component in Rhizoma Chuanxiong, in the rat [J]. Drug Metab Dispos, 2008, 36(2):400-408.

[14] 佚名. 神农本草经[M]. 北京:中医古籍出版社,1980:68.

[15] 易进海,刘云华,陈燕,等. RP-HPLC测定川芎不同部位藁本内酯和阿魏酸含量[J]. 中成药,2009,31(5):811-813.

[16] 吴燕,李青苗,李彬,等. UPLC测定川芎地上部分中的3种活性成分[J]. 华西药学杂志,2018,33(5):526-528.

[17] 李丽,张村,肖永庆,等. 川芎饮片产地加工可行性探索[J]. 中国实验方剂学杂志,2010,16(3):24-26.

[18] 蒋桂华,贾敏如,马逾英,等. 川芎的适宜采收期和加工方法[J]. 华西药学杂志,2008,23(3):312-314.

[19] 刘晓芬,胡明勋,张颖,等. 高温环境对川芎挥发油化学成分的影响研究[J]. 中国民族民间医药,2018,27(17):30-34.

[20] ZHANG X Z, XIAO H B, XU Q, et al. Characterization of phthalides in *Ligusticum chuanxiong* by liquid chromatographic-atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry [J]. J Chromatogr Sci, 2003, 41(8):428-433.

[21] 朱林,彭国平,李存玉,等. 川芎挥发油中内酯类成分的稳定性考察[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,19(20):14-17.

[责任编辑 顾雪竹]