

运用 GC-MS 结合 PCA 技术对川白芷与杭白芷挥发油成分的比较分析

李玲¹, 吕磊², 张薇¹, 赵靖霞¹, 吕狄亚¹, 娄子洋^{1*}

(1. 第二军医大学药学院分析测试中心, 上海 200433; 2 第二军医大学东方肝胆外科医院药材料, 上海 200438)

摘要 目的: 运用 GC-MS 结合主成分分析 (PCA) 技术对川白芷与杭白芷挥发油成分进行比较分析。方法: 采用水蒸气蒸馏法提取川白芷和杭白芷挥发油, 运用气相色谱-质谱联用技术, 结合计算机检索对其挥发油进行分离鉴定, 并结合 PCA 技术对结果进行验证。结果: 共鉴定出川白芷和杭白芷中 122 个挥发油成分, 其中有 57 个共有成分, 两者所含的挥发油在组分和含量上存在一定的差异, PCA 分析亦进一步验证了其异同。结论: 川白芷与杭白芷挥发油含有大量共有成分, 但在组分和含量上存在一定的差异, 本研究为川白芷与杭白芷药材的鉴别及质量控制提供了重要依据。

关键词: 川白芷; 杭白芷; 挥发油; 气质联用; 主成分分析

中图分类号: R917 文献标识码: A 文章编号: 0254-1793(2011)01-0112-07

GC-MS combined with PCA analysis of the essential oil from two varieties of *Radix Angelicae Dahuricae*

LILing¹, LÜLei², ZHANG Wei¹, ZHAO Jing-xia¹, LÜDi-ya¹, LOU Zi-yang^{1*}

(1. Pharmaceutical Analysis Center, College of Pharmacy, the Second Military Medical University of PLA, Shanghai 200433, China

2 Department of Pharmacy, Eastern Hepatobiliary Surgery Hospital Shanghai 200438 China)

Abstract Objective To analyze the chemical components of the essential oil from two varieties of *Radix Angelicae Dahuricae* by GC-MS combined with principal components analysis (PCA). **Methods** The essential oil was extracted from *Radix Angelicae Dahuricae* by steam distillation; the chemical components of the essential oil were detected by GC-MS. Peaks and their corresponding compounds were identified through database index. The results were validated by PCA. **Results** 122 chief components from two varieties of *Radix Angelicae Dahuricae* were identified. 57 components were noted in both. There were some differences between the two kinds. PCA was further used in validating the differences and similarities. **Conclusion** The two kinds of *Radix Angelicae Dahuricae* contained plenty of common components, but there are still some differences in composition and content between them. This study serves as a scientific basis for the further identification and quality control of the two different species of *Radix Angelicae Dahuricae*.

Key words *Radix Angelicae Dahuricae*; essential oil; GC-MS; PCA

白芷, 伞形科, 为常用中药, 具有散风除湿、通窍止痛、消肿排脓等功效。主要用于感冒头痛、眉棱骨痛、鼻塞、牙痛、白带、疮疡肿痛等症^[1]。亦可作香料, 其挥发油具有明显的镇痛作用^[2]。白芷的 2 个主要品种, 川白芷 *Angelica dahurica* (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f., 又名: 异形当归, 主要分布于四川、山东、黑龙江、吉林、辽宁等地; 杭白芷 *Angelica dahurica* (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f. var. *famosana* (Boiss.) Shan. et Yuan. 又名: 浙白芷、台湾当归, 主要分布在浙江、江苏、台湾等地^[3]。

对川白芷或杭白芷单个药材挥发油成分的分析已有报道^[4~6], 由于实验条件不同, 结果各异, 而且对单个品种药材的分析很难从整体上把握不同品种白芷药材挥发性成分的差异, 所以有必要用统一的分析条件对 2 个品种白芷挥发油成分进行比较分析, 找出差异。主成分分析 (principal components analysis, PCA) 是一种应用广泛的化学计量学方法, 可用于简化数据, 快速实现模式或关系的可视化识别, 现已广泛应用于中药复杂体系的分析中^[7, 8]。本文采用了水蒸气蒸馏法提取川白芷和杭白芷的挥发油, 采用

* 通讯作者, Tel (021) 81871335 E-mail: luziyang@126.com

GC-MS首次对 2 个品种白芷挥发油进行了比较分析,并结合 PCA 分析对实验结果进行进一步验证,为 2 种白芷药材的鉴别及质量控制提供了重要依据。

1 仪器、样品和试剂

1.1 仪器 美国赛默飞世尔公司 Thermo Trace GC Ultra 气相色谱仪, Thermo DSQ II 质谱仪, Xcalibur 工作站。SMCA-P 11.5 Demo 版 PCA 分析软件。上海华连医疗器械有限公司挥发油测定器;德国梅特勒公司 METTLER AE240 型电子天平;上海利祥公司 LX-02 药材粉碎机。

1.2 样品和试剂 原药材川白芷于 2009 年 7 月购自四川省德阳市,杭白芷于 2009 年 8 月购自上海雷允上大药房,经第二军医大学药学院生药教研室黄宝康教授鉴定两者确为川白芷和杭白芷。所用试剂乙醚为分析纯,水为重蒸水,载气为高纯氦气。

2 方法与结果

2.1 挥发油的提取 分别取川白芷和杭白芷药材各 100 g 粉碎后置于圆底烧瓶中,加蒸馏水 500

mL,按照《中华人民共和国药典》(一部)2005 年版附录“挥发油测定项”中甲法提取挥发油,得到淡黄色、味浓香的油状液体,川白芷和杭白芷的出油率分别为 0.13% 和 0.14%。

2.2 GC-MS 条件

2.2.1 气相条件 色谱柱 TR-5MS (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm),分流比 10:1,进样口温度 240 °C,程序升温(起始温度 50 °C,以 10 °C · min⁻¹ 的速率升至 120 °C,然后以 3 °C · min⁻¹ 升至 230 °C,再以 10 °C · min⁻¹ 升至 300 °C 并保持 10 min),传输线温度 250 °C,载气流速 1 mL · min⁻¹。

2.2.2 质谱条件 电离方式:EI 源;电子能量 70 eV;离子源温度 200 °C;质量范围 (*m/z*): 30~450 amu;检测器增益 1.0 × 10⁵;溶剂延迟时间 2 min。

2.3 挥发油成分的 GC-MS 结果比较 取挥发油 10 μL,以 0.5 mL 无水乙醚定容,按“2.2”项下实验条件进样 1 μL,60 min 得到川白芷和杭白芷挥发油的总离子流图,如图 1 所示。每个组分的质谱图由

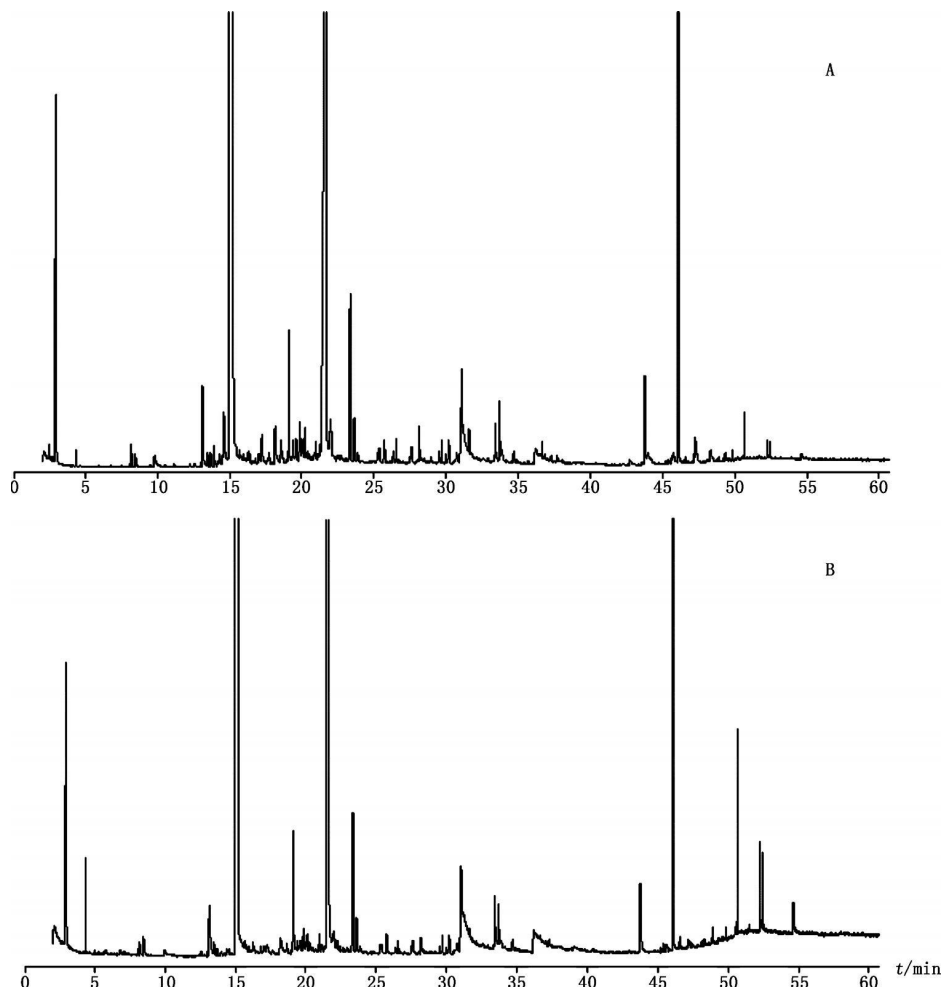


图 1 川白芷 (A) 和杭白芷 (B) 总离子流图

Fig 1 Total ion current chromatograms of *Angelica dahurica* (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f. (A) and *Angelica dahurica* (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f. var. *formosana* (Boiss.) Shan et Yuan (B)

计算机检索 (NIST, WILEY 库) 与标准谱图对照, 并以各色谱图扣除溶剂峰的全部峰面积作为 100%, 通过色谱峰面积归一化法计算得出各化学成分的对百分含量, 比较两者共有成分在含量上的差异, 共

鉴定出 122 个化合物, 结果见表 1。由表 1 可见, 2 个品种白芷的挥发油含有 57 个共有成分, 两者在组分和含量上存在一定的差异。

表 1 川白芷和杭白芷挥发油成分的比较

Tab 1 Chemical constituents of essential oil from *Angelica dahurica* (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f. and *Angelica dahurica* (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f. var. *fomosa* (Boiss.) Shan et Yuan

峰号 (peak No.)	<i>t</i> _R	化合物名称 (compound)	分子式 (molecular formula)	<i>M</i> _r	相对含量 (relative content) %	
					川白芷 [<i>Angelica dahurica</i> (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f.]	杭白芷 [<i>Angelica dahurica</i> (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f. var. <i>fomosa</i> (Boiss.) Shan et Yuan]
1	4.34	α-蒎烯 (α-pinene)	C ₁₀ H ₁₆	136	0.04	0.41
2	5.73	柠檬烯 (limonene)	C ₁₀ H ₁₆	136	—	0.02
3	5.78	α-菲兰烯 (α-phellandrene)	C ₁₀ H ₁₆	136	—	0.02
4	6.75	β-蒈烯油醇 (β-linalol)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	—	0.06
5	7.03	2,4-二甲基-2,4-二烯庚醛 (2,4-dimethyl-2,4-heptadienal)	C ₉ H ₁₄ O	138	—	0.02
6	8.05	樟醇 (borneol)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.01	0.03
7	8.15	4-萜品醇 (terpinen-4-ol)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.09	0.12
8	8.43	α-松油醇 (α-terpineol)	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.06	0.22
9	9.77	十一(烷)醇 (1-undecanol)	C ₁₁ H ₂₄ O	172	0.08	—
10	9.9	十二烷基环氧乙烷 (oxirane dodecyl)	C ₁₄ H ₂₈ O	212	0.05	—
11	9.92	14-甲基-8-烯-1-醇 (14-methyl-8-hexadecen-1-ol)	C ₁₇ H ₃₄ O	254	—	0.14
12	12.55	8-异丙烯基-1,5-二甲基-十环-1,5-二烯 (8-isopropenyl-1,5-dimethyl-cyclodeca-1,5-diene)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.02	0.03
13	13.01	石竹烯 (caryophyllene)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.02	—
14	13.13	十二碳醛 (dodecanal)	C ₁₂ H ₂₄ O	184	0.44	0.75
15	13.46	异丁香烯 (isocaryophyllene)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.07	0.12
16	13.67	α-金合欢烯 (α-farnesene)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.07	0.05
17	13.89	壬基环丙烷 (nonyl-cyclopropane)	C ₁₂ H ₂₄	168	0.16	—
18	13.94	反式-1-甲基-2-(4-甲基戊基)环戊烷 [trans-1-methyl-2-(4-methylpentyl)-cyclopentane]	C ₁₂ H ₂₄	168	—	0.08
19	14.17	β-金合欢烯 (β-farnesene)	C ₁₅ H ₂₄	204	0.02	—
20	14.26	9,11-十二碳二烯-1-醇 (9,11-dodecadien-1-ol)	C ₁₂ H ₂₂ O	182	0.07	—
21	14.36	库贝醇 (cubenol)	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.02	0.08
22	14.53	顺-α-甜没药烯 (cis-α-bisabolene)	C ₁₅ H ₂₄	204	—	0.06
23	14.56	芍药醇 (paeonol)	C ₉ H ₁₀ O ₃	166	0.59	—
24	15.24	十二(烷)醇 (1-dodecanol)	C ₁₂ H ₂₆ O	186	55.97	43.18
25	15.37	α-新丁香三环烯 (α-neodovene)	C ₁₅ H ₂₄	204	—	0.14
26	15.39	十四(烷)醇 (tetradecanol)	C ₁₃ H ₂₈ O	200	0.02	—
27	15.57	蓝桉醇 (globulol)	C ₁₅ H ₂₆ O	222	—	0.02
28	15.68	榄香烯 (elemene)	C ₁₅ H ₂₄	204	—	0.07

续表 1

峰号 (peak No.)	t_R	化合物名称 (compound)	分子式 (molecular formula)	M_r	相对含量 (relative content) %	
					川白芷 [<i>Angelica dahurica</i> (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f.]	杭白芷 [<i>Angelica dahurica</i> (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f. var. <i>formosana</i> (Boiss.) Shan et Yuan.]
29	15.79	α -衣兰油烯 (α -muurolene)	$C_{15}H_{24}$	204	0.03	0.04
30	15.96	β -甜没药烯 (β -bisabolene)	$C_{15}H_{24}$	204	0.04	0.03
31	16.22	花侧柏烯 (cuparene)	$C_{15}H_{22}$	202	0.06	0.1
32	16.34	杜松烯 (cadinene)	$C_{15}H_{24}$	204	0.07	0.04
33	16.79	β -马阿里烯 (β -maaliene)	$C_{15}H_{24}$	204	—	0.05
34	17.01	7,11-二烯十六碳醛 (7,11-hexadecadienal)	$C_{16}H_{28}O$	236	0.08	0.09
35	17.1	2-羟基环十五烷酮 (2-hydroxy-cyclopentadecanone)	$C_{15}H_{28}O_2$	240	0.02	0.05
36	17.2	(<i>E</i>)-9-十八碳烯 [(<i>E</i>)-9-eicosene]	$C_{18}H_{36}$	252	0.22	—
37	17.22	杜松三烯 (cadin-1(10), 3(8)-triene)	$C_{15}H_{22}$	204	—	0.15
38	17.62	3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇甲酸酯 (3,7,11-trimethyl-1,6,10-dodecatrien-3-yl formate)	$C_{16}H_{26}O_2$	250	0.03	0.01
39	17.65	合金欢醇 (famesol)	$C_{15}H_{26}O$	222	—	0.03
40	17.71	佛术烯 (eremophilene)	$C_{15}H_{24}$	204	0.06	—
41	18.15	十一(烷)醇 (1-undecanol)	$C_{13}H_{28}O$	200	0.3	0.4
42	18.39	2-甲基十六碳醇 (2-hexadecanol)	$C_{16}H_{34}O$	242	—	0.05
43	18.52	石竹烯氧化物 (caryophyllene oxide)	$C_{15}H_{24}O$	220	0.15	—
44	18.61	十六烷 (hexadecane)	$C_{16}H_{34}$	226	0.13	—
45	18.65	τ -杜松醇 (τ -cadinol)	$C_{15}H_{26}O$	222	—	0.18
46	19.09	月桂醇醋酸酯 (lauryl acetate)	$C_{14}H_{28}O_2$	228	0.84	1.64
47	19.32	13-十七炔醇 (13-heptadecyn-1-ol)	$C_{17}H_{32}O$	252	—	0.03
48	19.37	十三碳醛 (tridecanal)	$C_{13}H_{26}O$	198	0.19	0.16
49	19.58	十二烷酸甲基乙酯 (dodecanoic acid-1-methyl ester)	$C_{15}H_{30}O_2$	242	0.17	0.17
50	19.84	α -杜松醇 (α -cadinol)	$C_{15}H_{26}O$	222	0.23	0.24
51	19.97	β -杜松醇 (β -cadinol)	$C_{15}H_{26}O$	222	0.1	0.09
52	20.1	τ -木罗醇 (τ -muurol)	$C_{15}H_{26}O$	222	—	0.24
53	20.22	环十二碳烷 (cyclododecane)	$C_{12}H_{24}$	168	0.21	—
54	20.24	1,2,2-三甲基环十一烷 (1,1,2-trimethyl-cycloundecane)	$C_{14}H_{28}$	196	—	0.14
55	20.36	(3 α , 5 α)-2-亚甲基-胆甾醇 [(3 α , 5 α)-2-methylene-cholestan-3-ol]	$C_{28}H_{48}O$	400	—	0.03
56	20.47	1-羟基-1,7-二甲基-4-异丙基-2,7-二烯环葵醇 (1-hydroxy-1,7-dimethyl-4-isopropyl-2,7-cyclodecadiene)	$C_{15}H_{26}O$	222	—	0.03
57	20.94	棕榈酸乙烯基酯 (palmitic acid vinyl ester)	$C_{18}H_{34}O_2$	282	—	0.22
58	20.95	律草烷-1,6-二烯-3-醇 (humulene-1,6-dien-3-ol)	$C_{15}H_{26}O$	222	0.13	—
59	21.1	杜松脑 (juniper camphor)	$C_{15}H_{26}O$	222	—	0.1
60	21.25	芳姜黄烯 (ar-curcumen)	$C_{15}H_{20}O$	216	0.05	—
61	21.64	(<i>E</i>)-9-十六碳烯醇 [(<i>E</i>)-9-hexadecenol]	$C_{16}H_{32}O_2$			
62	21.78	环十四烷 (cyclotetradecane)	$C_{14}H_{28}$	196	0.04	—
63	21.98	3,4-二乙基联二苯 (3,4-diethyl-1,1'-biphenyl)	$C_{16}H_{18}$	210	0.31	0.25

续表 1

峰号 (peak No.)	t_R	化合物名称 (compound)	分子式 (molecular formula)	M_r	相对含量 (relative content) %	
					川白芷 [<i>Angelica dahurica</i> (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f.]	杭白芷 [<i>Angelica dahurica</i> (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f. var. <i>fomosana</i> (Boiss.) Shan et Y. uan.]
64	22.22	吉马酮 (gemacrone)	$C_{15}H_{22}O$	218	—	0.08
65	22.52	2,5,5-三甲基-3-苯基环己(2,5,5-三乙基-3-苯基-环己- hexanone)	$C_{15}H_{20}O$	216	0.03	—
66	22.66	2,2',5,5'-四甲基联二苯(2,2',5,5'-tetramethyl-1,1'-biphenyl)	$C_{16}H_{18}$	210	0.05	0.02
67	23.33	Z-11十四碳烯酸(Z-11-tetradecenic acid)	$C_{14}H_{26}O_2$	226	1.15	1.67
68	23.59	5,8,11-十七碳三烯醇(5,8,11-heptadecatrien-1-ol)	$C_{20}H_{34}O_2$	306	0.3	0.41
69	23.84	Z-11十五碳烯醛(Z-11-pentadecenal)	$C_{15}H_{28}O$	224	0.08	0.05
70	25.21	2,6,10-三甲基十四烷(2,6,10-trimethyl-tetradecane)	$C_{17}H_{36}$	240	0.1	0.16
71	25.36	西柏烯(cembrene)	$C_{14}H_{12}O_3$	228	0.13	—
72	25.38	5,8,11,14-17-五烯酸乙酯(5,8,11,14-17-icosapentaenoic ethyle)	$C_{22}H_{34}O_2$	330	—	0.14
73	25.68	肉豆蔻酯(myristin)	$C_{16}H_{32}O_2$	256	0.15	0.32
74	26.35	十二烷基戊酸酯(valeric acid dodecyl ester)	$C_{17}H_{34}O_2$	270	0.08	0.09
75	26.54	3-甲基-十六烷基丁酸酯(3-methyl-hexadecyl butanoic acid ester)	$C_{21}H_{42}O_2$	326	0.17	0.19
76	27.49	十八碳醛(n-octadecanal)	$C_{18}H_{36}O$	268	0.04	—
77	27.5	硬脂酸乙烯基酯(octadecanoic acid ethenyl ester)	$C_{20}H_{38}O_2$	310	—	0.09
78	27.58	邻苯二甲酸二异丁酯(phthalic acid isobutyl 2-pentyl ester)	$C_{16}H_{22}O_4$	278	0.14	0.21
79	28.13	十八(烷)醇(1-octadecanol)	$C_{18}H_{38}O$	270	0.28	—
80	28.16	十六(烷)醇(1-hexadecanol)	$C_{16}H_{34}O$	242	—	0.28
81	28.31	2-己基葵醇(2-hexyl-1-decanol)	$C_{16}H_{34}O$	242	0.02	—
82	29.48	十六碳酸甲酯(hexadecanoic acid methyl ester)	$C_{17}H_{34}O_2$	270	0.08	0.08
83	29.67	(Z)-2-十六碳烯酸[(Z)-2-hexadecenoic acid]	$C_{16}H_{30}O_2$	254	0.17	0.23
84	29.97	氧代环十七碳-8-烯-2-酮(oxacycloheptadec-8-en-2-one)	$C_{16}H_{28}O_2$	252	0.07	0.14
85	30.16	9,12,15十八碳三烯醇(9,12,15-octadecatrien-1-ol)	$C_{18}H_{32}O$	264	0.17	0.24
86	30.59	棕榈油酸(palmitoleic acid)	$C_{16}H_{30}O_2$	254	—	0.12
87	30.7	邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate)	$C_{16}H_{22}O_4$	278	0.09	0.18
88	31.06	十六碳酸(n-hexadecanoic acid)	$C_{16}H_{32}O_2$	256	1.59	4.14
89	31.6	十六碳酸乙酯(hexadecanoic acid ethyl ester)	$C_{18}H_{36}O_2$	284	0.15	0.1
90	32.07	十六醇醋酸酯(palmityl acetate)	$C_{18}H_{36}O_2$	284	0.01	—
91	32.88	3-甲基-丁酸-十六烷基酯(3-methyl-butanoic acid-hexadecyl ester)	$C_{21}H_{42}O_2$	326	0.02	—
92	33.41	人参炔醇[(Z)-1,9-heptadecadiene-4,6-dien-3-ol]	$C_{17}H_{24}O$	244	0.30	1.12
93	33.7	(E)-9-十八碳烯醇[(E)-9-octadecanol]	$C_{18}H_{36}O$	268	0.47	0.68
94	33.85	油醇(oleanol)	$C_{18}H_{36}O$	268	0.01	0.23
95	34.66	8,11十八碳二烯酸甲酯(8,11-octadecadienoic acid methyl ester)	$C_{19}H_{34}O_2$	294	0.07	0.15
96	34.89	亚油酸异丙酯(linoleic acid isopropyl)	$C_{19}H_{36}O_2$	296	—	1.6
97	36.51	9,12-十八碳二烯酸(9,12-octadecadienoic acid)	$C_{18}H_{32}O_2$	280	0.05	—
98	36.62	9,12-十八碳二烯酸乙酯(9,12-octadecadienoic acid ethyl ester)	$C_{20}H_{36}O_2$	308	0.12	0.04
99	36.81	(Z)-9-十八碳烯酸[(Z)-9-octadecenoic acid]	$C_{18}H_{34}O_2$	282	0.02	—

续表 1

峰号 (peak No)	<i>t</i> _R	化合物名称 (compound)	分子式 (molecular formula)	<i>M</i> _r	相对含量 (relative content) %	
					川白芷 [<i>Angelica dahurica</i> (Fisch ex Hoffm.) Benth et Hook f]	杭白芷 [<i>Angelica dahurica</i> (Fisch ex Hoffm.) Benth et Hook f var <i>formosana</i> (Boiss) Shan et Yuan]
100	37. 29	(<i>Z</i>) - 6- 十八碳烯 - 1- 醇甲酸酯 [(<i>Z</i>) - 6- octadecen - 1- ol ace- tate]	C ₂₀ H ₃₈ O	310	0. 04	—
101	38. 98	甲氧基 - 8- (3- 甲基 - 2- 丁烯基) 香豆素 [methoxy - 8- (3- methyl - 2- butenyl group) coumarin]	C ₁₅ H ₁₆ O ₃	244	—	0. 13
102	43. 78	2, 2'- 亚甲基双 - (4- 甲基 - 6- 叔丁基苯酚) [2, 2'- methylendiois - (4- methyl- phenol- 6- t- l, 1- d in ethylethyl)]	C ₂₃ H ₃₂ O ₂	340	0. 62	1. 02
103	43. 98	十四碳醛 (tetradecanal)	C ₁₄ H ₂₈ O	212	0. 22	—
104	45. 4	二十四碳烷 (tetracosane)	C ₂₄ H ₅₀	338	—	0. 08
105	45. 63	十五碳醛 (<i>n</i> - pentadecanal)	C ₁₅ H ₃₀ O	226	0. 02	0. 09
106	45. 73	(<i>Z</i>) - 2- 十三 (碳) 烯醇 [(<i>Z</i>) - 2- tridecen- 1- ol]	C ₁₃ H ₂₆ O	198	0. 13	—
107	46. 1	邻苯二甲酸二异辛酯 (1, 2- benzenedicarboxylic acid mono (2- ethyl- hexyl) ester)	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	4. 84	7. 3
108	46. 56	十二烷酸十二烷基酯 (dodecanoic acid dodecyl ester)	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368	0. 02	0. 1
109	47. 16	十七烷基环氧乙烷 (heptadecyl- oxirane)	C ₁₉ H ₃₈ O	282	0. 06	0. 17
110	47. 26	十六烷基环氧乙烷 (hexadecyl- oxirane)	C ₁₈ H ₃₆ O	268	0. 21	—
111	47. 37	1- (2, 6- 二甲基 - 1- 萘基) 乙酮 (1- acetyl- 2, 6- naphthalenediol)	C ₁₂ H ₁₀ O ₃	202	—	0. 04
112	48. 13	二十七碳烷 (heptacosane)	C ₂₇ H ₅₆	380	—	0. 04
113	48. 33	十四烷基环氧乙烷 (tetradecyl- oxirane)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	240	0. 1	0. 08
114	48. 47	15- 二十四碳烯酸甲酯 (15- tetracosenoic acidm ethyl ester)	C ₂₅ H ₄₈ O ₂	380	0. 01	—
115	48. 88	十二烷酸十四烷基酯 (dodecanoic acid tetradecyl ester)	C ₂₆ H ₅₂ O ₂	396	0. 02	0. 13
116	49. 82	16- 羟基棕榈酸 (16- hydroxy - palmitic acid)	C ₁₆ H ₃₂ O ₃	272	—	0. 09
117	50. 54	棕榈酸十八烷基酯 (9- hexadecenoic acid octadecylester)	C ₃₄ H ₆₆ O ₂	506	—	0. 11
118	50. 65	棕榈酸十二烷基酯 (hexadecanoic acid dodecyl ester)	C ₂₈ H ₅₆ O ₂	424	0. 16	1. 35
119	51. 5	二十一烷基甲酸酯 (1- heneicosyl formate)	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340	—	0. 07
120	52. 25	十八碳二烯酸甘油三酯 (2- mono- olein)	C ₂₁ H ₃₈ O ₄	354	0. 08	0. 98
121	52. 45	棕榈酸十四烷基酯 (hexadecanoic acid tetradecyl ester)	C ₃₀ H ₆₀ O ₂	452	0. 08	0. 79
122	54. 61	丙二醇油酸酯 (propylene glycol monooleate)	C ₂₁ H ₄₀ O ₄	356	0. 03	0. 5

2. 4 运用 PCA 分析对结果验证 将川白芷和杭白芷药材的数据各 3 个样本导入 SMCA - P 11. 5 Demo 版, 以样本的相对峰面积为特征值, 将数据标准化后进行 PCA 分析, 前 2 个主成分贡献的总方差为 88. 75%, 所得的载荷图结果如图 2 所示。从载荷图上可以看出 122 个组分峰分布比较集中, 部分具有分类意义的组分可划分为 2 个区域, 表明 2 个品种含有大量的共有成分, 但在组分和含量上具有

一定差异。另外, 可以从图中较分散的点得到 2 类挥发油成分中具有区分意义的组分, 如 23 号峰 (*t*_R = 14. 56 min) 芍药醇在川白芷中的相对含量为 0. 59%, 而在杭白芷中没有; 118 号峰 (*t*_R = 50. 65 min) 棕榈酸十二烷基酯在 2 种白芷中都有, 但在杭白芷中的相对含量 1. 35% 明显大于川白芷中的相对含量为 0. 16%, 与 GC - MS 的分析结果相吻合。

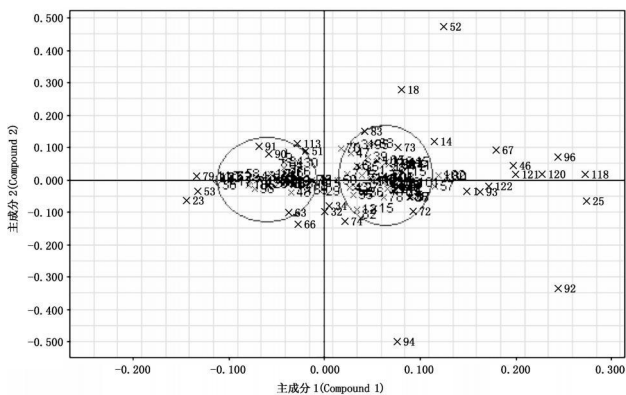


图 2 川白芷和杭白芷 PCA 分析图谱

Fig 2 PCA analysis chromatogram of *Angelica dahurica* (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f. and *Angelica dahurica* (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f. var. *formosana* (Boiss.) Shan et Yuan

3 讨论

通过 GC-MS 总共鉴别出白芷样品中 122 个挥发油成分, 其中川白芷 87 个, 杭白芷 92 个, 分别占挥发油总量的 96.79% 和 96.14%。在白芷挥发油中, 醇类、酯类、饱和烷烃及各种不饱和烃类组分较多, 另外含有少量的酮、醛及酯类化合物。由表 1 可见, 从组分上看, 两者有 57 个共有化合物, 川白芷中的 30 个成分与杭白芷中的 35 个成分为各自特有成分。从含量上看, 十二烷醇为川白芷和杭白芷中含量最高的化合物, 与文献报道^[6-9]一致, 分别占挥发油总量的 55.97% 和 43.18%, 具有一定差异; 含量其次的为 (*E*)-9-十六碳烯醇, 分别占挥发油总量的 22.78% 和 20.13%, 含量比较接近。占挥发油总量 80% 左右的 5 个成分均为共有组分, 含量上亦有一定差异。推测 2 种白芷产地不同, 其生长环境不同可能是造成差异的原因。

采用 PCA 分析, 意在通过可视化的模式识别方式验证 GC-MS 的分析结果。由图 2 可见, 对川白芷和杭白芷的挥发油成分进行 PCA 分析, 表征 2 个品种白芷挥发油中占主导因素的各组分分布比较集中, 部分具有分类意义的组分可划分为 2 个区域, 结合具有特殊分类意义的离散点表明, 川白芷和杭白芷的挥发油含有大量共有成分, 但其组分和含量具有一定差异。

综上所述, 本文运用 GC-MS 结合 PCA 技术对川白芷与杭白芷挥发油成分进行比较分析, 2 个品种白芷挥发油含有大量共有成分, 但在组分和含量上存在一定差异。本研究为 2 种白芷药材的鉴别及质量控制提供了重要依据, 为白芷的进一步合理应用提供了理论参考。

参考文献

- 1 ChP(中国药典). 2005. Vol I (一部): 69
- 2 WU Yuan-yuan(吴媛媛), JIANG Gui-hua(蒋桂华), MA Yu-ying(马逾英), *et al.* Research advancement on pharmacological effect of Radix Angelicae Dahuricae(白芷的药理作用研究进展). *Lishizhen Med Mater Med Res*(时珍国医国药), 2009, 20(3): 625
- 3 CHEN Shi-lin(陈士林), LIN Yu-lin(林余霖). Illustrations of Chinese Herbs Vol I (中国药材图鉴一卷). Beijing(北京): Traditional Chinese Medicine Ancient Books Publishing House(中医古籍出版社), 2008. 165
- 4 NIE Hong(聂红), SHEN Ying-jun(沈映君). Chemical components of essential oil by GC-MS from *Angelica dahurica*(白芷挥发油的 GC-MS 分析). *J Guiyang Coll Tradit Chin Med*(贵阳中医学院学报), 2002, 24(2): 58
- 5 ZHANG Qiang(张强), LI Zhang-wan(李章万). Studies of chemical constituents of the essential oil from *Angelica formosana*(杭白芷挥发油成分的 GC-MS 分析). *J Chin Med Mater*(中药材), 1997, 20(1): 28
- 6 HUANG Yuan-zheng(黄远征), XU Cheng-ji(徐成基). GC-MS analysis of chemical constituents of essential oils isolated from *Angelica dahurica*(川白芷挥发油化学成分的研究). *Sichuan Comm od Chem*(四川日化), 1989, 1: 16
- 7 YANG Ming-xing(杨明星), SHI Xue-min(石学敏). Discussion about the application of principle component analysis in Chinese traditional herbal study(试论主成分分析在中药研究中的应用). *J Liaoning Tradit Chin Med*(辽宁中医杂志), 2008, 36(8): 1219
- 8 CHEN Jun-hui(陈军辉), XIE Ming-yong(谢明勇), WANG Yuan-xing(王远兴), *et al.* Classification of *Panax quinquefolium* L. samples by principal component analysis(主成分分析法用于西洋参样品分类研究). *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发), 2006, 18(2): 193
- 9 MI Hong(弥宏), QU Li-li(曲莉莉), REN Yu-lin(任玉林), *et al.* Analysis of volatile components in essential oil of Radix Angelica Dahuricae of supercritical fluid extraction by gas chromatography/mass spectrometry(超临界萃取中药白芷的化学成分的气相色谱-质谱分析). *Chin J Anal Chem*(分析化学), 2005, 33(3): 366

(本文于 2010 年 3 月 23 日收到)