

GCMSMS 结合香味数据库分析川芎中特征性气味化合物

GCMSMS-273

摘要：本文采用三重四极杆气质联用仪（GC-MS/MS）结合香味数据库建立了川芎药材中 506 种气味化合物分析方法。无需对照品，自动建立 506 种气味化合物的半定量分析方法。与商业谱库检索定性相比较，本方法依据质谱图、保留时间和质量色谱图三种信息作为定性依据，提高了鉴别中药材中特征性气味化合物的可靠性；本研究在川芎、日本川芎、抚芎和金芎等四种川芎样品中共鉴别出 123 种气味化合物，同时获得了气味化合物的浓度。基于气味化合物浓度，使用正交偏最小二乘判别分析（orthogonal partial least squares discriminant analysis, OPLS-DA）、聚类分析（hierarchical cluster analysis, HCA）等方法对四种川芎（川芎、金芎、抚芎和日本川芎）中特征性气味化合物进行统计学分析。本方法为川芎特征性气味研究提供了科学数据，也为区分相关药材的合适用途提供参考。

关键词：气相色谱 - 三重四极杆气质联用仪 香味数据库 川芎 气味化合物

技术特点：

- ❖ 三重四极杆气质联用仪结合香味数据库，无需对照品，快速建立 506 种气味化合物的半定量分析方法。
- ❖ 本方法依据质谱图、保留时间和质量色谱图三种信息作为定性依据，提高了气味化合物定性的可靠性。

川芎原名“芎藭”，药用历史悠久，最早出现在《山海经》一书中。在古代芎藭入药品种较多，因栽培地不同而名称不同，蜀（今四川）地产之为川芎，抚郡（今江西）产之为抚芎，金芎则是产自四川金佛山而命名，日本川芎系江户时代从中国引种而来，目前在四川和吉林地区日本川芎种植广泛，后由于四川产的芎藭质量好，疗效佳，川芎逐渐成为主流用药品种，为四川道地药材。川芎、日本川芎、抚芎和金芎等四种药材在部分地区的临床应用存在混淆。

川芎的芳香气味由多种特定挥发性化合物组成的混合物而形成，在实践应用中，特征性芳香气味是评价道地药材真伪优劣的主要指标之一。川芎的“气”受到品种、气候因素、栽培实践以及采收加工等多种因素的影响，客观的评价较为困难，因此，建立四种药材的特

征性气味化合物鉴定方法对于确定川芎、日本川芎、抚芎和金芎的医疗用途具有实际应用价值。

本研究中，分别从四川、江西、湖北、云南等地采集了川芎、日本川芎、抚芎和金芎等药材共 12 份。利用 GC-MS/MS 结合岛津香味数据库，建立了川芎中 506 种气味化合物半定量分析方法。利用此方法，鉴定四种药材中特征性气味化合物，并获得含量。使用正交偏最小二乘判别分析（orthogonal partial least squares discriminant analysis, OPLS-DA）和聚类分析（hierarchical clustering analysis, HCA）对四种药材（川芎、日本川芎、金芎和抚芎）中特征性气味化合物的种类、含量进行了统计学分析。本研究为川芎特征性气味研究提供了科学数据，以区分相关药材的合适用途。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪

AOC-6000 自动进样器

1.2 分析条件

HS-SPME 参数：

S P M E 纤维：DVB/CAR/PDMS 120 μm

老化温度：240°C

平衡温度：50°C

平衡时间：10 min

老化时间 (萃取前) : 3 min 萃取时间 : 20 min
 老化时间 (萃取后) : 3 min 解吸时间 : 2 min

GC-MS/MS 参数:

色 谱 柱 : SH-Polar Wax, 60 m × 0.25 mm × 0.25 μm
 柱 温 程 序 : 40°C (5 min) _3°C /min_250°C (15 min)
 进 样 口 温 度 : 250°C 进 样 方 式 : 分流进样
 载 气 控 制 : 恒线速度模式, 25.5 cm/s 分 流 比 : 5:1
 检 测 器 电 压 : 调谐电压 +0.1 kV 离 子 源 温 度 : 200°C
 采 集 方 式 : SCAN (35~400 amu) 接 口 温 度 : 250°C

1.3 样品前处理

取川芎、日本川芎、抚芎和金芎等四种药材样品粉碎, 过三号筛后, 分别准确称量 0.2 g 置于 20 mL 顶空瓶中, 压紧瓶盖密封后, 按着上述分析条件上机分析。

■ 结果与讨论

2.1 气味系统方法建立流程

香味数据库 (Smart Aroma Database) 包含数据库、分析方法、质谱库等文件。使用数据库中方法测定正构烷烃标准样品和内标, 分别用于预测 506 种气味化合物的保留时间和校正标准曲线。

不需要气味化合物对照品, 香味数据库结合正构烷烃数据和内标数据, 自动建立 506 种气味化合物的半定量方法, 图 1 为香味数据库截图。



序列号	类型	测定模式	ISTD Group	Level 1 浓度 (15)	方法号	组分名称 (C)	保留指数 1	保留指数 2	保留指数 3	保留时间	CAS号
1	Target	Scan			1	乙醛	687				75-07-0
2	Target	Scan			1	二甲基硫醇	737				75-18-3
3	Target	Scan			1	丙酸	790				123-98-6
4	Target	Scan			1	异丁醇	810				78-84-2
5	Target	Scan			1	甲酸乙酯	821				109-94-4
6	Target	Scan			1	2-甲氧基丙醇	867				534-22-5
7	Target	Scan			1	正丁醇	879				123-72-9
8	Target	Scan			1	乙醚乙酯	887				141-76-8
9	Target	Scan			1	1,1-二氧苯乙烷	892				105-57-7
10	Target	Scan			1	乙硫醇	901				352-98-2
11	Target	Scan			1	2-丁醇	902				78-93-3
12	Target	Scan			1	2-甲基丁醇	914				86-17-3

图 1 香味数据库界面截图

2.2 四种药材样品检测结果

对四种相近药材样品 (川芎、日本川芎、抚芎和金芎) 进行测定, 四种药材特征性气味化合物 TIC 图见图 2。

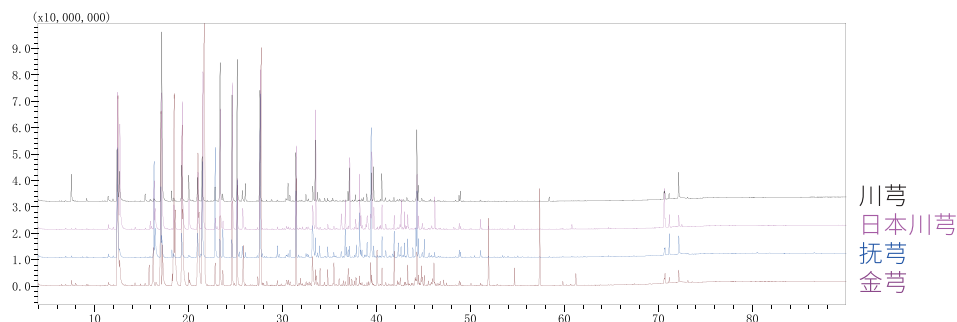


图 2 川芎、日本川芎、抚芎和金芎中特征性气味化合物 TIC 图

2.2.1 四种药材气味化合物筛查结果

四种药材芳香气中共筛查出 123 种气味化合物，根据气味化合物的化学类别，其中萜烯类化合物 31 种，醇类化合物 22 种，酯类化合物 16 种，酮类化合物 15 种，醛类化合物 13 种，杂环类化合物 10 种，酸类化合物 9 种，酚类化合物 7 种。气味化合物种类及含量的详细信息如表 1 所示。

表 1 四种药材中气味化合物筛查结果

类型	No.	化合物名称	英文名称	保留时间 (min)	CAS No.	含量 (ng/g)			
						川芎	日本川芎	抚芎	金芎
萜烯类 (31种)	1	α - 蒎烯	alpha-Pinene	12.397	80-56-8	1355.30	3446.37	2778.95	4542.13
	2	莰烯	Camphene	14.318	79-92-5	17.00	75.28	19.05	84.37
	3	β - 蒎烯	beta-Pinene	16.333	127-91-3	102.81	1548.51	3105.56	797.58
	4	桉烯	Sabinene	17.153	3387-41-5	7331.20	5717.46	1959.21	7788.02
	5	δ -3- 蒎烯	delta-3-Carene	18.443	13466-78-9	94.96	1030.75	144.84	10702.78
	6	月桂烯	Myrcene	19.286	123-35-3	4161.72	16604.04	3433.00	29391.46
	7	α - 松油烯	alpha-Terpinene	20.020	99-86-5	719.83	955.75	100.37	261.49
	8	双戊烯	Limonene	20.962	138-86-3	613.06	1862.41	821.09	7393.66
	9	(Z)- β - 罗勒烯	(Z)-beta-Ocimene	22.826	3338-55-4	40.41	N.D.	328.93	64.48
	10	γ - 松油烯	gamma-Terpinene	23.368	99-85-4	3723.28	3159.34	410.61	1688.53
	11	(E)- β - 罗勒烯	(E)-beta-Ocimene	23.635	3779-61-1	9.95	15.08	81.94	44.14
	12	百里香素	p-Cymene	24.632	99-87-6	2503.72	4127.32	335.21	1939.80
	13	δ - 萜品油烯	delta-Terpinene	25.193	586-62-9	4446.02	1382.44	2361.48	3211.97
	14	1- 甲基 -4-(1- 甲基乙炔基) 苯	alpha,p-Dimethylstyrene	32.494	1195-32-0	130.87	43.72	73.40	70.92
	15	芳樟醇	Linalool	36.972	78-70-6	195.30	53.12	139.64	341.19
	16	β - 石竹烯	beta-Caryophyllene	39.438	87-44-5	N.D.	N.D.	2776.14	426.31
	17	4- 萜烯醇	Terpinen-4-ol	39.920	562-74-3	1068.82	2977.72	544.19	385.20
	18	(E)- β - 金合欢烯	beta-Farnesene	41.889	18794-84-8	59.94	209.20	424.10	545.12
	19	α - 律草烯	alpha-Humulene	42.328	6753-98-6	14.60	N.D.	246.72	101.14
	20	草蒿脑	Estragole	42.360	140-67-0	N.D.	N.D.	N.D.	56.15
	21	α - 松油醇	alpha-Terpineol	43.201	98-55-5	30.39	N.D.	N.D.	N.D.
	22	冰片	Borneol	43.425	507-70-0	12.22	N.D.	N.D.	N.D.
	23	巴伦西亚橘烯	Valencene	44.296	4630-07-3	1166.81	883.58	1130.79	N.D.
	24	胡椒酮	Piperitone	44.680	89-81-6	2.10	N.D.	N.D.	33.79
	25	(E)- 香芹醇	(E)-carveol	48.410	1197-07-5	N.D.	20.81	23.36	18.26
	26	(E)- 橙化基丙酮	trans-Geranylacetone	49.126	3796-70-1	7.30	6.47	8.23	N.D.
	27	顺 - 茉莉酮	cis-Jasmone	52.497	488-10-8	N.D.	N.D.	11.17	N.D.
	28	石竹素	Caryophyllene oxide	54.005	1139-30-6	N.D.	22.43	36.89	N.D.
	29	(Z)- 橙花叔醇	(Z)-Nerolidol	53.997	142-50-7	N.D.	N.D.	14.97	N.D.
	30	(E)- 橙花叔醇	(E)-Nerolidol	55.341	40716-66-3	N.D.	N.D.	N.D.	10.25
	31	alpha- 红没药醇	alpha-Bisabolol isomer-2	61.224	515-69-5	N.D.	N.D.	N.D.	461.72

醇类 (22种)	32	异丁醇	Isobutanol	15.715	78-83-1	6.79	9.2	49.92	N.D.
	33	正丁醇	1-Butanol	18.248	71-36-3	1098.28	123.38	785.04	1119.22
	34	1- 戊烯 -3- 醇	1-Penten-3-ol	19.055	616-25-1	5.43	N.D.	2.30	N.D.
	35	异戊醇	Isoamyl alcohol	21.343	123-51-3	16.66	28.95	218.21	N.D.
	36	1- 戊醇	1-Pentanol	23.406	71-41-0	67.71	N.D.	N.D.	N.D.
	37	正己醇	1-Hexanol	28.308	111-27-3	102.49	64.43	85.15	315.37
	38	1- 辛烯 -3- 醇	1-Octen-3-ol	32.755	3391-86-4	57.93	18.22	55.55	36.75
	39	正庚醇	1-Heptanol	32.962	111-70-6	2.83	2.64	2.935	47.18
	40	2- 乙基己醇	2-Ethylhexanol	34.475	104-76-7	14.51	3.35	8.50	N.D.
	41	2,3- 丁二醇异构体 -1	2,3-Butanediol isomer-1	36.669	513-85-9	126.41	6886.11	6360.78	978.53
	42	1- 辛醇	1-Octanol	37.356	111-87-5	5.56	5.71	8.46	147.02
	43	2,3- 丁二醇异构体 -2	2,3-Butanediol isomer-2	38.177	513-85-9	29.81	1021.30	1284.78	229.59
	44	L- 薄荷醇	L-Menthol	40.914	2216-51-5	N.D.	N.D.	30.05	N.D.
	45	1- 壬醇	1-Nonanol	41.548	143-08-8	N.D.	N.D.	N.D.	10.35
	46	异龙脑	Isoborneol	42.135	124-76-5	11.63	N.D.	N.D.	N.D.
	47	1- 癸醇	1-Decanol	45.491	112-30-1	N.D.	N.D.	N.D.	9.01
	48	2-(4- 甲基苯基) 丙 -2- 醇	p-Cymenol	48.931	1197-01-9	440.70	125.37	225.91	131.96
	49	苯甲醇	Benzyl alcohol	50.021	100-51-6	20.79	58.26	47.88	100.58
	50	苯乙醇	2-Phenylethanol	51.288	60-12-8	N.D.	7.73	12.07	12.13
	51	1- 十二醇	1-Dodecanol	52.838	112-53-8	N.D.	N.D.	N.D.	32.07
	52	1- 十四醇	1-Tetradecanol	59.561	112-72-1	N.D.	26.15	N.D.	29.01
	53	1- 十六烷醇	1-Hexadecanol	65.740	36653-82-4	N.D.	N.D.	5.04	N.D.
酯类 (16种)	54	乙酸丙酯	Propyl acetate	10.688	109-60-4	7.32	N.D.	N.D.	11.05
	55	丁酸甲酯	Methyl Butanoate	11.105	623-42-7	35.31	5.98	20.31	45.32
	56	乙酸丁酯	Butyl acetate	14.888	123-86-4	34.07	5.05	26.53	95.36
	57	己酸甲酯	Methyl hexanoate	20.529	106-70-7	20.35	4.59	3.52	6.89
	58	乙酸庚酯	Heptyl acetate	29.444	112-06-1	N.D.	N.D.	N.D.	69.20
	59	醋酸辛酯	Octyl acetate	34.001	112-14-1	N.D.	42.89	65.73	406.03
	60	乙酸芳樟酯	Linalyl acetate	37.447	115-95-7	26.31	209.07	N.D.	N.D.
	61	乙酸正壬酯	Nonyl acetate	38.325	143-13-5	N.D.	N.D.	N.D.	25.47
	62	γ- 丁内酯	gamma-Butyrolactone	40.972	96-48-0	237.67	435.25	947.92	425.67
	63	乙酸香茅酯	Citronellyl acetate	41.742	150-84-5	5.89	N.D.	56.09	14.82
	64	乙酸癸酯	Decyl acetate	42.438	112-17-4	N.D.	N.D.	12.59	14.79
	65	γ- 己内酯	gamma-Caprolactone	43.834	695-06-7	32.57	57.51	N.D.	N.D.
	66	DL- 泛酰内酯	Pantolactone	55.625	79-50-5	N.D.	352.18	N.D.	N.D.
	67	丁烯基苯酞	Z-Butylideneophthalide	-	72917-31-8	25.41	37.98	312.20	982.70
	68	藁本内酯	E-Ligustilide	-	81944-08-3	1047.00	800.70	1715.00	1533.00
	69	洋川芎内酯 A	Senkyunolide A	-	63038-10-8	850.80	529.50	1069.00	1007.00

酮类 (15种)	70	2- 丁酮	2-Butanone	8.173	78-93-3	57.09	6.59	29.55	N.D.
	71	2,3- 二乙酰	Diacetyl	10.934	431-03-8	N.D.	N.D.	65.29	9.28
	72	2- 庚酮	2-Heptanone	20.260	110-43-0	6.70	N.D.	3.93	2.78
	73	3- 辛酮	3-Octanone	23.828	106-68-3	N.D.	N.D.	7.98	N.D.
	74	3- 羟基 -2- 丁酮	Acetoin	25.403	513-86-0	N.D.	428.95	5915.24	946.35
	75	仲辛酮	2-Octanone	25.321	111-13-7	N.D.	8.53	10.67	N.D.
	76	6- 甲基 -5- 庚烯 -2- 酮	6-Methyl-5-hepten-2-one	27.842	110-93-0	24.20	27.29	98.01	N.D.
	77	2- 壬酮	2-Nonanone	30.211	821-55-6	8.28	19.31	14.72	17.34
	78	(E)-3- 辛烯 -2- 酮	trans-3-Octen-2-one	31.108	1669-44-9	20.02	7.30	4.3	12.92
	79	α - 侧柏酮	alpha-Thujone	31.852	546-80-5	N.D.	16.72	N.D.	N.D.
	80	2- 环己烯 -1- 酮	2-Cyclohexen-1-one	32.577	930-68-7	43.05	15.71	22.94	45.82
	81	薄荷酮	Menthone	33.734	10458-14-7	N.D.	19.11	N.D.	N.D.
	82	顺 -5- 甲基 -2-(1- 甲基乙基) 环己酮	Isomenthone	34.983	491-07-6	5.56	6.86	11.09	N.D.
	83	苯乙酮	Acetophenone	41.704	98-86-2	3.21	N.D.	N.D.	N.D.
	84	对甲基苯乙酮	p-AcetyltoLuene	46.543	122-00-9	7.39	N.D.	N.D.	40.06
醛类 (13种)	85	丙醛	Propanal	5.859	123-38-6	48.07	2.75	2.48	N.D.
	86	正丁醛	Butanal	7.532	123-72-8	4679.55	186.01	305.17	962.84
	87	2- 甲基丁醛	2-Methylbutanal	8.572	96-17-3	2.69	9.23	31.76	4.75
	88	3- 甲基丁醛	3-Methylbutanal	8.715	590-86-3	10.98	25.59	97.70	37.04
	89	正戊醛 (缬草醛)	Valeraldehyde	10.879	110-62-3	44.43	5.19	6.96	13.37
	90	正己醛	Hexanal	15.392	66-25-1	418.37	72.06	40.54	128.82
	91	庚醛	Heptanal	20.439	111-71-7	22.20	N.D.	N.D.	N.D.
	92	2- 己烯醛	trans-2-Hexenal	22.131	6728-26-3	16.63	4.25	N.D.	N.D.
	93	正辛醛	Octanal	25.536	124-13-0	149.82	124.91	66.95	N.D.
	94	(E)-2- 庚烯醛	trans-2-Heptenal	27.281	18829-55-5	63.42	N.D.	N.D.	N.D.
	95	苯甲醛	Benzaldehyde	36.455	100-52-7	137.83	118.54	160.76	576.25
	96	4- 异丙基苯甲醛	Cuminaldehyde	46.759	122-03-2	3.15	N.D.	N.D.	N.D.
	97	香兰素	Vanillin	71.621	121-33-5	116.11	424.49	N.D.	242.98
杂环类 (10种)	98	吡啶	Pyridine	20.176	110-86-1	N.D.	138.33	116.48	82.75
	99	2- 正戊基呋喃	2-Pentylfuran	22.669	3777-69-3	28.96	11.14	6.49	24.12
	100	2- 甲基吡嗪	2-Methylpyrazine	24.376	109-08-0	0.46	N.D.	2.05	N.D.
	101	2,5- 二甲基吡嗪	2,5-Dimethylpyrazine	27.059	123-32-0	N.D.	N.D.	N.D.	3.45
	102	2,6- 二甲基吡嗪	2,6-Dimethylpyrazine	27.313	108-50-9	N.D.	N.D.	43.37	N.D.
	103	2,3- 二甲基吡嗪	2,3-Dimethylpyrazine	28.182	5910-89-4	N.D.	N.D.	5.68	N.D.
	104	2- 乙基 -5- 甲基吡嗪	2-Ethyl-5-methylpyrazine	29.969	13360-64-0	N.D.	N.D.	5.16	4.49
	105	2,3,5- 三甲基吡嗪	2,3,5-Trimethylpyrazine	30.811	14667-55-1	N.D.	N.D.	142.65	N.D.
	106	2,3- 二甲基 -5- 乙基吡嗪	5-Ethyl-2,3-dimethylpyrazine	33.399	15707-34-3	N.D.	N.D.	49.79	N.D.
	107	2- 乙酰基吡咯	2-Acetylpyrrole	53.429	1072-83-9	2.59	36.17	126.96	N.D.

酸类 (9种)	108	丙酸	Propanoic acid	36.990	79-09-4	N.D.	508.43	N.D.	N.D.
	109	丁酸	Butyric acid	40.594	107-92-6	3861.45	3380.32	2937.78	2463.74
	110	异戊酸	Isovaleric acid	42.241	503-74-2	106.96	120.26	223.66	377.50
	111	2-甲基丁酸	2-Methyl butyric acid	42.273	116-53-0	10.66	24.74	N.D.	N.D.
	1112	正戊酸	Valeric acid	44.869	109-52-4	96.72	126.12	109.61	83.69
	113	己酸	Capronic acid	48.813	142-62-1	732.45	748.92	917.89	585.12
	114	(E)-2-己烯酸	(E)-2-Hexenoic acid	53.169	13419-69-7	22.38	123.37	39.59	N.D.
	115	辛酸	Caprylic acid	56.136	124-07-2	N.D.	13.69	17.94	14.63
	116	苯甲酸	Benzoic acid	67.854	65-85-0	N.D.	853.64	N.D.	N.D.
酚类 (7种)	117	愈创木酚	Guaiacol	49.548	90-05-1	N.D.	4.25	N.D.	N.D.
	118	二叔丁对甲酚	Butylated hydroxytoluene	51.211	128-37-0	9.71	26.34	108.93	27.36
	119	苯酚	Phenol	54.614	108-95-2	2.49	N.D.	3.41	N.D.
	120	甲基丁香酚	Methyl eugenol	54.697	93-15-2	10.93	144.81	16.53	629.39
	121	对甲酚	p-Cresol	57.367	106-44-5	2.81	19.45	6.59	4453.06
	122	丁香酚	Eugenol	59.832	97-53-0	N.D.	36.15	24.34	167.13
	123	4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	p-Vinylguaiacol	60.796	7786-61-0	12.98	377.47	62.29	35.72

注：N.D. 表示未检出

为了说明四种药材中气味化合物的类别及含量，表 2 列出了四种药材中气味化合物的化学类别和含量比例。结果表明，川芎、日本川芎、抚芎和金芎鉴定出气味化合物分别为 84 种、84 种、91 种和 79 种，四种药材中气味化合物的化学类别相似，均含有萜烯类、醇类、酯类、酮类、醛类、杂环类、酸类、酚类等化合物，而萜烯类化合物是四种药材气味化合物中最主要的化学类别，在川芎、日本川芎、抚芎和金芎中占检测到的气味化合物的比例分别为 64.78%、69.82%、45.74% 和 78.01%。

表 2 川芎等四种药材气味化合物分类统计表

No. 化学类别	川芎		日本川芎		抚芎		金芎	
	化合物数量	含量比 (%)	化合物数量	含量比 (%)	化合物数量	含量比 (%)	化合物数量	含量比 (%)
1 萜烯类	23	64.78	20	69.82	25	45.74	24	78.01
2 醇类	15	4.68	14	13.26	16	19.71	14	3.55
3 酯类	11	5.41	11	3.92	10	9.08	13	5.14
4 酮类	9	0.41	10	0.88	11	13.27	7	1.19
5 醛类	13	13.31	10	1.54	8	1.53	7	2.18
6 杂环类	2	0.07	3	0.29	9	1.07	4	0.13
7 酸类	6	11.25	9	9.33	6	9.12	5	3.91
8 酚类	5	0.09	7	0.96	6	0.48	5	5.89
合计	84	100	84	100	91	100	79	100

2.2.2 四种药材中气味化合物统计学分析

为全面判别川芎、日本川芎、抚芎和金芎间的品质差异，利用 SIMCA-P14.0 软件对 12 批样品的 123 个气味化合物含量进行 OPLS-DA，得到 OPLS-DA 得分图，如图 2 所示。川芎、日本川芎、抚芎和金芎等四种药材位于独立的区域，而同一品种不同批次的药材位于同一区域，说明不同药材之间气味化合物存在明显的差异性，而不同批次的相同药材中气味化合物基本一致。通过对气味化合物种类和含量进行的 OPLS-DA，可评价区分不同药材。

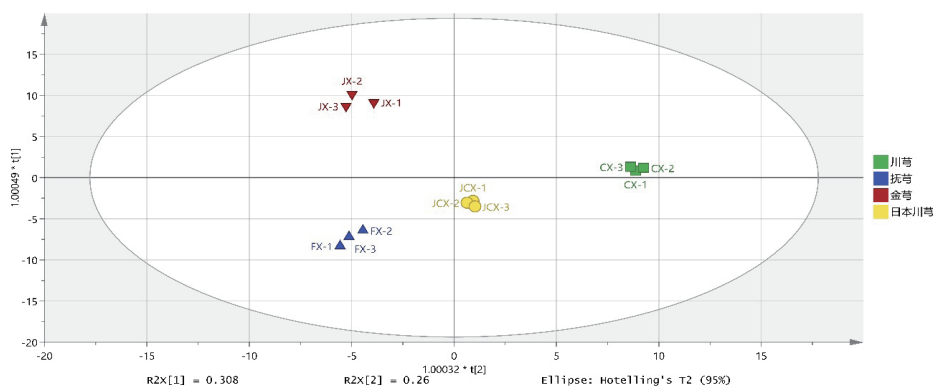


图 2 四种药材 OPLS-DA 得分图

此外，根据四种药材中气味化合物的种类和含量的相似性和差异性，利用聚类分析（HCA）来判别样品之间的关系，并揭示四种药材间可能的相似性和差异性。HCA 结果如图 3 所示，CX-1、CX-2、CX-3 聚为 1 类，JX-1、JX-2、JX-3 聚为 1 类，FX-1、FX-2、FX-3 聚为 1 类，JCX-1、JCX-2、JCX-3 聚为 1 类，而川芎、日本川芎、抚芎和金芎明显的分为不同的 4 类，说明四种药材特征气味存在差异性，而相关性不够明显。

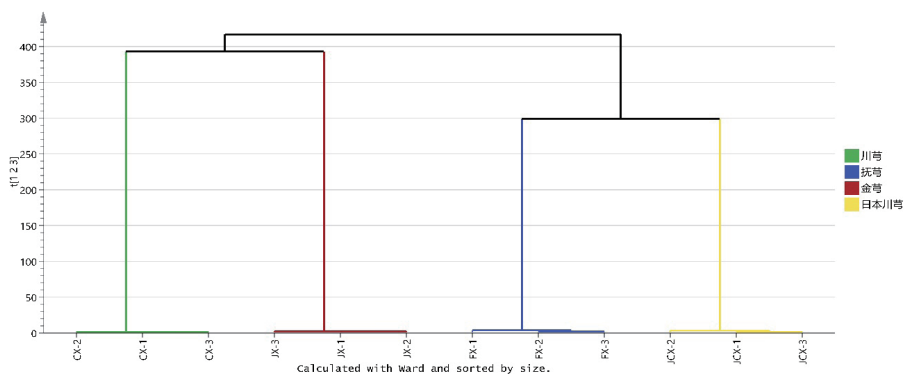


图 3 四种药材聚类分析图

■ 结论

本文采用三重四极杆气质联用仪结合香味数据库建立了川芎中 506 种气味化合物分析方法。无需目标物对照品，自动建立 506 种气味化合物的半定量分析方法。与 NIST 商业谱库检索定性相比较，本方法依据质谱图、保留时间和质量色谱图三种信息作为定性依据，提高了鉴别川芎中特征性气味化合物的可靠性；四种药材中气味化合物共 123 种，其中川芎 84 种、日本川芎 84 种、抚芎 91 种、和金芎 79 种，萜烯类化合物是四种药材气味化合物中最主要的化学类别。基于 123 种气味化合物的含量，使用正交偏最小二乘判别分析、聚类分析等统计方法分析了川芎、日本川芎、抚芎和金芎等四种药材中特征性气味化合物，结果表明，OPLS-DA 模型建立良好，四种药材各自分属于不同的区域，互相无重叠；聚类分析结果显示四种药材明显的聚为不同的 4 类，说明特征气味存在差异性，而相关性不够明显。本研究为川芎的品质区分提供了科学依据，也为其他中药材的特征气味鉴别提供了方法参考。

岛津应用云

