

• 质量标准 •

# 当归补血汤挥发油的气相色谱- 质谱指纹图谱研究

黄水清<sup>1</sup>, 魏 刚<sup>2</sup>, 黄月纯<sup>2\*</sup>, 刘东辉<sup>1</sup>

(1. 广州中医药大学, 广东 广州 510405; 2. 广州中医药大学第一附属医院, 广东 广州 510405)

[摘要] 目的: 对当归补血汤中挥发油进行分析, 建立其挥发油的气相色谱-质谱联用(GC-MS)指纹图谱。方法: 采用GC-MS方法分析挥发油主要组分。在进样口温度250℃, 接口温度230℃, 载气流速1.3 mL·min<sup>-1</sup>, 柱压为100 kPa, 升温速率3℃/min的色谱条件下, 挥发油主成分可达到较好分离。结果: 当归补血汤中挥发油主要有11个共有峰, 其中主要成分为Z-藜本内酯、亚丁基苯酞、正丁基苯酞、E-藜本内酯等。结论: 该指纹图谱可作为当归补血汤挥发油稳定性的参考。

[关键词] 当归补血汤; 挥发油; 指纹图谱; 气相色谱-质谱联用

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-9903(2007)08-0001-03

## GC-MS Fingerprint of Volatile Oil from Danggui Buxue Decoction

HUANG Shui-qing<sup>1</sup>, WEI Gang<sup>2</sup>, HUANG Yue-chun<sup>2\*</sup>, LIU Dong-hui<sup>1</sup>

(1. Guangzhou University of TCM, Guangzhou 510405, China;

2. The First Affiliated Hospital of Guangzhou University of TCM, Guangzhou 510405, China)

[Abstract] **Objective:** To study the main components of volatile oil from Danggui Buxue decoction, and establish the GC-MS fingerprint of its volatile oil. **Methods:** The main components of volatile oil were analyzed by GC-MS. The injector temperature was 250℃. The interface temperature was 230℃. The flow rate of the carrier gas was 1.3 mL·min<sup>-1</sup>. The programmed temperature rate was 3℃·min<sup>-1</sup>. **Results:** 11 peaks were separated on GC-MS fingerprint. The main components were tested as trans-ligustilide, butylidene phthalide, n-butylphthalide, and cis-ligustilide. **Conclusions:** The fingerprint can be used as a reference for monitoring the stability of volatile oil of Danggui Buxue decoction.

[Key words] Danggui Buxue decoction; volatile oil; fingerprint; GC-MS

当归补血汤系中医经典名方, 始载于李东垣的《内外伤辨惑论》, 按黄芪: 当归= 5: 1组成, 具补气生血等功效, 临床上用于多种疾病的治疗。当归含挥发油、有机酸及多糖类等成分, 黄芪含异黄酮、皂苷及多糖类等成分。复方汤剂成分复杂, 要找到一

个分离度高、稳定可靠的多组分分析方法比较困难。根据复方各药味主要成分的理化性质, 用适宜的分离纯化方法, 获得几个不同极性的部位, 再对各部位进行化学分析, 是从化学角度探讨复方汤剂物质基础的可行方法之一。当归挥发油化学成分的研究已有许多报道<sup>[1-3]</sup>, 前期研究表明当归补血汤中挥发油主要有11个主要特征峰, 其中1~9号峰为当归特有成分, 10~11号峰为当归与黄芪共有的脂肪酸类成分<sup>[4]</sup>。本实验采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)建立当归补血汤中挥发油的指纹图谱, 为当归补血汤物质基础的阐明提供部分数据。

[收稿日期] 2006-10-16

[基金项目] 广东省科技计划项目课题(2003C33903); 广东省中医药管理局课题(103025)

[通讯作者] \* 黄月纯, Tel: (020) 36591724; E-mail: huangyuechun@163.com

### 1 仪器与试药

岛津 GCMS-QP5000 型气相色谱质谱联用仪(日本岛津公司生产)。10 批次黄芪饮片,分别购自广州致信药业有限公司、广州市药材公司经营部、广东省药材公司中药饮片厂、广州杏林药业有限公司、广州市药材公司荔湾分公司,经作者鉴定黄芪系豆科植物膜荚黄芪 *Astragalus membranaceus* (Fisch.) Bge. 的干燥根,当归系伞形科植物当归 *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels 的干燥根。其余试剂均为分析纯。

### 2 方法与结果

**2.1 色谱条件** GC: DB-1 石英毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm); 进样口温度 250 °C, 接口温度 230 °C; 载气为氦气, 流速为 1.3 mL·min<sup>-1</sup>; 柱压为 100 kPa; 进样量为 1.0 μL; 升温程序: 柱温 60 °C, 保持 1 min, 然后以 3 °C·min<sup>-1</sup> 的速率升到 220 °C, 保留 5 min。峰面积归一法计算各化合物的相对含量。MS: EI 源(70 ev), 双灯丝; 质量范围 m/z 40~ 400 全程扫描, 扫描间歇 1.0 s。

**2.2 供试品溶液的制备** 取黄芪 50 g 和当归 10 g, 加水 8 倍量, 浸泡 30 min, 煮沸后, 文火慢煎 40 min, 趁热过滤, 药渣加水 6 倍量, 煮沸后文火慢煎 30 min, 趁热过滤, 合并 2 次煎液, 置挥发油提取器中, 按中国药典 2005 年版一部挥发油提取法之甲苯法操作, 得挥发油, 加二甲苯定容至 0.5 mL, 作为供试品溶液。

**2.3 阴性对照液的制备** 分别取黄芪 50 g, 当归 10 g, 按 2.2 同法操作, 得单味药材对照液。

**2.4 精密度试验** 分别吸取同 1 供试品溶液各 1

μL, 按拟定的方法连续进样 6 次, 结果 11 个共有峰保留时间的 RSD 均小于 2%, 相对含量的 RSD 均小于 3%, 表明仪器精密度良好。

**2.5 稳定性试验** 取同 1 供试品溶液 1 μL, 分别在 0, 2, 4, 8, 12, 16 h 进样 6 次。结果 11 个共有峰相对保留时间的 RSD 均小于 2%, 相对含量的 RSD 均小于 3%, 提示 16 h 内供试品溶液稳定性较好。

**2.6 重复性试验** 取同 1 批次的黄芪、当归各 6 份, 按 2.2 同法操作, 取供试品溶液 1 μL, 依法进样分析, 结果 11 个共有峰保留时间的 RSD 均小于 2%, 除 α-蒎烯、罗勒烯、α-松油醇等较低沸点化合物相对含量的 RSD 大于 7%, 其余 8 个共有峰相对含量的 RSD 均小于 7%, 表明煎煮过程除较低沸点的挥发油组分重复性较差外, 其余挥发油重复性尚可。

**2.7 样品检测** 取上述各种挥发油样品各 1 μL, 分别进样分析。通过计算机自动检索与标准图谱对照, 鉴定了其中主要 11 个共有峰。峰面积归一法计算各共有峰的相对含量, 结果见表 1。当归补血汤汤剂、单味当归、单味黄芪挥发油的 GC-MS 图谱见图 1。

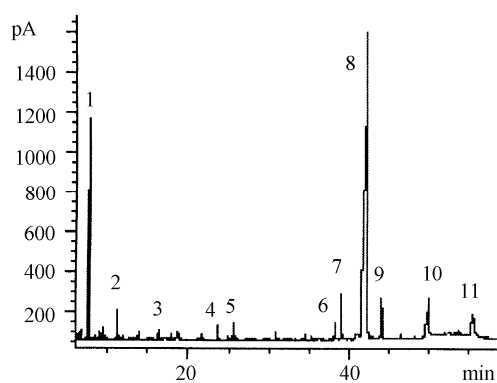
**2.8 主成分结果分析** 10 批样品的 GC-MS 分析结果表明, 1~ 9 号峰为当归特有成分, 10、11 号峰为当归与黄芪共有的脂肪酸类成分, 其中 4~ 9 号峰相对含量较稳定, 且均以 8 号峰为第一大峰, 具有较强的指纹图谱特征性。选择相对含量较稳定的 4~ 9 号峰, 以 8 号峰作为参照峰, 计算各主要共有峰的相对峰面积, 结果见表 2。

表 1 当归补血汤汤剂挥发油组分的相对含量(%)

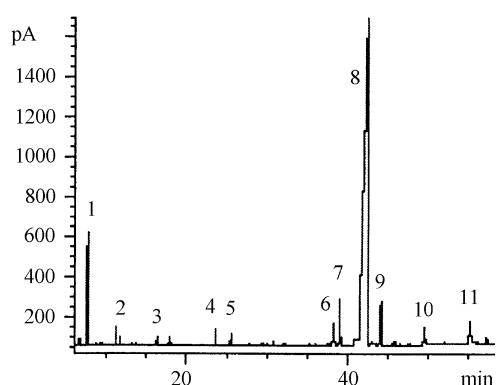
峰号	组分	样 1	样 2	样 3	样 4	样 5	样 6	样 7	样 8	样 9	样 10	均数	SD
1	α-蒎烯	7.57	6.06	0.08	4.84	—	6.70	0.79	2.22	5.47	0.51	3.42	3.00
2	罗勒烯	1.51	1.29	0.04	0.98	0.05	1.34	0.20	0.65	0.95	0.13	0.71	0.58
3	α-松油醇	0.27	0.22	0.14	0.16	0.07	0.21	0.12	0.46	0.48	0.21	0.23	0.14
4	4-乙基愈创木酯	0.75	0.78	0.84	0.65	0.60	0.75	0.65	0.69	0.58	0.95	0.72	0.11
5	Mesitaldehyde	1.11	1.17	1.13	1.13	1.25	1.12	1.06	0.73	0.75	1.26	1.07	0.18
6	正丁基苯酐	1.52	1.52	1.96	1.61	1.47	1.50	1.62	1.41	1.31	1.78	1.57	0.19
7	亚丁基苯酐	3.81	3.95	4.05	4.12	4.39	4.06	4.32	2.99	3.02	3.71	3.84	0.49
8	Z-藁本内酯	61.44	64.31	75.32	64.47	70.82	64.21	71.46	64.89	70.55	66.19	67.37	4.38
9	E-藁本内酯	1.98	2.05	2.34	2.09	2.31	2.14	2.37	2.31	2.34	1.87	2.18	0.18
10	十六酸	5.00	4.27	2.27	4.65	4.25	3.48	3.90	6.60	6.46	7.91	4.88	1.67
11	油酸+ 亚油酸	4.59	3.92	1.62	4.58	5.26	3.56	3.78	6.72	3.67	4.44	4.21	1.31
占总峰面积(%)		89.55	89.54	89.79	89.28	90.42	89.07	90.27	89.67	95.58	88.96	90.20	

表 2 当归补血汤剂挥发油主要特征组分的相对峰面积

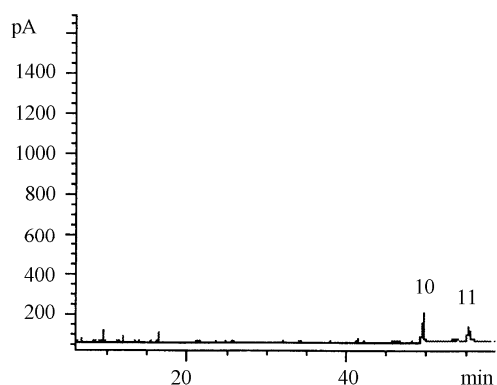
峰号	相对保留时间	组分	样 1	样 2	样 3	样 4	样 5	样 6	样 7	样 8	样 9	样 10	均数	范围
4	0.559	4-乙烯基愈创木酯	0.012	0.012	0.011	0.010	0.008	0.012	0.009	0.011	0.008	0.014	0.011	0.008~0.014
5	0.605	Mesitaldehyde	0.018	0.018	0.015	0.018	0.018	0.017	0.015	0.011	0.011	0.019	0.016	0.011~0.019
6	0.903	正丁基苯酚	0.025	0.024	0.026	0.025	0.021	0.023	0.023	0.022	0.019	0.027	0.023	0.019~0.027
7	0.924	亚丁基苯酚	0.062	0.061	0.054	0.064	0.062	0.063	0.060	0.046	0.043	0.056	0.057	0.043~0.064
8	1.000	Z-藁本内酯	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
9	1.039	E-藁本内酯	0.032	0.032	0.031	0.032	0.033	0.033	0.033	0.036	0.033	0.028	0.032	0.028~0.036



a. 当归补血汤剂



b. 当归煎剂



c. 黄芪煎剂

图 1 挥发油的 GC-MS 指纹图谱

### 3 讨论

10 批样品分析结果表明, 当归补血汤剂中挥发油共有 11 个主要共有峰, 占总峰面积达 89% 以

上。其中 1~9 号峰为当归特有成分, 以 8 号峰(Z-藁本内酯) 为第一大峰, 平均占总峰面积为 67.37%; 10、11 号峰为当归与黄芪共有的脂肪酸类成分, 黄芪、当归共煎无特异挥发油成分产生, 当归补血汤中挥发油成分主要来自当归挥发油成分。

在当归的 9 个特有成分中,  $\alpha$ -蒎烯、罗勒烯、 $\alpha$ -松油醇等低沸点组分稳定性较差, 批次间重复性差, 除与煎煮过程的损失有关外, 与当归饮片的炮制过程有很大关系。而 4-乙烯基愈创木酯、Mesitaldehyde、正丁基苯酚、亚丁基苯酚、Z-藁本内酯、E-藁本内酯等 6 个主要特征组分的峰面积相对比值较稳定, 比值大约为 8 号峰 > 7 号峰 > 9 号峰 > 6 号峰 > 5 号峰 > 4 号峰, 具有较强的指纹特征性, 这 6 个特征组分亦可认为是当归补血汤中挥发油的主要特征成分。

通过对当归补血汤剂挥发油的 GC-MS 指纹图谱研究, 为当归补血汤的物质基础提供了部分数据。

### [参考文献]

- [1] 陈耀祖. 当归化学成分分析研究-毛细管气相色谱-质谱法鉴定当归挥发油成分[J]. 高等学校化学学报, 1984, 5(1): 124-148.
- [2] 周长新, 邹建凯, 陈耀祖, 等. 气相色谱-质谱联用法测定当归挥发油中藁本内酯的含量[J]. 药物分析杂志, 2002, 22(4): 290-292.
- [3] 胡长鹰, 丁霄霖. 当归中藁本内酯的提取、分离与结构鉴定[J]. 无锡轻工大学学报, 2003, 22(5): 69-71.
- [4] 王冬梅, 贾正平, 马志刚. 气相色谱-质谱联用分析甘肃岷当归挥发油成分[J]. 兰州医学院学报, 2002, 28(3): 44-45.
- [5] 李桂生, 马成俊, 刘志峰, 等. 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取法与水蒸气蒸馏法提取当归挥发油的比较[J]. 中草药, 2001, 32(7): 581-583.
- [6] 钟伟祥, 梁颂培. 中成药中当归、川芎的气相质谱鉴别研究[J]. 药物分析杂志, 2002, 22(4): 290-292.