

当归挥发油提取及基于 GC-MS 的成分表征

冯媛¹, 杨贵雅¹, 张丹^{1,2}, 王乾^{1,2}, 陈璐¹, 李子伊¹, 郑玉光^{2,3*}, 张清清^{1,2*} (1.河北中医学院药学院, 石家庄 050200; 2.河北省中药炮制技术创新中心, 石家庄 050091; 3.河北化工医药职业技术学院, 石家庄 050026)

摘要: 目的 优选当归挥发性成分最佳提取工艺, 并进行成分分析。方法 采用水蒸气蒸馏法提取当归挥发油, 以浸泡时间、提取时间、加水量为考察因素, 以挥发油得率、Z-藁苯内酯相对百分含量、化合物个数及其综合评分为评价指标, 通过正交设计试验结合信息熵法优选当归挥发油最佳提取工艺, 同时利用 GC-MS 结合 NIST 数据库鉴定挥发油中的成分。结果 优选的提取工艺为浸泡 2 h、提取 10 h、加水 8 倍量, 在该条件下挥发油得率为 0.38%, Z-藁苯内酯的相对百分含量为 73.05%, 共鉴定 37 个化合物; 同时本实验基于 GC-MS 技术共鉴定 55 个化合物。结论 优化后的水蒸气蒸馏法提取工艺重复性好、稳定可行, 且可利用 GC-MS 分析当归挥发油中的化学成分, 为当归的质量控制及药材资源的开发利用提供依据。
关键词: 当归; 提取工艺; 挥发油; Z-藁苯内酯; 气质联用

中图分类号: R284.1 文献标志码: B 文章编号: 1007-7693(2021)19-2399-06

DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007-7693.2021.19.010

引用本文: 冯媛, 杨贵雅, 张丹, 等. 当归挥发油提取及基于 GC-MS 的成分表征[J]. 中国现代应用药学, 2021, 38(19): 2399-2404.

Extraction of Volatile Oil from *Angelica Sinensis* (Oliv) Diels and the Components Characterization Based on GC-MS

FENG Yuan¹, YANG Guiya¹, ZHANG Dan^{1,2}, WANG Qian^{1,2}, CHEN Lu¹, LI Ziyi¹, ZHENG Yuguang^{2,3*}, ZHANG Qingqing^{1,2*} (1.College of Pharmacy, Hebei University of Chinese Medicine, Shijiazhuang 050200, China; 2.Traditional Chinese Medicine Processing Technology Innovation Center of Hebei Province, Shijiazhuang 050091, China; 3.Hebei Chemical & Pharmaceutical College, Shijiazhuang 050026, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To optimize the extraction process of volatile components of *Angelica sinensis* (Oliv) Diels, and to analyze the chemical components. **METHODS** The volatile oil from *Angelica sinensis* was extracted by steam distillation method, the investigate factors including soaking time, extracting time and the amount of water, and the yield of volatile oil, the relative percentage of Z-ligustilide, the number of compounds and the comprehensive score were used as the evaluation indexes. The optimal extraction process of volatile oil from *Angelica sinensis* was screened based on the orthogonal design test combined with information entropy method, meanwhile GC-MS combined with NIST database were used for the identification of the components in volatile oil. **RESULTS** The optimum extraction conditions were as follows: soaking for 2 h, extracting for 10 h and adding 8 times of water. Under these conditions, the extraction rate of essential oil was 0.38%, the relative content of Z-ligustilide was 73.05%, and 37 compounds were identified. And a total of 55 compounds were identified in this experiment based on GC-MS at the same time. **CONCLUSION** The optimal extraction process of steam distillation method is reproducible, stable and feasible, and the chemical constituents of the essential oil in *Angelica sinensis* can be characterized by GC-MS, which provide the basis for the quality control and the development and utilization of medicinal materials of *Angelica sinensis*.

KEYWORDS: *Angelica sinensis* (Oliv) Diels; extraction process; volatile oils; Z-ligustilide; GC-MS

当归[*Angelica sinensis* (Oliv) Diels]是伞形科植物当归的干燥根, 具有补血活血、调经止痛及润肠通便^[1-2]的功效。挥发油是当归中一类重要的化学成分^[3-5], 尤其是挥发油中苯酞内酯类成分具有抑制子宫平滑肌的收缩、降血压、镇静以及抑

制血小板聚集等作用^[6-10]。因此, 当归挥发油提取工艺的优化以及当归挥发油药理作用的阐释一直是研究热点。目前已报道的当归挥发油的提取方法包括水蒸气蒸馏法、超临界萃取法、有机溶剂萃取法等, 相较于其他 2 种提取方法来说, 水蒸

基金项目: 河北省中医药管理局科研计划项目(2019084); 河北省自然科学基金项目(H2019423103); 河北中医学院博士科研基金(BSZ2018004); 河北中医学院优秀青年教师基础研究计划项目(YQ2018008)

作者简介: 冯媛, 女, 硕士生 Tel: 18232189233 E-mail: 670794139@qq.com *通信作者: 郑玉光, 男, 硕士, 教授 Tel: (0311)89926316 E-mail: zyg314@163.com 张清清, 女, 博士, 讲师 Tel: (0311)89926414 E-mail: janezh1987@sina.com

气蒸馏法具有设备简单、成本较低、对环境污染小等优点,目前应用最为广泛^[11-14]。本实验采用水蒸气蒸馏法,以浸泡时间、提取时间和加水量为考察因素,在预实验基础上设计因素水平,通过正交设计试验结合信息熵法进行综合评价,以筛选出当归挥发油的最佳提取工艺;同时,基于GC-MS技术对当归挥发油中的成分进行轮廓分析,为当归药材科学质量控制体系的建立以及进一步开发利用提供参考。

1 材料

1.1 仪器

Agilent 7890-5977B 气相色谱质谱联用仪(Agilent 科技公司),MassHunter 工作站,NIST11标准质谱检索库;KS-5200B 超声波清洗仪(昆山洁立美超声仪器有限公司);BSA224S-CW 电子分析天平、十万分之一 SQP 分析天平(德国赛多利斯科学仪器有限公司);Centrifuge 5418 离心机(德国艾本德生命科学公司);10 mL 挥发油提取器;ZDHW 型电热套(北京中兴伟业仪器有限公司)。

1.2 药品与试剂

当归饮片(批号:18073001)购自国药河北乐仁堂医药连锁有限公司,经河北中医学院郑玉光教授鉴定为伞形科植物当归 *Angelica sinensis* (Oliv) Diels 的干燥根;Z-藁苯内酯对照品(成都曼思特生物科技有限公司,批号:MUST-18051010;纯度:99.55%;浓度:10 mg·mL⁻¹);甲醇(分析纯,天津市永大化学试剂有限公司);超纯水由 Milli-Q 纯水器制备。

2 方法与结果

2.1 GC-MS 分析条件

2.1.1 气相条件 Agilent HP-5MS 弹性石英毛细管柱(5%苯甲基聚硅氧烷,0.25 mm×30 m,0.25 μm),载气为氦气(纯度:99.999%),流速为1 mL·min⁻¹,分流比为20:1,进样口温度250℃。进样量1 μL。程序升温:初始温度70℃,以4℃·min⁻¹升至130℃,再以2℃·min⁻¹升至170℃,再以8℃·min⁻¹升至250℃并保持10 min。

2.1.2 质谱条件 EI 离子源,离子源温度230℃,辅助加热区温度280℃,四级杆温度150℃,溶剂

延迟2.5 min,质量扫描范围 m/z 50~500。

2.2 对照品溶液的制备

精密吸取 Z-藁苯内酯对照品 10 μL 于 2 mL 量瓶中,使用甲醇定容得浓度为 0.05 mg·mL⁻¹ 的 Z-藁苯内酯对照品溶液,充分混匀后,用 0.22 μm 微孔滤膜过滤,备用。

2.3 提取方法

精密称取当归 90 g,适当粉碎成大小均匀的颗粒,混合均匀,置于 2 L 圆底烧瓶中,加入蒸馏水,先浸泡,再以水蒸气蒸馏法进行提取。

2.4 正交试验

2.4.1 正交试验结果与分析 根据药材挥发油提取过程中的影响因素和预实验结果,选取浸泡时间(A)、提取时间(B)、加水量(C)为考察因素,以挥发油提取量、Z-藁苯内酯的相对百分含量以及化合物个数为评价指标,正交试验因素与水平见表1。按 L₉(3⁴)正交设计表安排试验,优选最适宜的水蒸气蒸馏法提取工艺条件。运用信息熵法计算各指标的权重系数并求取综合指标 M 。正交试验结果分析见表2,方差分析见表3。

表1 试验设计因素水平表

Tab. 1 Level table of experimental design factors

水平	A 浸泡时间/h	B 提取时间/h	C 加水量/倍
1	1	6	8
2	2	8	10
3	3	10	12

2.4.2 信息熵法求各指标权重系数及综合指标 M ^[15-16]

2.4.2.1 建立矩阵 $(X_{ij})_{mn}$ 根据原始数据建立原始评价指标矩阵 $(X_{ij})_{mn}$ 。

$$X = \begin{cases} 130 & 243 & 215 & 285 & 280 & 345 & 150 & 225 & 255 \\ 34 & 34 & 33 & 35 & 36 & 35 & 35 & 32 & 32 \\ 74.12 & 72.16 & 72.44 & 70.42 & 72.74 & 72.97 & 72.84 & 71.58 & 72.66 \end{cases}$$

2.4.2.2 建立概率矩阵 $(P_{ij})_{mn}$ 根据公式

$$P_{ij} = X_{ij} / (\sum_{j=1}^n X_{ij}), \text{按照原始评价指标矩阵 } (X_{ij})_{mn}, \text{建立原始评价指标概率矩阵 } (P_{ij})_{mn}。$$

$$P = \begin{cases} 0.0611 & 0.1142 & 0.1010 & 0.1339 & 0.1316 & 0.1621 & 0.0705 & 0.1057 & 0.1198 \\ 0.1111 & 0.1111 & 0.1078 & 0.1144 & 0.1176 & 0.1144 & 0.1144 & 0.1046 & 0.1046 \\ 0.1137 & 0.1107 & 0.1111 & 0.1080 & 0.1116 & 0.1119 & 0.1117 & 0.1098 & 0.1115 \end{cases}$$

2.4.2.3 计算信息熵 (H_i) 根据公式 $H_i = -1 / \ln N \times \sum_{j=1}^n P_{ij} \times \ln P_{ij}$, 计算各指标的信息熵 H_i , 结果为 $H_i = [0.984\ 4, 0.999\ 6, 0.999\ 9]$ 。

2.4.2.4 计算各指标的权重系数 W_i 根据公式 $W_i = (1 - H_i) / \sum_{i=1}^n (1 - H_i)$, 计算得到的权重 $W_i = [0.977\ 4, 0.020\ 7, 0.002\ 3]$ 。

应用公式综合评价系数(M)=(挥发油提取量/挥发油最大提取量) $\times W_1$ +(化合物个数/化合物最大个数) $\times W_2$ +(Z-藁苯内酯相对百分含量/Z-藁苯内酯最大相对百分含量) $\times W_3$, 计算综合指标 M , 并记录至表 2。

表 2 正交设计试验方案与结果

Tab. 2 Scheme and results of orthogonal design test

实验号	A	B	C	D (空白)	挥发油提取量/ μL	Z-藁苯内酯峰面积/ 百分比/%	化合物个数	综合评价系数 M
1	1	1	1	1	130	74.12	34	0.390 1
2	1	2	2	2	243	72.16	34	0.710 2
3	1	3	3	3	215	72.44	33	0.630 3
4	2	1	2	3	285	70.42	35	0.829 7
5	2	2	3	1	280	72.74	36	0.816 2
6	2	3	1	2	345	72.97	35	0.999 8
7	3	1	3	2	150	72.84	35	0.447 3
8	3	2	1	1	225	71.58	32	0.658 1
9	3	3	2	3	255	72.66	32	0.743 1
K_1	1.730 7	1.667 2	2.048 0	1.949 4				
K_2	2.645 7	2.184 5	2.283 0	2.157 3				
K_3	1.848 5	2.373 2	1.893 9	2.118 1				
R	0.305 0	0.235 3	0.129 7	0.069 3				

表 3 方差分析及显著性检验

Tab. 3 Analysis of variance and significance test

方差来源	离差平方和	自由度	均方差	F 值	显著性
A	0.165 2	2	0.08	20.305 7	$P < 0.05$
B	0.089 1	2	0.08	10.947 8	$P > 0.05$
C	0.025 6	2	0.08	3.147 1	$P > 0.05$
D	0.008 1	2	0.08	1.000 0	

注: $F_{0.05}(1,2)=19.00$, $F_{0.01}(1,2)=99.00$ 。

Note: $F_{0.05}(1,2)=19.00$, $F_{0.01}(1,2)=99.00$ 。

通过方差分析可知, 3 个因素 A、B、C 对综合评价系数的影响主次顺序为 $A > B > C$, 即浸泡时间>提取时间>加水量, 其中因素 A 对提取效果有显著性差异($P < 0.05$), 为主要影响因素, 而因素 B

和 C 均无显著性差异。从生产实际和节约成本的角度出发, 结合正交实验极差分析结果, 确定当归挥发油最佳提取工艺为 $A_2B_3C_1$, 即浸泡时间为 2 h, 提取时间为 10 h, 加水 8 倍量。

2.5 验证试验

按照筛选出的最佳工艺条件 $A_2B_3C_1$, 平行操作 3 次, 提取出的挥发油的量依次是 340, 355, 335 μL , 挥发油平均得率为 0.38%, Z-藁苯内酯平均百分含量是 73.05%, 检识峰个数平均值为 37 个, RSD 分别是 2.70%, 0.61%, 2.63%, 表明优化后的提取工艺稳定、可行。结果见表 4。

表 4 验证试验结果

Tab. 4 Results of verification experiment

编号	峰数/个	藁苯内酯相对百分含量/%	挥发油得率/%
1	38	73.46	0.38
2	37	73.12	0.39
3	36	72.57	0.37
平均值	37	73.05	0.38

2.6 挥发性成分 GC-MS 分析结果

采用“2.1”项下气质条件, 对当归挥发油、Z-藁苯内酯对照品进行气质检测和化合物鉴定。Z-藁苯内酯和当归挥发油的 TIC 图见图 1~2。数据库中 Z-藁苯内酯对照品质谱图见图 3, Z-藁苯内酯对照品质谱图见图 4, 当归样品中 Z-藁苯内酯质谱图见图 5, 数据库中 Z-藁苯内酯与当归样品中 Z-藁苯内酯成分质谱图对比见图 6, 两者匹配因子为 97.34。结合 NIST 数据库对 9 组正交试验进行 GC-MS 分析, 共鉴定出 55 个化合物, 其中 16 个化学成分是 9 组试验的共有化合物, 最主要的指标成分是 Z-藁苯内酯, 结果见表 5。当归挥发油中代表性化合物的质谱图见图 7~10。

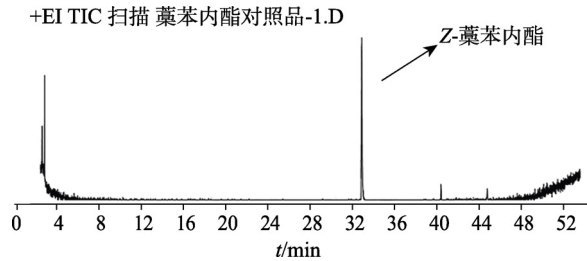


图 1 Z-藁苯内酯对照品总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of reference substance of Z-ligustilide

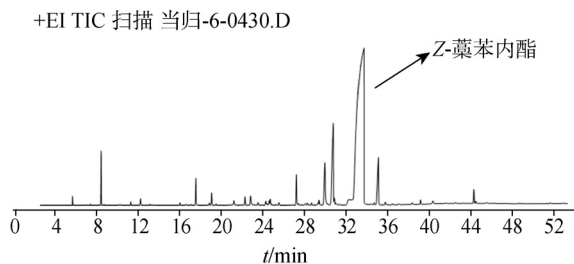


图2 当归挥发性成分总离子流图

Fig. 2 Total ion chromatogram of volatile components of *Angelica sinensis*

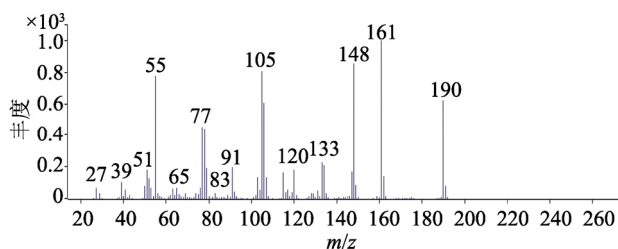


图3 NIST 数据库中 Z-藁苯内酯质谱图

Fig. 3 Mass spectrum of Z-ligustilide in NIST database

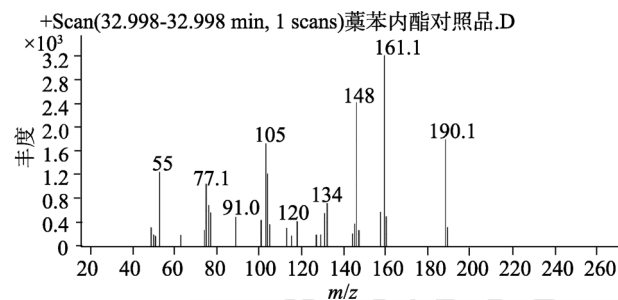


图4 Z-藁苯内酯对照品质谱图

Fig. 4 Mass spectrum of the reference substance of Z-ligustilide

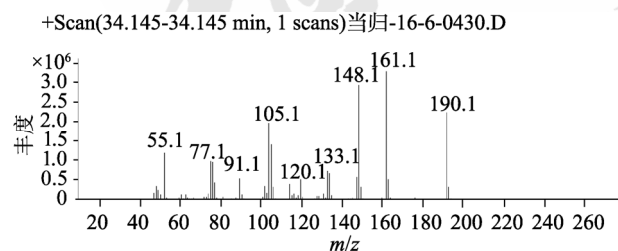


图5 当归样品中 Z-藁苯内酯成分质谱图

Fig. 5 Mass spectrum of Z-ligustilide in *Angelica sinensis* sample

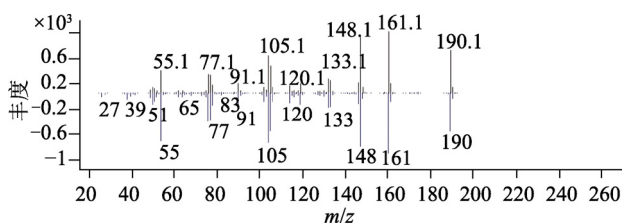


图6 当归样品中与数据库中 Z-藁苯内酯质谱图对比

Fig. 6 Comparison of mass spectra of Z-ligustilide in *Angelica sinensis* sample and the database

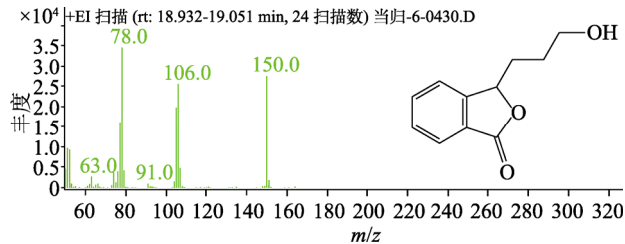


图7 3-正丁基苯酞的质谱图和结构

Fig. 7 Mass spectrum and structure of 3-*n*-butylphthalide

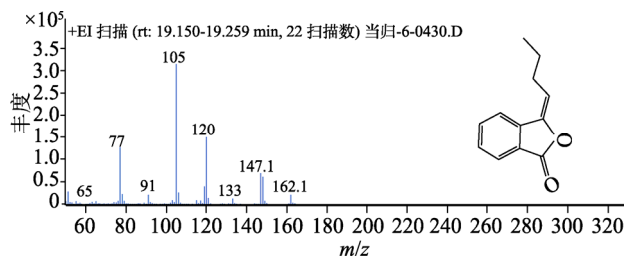


图8 丁烯基苯酞的质谱图和结构

Fig. 8 Mass spectrum and structure of butylphthalide

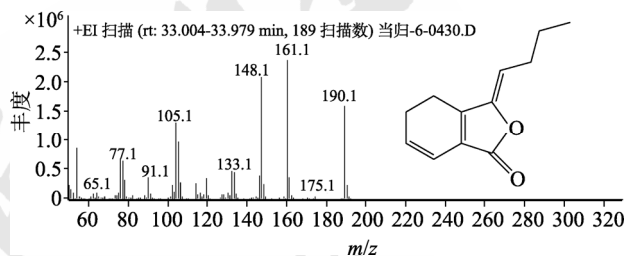


图9 Z-藁苯内酯的质谱图和结构

Fig. 9 Mass spectrum and structure of Z-ligustilide

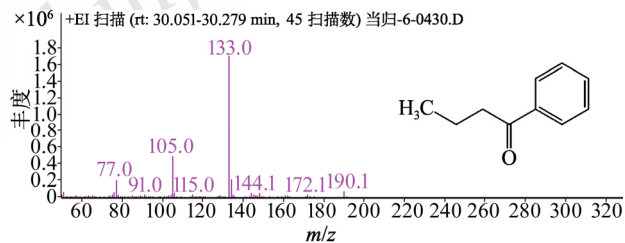


图10 苯丁酮的质谱图和结构

Fig. 10 Mass spectrum and structure of phenylbutanone

3 讨论

本实验采用水蒸气蒸馏法,以当归挥发油的得率、挥发油中指标化学成分 Z-藁苯内酯的含量、化合物个数以及综合评价系数 M 为评价指标,采用信息熵法结合正交设计试验从浸泡时间、提取时间和加水量 3 个因素对当归挥发油的提取工艺进行优化。优化后的工艺条件为浸泡 2 h、提取 10 h、加水 8 倍量,在此条件下当归挥发油得率为 0.38%, Z-藁苯内酯的相对百分含量为 73.05%,共鉴定 37 个化合物。同时对不同提取工艺条件下得

表 5 当归挥发油的 GC-MS 分析结果

Tab. 5 Results of the analysis of volatile oils from *Angelica sinensis* by GC-MS

编号	保留时间/min	化合物	CAS. No	分子式	分子量	存在组别
1	5.716	α -蒎烯	80-56-8	C ₁₀ H ₁₆	136.13	2~9
2	8.502	(3E)-3,7-二甲基辛-1,3,6-三烯	3779-61-1	C ₁₀ H ₁₆	136.13	1, 3~9
3	11.366	2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯	3016-19-1	C ₁₀ H ₁₆	136.23	5, 9
4	11.367	别罗勒烯	7216-56-0	C ₁₀ H ₁₆	136.23	3, 6~8
5	12.326	5-pentylcyclohexa-1,3-diene	56318-84-4	C ₁₁ H ₁₈	150.14	1~9
6	13.203	2,5-二甲基苯甲醛	5779-94-2	C ₉ H ₁₀ O	134.18	7
7	16.151	二正戊基酮	927-49-1	C ₁₁ H ₂₂ O	170.29	1~9
8	17.681	2-甲氧基-4-乙烯苯酚	7786-61-0	C ₉ H ₁₀ O ₂	150.17	1~9
9	18.989	1,4-环己二烯-1,2-二羧基酐	4773-89-1	C ₈ H ₆ O ₃	150.13	1~6, 8
10	19.198	米醛	487-68-3	C ₁₀ H ₁₂ O	148.20	7, 9
11	19.199	异丁基苯基酮	582-62-7	C ₁₀ H ₁₂ O	148.20	1, 3
12	19.201	(+)- β -雪松烯	546-28-1	C ₁₅ H ₂₄	204.35	1
13	19.202	苯丁酮	495-40-9	C ₁₀ H ₁₂ O	148.20	3~6, 8
14	21.370	(+)-1,7-二表- β -雪松烯	79120-98-2	C ₁₅ H ₂₄	204.35	3~9
15	22.427	(+/-)-gymnomitrene	72346-55-5	C ₁₅ H ₂₄	204.35	1~9
16	22.958	(+)-香橙烯	489-39-4	C ₁₅ H ₂₄	204.35	4~9
17	22.994	(7,7-dimethyl-1-oxo-2,3,4,5,6,7-hexahydro-1H-inden-2-yl)acetic acid, methyl ester	55085-50-2	C ₁₄ H ₂₀ O ₃	236.31	1~3, 5
18	23.051	pogostol	21698-41-9	C ₁₅ H ₂₆ O	222.20	7, 9
19	23.716	(-)- β -花柏烯	18431-82-8	C ₁₅ H ₂₄	204.35	1~2, 4~9
20	24.442	bicyclogermacrene	24703-35-3	C ₁₅ H ₂₄	204.35	1~9
21	24.442	花侧柏烯	16982-00-6	C ₁₅ H ₂₂	202.17	1, 5
22	24.561	(+)- α -长叶蒎烯	5989-8-2	C ₁₅ H ₂₄	204.35	1~9
23	24.785	(+)-花侧柏烯	16982-00-6	C ₁₅ H ₂₂	202.35	1~7
24	24.888	(S)-1-甲基-4-(5-甲基-1-亚甲基-4-己烯基)环己烯	495-61-4	C ₁₅ H ₂₄	204.19	1~7, 9
25*	25.750	β -雪松烯	1461-03-6	C ₁₅ H ₂₄	204.35	5, 7
26	25.750	雪松烷-9-酮	13794-73-5	C ₁₅ H ₂₄ O	220.18	2, 4, 7
27	27.431	桉油烯醇	6750-60-3	C ₁₅ H ₂₄ O	220.35	1~9
28	27.643	木香醇	515-20-8	C ₁₅ H ₂₄ O	220.35	5, 7
29*	27.644	V-gurjunenepoxide-(2)	184705-51-9	C ₁₅ H ₂₄ O	220.35	1, 3, 5, 8~9
30*	27.654	(-)-蓝桉醇	489-41-8	C ₁₅ H ₂₆ O	222.37	2, 5, 7~8
31	28.297	愈创醇	489-86-1	C ₁₅ H ₂₆ O	222.37	1~9
32	28.489	myrtenyl angelate	138530-45-7	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	234.16	1~9
33	28.894	洋川芎内酯 A	63038-10-8	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	192.24	1~9
34	29.470	megastigma-4,6(E),8(Z)-triene	71186-25-9	C ₁₃ H ₂₀	176.16	1~2, 4, 6, 9
35	29.605	(-)-spathulenol	77171-55-2	C ₁₅ H ₂₄ O	220.35	1~9
36	30.176	3-丁基-1(3H)-异苯并呋喃酮	6066-49-5	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	190.24	1~9
37	30.450	香橙烯氧化物 2	85710-39-0	C ₁₅ H ₂₄ O	220.35	2, 7~8
38	30.456	石竹素	1139-30-6	C ₁₅ H ₂₄ O	220.35	4, 6
39	31.001	Z-亚丁基苯酐	72917-31-8	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	188.22	1~6, 8~9
40	31.250	2-propenal,3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-propenal	4951-40-0	C ₁₂ H ₁₈ O	178.14	2~7, 9
41	32.516	正丁亚基邻苯二甲酰胺	551-08-6	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	188.22	1~7, 9
42	33.969	Z-藁苯内酯	81944-09-4	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	190.24	1~9
43	36.029	4-hydroxylongibornane	26804-55-7	C ₁₅ H ₂₆ O	222.20	6
44	36.034	(-)-异长叶醇	1139-17-9	C ₁₅ H ₂₆ O	222.37	1~5, 7~8
45	38.664	2,5,5,8a-tetramethyl-3,5,6,7,8,8a-hexahydro-1(2H)-naphthalen-1-one	108010-93-1	C ₁₄ H ₂₂ O	206.17	1
46	39.443	棕榈酸甲酯	112-39-0	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270.45	1~9
47	40.667	棕榈酸	1957-10-3	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.42	1~2, 4, 6~8
48	41.850	洋川芎内酯 H	94596-27-7	C ₁₂ H ₁₆ O ₄	224.12	1~3
49	44.626	亚油酸甲酯	112-63-0	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294.47	1~9
50	44.808	亚麻酸甲酯	301-00-8	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292.46	1
51	44.808	苯庚酮	1671-75-6	C ₁₃ H ₁₈ O	190.28	9
52	44.813	cedrane-8,13-diol	62600-05-9	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	238.37	2~4, 6, 8
53	38.649	arteannuin B	50906-56-4	C ₁₅ H ₂₀ O ₃	248.32	2~4, 8
54	34.975	damascenone A	23726-93-4	C ₁₃ H ₁₈ O	190.28	2, 6~7, 9
55	31.125	β -紫罗酮	79-77-6	C ₁₃ H ₂₀ O	192.15	1~9

注: *表示采用 6 号实验条件进行验证实验时多检测出的 3 个化合物。

Note: *Meant three more compounds were detected in the verification experiment with experiment condition 6.

到的挥发油进行 GC-MS 分析,通过对比分析共表征了 55 个化合物,其中包括 6 个苯酐内酯类化合物。通过验证试验提示优化后的提取工艺稳定性、重复性好,为当归挥发性成分的质量控制以及药材资源的有效利用提供了依据。

本实验所得挥发油得率的数值低于中国药典 2020 年版一部中当归挥发油含量(不低于 0.4%),不同之处在于其采用的中国药典 2020 年版四部挥发油测定法乙法测定挥发油(需加入二甲苯),该法主要适用于以统计挥发油含量为目的的研究,而对于本实验需要进行挥发性成分的 GC-MS 分析,则乙法不太适合,因此本实验仍采用挥发油测定法的甲法进行挥发性成分的提取。考虑到当归中不同挥发油的密度差异,后期有待进一步采用中国药典 2020 年版四部挥发油测定法乙法测定挥发油的含量,比较当归挥发油中重油和轻油在成分组成和含量上的差异。

当归中一类重要的生物活性成分为苯酐类化合物或称苯酐内酯,据文献报道,当归中已知的苯酐类化合物约 50 个,包括苯酐单体和二聚体,而本实验提取的挥发油中检测到的苯酐类化合物较少,主要有 Z-藁本内酯、正丁基苯酐、丁烯基苯酐、Z-亚丁基苯酐、洋川芎内酯 H 和洋川芎内酯 A,该类化合物大多为中等极性化合物,部分化合物结构中含有若干个羟基,需采用不同的提取溶剂和提取方法才可得到。本实验也为进一步全面研究当归苯酐类化合物提供参考。

REFERENCES

- [1] 中国药典. 一部[S]. 2020: 139.
- [2] WEI W L, ZENG R, GU C M, et al. *Angelica sinensis* in China-A review of botanical profile, ethnopharmacology, phytochemistry and chemical analysis[J]. J Ethnopharmacol, 2016(190): 116-141.
- [3] LIU J L, DENG S F, SUN Y J, et al. Comparison of chemical constituents of the essential oil from different parts of *Angelica sinensis* by GC-MS[J]. Chem World(化学世界), 2020, 61(6): 426-432.
- [4] LI R H. Analysis of volatile oil ingredients in wild *Angelica sinensis* from different origin[J]. Chin J Ethnomedicine Ethnopharmacy(中国民族民间医药), 2019, 28(23): 41-44.

- [5] LU G H, CHAN K, LIANG Y Z, et al. Development of high-performance liquid chromatographic fingerprints for distinguishing Chinese *Angelica* from related Umbelliferae herbs[J]. J Chromatogr A, 2005, 1073(1/2): 383-392.
- [6] ZHU Y, ZHANG Y, HUANG X, et al. Z-Ligustilide protects vascular endothelial cells from oxidative stress and rescues high fat diet-induced atherosclerosis by activating multiple NRF₂ downstream genes[J]. Atherosclerosis, 2019(284): 110-120.
- [7] YAO N, WANG Z W, FU X Y, et al. Advances in research on effects of the essential oil of *Angelicae Sinensis Radix* and its phthalide constituents on smooth muscle[J]. Chin J Mod Appl Pharm(中国现代应用药理学), 2019, 36(21): 2738-2742.
- [8] YAO S Y, ZHANG K X, MA Q, et al. Preclinical research progress of ligustilide[J]. Pharm Care Res(药学服务与研究), 2019, 19(2): 106-110.
- [9] QU Q, JI L F, YI L. Effect of *Angelica* naphtha on lipid metabolism related to Tnfaip812, Ahsg gene in spontaneously hypertensive rats[J]. Chin J Gerontol(中国老年学杂志), 2019, 39(11): 2709-2713.
- [10] XING D M, LIU J L, DENG S F, et al. Spectrum-effect relationships on antioxidant activities of essential oil from *Angelica sinensis*[J]. Chem World(化学世界), 2020, 61(4): 280-286.
- [11] LI W M, MA C J. Orthogonal design *Angelica* essential oil extraction process[J]. Ginseng Res(人参研究), 2009, 21(4): 28-30.
- [12] LAN Z W, WANG L H, LI Q T, et al. Analysis of volatile oil components of different species of *Curcumae Rhizoma* based on GC-MS and chemometrics[J]. China J Chin Mater Med(中国中药杂志), 2021, 46(14): 3614-3624.
- [13] ZOU J B, ZHANG X F, SHI Y J, et al. Kinetic study of extraction of volatile components from turmeric by steam distillation[J]. China J Tradit Chin Med Pharm(中华中医药杂志), 2020, 35(3): 1175-1180.
- [14] ZHENG W R, TAO Y H, SHI J, et al. Optimize the technique of extracting volatile oil from *Angelica sinensis* by steam distillation[J]. Mod Chin Med(中国现代中药), 2013, 15(10): 879-882.
- [15] XIE F, SHI C J, YANG X Q, et al. Exploration on extraction process of modified Simiao granule based on orthogonal design in information entropy theory combined with fingerprint optimization[J]. Chin Tradit Herb Drug(中草药), 2018, 49(6): 1331-1337.
- [16] ZHENG P, LI J J, DUN J Y, et al. Extraction process optimization of total volatile components from *Aurantii Fructus* and *Cyperii Rhizoma* based on combination of response surface methodology and information entropy method[J]. Chin J Mod Appl Pharm(中国现代应用药理学), 2019, 36(12): 1522-1528.

收稿日期: 2020-08-04

(本文责编: 李艳芳)