

# 孜然挥发油 GC-MS 指纹图谱的构建及主成分分析和聚类分析

买吐送·居买<sup>1,2,3</sup>, 古丽阿曼·居麦<sup>3</sup>, 马依努尔·拜克力<sup>1</sup>, 买吾兰江·买提努尔<sup>1\*</sup>(1.中国科学院新疆理化技术研究所新疆特有药用植物资源利用国家重点实验室, 乌鲁木齐 830011; 2.中国科学院大学, 北京 100039; 3.新疆维吾尔医学专科学校, 新疆 和田 848000)

**摘要:** 目的 采用 GC-MS 指纹图谱并结合多元统计等方法评价不同产地孜然质量。方法 采用气相色谱-四极杆飞行时间质谱(GC-Q-TOF/MS)技术对孜然挥发油进行定性和定量分析, 建立 20 批不同产地孜然的指纹图谱; 运用“中药色谱指纹图谱相似度评价系统软件(2012 年版)”进行相似度评价, 并进行聚类分析和主成分分析。结果 建立的指纹图谱确定了 33 个共有峰, 相似度均>0.961, 主要成分包括枯茗醛、 $\gamma$ -松油烯-7-醛、 $\alpha$ -松油烯-7-醛、 $\gamma$ -松油烯、*o*-伞花烃、桉烯、枯茗醇、3-*p*-孟烯-7-醛等, 其相对含量约占总含量的 99.7%。通过聚类分析可将 20 批孜然分为 5 大类。主成分分析得到 4 个主成分的累积方差贡献率为 88.946%, 其结果显示 S20 号样品综合得分较高。主成分分析与聚类分析结果基本一致。结论 该方法特征性强, 仪器精密、重复性和稳定性良好, 可用于孜然挥发油及其相关产品的质量控制和评价。

**关键词:** 孜然; 挥发油; 气相色谱-四极杆飞行时间质谱; 指纹图谱; 主成分分析; 聚类分析

中图分类号: R284.1

文献标志码: B

文章编号: 1007-7693(2022)03-0370-06

DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007-7693.2022.03.014

引用本文: 买吐送·居买, 古丽阿曼·居麦, 马依努尔·拜克力, 等. 孜然挥发油 GC-MS 指纹图谱的构建及主成分分析和聚类分析[J]. 中国现代应用药学, 2022, 39(3): 370-375.

## Construction of GC-MS Fingerprint of *Cuminum Cyminum* L. Volatile Oil and Principal Component Analysis and Cluster Analysis

JUMAI Maitusong<sup>1,2,3</sup>, JUMAI Guli'aman<sup>3</sup>, BAKRI Mahinur<sup>1</sup>, MAITINUER Maiwulanjiang<sup>1\*</sup>(1.State Key Laboratory Basis of Xinjiang Indigenous Medicinal Plants Resource Utilization, Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China; 2.Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3.College of Xinjiang Uyghur Medicine, Hotan 848000, China)

**ABSTRACT: OBJECTIVE** To evaluate the quality of *Cuminum Cyminum* L. from different producing areas by using GC-MS fingerprints combining with multivariate statistical methods. **METHODS** GC-Q-TOF/MS was used to qualitatively and quantitatively analyze the *Cuminum Cyminum* L. volatile oil, and the fingerprints of 20 batches of *Cuminum Cyminum* L. from different origins were established. The “Chinese medicine chromatographic fingerprint similarity evaluation system software(2012 edition)” was used to evaluate the similarity, and perform cluster analysis and principal component analysis were carried out. **RESULTS** The established fingerprint spectrum identified 33 common peaks. The similarities were all above 0.961, and the main components were cumaldehyde,  $\gamma$ -terpinen-7-al,  $\alpha$ -terpinen-7-al,  $\gamma$ -terpinene, *o*-cymene, sabinene, cumic alcohol, 3-*p*-menth-7-al, etc. The relative content accounts for about 99.7% of the total content. Through cluster analysis, 20 batches of *Cuminum Cyminum* L. could be divided into 5 categories, and the cumulative variance contribution rate of 4 principal components obtained by principal component analysis was 88.946%. The results of principal component analysis showed that the comprehensive score of sample S20 was high, and the results of principal component analysis and cluster analysis were basically consistent. **CONCLUSION** The method has strong characteristics, good precision, repeatability and stability, and can be used for quality control and evaluation of *Cuminum Cyminum* L. volatile oil and related products.

**KEYWORDS:** *Cuminum Cyminum* L.; essential oil; GC-Q-TOF/MS; fingerprint; cluster analysis; principal component analysis

孜然(*Cuminum cyminum* L.)又名孜然芹、枯茗、安息茴香、香旱芹等, 是伞形花科孜然芹属一年或两年生草本植物, 花期 4 月, 果期 5 月<sup>[1]</sup>。孜然原产于地中海和中亚地区, 中国新疆、甘肃河西走廊地区有大量种植, 前苏联、地中海地区、

伊朗、印度及北美也有栽培<sup>[2]</sup>。孜然具有强烈特征香气, 被认为仅次于胡椒的世界第二大调味品<sup>[3]</sup>。孜然是新疆重要的调味品, 在中国维吾尔族、哈萨克族、回族等民族人民多会将孜然籽磨成粉末作调料, 常用于烧烤等肉食中, 也是维吾尔族经

基金项目: 中国科学院“西部之光”人才培养计划项目(2020-JCTD-001, 2018-XBQNXZ-BB-001)

作者简介: 买吐送·居买, 男, 博士, 副教授 E-mail: maits@ms.xjb.ac.cn \*通信作者: 买吾兰江·买提努尔, 男, 博士, 研究员, 博导 E-mail: mavlanjan@ms.xjb.ac.cn

常饮用药茶中的主要配料之一。孜然有多种药用特性,具有理气开胃、祛风散寒、除湿、暖胃健脾、利尿逐水,预防癫痫、散结水肿等功效<sup>[4-5]</sup>。孜然具有明显的抗过敏、抗氧化、抗炎、抗菌、抗血小板聚集和降血糖等生物活性<sup>[6-9]</sup>。许多文献<sup>[10-14]</sup>证明,孜然的生物活性和它的挥发性成分密切相关。孜然果实中含有丰富的挥发油,主要化学成分为枯茗醛、枯茗醇、 $\gamma$ -松油烯-7-醛、 $\alpha$ -松油烯-7-醛、 $\gamma$ -松油烯、*o*-伞花烃、桉烯等。由于孜然不同产地的地理环境和种植模式等存在较大的差异,由此可能导致在化学成分及其含量上的差异进而直接影响其品质。

指纹图谱是国际公认的整体评价中药质量的方法,常作为中药质量控制的辅助手段,用于评价中药材以及中药制剂半成品质量的真实性、优良性和稳定性<sup>[15]</sup>。主成分分析和聚类分析为指纹图谱研究中常见的2种化学模式识别的方法,能以量化的形式对指纹图谱的数据进行多维综合的统计分析并实现样品归类,减少单个指标带来样本差异<sup>[16]</sup>。因此,本研究收集了疆内外不同产地的20批孜然种子,采用水蒸气蒸馏法提取其挥发油,并建立孜然挥发油GC-MS指纹图谱。通过聚类分析法和主成分分析,对不同产地的孜然样品进行分析和分类,从而确定孜然挥发油成分与产地之间的关系,以期为孜然的合理利用和资源开发提供参考。

## 1 仪器与试剂

Agilent 7890A-5975C 高分辨气质联用仪(美国 Agilent 公司); Sartorius CPA124s 型电子天平(北京赛多利斯天平有限公司); FWJ 高速中药粉碎机(浙江省永康市敏业工贸有限公司); KMD 型可调控温电热套(山东鄄城华鲁电热仪器有限公司); Eppendorf 型艾本德台式高速离心机(北京澎昆博远科贸发展有限责任公司); Milli-Qplus 超纯水仪(美国 Milli-Qplus 公司); KQ-250B 型超声清洗仪(昆山市超声仪器有限公司)。

正己烷(色谱纯,永华化学科技有限公司); 正构烷烃混合对照品 C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>(美国 Sigma 公司,批号:XA18780V); 无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(西陇化工股份有限公司); 实验用水均为超纯水。实验用 20 批孜然种子来自内蒙古和新疆各地,均购自新疆宝康维吾尔饮片药业有限公司,样品来源信息见表 1。经新疆维吾尔自治区维吾尔医院阿卜杜热依木主任药师

表 1 20 批不同产地孜然样品信息

Tab. 1 Information of 20 batches of *Cuminum Cyminum* L. samples from different origins

样品编号	样品产地	采收时间	购买时间
S1	和田策勒县策勒乡	2019 年 6 月	2020 年 7 月
S2	和田于田县先拜巴扎乡	2019 年 6 月	2020 年 7 月
S3	和田县塔瓦库勒乡	2019 年 6 月	2020 年 7 月
S4	和田墨玉县雅瓦乡	2019 年 6 月	2020 年 7 月
S5	和田县巴格其镇	2019 年 6 月	2020 年 7 月
S6	和田县阿瓦提乡	2019 年 6 月	2020 年 7 月
S7	和田墨玉县喀瓦克乡	2019 年 6 月	2020 年 7 月
S8	和田墨玉县喀尔赛乡	2019 年 6 月	2020 年 7 月
S9	和田皮山县木奎拉乡	2019 年 6 月	2020 年 7 月
S10	和田皮山县巴什兰干乡	2019 年 6 月	2020 年 7 月
S11	和田皮山县科克铁热克乡	2019 年 6 月	2020 年 7 月
S12	喀什岳普湖县	2019 年 6 月	2020 年 7 月
S13	喀什疏附县	2019 年 6 月	2020 年 7 月
S14	阿克苏乌什县	2019 年 6 月	2020 年 7 月
S15	阿克苏阿瓦提县	2019 年 6 月	2020 年 7 月
S16	吐鲁番托克逊县	2019 年 6 月	2020 年 7 月
S17	昌吉木垒县	2019 年 6 月	2020 年 7 月
S18	内蒙古	2019 年 6 月	2020 年 7 月
S19	和田县拉依喀乡	2019 年 6 月	2020 年 7 月
S20	和田皮山县阔十塔格乡	2019 年 6 月	2020 年 7 月

鉴定为伞形科植物孜然芹 *Cuminum cyminum* L. 的干燥成熟果实,标本现存放于中国科学院新疆生态与地理研究所标本室。

## 2 方法与结果

### 2.1 色谱条件和成分分析

气相色谱条件:色谱柱为 Agilent HP-5 细管色谱柱(30 m×320  $\mu$ m, 0.25  $\mu$ m); 进样口温度:250  $^{\circ}$ C; 检测器温度:280  $^{\circ}$ C; 柱升温程序:起始温度在 60  $^{\circ}$ C 保持 5 min,以 2  $^{\circ}$ C·min<sup>-1</sup> 升温到 80  $^{\circ}$ C,以 1  $^{\circ}$ C·min<sup>-1</sup> 升至 100  $^{\circ}$ C 保持 2 min,再以 20  $^{\circ}$ C·min<sup>-1</sup> 升至 260  $^{\circ}$ C 保持 3 min; 载气为高纯氦气(99.999%); 流速:0.8 mL·min<sup>-1</sup>; 进样量:0.5  $\mu$ L; 分流比 30:1。

质谱条件:电子轰击(EI)离子源; 电子能量 70 eV; 离子源温度:230  $^{\circ}$ C; 接口温度:280  $^{\circ}$ C; 四级杆温度 150  $^{\circ}$ C; 质量扫描范围  $m/z$ (30~500)全扫描; 溶质延迟(2 min); 后运行在 260  $^{\circ}$ C 保持 5 min; 调谐文件为标准调谐。

定性和定量分析:利用 NIST14.L 标准谱图库自动检索、经人工碎片分子离子峰推测结构进一步校正并结合保留指数(相对于 C<sub>7</sub>~C<sub>40</sub> 正构烷烃)与文献值比对等方法,对分析结果进行鉴定。

保留指数计算公式如下:

$$I = 100 \times \frac{\lg t'(i) - \lg t'(n)}{\lg t'(n+1) - \lg t'(n)}$$

$I$  为待测组分的保留指数;  $i$  为待测组分的调整保留时间(min);  $n$  和  $n+1$  分别为未知物流出前、后正构烷烃的碳原子数;  $t'(n)$  和  $t'(n+1)$  分别为具有  $n$  和  $n+1$  个碳原子正构烷烃的保留时间(min)。采用峰面积归一化法, 求得各成分的相对含量进行定量。

## 2.2 挥发油的测定和样品溶液的制备

挥发油的测定: 经过多次尝试利用水蒸气蒸馏法, 按中国药典 2015 年版第四部通则 2204 挥发油测定法-甲法提取。取孜然样品粉末(过 18 目筛)100.0 g, 置于 2 000 mL 烧瓶中, 按料液比 1 : 8 加水后浸泡 16 h, 缓缓加热至沸, 并保持微沸 6 h, 将挥发油用无水硫酸钠干燥并离心分离后, 在 4 °C 以下冷藏备用待 GC-MS 分析, 并计算各批次样品挥发油的提取率。每批样品平行提取 3 次, 取平均值, 结果见图 1。20 批孜然的挥发油得率平均为 (3.64±0.114)%, S9 号样品的发油得率最高 (4.7±0.145)%, S3 和 S17 号样品的挥发油得率较低 (2.7±0.083)%。

样品溶液的制备: 量取不同批次的孜然挥发油, 用正己烷稀释 30 倍后备用。

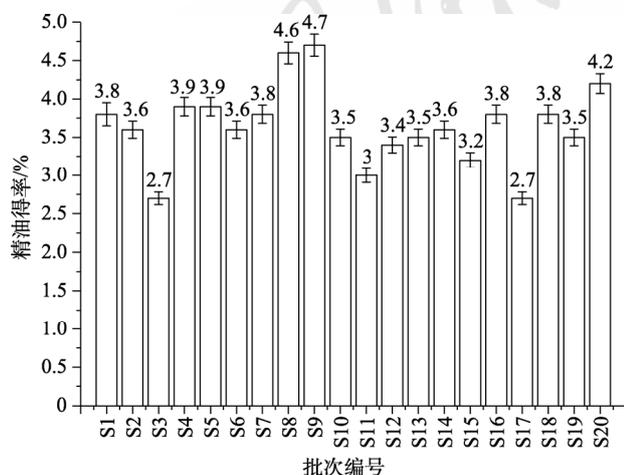


图 1 20 批次孜然挥发油得率示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the yield of 20 batches of *Cuminum Cyminum* L. volatile oil

## 2.3 方法学考察和样品的测定

**2.3.1 仪器精密度试验** 取孜然供试品溶液(S3), 按“2.1”项下色谱条件连续进样测定 6 次并记录色谱图, 计算得到各共有峰的相对保留时间的 RSD<0.18%, 相对峰面积的 RSD<1.12%, 表明仪

器精密度良好。

**2.3.2 稳定性试验** 取孜然供试品溶液(S14), 分别在 2, 4, 6, 8, 10, 12 h 进样测定 6 次并记录色谱图, 计算得到各共有峰的相对保留时间的 RSD 均<1.78%, 相对峰面积的 RSD 均<1.1%, 表明供试品溶液在 24 h 内稳定性良好。

**2.3.3 重复性试验** 取孜然供试品溶液(S10)6 份, 分别提取挥发油后按样品制备法制备供试品溶液进样测定, 记录色谱图, 计算得到各共有峰的相对保留时间的 RSD<0.72%, 相对峰面积的 RSD<2.79%, 表明该方法重复性良好。

## 2.4 指纹图谱的建立及相似度评价

**2.4.1 GC-MS 指纹图谱的建立** 取 20 批孜然挥发油样品, 按“2.2”项下方法制备样品溶液, 按“2.1”项下色谱条件进行测定并记录各色谱图。将采集的数据导入“中药色谱指纹图谱相似度评价系统 2012”A 版, 以 S13 号样品的色谱图为参照图谱, 时间窗宽度为 0.1 min, 中位数法生成对照图谱, 经多点校正后进行色谱峰匹配生成指纹图谱, 结果见图 2。指纹图谱显示, 在 44 min 内被检测 60 个峰, 其中标定 33 个共有峰, 占总峰面积的 99.7%以上。由于 12 号色谱峰( $\alpha$ -松油稀)分离度较好, 峰面积占比较大且相对稳定, 因此以其为参照峰, 建立孜然挥发油的对照色谱图见图 3。以 12 号峰保留时间和峰面积为参照, 计算得到各共有峰的相对保留时间和相对峰面积。结果表明所得共有峰相对保留时间 RSD 为 0.05%~0.45%, 共有峰保留时间相对稳定, 共有峰相对峰面积 RSD 为 0.04%~109.61%, 共有峰峰面积存在一定差别, 说明不同产地孜然挥发油化学组分相似, 但成分含量存在一定的差异。

**2.4.2 指纹图谱相似度的评价** 本实验利用中药指纹图谱相似度软件, 以孜然挥发油建立的对照图谱为参照图谱, 将不同产地的孜然色谱图导入“中药色谱指纹图谱相似度评价系统(2012 年版)”软件, 进行峰匹配及相似度计算。与基于孜然建样品立的对照图谱进行相似度评价。结果表明, 20 批样品与对照图谱的相似度为 0.961~0.995, 表明各批药材间主要化学成分较为一致, 符合中药指纹图谱的研究要求, 可以用于综合评价孜然的整体质量。

## 2.5 共有特征成分的 GC-Q-TOF/MS 鉴定

在相同的色谱条件下对 20 个样品的 GC-Q-

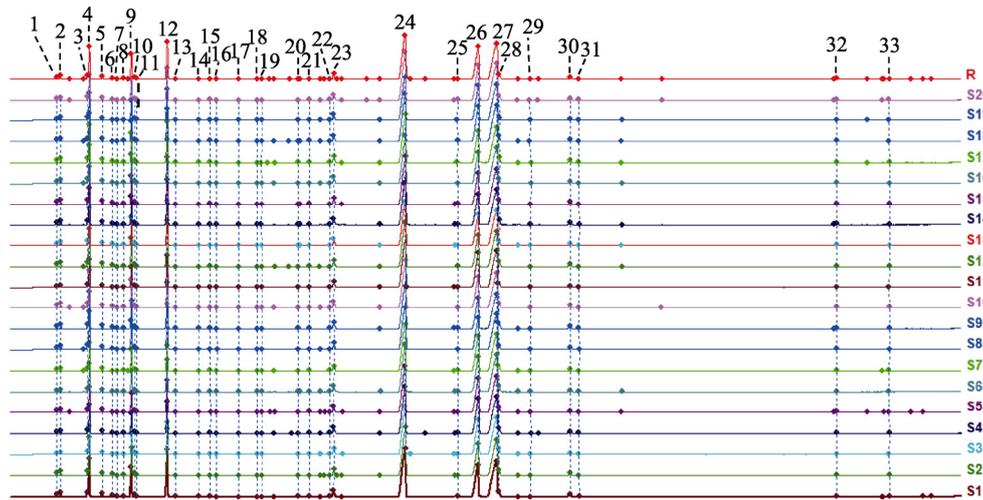


图 2 20 批次孜然挥发油 GC-MS 指纹图谱

Fig. 2 GC-MS fingerprints of 20 batches of *Cuminum Cyminum* L. volatile oil

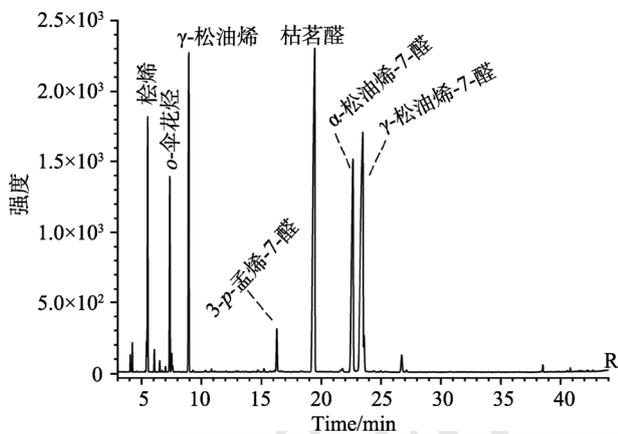


图 3 孜然挥发油 GC-MS 标准指纹图谱共有模式

Fig. 3 Common mode of GC-MS standard fingerprint of *Cuminum Cyminum* L. volatile oil

TOF/MS 结果进行分析, 利用 NIST14.L 标准谱图库进行自动检索、碎片分子离子峰推测结构进一步校正并结合保留指数(相对于 C<sub>7</sub>~C<sub>40</sub> 正构烷烃)与文献值比对等方法对共有成分进行定性和定量分析, 结果见表 2。鉴定结果显示, 共有特征成分中相对含量>0.1%的包括桔萆醛、桔萆醇、 $\gamma$ -松油烯-7-醛、 $\alpha$ -松油烯-7-醛、 $\gamma$ -松油烯、*o*-伞花烃、桉烯、3-*p*-孟烯-7-醛、*p*-薄荷-1, 4-二烯-7-醇、 $\beta$ -蒎烯、 $\beta$ -月桂烯、 $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -水芹烯、 $\alpha$ -侧柏烯、蒎紫素、2-萜烯-10-醇等。

## 2.6 聚类分析

利用 SPSS 23.0 软件, 采用离差平方和法, 以欧式平方距离为样品测度, 以 20 批样品中 33 个共有峰的标准化峰面积为变量进行聚类分析, 结果见图 4。从分析结果中可知, 当类间距类为 15 时, 20 批样品可以聚为 5 大类, S1, S4, S6, S12,

表 2 20 批次孜然挥发油中主要特征成分

Tab. 2 Main characteristic components in 20 batches of *Cuminum Cyminum* L. volatile oil

峰号	组分保留时间	化合物名称	组分保留指数	文献保留指数	相对含量
1	4.055	$\alpha$ -Thujene	921	922	0.185
2	4.221	$\alpha$ -Pinene	927	929	0.331
3	5.404	$\beta$ -Pinene	967	968	0.412
4	5.493	桉烯	970	970	4.854
5	6.065	$\beta$ -Myrcene	989	991	0.361
6	6.507	$\alpha$ -Phellandrene	1 003	1 003	0.082
7	6.729	3-Carene	1 007	1 006	0.023
8	7.004	$\alpha$ -Terpinene	1 013	1 015	0.080
9	7.351	<i>o</i> -伞花烃	1 020	1 022	5.323
10	7.505	$\beta$ -Phellandrene	1 024	1 026	0.193
11	7.587	Eucalyptol	1 025	1 027	0.059
12	8.922	$\gamma$ -松油烯	1 054	1 053	7.188
13	9.295	<i>cis</i> -Sabinenhydrate	1 061	1 060	0.041
14	10.344	Terpinolen	1 084	1 082	0.031
15	10.837	4-Thujanol	1 094	1 090	0.076
16	11.113	<i>trans</i> -2-Menthenol	1 100	1 112	0.020
17	12.08	<i>cis</i> -2- <i>p</i> -Menthen-1-ol	1 116	1 119	0.037
18	12.916	Sabinol	1 130	1 131	0.041
19	13.095	<i>trans</i> -2-Pinanol	1 133	133	0.023
20	14.7	<i>cis</i> -Chrysanthenol	1 162	1 163	0.058
21	15.222	Isothujol	1 169	1 168	0.156
22	16.12	$\alpha$ -Terpineol	1 185	1 187	0.071
23	16.288	3- <i>p</i> -孟烯-7-醛	1 188	1 189	1.328
24	19.455	桔萆醛	1 232	1 236	30.714
25	21.78	Phellandral	1 262	1 255	0.078
26	22.65	$\alpha$ -松油烯-7-醛	1 274	1 281	18.950
27	23.457	$\gamma$ -松油烯-7-醛	1 284	288	26.498
28	23.572	桔萆醇	1 286	1 289	1.698
29	24.966	Carvacrol	1 303	1 301	0.032
30	26.714	<i>p</i> -Mentha-1,4-dien-7-ol	1 322	1 326	0.495
31	27.102	2-Caren-10-al	1 327	-	0.111
32	38.511	$\beta$ -Eudesmene	1 481	1 482	0.113
33	40.822	Carotol	1 590	1 592	0.037

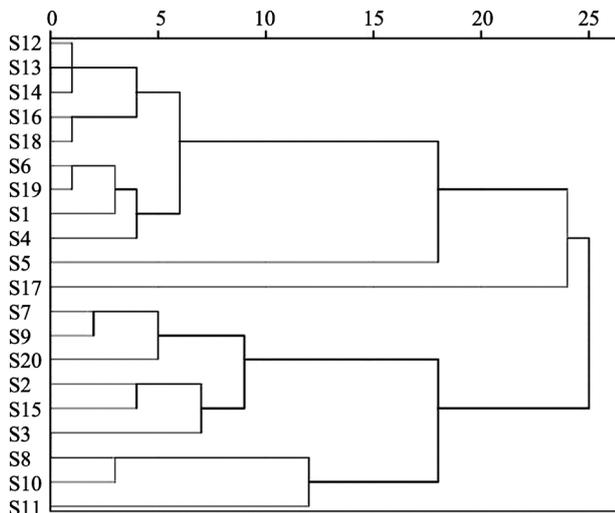


图4 20批次孜然种子指纹图谱聚类分析树状图  
Fig. 4 Cluster analysis dendrogram of 20 batches of *Cuminum Cyminum* L. seed fingerprints

S13, S14, S16, S18, S19 聚为第1类; S5 单独聚为第2类; S17 单独聚为第3类; S2, S3, S7, S9, S15, S20 聚为第4类; S8, S10, S11 聚为第5类, 说明不同来源孜然种子的质量存在差异。分析结果表明, 不同产地孜然种子的指纹图谱与其地理位置、土壤和外界环境具有一定的相关性, 但不绝对相关。

### 2.7 主成分分析

为进一步比较不同批次样品的质量差异, 本实验以指纹图谱中 33 个共有峰的峰面积为变量, 采用 SPSS 23.0 软件对 20 批孜然样品进行主成分分析计算主成分特征值及累计方差贡献率, 见表 3。结果表明, 经过标准化处理的数据, 系统自动提取 7 个主成分, 其特征值均>1, 累计贡献率为 88.946% 见图 5。表明前 7 个主成分能够充分体现出 33 个成分的基本特征值和主要信息, 具有良好的代表性。

表3 主成分的特征值和方差贡献率

Tab. 3 Eigenvalue and variance contribution rate of principal components

峰号	初始特征值			提取载荷平方和			旋转载荷平方和		
	总计	方差百分比	累积/%	总计	方差百分比	累积/%	总计	方差百分比	累积/%
1	11.209	33.968	33.968	11.209	33.968	33.968	10.027	30.384	30.384
2	5.680	17.211	51.179	5.680	17.211	51.179	4.354	13.195	43.580
3	4.271	12.942	64.121	4.271	12.942	64.121	3.595	10.895	54.474
4	3.310	10.030	74.152	3.310	10.030	74.152	3.474	10.528	65.002
5	2.234	6.770	80.922	2.234	6.770	80.922	3.459	10.482	75.484
6	1.601	4.850	85.772	1.601	4.850	85.772	2.643	8.008	83.491
7	1.048	3.175	88.946	1.048	3.175	88.946	1.800	5.455	88.946

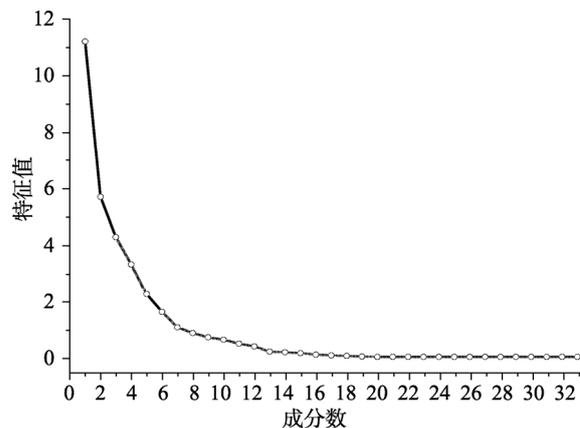


图5 公因子碎石图  
Fig. 5 Common factor lithograph

因子荷载矩阵见表推测影响孜然种子质量差异的并不是单一成分, 而是多成分的协同作用的结果。33 个共有峰中色谱峰 1 和色谱峰 2, 3, 4, 5, 7 具有较大的正相关性; 色谱峰 4 和色谱峰 1, 2, 3, 5, 7, 8 具有较大的正相关性; 色谱峰 7 和色谱峰 1, 2, 3, 4, 5, 10, 12 具有较大的正相关性; 色谱峰 8 和色谱峰 2, 4, 5, 12, 14 具有较大的正相关性; 色谱峰 10 和色谱峰 5, 7 具有较大的正相关性; 色谱峰 12 及色谱峰 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 10, 14 相互之间均有较大的正相关性。在 33 个共有峰中, 除共有峰 13, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 24, 25, 27, 28, 31 对主成分 1 呈负相关, 其余均为正相关, 其中共有峰 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 10, 12, 14 对主成分 1 的贡献最大; 共有峰 21, 25, 28, 30, 31 对主成分 2 贡献最大; 共有峰 17, 23, 24 对主成分 3 贡献最大; 共有峰 15 对主成分 4 贡献最大; 其他主成分的信息比较分散, 结果见图 6。各主成分因子得分与方差贡献率乘积之和相加得出不同产地孜然中各类成分总因子得分值  $F$ , 按照得分值  $F$  的大小评价各产地孜然的质量。根据特征值可以得到 7 个主成分线性组合表达式, 即:  $F=0.3397F_1+0.1721F_2+0.1294F_3+0.1003F_4+0.0677F_5+0.0485F_6+0.0318F_7$ , 在表达式中  $F$  为综合得分,  $F_1\sim F_7$  为成分得分。

由综合得分结果可知, 编号为 20 孜然的综合得分最高, S10 号样品的综合得分较小。主成分分析结果发现, 相同成分含量在不同产地之间差异较大, 存在这种现象的原因可能是不同产地孜然在地理、气候条件差异, 也可能是土壤、水分、采收及加工等存在差异。

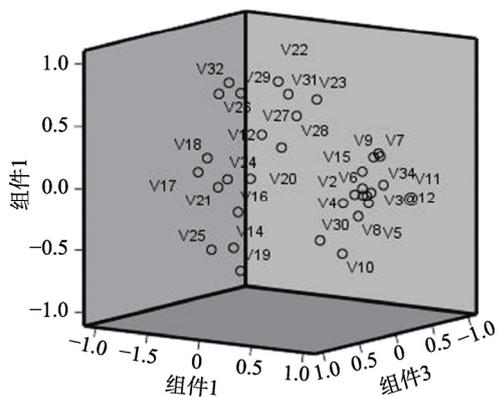


图6 主成分得分三维散点图

Fig. 6 Principal component score three-dimensional scatter plot

### 3 讨论

本实验运用中国药典 2015 年版中的挥发油提取方法, 提取了 20 批孜然种子的挥发油。利用 GC-MS 建立了孜然挥发油的指纹图谱; 根据色谱峰的出数量、分离度以及它的峰面积对实验条件进行考察, 确定了目前所用的实验条件。通过仪器精密性、稳定性、重复性试验考察, 结果表明每个特征峰的相对保留时间 RSD 均 < 1.78%, 相对峰面积 RSD 均 < 2.79%, 结果提示本方法仪器精密性、稳定性、重复性均良好, 符合指纹图谱要求, 使用该方法确定的孜然挥发油 GC-MS 指纹图谱准确可靠, 为评价孜然种子质量提供重要参考。本研究建立的孜然指纹图谱标定 33 共有指纹峰。20 批样品相似度为 0.961~0.995, 相似度均高, 表明各批药材间主要化学成分较为一致, 通过 GC-Q-TOF/MS 分析对这些共有峰进行综合性指认, 主要成分都和许多文献相符<sup>[14,17]</sup>。

聚类分析结果显示 20 批孜然样品可聚为 5 类。利用主成分分析将原有的 33 个指标转换为 7 个独立的综合指标, 其累计贡献率达 88.946%。主成分分析发现, 相同成分含量在不同产地之间差异较大, 这可能是不同产地孜然在地理、气候条件差异, 也可能是土壤、水分、采收及加工等差异原因。总之, 不同产地孜然样品相似度较高, 主要色谱峰基本一致, 但色谱峰面积有差异, 表明其化学成分相似, 含量差异较大。由此建立的指纹图谱特征性强, 实用性高, 根据图谱的相似度或者特征峰, 均能鉴别孜然的真伪。该方法简单、可操作性强, 测定更为全面准确, 可用于药材质量的鉴定、评价和控制, 为孜然的质量标准研究及质量控制提供理论基础。

### REFERENCES

- [1] 易沙克江·马合穆德. 中国医学百科全书编辑委员会. 中国医学百科全书(维吾尔医学)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2005: 210-211.
- [2] KANG N, YUAN R, HUANG L, et al. Atypical nitrogen-containing flavonoid in the fruits of Cumin (*Cuminum cyminum* L.) with anti-inflammatory activity[J]. J Agric Food Chem, 2019, 67(30): 8339-8347.
- [3] SOWBHAGYA H B. Chemistry, technology, and nutraceutical functions of cumin(*Cuminum cyminum* L): An overview[J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2013, 53(1): 1-10.
- [4] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草·维吾尔药卷[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2005.
- [5] MIAH P, RAHMAN M M, RAHMAN M, et al. Supplementation of cumin seed powder prevents oxidative stress, hyperlipidemia and non-alcoholic fatty liver in high fat diet fed rats[J]. Biomed Pharmacother, 2021, 141: 111908-111908.
- [6] MOGHADDAM M, MIRANB S, GHASEMI PIRBALOUTI A, et al. Variation in essential oil composition and antioxidant activity of cumin (*Cuminum cyminum* L.) fruits during stages of maturity[J]. Ind Crops Prod, 2015(70): 163-169.
- [7] BOURGOU S, PICHETTE A, MARZOUK B, et al. Bioactivities of black cumin essential oil and its main terpenes from Tunisia[J]. S Afr N J Bot, 2010, 76(2): 210-216.
- [8] AQIL F, JEYABALAN J, RMUNAGALA, et al. Cumin prevents 17 $\beta$ -estradiol-associated breast cancer in ACI rats[J]. Int J Mol Sci, 2021, 22(12): 6194. Doi: 10.3390/ijms22126194.
- [9] TOMY M J, DILEEP K V, PRASANTH S, et al. Cuminaldehyde as a lipoxygenase inhibitor: *In vitro* and in silico validation[J]. Appl Biochem Biotechnol, 2014, 174(1): 388-397.
- [10] ELSON C E. Suppression of mevalonate pathway activities by dietary isoprenoids: Protective roles in cancer and cardiovascular disease[J]. J Nutr, 1995, 125(6 Suppl): 1666S-1672S.
- [11] PETRETTO G L, FANCELLO F, BAKHY, et al. Chemical composition and antimicrobial activity of essential oils from *Cuminum cyminum* L. collected in different areas of Morocco[J]. Food Biosci, 2018(22): 50-58.
- [12] HOU K, CHENG Y L. Preservation of chilled pork coated with cumin essential oil[J]. Sci Technol Food Ind(食品工业科技), 2013, 34(15): 339-341, 365.
- [13] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [14] NIRMALA M J, DURAI L, RAO K A, et al. Ultrasonic nanoemulsification of *Cuminum cyminum* essential oil and its applications in medicine[J]. Inter J Nanomed, 2020(15): 795-807.
- [15] 雍思曼. 中药指纹图谱研究进展及展望[J]. 东方食疗与保健, 2016(3): 112.
- [16] CHU Y B, SU X Q, ZHOU X Q, et al. Comprehensive evaluation of Yiqi Fumai Injection quality by UPLC-Q-TOF-MS<sup>E</sup> fingerprint and chemical pattern recognition[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2018, 49(10): 2410-2419.
- [17] SOLTANBEIGI A, DIRAMAN H, HASSANPOURAGHDAM M B. Chemical components of volatile oil and fatty acids of wild *Bunium persicum* (Boiss.) B. Fedtsch. and cultivated *Cuminum cyminum* L. populations[J]. Acta Agri Slov, 2021, 117(2):1. Doi: 10.14720/aas.2021.117.2.1335.

收稿日期: 2020-12-24

(本文责编: 沈倩)