

# 基于 GC-MS 分析不同基原车前草挥发油成分的异同

杨雨,张莉,刘东,吴姣姣,夏佳,陈璐\*,敖慧\*

成都中医药大学药学院,成都 611137

**摘要:**比较不同基原车前草挥发油成分的异同。采用水蒸气蒸馏法提取 14 批次车前草挥发油,气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)分离鉴定各色谱峰的化学成分;将样品挥发油指纹图谱导入指纹图谱相似度评价系统,以平车前草 PI 为参照图谱,进行多点校正,得相似度;采用聚类分析(HCA)、主成分分析(PCA)及正交偏最小二乘法-判别分析(OPLS-DA)对 14 批次样品挥发油检测结果进行分析。结果显示,从 14 批样品挥发油中共鉴定出 62 种化学成分,9 种共有成分,均以棕榈酸、亚油酸、 $\alpha$ -亚麻酸为主要成分;14 批次样品指纹图谱高度相似,相似度在 0.967~0.999;HCA 和 PCA 均不能将两种不同基原的车前草按照品种分为两类。上述结果表明车前草与平车前草挥发油成分相似度较高,其作为同一药材入药具有一定的科学依据。

**关键词:**车前草;气相色谱-质谱法;化学模式识别;挥发油

中图分类号:R932

文献标识码:A

文章编号:1001-6880(2023)7-1172-11

DOI:10.16333/j.1001-6880.2023.7.008

## Analysis of the similarity and difference of volatile oil components of Plantaginis Herba from different sources by GC-MS

YANG Yu, ZHANG Li, LIU Dong, WU Jiao-jiao, XIA Jia, CHEN Lu\*, AO Hui\*

Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China

**Abstract:** Analysis of the similarity and difference of volatile oil components of Plantaginis Herba from different sources. The volatile oils of 14 batches of Plantaginis Herba were extracted by hydrodistillation, and the chemical components of the peaks were separated and identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The volatile oil fingerprints of the samples were introduced into the fingerprint similarity evaluation system, and the similarity was obtained by multi-point calibration using *Plantago depressa* Willd. PI as the reference spectrum. The results of volatile oil detection of 14 batches of samples were analyzed by using cluster analysis (HCA), principal component analysis (PCA) and orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA). The results showed that 62 chemical components and nine common components were identified from the volatile oil of 14 batches of samples, and palmitic acid, linoleic acid and  $\alpha$ -linolenic acid were the main components. The fingerprint profiles of 14 batches of samples were highly similar, with the similarity ranging from 0.967 to 0.999. Neither HCA nor PCA could classify two different sources Plantaginis Herba species into two categories. The above results indicated that the volatile oil components of *Plantago asiatica* L. and *Plantago depressa* Willd. were highly similar, and their inclusion as the same herb had a certain scientific basis.

**Key words:** Plantaginis Herba; GC-MS; chemical pattern recognition; volatile oil

多基原药材是《中国药典》收载中药材的重要组成部分。“一药多基原”指同一味中药材具有两种或两种以上的物种来源。一药多基原对扩大中药材药源、保障临床用药需求具有积极作用,但不同基原品种其物质基础可能存在一定差异,给临床应用

带来一定困扰<sup>[1-3]</sup>。谢宗万先生认为一味药不同品种之间,功能、主治应极为相似。而不同品种功能主治高度一致应是其药效物质基础具有高度相似性<sup>[4]</sup>。因此,对多基原药材不同品种进行物质基础比较研究非常必要。

车前草为二基原药材,《中华人民共和国药典》(2020年版)记载,车前草来源于车前科植物车前 *Plantago asiatica* L. 或平车前 *Plantago depressa*

收稿日期:2023-01-10

接受日期:2023-04-18

基金项目:国家中医药管理局科技专项(GZY-KJS-2021-006)

\*通信作者 E-mail:chenlu@cdutcm.edu.cn, aohui2005@126.com

Willd. 的干燥全草。车前草具有清热利尿通淋,祛痰,凉血,解毒之功效,可用于治疗热淋涩痛,水肿尿少,暑湿泄泻,痰热咳嗽,吐血衄血,痈肿疮毒<sup>[5]</sup>。现代药理学研究证明,车前草具有降血脂、抗衰老、抗菌消炎、抗氧化、抗肿瘤等药理作用<sup>[6-9]</sup>。其中挥发油是车前草的重要药效物质<sup>[10,11]</sup>,但目前尚未有报道比较研究两种不同基原车前草的挥发油性成分。

本研究首次采用气质联用技术联合化学模式识别对车前草与平车前草干燥全草中的挥发油成分进

行对比分析,旨在为车前草临床合理用药提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

试验所用样品采集自四川、辽宁、广西、河北、陕西、湖北、河南等省,采集后除去泥沙,晒干。经成都中医药大学中药资源与鉴定系陈璐副教授鉴定确认,样品 C1 ~ C7 为车前草 *Plantago asiatica* L. 的干燥全草, P1 ~ P7 为平车前草 *P. depressa* Willd. 的干燥全草(见表 1)。

表 1 样品信息  
Table 1 Sample information

编号 No.	采集地 Place of collection	基原 Source
C1	四川省都江堰	车前草 <i>P. asiatica</i>
C2	河南省驻马店	车前草 <i>P. asiatica</i>
C3	安徽省马鞍山	车前草 <i>P. asiatica</i>
C4	湖南省株洲	车前草 <i>P. asiatica</i>
C5	四川省彭州	车前草 <i>P. asiatica</i>
C6	山西省晋城	车前草 <i>P. asiatica</i>
C7	内蒙古包头	车前草 <i>P. asiatica</i>
P1	四川省成都	平车前草 <i>P. depressa</i>
P2	四川省峨眉山	平车前草 <i>P. depressa</i>
P3	辽宁省锦州	平车前草 <i>P. depressa</i>
P4	广西桂林	平车前草 <i>P. depressa</i>
P5	河北省邯郸	平车前草 <i>P. depressa</i>
P6	陕西省榆林	平车前草 <i>P. depressa</i>
P7	湖北省利川	平车前草 <i>P. depressa</i>

### 1.2 仪器与试剂

Agilent7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪、Agilent GC-MSD 工作站(美国安捷伦公司);挥发油提取器(四川蜀牛玻璃仪器有限公司);电子天平(上海浦春计量仪器有限公司);HX-200 型高速中药粉碎机(浙江省永康市溪岸五金药具厂)。

正己烷(成都市科隆化学品有限公司,批号:2017112401);C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> 正构烷烃混合标准溶液(阿拉丁公司,批号:S294954);无水硫酸钠、分析纯(成都市科隆化学品有限公司,批号:2020033101)。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 挥发油的提取

取药材适量粉碎,称取 150 g 置 2 000 mL 圆底

烧瓶中,加 1 000 mL 水振荡摇匀,浸泡 12 h;连接挥发油提取器与回流冷凝管,置电热帽中缓缓加热至沸,并保持微沸 5 h,至测定器中流量不再增加,停止加热,收集挥发油,加入少量无水硫酸钠脱水,得到淡黄色透明液体,置于棕色封瓶中 4 ℃ 保存备用。

#### 1.3.2 样品处理

移液枪吸取 10 μL 挥发油,溶于 1.5 mL 的正己烷溶液中,0.22 μm 滤膜过滤,得到供试品溶液。

#### 1.3.3 气相色谱-质谱联用分析

气相色谱条件:色谱柱:HP-5MS 5% Phenyl Methyl Silox 毛细管质谱柱(30 m × 250 μm × 0.25 μm);检测器温度为 250 ℃;不分流进样。起始温度 50 ℃,保持 2 min,以 10 ℃/min 升温至 150 ℃,保持

5 min,再以 5 °C/min 升温至 180 °C,保持 5 min,再以 3 °C/min 升温至 250 °C,保持 15 min;溶剂延迟:5 min;进样量:1 μL;载气:He;流量:1 mL/min。

质谱条件:离子源:电子轰击(EI)离子源;离子源温度:230 °C;质量扫描范围:50~500  $m/z$ ;全扫描。

#### 1.4 数据处理

用 GC-MS 进行分析处理,通过 Agilent GC-MSD 工作站数据处理系统,将所得的色谱和质谱信息经计算机检索与质谱检索库 NIST14.L 进行解析并对照 CAS 号。此外以  $C_7 \sim C_{40}$  正构烷烃混合标准品保留时间计算样品中化学成分的保留指数(Retention Index, RI),按公式  $RI = 100n + 100 \times [T_{R(x)} - T_{R(n)}] / [T_{R(n+1)} - T_{R(n)}]$  式中: $T_R$  代表保留时间, $x$  代表待分析的化合物; $n$  表示正构烷烃的碳原子数,且  $T_{R(n)} < T_{R(x)} < T_{R(n+1)}$ 。

按照峰面积归一化法计算各化学成分在车前草与平车前草挥发油中的相对百分含量。利用中药色谱指纹图谱相似度评价系统软件计算相似度;利用 SIMCA14.1 软件进行 HCA、3D PCA 及 OPLS-DA 分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 车前草挥发油成分分析

水蒸气蒸馏法提取所得的车前草与平车前草挥发油呈淡黄色透明状,气味浓郁。经 GC-MS 分析,14 批样品挥发油中鉴别出 62 种化学成分(匹配度均大于 90),相对分子质量在 128~667 之间,以烷烃和酸类成分居多(见表 2)。根据平均相对百分含量进行排序,其中棕榈酸(41.29%)、 $\alpha$ -亚麻酸

(17.43%)、正二十九烷(14.05%)和亚油酸(12.6%)占比超过了 80%,三者为车前草与平车前草挥发油的主要成分,其他超过 2% 的成分还有植物醇(3.53%)、油酸(2.51%)、肉豆蔻酸(2.6%)和植酮(2.34%)。

14 批样品挥发油的共有化合物成分有 9 种(见表 3),其平均含量由大到小依次为棕榈酸(41.28%)、 $\alpha$ -亚麻酸(17.43%)、亚油酸(12.6%)、肉豆蔻酸(2.6%)、植酮(2.34%)、亚麻酸甲酯(1.36%)、棕榈酸甲酯(0.61%)、十五烷酸(0.55%)和亚油酸甲酯(0.39%)。7 批车前草与 7 批平车前草挥发油中相对百分含量较高的化合物均为棕榈酸、亚油酸和  $\alpha$ -亚麻酸。

值得注意的是,一些化学成分在个别批次的车前草或平车前草中检测出含量,例如十八烷酸在 C2(2.59%)和 C3(0.99%)中检测出;Z-7-Hexadecenoic acid 在 C1(0.64%)和 C5(1.71%)中检测出;9-Octylheptadecane 仅在 C2(1.24%)检测出; $\alpha$ -松油醇在 P1(0.09%)和 P3(0.1%)检测出;正二十九烷在 P4(16.46%)、P5(14.83%)和 P7(17.87%),提示成分的差异可能和产品种类、批次有一定相关。

### 2.2 GC-MS 指纹图谱的建立及相似度评价

将样品挥发油色谱图数据建立数据表,导入中药色谱指纹图谱相似度评价系统,建立 14 批次车前草挥发油叠加 GC-MS 指纹图谱,结果见图 1。以平车前草 P1 为参照图谱计算相似度,结果见表 4。设定时间窗宽度为 0.1 min,建立指纹图谱共有模式,标定共有峰,结果见图 2。

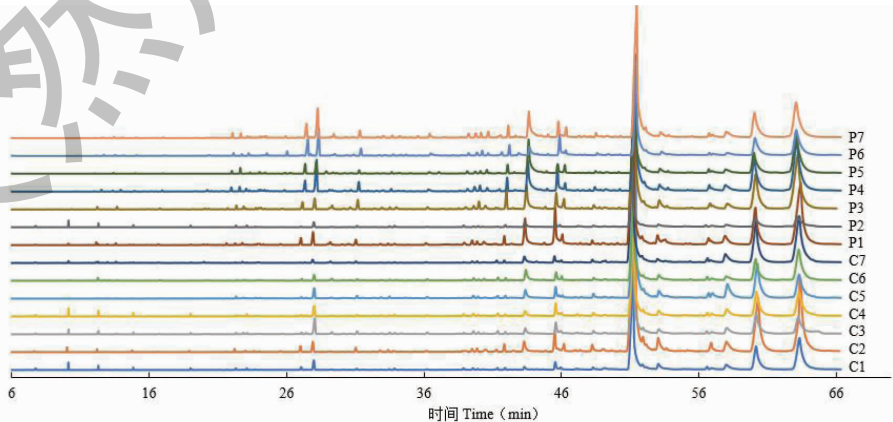


图 1 14 批次车前草挥发油总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of volatile oil from 14 batches of Plantaginis Herba

表 2 车前草样品挥发油成分和相对含量检测结果

Table 2 Determination results of volatile oil composition and relative content in Plantaginis Herba samples by GC-MS

序号 No.	$t_R$ (min)	分子式 Molecular formula	RI	匹配度 Suitability	相对分子 质量 Relative molecular mass	CAS	化合物 Compound	含量 Content(%)															
								C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	P1	P2	P3	P4	P5	P6			
1	7.743	$C_{10}H_{30}O_5Si_5$	1 363.1	91%	371	541-02-6	环五聚二甲基硅氧烷 Decamethylcyclotrasiloxane	0.28	0.06	0.16	0.25	-	-	-	-	-	-	0.55	-	-	-	-	-
2	10.115	$C_{12}H_{36}O_6Si_6$	1 482.7	93%	445	540-97-6	十二甲基环六硅氧烷 Dodecamethylcyclohexasiloxane	0.52	0.13	0.37	0.55	-	-	0.09	0.06	1.17	-	-	-	-	-	-	-
3	12.149	$C_8H_{16}O$	4 818.0	90%	128	3391-86-4	蘑菇醇 Oct-1-en-3-ol	-	-	0.11	-	-	0.33	0.1	0.18	-	0.16	-	-	-	-	-	-
4	12.953	$C_{15}H_{32}$	1 723.6	91%	212	629-62-9	正十五烷 Pentadecane	-	-	-	-	-	-	-	0.05	-	-	-	-	-	0.09	0.08	0.1
5	13.575	$C_{10}H_{18}O$	1 810.7	96%	154	78-70-6	芳樟醇 Linalool	-	-	-	-	-	-	0.09	0.12	-	0.17	0.11	-	-	-	-	-
6	16.678	$C_{10}H_{18}O$	2 048.8	90%	154	98-55-5	$\alpha$ -松油醇 $\alpha$ -terpineol	-	-	-	-	-	-	-	0.09	-	0.1	-	-	-	-	-	-
7	19.994	$C_{13}H_{26}O$	2 175.0	96%	190	23726-93-4	大马士酮 Damascenone	-	-	-	-	-	-	0.13	-	-	0.08	0.17	-	-	-	-	-
8	21.633	$C_{19}H_{40}$	2 123.2	97%	269	629-92-5	正十九烷 Nonadecane	-	-	-	-	-	-	-	0.14	-	0.09	0.35	0.29	0.38	-	-	-
9	22.090	$C_{20}H_{38}$	2 123.9	97%	279	504-96-1	新植二烯 Neophytadiene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.35	0.57	0.21	-	-	-
10	22.785	$C_{13}H_{20}O$	2 368.0	98%	192	79-77-6	$\beta$ -紫罗兰酮 $\beta$ -Ionone	-	-	0.23	-	-	0.16	0.12	0.18	-	0.23	0.28	-	0.41	-	-	-
11	24.051	$C_{20}H_{42}$	2 195.4	99%	283	112-95-8	分析纯正二十烷 Icosane	-	-	-	-	-	0.18	-	0.13	-	0.28	0.12	0.12	0.3	-	-	-
12	25.561	$C_{21}H_{44}$	2 278.8	95%	297	1560-84-5	2-甲基二十烷 2-Methylicosane	-	0.11	-	-	-	-	-	0.11	-	-	0.15	0.15	0.67	-	-	-
13	27.045	$C_{21}H_{44}$	2 343.1	99%	297	629-94-7	正二十一烷 Heneicosane	0.49	0.42	0.26	0.23	0.14	0.32	-	0.7	0.77	0.7	1.27	1.57	4.37	-	-	-
14	27.439	$C_{20}H_{36}O$	2 319.0	96%	292	166773-55-3	3-甲基-2-(3,7,11-三甲 基十二烷基)呋喃 3-Methyl-2- (3,7,11-trimethyl(dodecyl) furan	-	-	0.24	0.18	-	-	-	-	-	-	-	-	0.33	-	-	-
15	27.922	$C_{18}H_{36}O$	2 449.7	99%	268	502-69-2	植酮 Phytone	1.94	0.79	3.82	2.2	1.41	1.15	0.47	1.46	2.32	1.2	4.5	1.84	5.58	-	-	-
16	30.511	$C_{13}H_{18}O$	2 902.4	99%	190	5896-02-6	4,7,9-巨柱三烯-3-酮 4,7,9-Megastigmatrien-3-one	-	-	-	-	-	-	-	0.22	-	-	-	-	-	-	-	-
17	31.040	$C_{17}H_{34}O_2$	2 887.6	99%	270	112-39-0	棕榈酸甲酯 Methyl palmitate	0.25	0.32	0.65	0.33	0.33	0.32	0.2	0.58	0.57	0.97	1.17	0.51	1.34	-	-	-
18	32.545	$C_{17}H_{32}O_2$	2 984.8	96%	268	1120-25-8	棕榈油酸甲酯 Methyl palmitoleate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.22	-	-	-	-	-
19	32.898	$C_{10}H_{20}O_2$	3 293.6	98%	172	334-48-5	正癸酸 Decanoic acid 异植物醇 I-en-3-ol	-	0.14	-	0.21	0.18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	33.386	$C_{20}H_{40}O$	2 535.8	91%	297	505-32-8	3,7,11,15-Tetramethylhexadec- I-en-3-ol	0.14	0.14	0.32	0.16	0.22	0.2	-	0.15	0.4	0.19	0.27	0.23	-	-	-	-





续表2 (Continued Tab. 2)

序号 No.	$t_R$ (min)	分子式 Molecular formula	RI	匹配度 Suitability	相对分子质量 Relative molecular mass	CAS	化合物 Compound	含量 Content (%)																
								C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	P1	P2	P3	P4	P5	P6				
52	55.303	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	3 678.9	96%	411	111-02-4	全反-2,6,10,15,19,23-六甲基-2,6,10,14,18,22-廿四碳六烯	-	-	-	-	-	-	-	0.21	0.13	-	-	0.13	-	-	-	-	
Squalene																								
53	56.159	C <sub>31</sub> H <sub>64</sub>	3 552.6	98%	437	630-04-6	三十一烷 Hentriacontane	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
54	40.276	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	3 034.4	96%	254	593-45-3	正十八烷 n-Octadecane	-	-	-	-	-	-	-	0.32	-	-	-	-	-	0.27	1.7	0.85	0.37
55	56.600	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> I	3 807.0	96%	380	629-93-6	1-碘十八烷 1-Iodoctadecane	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
56	56.845	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	3 818.6	93%	284	57-11-4	硬脂酸 Stearic acid	0.42	-	0.69	0.62	1.62	0.49	0.55	0.43	0.74	0.61	0.57	0.42	0.16	-	-	-	-
57	57.010	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	3 374.3	95%	353	7225-64-1	9-辛基十七烷 9-Octylheptadecane	-	1.24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
58	57.897	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	3 868.3	99%	282	112-80-1	油酸 Oleic acid	2.67	-	-	3.91	5.7	1.34	-	2.64	2.34	1.49	-	-	-	-	-	-	-
59	58.011	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	3 873.7	99%	282	112-79-8	反油酸 Elaidic Acid	-	-	2.8	-	-	0.22	3.38	-	-	-	-	-	-	1.5	0.07	0.23	-
60	58.130	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	3 879.4	99%	282	506-17-2	十八烷酸 <i>cis</i> -Vaccenic acid	-	2.59	0.99	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
61	60.071	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	3 971.2	98%	280	60-33-3	亚油酸 Linoleic acid	15.86	14.98	13.44	15.84	15.62	13.68	18.21	14.78	4.82	12.9	2.09	19.42	3.19	-	-	-	-
62	63.277	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	4 123.0	99%	278	463-40-1	$\alpha$ -亚麻酸 $\alpha$ -Linolenic acid	24.38	25.2	10.94	15.32	9.77	21.79	26.39	16.53	11.67	21.6	8.12	21.2	21.31	-	-	-	-

注：“-”表示此样品不含有该成分。

Note:“-” indicates that this sample does not contain this component.

表3 14批车前草挥发油中共有化合物的相对百分含量

Table 3 Relative content of characteristic components in volatile oil of 14 batches of Plantaginis Herba

号 No.	$t_R$ (min)	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	相对分子质量 Relative molecular mass	含量 Content (%)													
					C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
1	27.922	植酮 Phytone	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	268	1.94	0.79	3.82	2.2	1.41	1.15	0.47	1.46	2.32	1.2	4.5	1.84	5.58	4.1
2	31.040	棕榈酸甲酯 Methyl palmitate	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	0.25	0.32	0.65	0.33	0.33	0.32	0.2	0.58	0.57	0.97	1.17	0.51	1.34	0.95
3	39.866	亚油酸甲酯 Methyl linoleate	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	0.19	0.24	0.36	0.25	0.2	0.21	0.17	0.33	0.48	0.7	0.64	0.37	0.83	0.52
4	41.843	亚麻酸甲酯 Methyl linolenate	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	292	0.35	0.53	0.41	0.34	0.31	0.46	0.27	0.87	0.88	1.99	1.56	7.82	1.87	1.39
5	45.548	肉豆蔻酸 Tetradecanoic acid	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	229	1.55	2.13	2.78	3.17	1.66	1.69	1.31	5.41	1.8	2.12	4	1.81	4.84	2.22
6	48.241	十五烷酸 Pentadecanoic acid	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	242	0.43	0.85	0.62	0.57	0.63	0.45	0.44	0.57	0.39	0.51	0.67	0.43	0.45	0.71
7	51.100	棕榈酸 Palmitic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	257	43.96	41.07	50.04	46.85	55.79	46.25	42.53	40.53	59.77	40.91	28.64	18.87	35.12	27.66
8	60.071	亚油酸 Linoleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280	15.86	14.98	13.44	15.84	15.62	13.68	18.21	14.78	4.82	12.9	2.09	19.42	3.19	10.61
9	63.277	$\alpha$ -亚麻酸 $\alpha$ -Linolenic acid	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	278	24.38	25.2	10.94	15.32	9.77	21.79	26.39	16.53	11.67	21.6	8.12	21.2	21.31	7.95

表 4 14 批次车前草挥发油 GC-MS 指纹图谱的相似度

Table 4 Similarity of GC-MS fingerprints of 14 batches of volatile oil from Plantaginis Herba

编号 No.	相似度 Similarity	编号 No.	相似度 Similarity
C1	0.999	P1	0.982
C2	0.991	P2	0.991
C3	0.983	P3	0.996
C4	0.996	P4	0.995
C5	0.967	P5	0.985
C6	0.999	P6	0.995
C7	0.989	P7	0.997

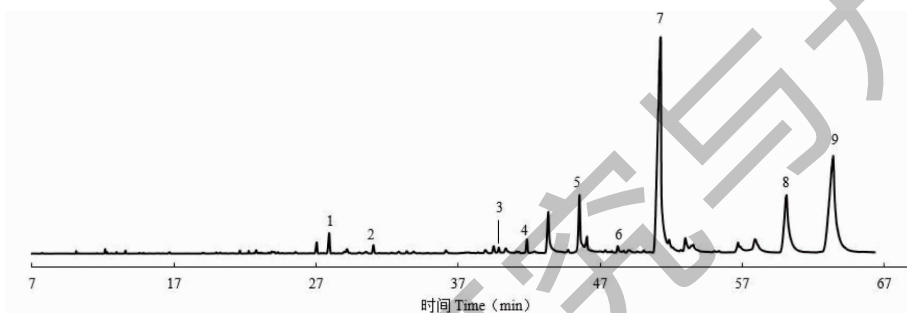


图 2 车前草挥发油对照指纹图谱

Fig. 2 Reference fingerprint of volatile oil from Plantaginis Herba

注:峰号对应的化合物见表 3。Note: The peak number correspond to the compounds in Table 3

### 2.3 HCA 分析

采用 SIMCA 14.1 软件对 14 批次样品共有峰的相对百分含量进行标准化处理,以便标准化数据为变量进行聚类分析,采用组间连接法获得聚类分析谱系图。由图 3 可知,当分类距离约为 14 时,7 批次

车前草与 7 批次平车前草可聚为 2 类:P4、P6 和 P7 聚为一类;P1、P2、P3、P5、C1、C2、C3、C4、C5、C6 和 C7 聚为一类。结果显示,不同品种的车前草不能通过聚类分析的方法区分开。

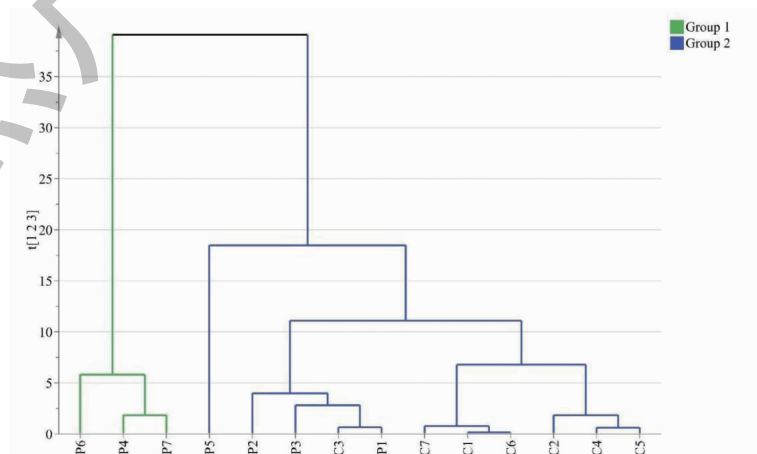


图 3 14 批次车前草挥发油 HCA 图

Fig. 3 HCA diagram of volatile oil from 14 batches of Plantaginis Herba



## 2.4 3D PCA 及 OPLS-DA 分析

运用 SIMCA 14 软件,以鉴定的共有峰相对百分含量为变量,为 14 批次样品挥发油进行 3D PCA,结果显示与 HCA 相似,车前草与平车前草不能以品种区分开(见图 4)。该模型建立提取得到 3 个主成分,其特征值均大于 1,累计方差贡献率为 79.6%。

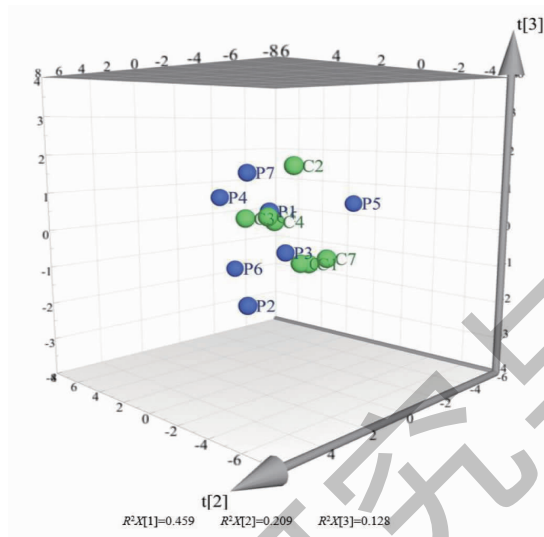


图 4 14 批次车前草 3D PCA 得分图

Fig. 4 PCA score chart of 14 batches of Plantaginis Herba

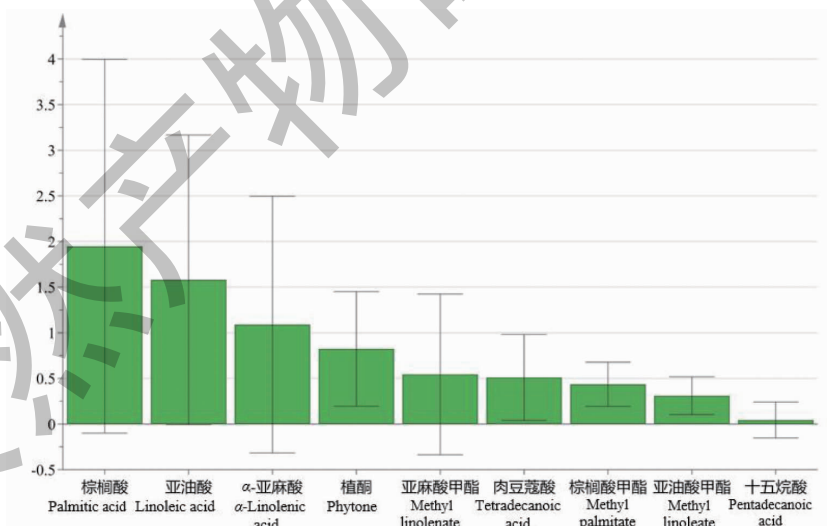


图 5 14 批次车前草 OPLS-DA 分析图

Fig. 5 OPLS-DA analysis plot of 14 batches of Plantaginis Herba

## 3 讨论与结论

近年来,气质联用技术已广泛应用于中药材挥发性成分的鉴定,使一些复杂的挥发油组分实现分离检测一体化。但由于所测数据集较为庞大且具有

在 PCA 的基础上建立 OPLS-DA 模型,进行统计及变量重要性投影(variable importance in the projection, VIP)分析<sup>[12]</sup>。VIP 值越高,则相应成分对组间质量差异影响越大<sup>[13]</sup>。棕榈酸峰、亚油酸峰和 α-亚麻酸峰 VIP 值大于 1,这些成分可能造成了 14 批次车前草挥发油质量差异(见图 5)。

高纬度、高噪声、变量间高度相关及高变异性等复杂特征,因此结合化学计量法从繁琐的数据集中探索出不同样品之间的相似性和差异性,是后期数据分析的一种流行工具<sup>[14-16]</sup>。目前,GC-MS 结合化学计

量学方法已在中药类似品种鉴别方面得到了广泛的应用<sup>[17,18]</sup>。

本研究结果显示,7 批次车前草与 7 批次平车前挥发油化学成分中,共鉴定出 62 种化学成分,主要以烷烃和酸类为主。车前草共有成分 10 种,平车前草共有成分 12 种,其中车前草与平车前草平均相对含量较高的化学成分均以棕榈酸、亚油酸和  $\alpha$ -亚麻酸为主,分别为 46.4%、15.38%、19.11% 与 35.93%、9.69%、15.48%。这一结论与 Al-Mazroa 等<sup>[19]</sup>研究发现车前草挥发油中含有主要成分棕榈酸具有相似之处。与 Hui 等<sup>[20]</sup>研究发现车前草挥发油成分以 2,6-二叔丁基对甲酚含量最高有差异,推测研究差异可能与车前草提取方式不一致有关。

多基原中药是否等质是中药品质评价的重要内容<sup>[21]</sup>。本课题组既往研究已用 GC-MS 技术联合化学计量学比较研究了阳春砂仁和绿壳砂仁<sup>[22]</sup>、川藁本和辽藁本<sup>[23]</sup>的挥发性成分。结合 HCA 和 PCA 结果,阳春砂仁和绿壳砂仁<sup>[22]</sup>、川藁本和辽藁本<sup>[23]</sup>可完全分开。但本次研究表明,从共有成分结果来看,7 批次车前草与 7 批次平车前草有 9 种共有成分,其中相对百分含量占比多数达到 80% 以上,且含量均以棕榈酸、亚油酸和  $\alpha$ -亚麻酸较高;从相似度分析结果来看,所有批次的相似度均在 0.967 以上,整体相似度较高;从 HCA 和 3D PCA 分类结果来看,14 批次车前草均不能完全按照品种区分开。通过 OPLS-DA 模型中的 VIP 值大于 1,筛选出对上述分类贡献较大的成分有棕榈酸、亚油酸和  $\alpha$ -亚麻酸。综上所述说明车前与平车前挥发油成分高度相似,故两者作为同一药材入药有一定科学依据。其非挥发性成分是否具有相同特点,值得进一步研究。

综上,本研究首次利用 GC-MS 技术结合化学模式比较了车前草和平车前草的挥发油成分,发现二者的挥发油成分组成高度相似,这为阐明中药材车前草“一药多源”的科学内涵奠定了基础。

## 参考文献

- Li M, Jia JJ, Zhang YL. Discussion on the problem of multi-base sources of one drug from the changes of the last three editions of Chinese Pharmacopoeia [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2008, 33: 1782-1784.
- Li XL, Zhang T. Inherit the essence and keep the right innovation-analysis of the present situation of the application of animal traditional Chinese medicine and thinking about its future development [J]. J Tradit Chin Med Man (中医药管

- 理杂志), 2022, 30: 5-7.
- Sun BH, Liu TG, Duan JP. Chinese herbal medicine with the same name and the quality of Chinese medicine [J]. J Chin Med Mater (中药材), 2002, 25: 93-95.
- Xie ZW. On the oneness and limited multiplicity of the origin of traditional Chinese medicine [J]. J Chin Med Mat (中药材), 1990, 13: 35-37.
- Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China; Vol I (中华人民共和国药典: 第一部) [M]. Beijing: China Pharmaceutical Science and Technology Press, 2020: 107.
- Lu X. A review of the study of Plantaginis Herba [J]. J Nanyang Teach Coll (南阳师范学院学报), 2011, 10: 58-62.
- Wang Q, Tao HQ. Research progress on the pharmacological action of Plantaginis Herba [J]. World Latest Med Inf (世界最新医学信息文摘), 2017, 17: 72.
- Gou C. Study on antibacterial activity of Plantaginis Herba extract and its active components [D]. Yanbian: Yanbian University (延边大学), 2015.
- Zhang YC, Li SN, Liu CM, et al. Optimization of extraction process and evaluation of antioxidant activity of polyphenols from Plantaginis Herba [J]. Lishizhen Med Mater Med Res (时珍国医国药), 2016, 27: 1827-1829.
- Cho SY, Chung M, Lee SJ. Compound A from *Plantago asiatica* essential oils reduced plasma triglyceride and cholesterol levels and suppressed the expression of 3-hydroxy-3-methylglutaryl-Coenzyme A reductase in the liver of diet-induced obese mice [J]. FASEB J, 2008, 22: 315. 6.
- Yang YJ, Zhou QG, Zeng H, et al. Research progress on chemical constituents and new biological activities of Plantaginis Herba [J]. Chin Tradit Pat Med (中成药), 2011, 33: 1771-1776.
- Chen JB, Yang GY, Guo L, et al. Study on quality difference between *Perilla frutescens* var. *arguta* leaves and *P. frutescens* var. *frutescens* leaves by pre-column derivatization combined with GC-MS [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2023, 35: 69-79.
- Li LJ, Xie TF, Wang YH, et al. Establishment of fingerprint, chemometric analysis and multi-component content determination of Zhuang medicine Jinmu granules [J]. China Pharm (中国药房), 2022, 33: 439-445.
- Lv SD. Study on volatile components of tea by GC-MS combined with chemometrics [D]. Kunming University of Science and Technology (昆明理工大学), 2014.
- Zeng JJ. Study on the method of analysis and separation of volatile components of peppermint [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2022.

- 16 van den Berg RA, Hoefsloot HCJ, Westerhuis JA, et al. Centering, scaling, and transformations: improving the biological information content of metabolomics data[J]. *BMC Genomics*, 2006, 7: 142.
- 17 Sun YL, Bian JM, Xie QT, et al. Analysis of volatile components of different varieties of *Osmanthus fragrans* extracts based on GC-MS and electronic nose technology combined with chemometrics methods [J]. *Food Sci (食品科学)*, 2023, 44: 257-264.
- 18 Lu JR, Xu N, Mou YZ, et al. Comparative study on chemical components of volatile oil of Xiangfu (*Cyperi Rhizoma*) from different origins based on GC-MS fingerprint combining with chemometric method [J]. *Chin Arch Tradit Chin Med (中华中医药学刊)*, 2021, 39: 106-110.
- 19 Al-Mazroa SA, Al-Wahaibi LH, Mousa AA, et al. Essential oil of some seasonal flowering plants grown in Saudi Arabia [J]. *Arab J Chem*, 2015, 8: 212-217.
- 20 Hui RH, Hou DY, Li TC, et al. analysis of volatile chemical constituents of *Plantaginis Herba* in China [J]. *Anal Lab (分析实验室)*, 2004, 8: 85-87.
- 21 Li HY. Comparative study on pharmacognosy, chemical constituents and pharmacodynamics of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. and *Z. schinifolium* Sieb. et Zucc. [D]. Chengdu: Chengdu University of Traditional Chinese Medicine (成都中医药大学), 2009.
- 22 Ao H, Wang J, Chen L, et al. Comparison of volatile oil between the fruits of *Amomum villosum* Lour. and *Amomum villosum* Lour. var. *xanthioides* T. L. Wu et Senjen based on GC-MS and chemometric techniques [J]. *Molecules*, 2019, 24: 1663.
- 23 Li S, Huang Y, Zhang F, et al. Comparison of volatile oil between the *Ligusticum sinense* Oliv. and *Ligusticum jeholense* Nakai et Kitag. based on GC-MS and chemical pattern recognition analysis [J]. *Molecules*, 2022, 27: 5325.
- (上接第 1197 页)
- 25 Quan F, Zhu WX, Zhang Q, et al. Optimization of the process of quinoa-fermented yogurt based on response surface methodology [J]. *Food Res Dev (食品研究与开发)*, 2022, 43: 133-139.
- 26 Zheng DD, Li FS, Zhang C, et al. Optimization of microwave-assisted extraction process for oleanolic acid and ursolic acid from kaki calyx [J]. *Chin Tradit Pat Med (中成药)*, 2019, 41: 2296-2302.
- 27 Ma X, Tao LL, Liu KT, et al. Research on extraction of ursolic acid from loquat leaf by ultrasonic technology optimized by response surface analysis [J]. *Beverage Ind (饮料工业)*, 2012, 15: 30-35.
- 28 Huang BQ, Li CX, Lin HX, et al. Optimization of microwave-assisted extraction of ursolic and oleanolic acid from *Eriobotryae Folium* by response surface method [J]. *China Food Addit (中国食品添加剂)*, 2022, 33: 120-128.
- 29 Huo WL, Fan XQ, Zhao TC, et al. Ultrasonic extraction of ursolic acid and oleanolic acid in hawthorn fruit process research [J]. *Appl Chem Ind (应用化工)*, 2013, 42: 1832-1835.