

# 平胃散挥发性成分的研究(II)

## ——厚朴挥发油的 GC/MS 分析

龚 范<sup>1</sup> 梁逸曾<sup>1</sup> 宋又群<sup>2</sup> 彭源贵<sup>3</sup> Leung Alexander Kai-man<sup>4</sup> Chau Foo-tim<sup>4</sup>

(1. 中南大学化学化工学院, 中草药现代化研究中心, 长沙 410083; 2. 湖南大学化学化工学院, 化学计量学与化学传感技术研究所, 长沙 410082; 3. 湖南省中医中药研究院中药研究所; 长沙 410013; 4. 香港理工大学应用生物与化学技术系, 九龙, 香港)

**摘要** 利用气质联用(GC/MS)技术对复方制剂平胃散中的单味药材厚朴的挥发油成分进行测定, 基于直观推导式演进特征投影(HELP)法对产生的二维色谱/质谱数据进行分辨, 得到各个组分的纯色谱曲线和质谱, 根据色谱保留时间和纯质谱在质谱库中进行相似检索以实现组分的定性, 然后采用总体积分法进行定量. 本文分离出 98 个组分, 其中鉴定了 44 个组分, 约占其挥发油总量的 58.74%.

**关键词** GC/MS; 直观推导式演进特征投影法; 厚朴挥发油

中图分类号 O 657 文献标识码 A 文章编号 0251-0790(2001)09-1481-05

厚朴(*Cortex Magnoliae Officinalis*)是复方制剂平胃散中的一种单味药材, 为木兰科植物厚朴及凹叶厚朴的干燥干皮、枝皮和根皮, 具有行气燥湿和降逆散满之功效, 其挥发油有较强的生理活性<sup>[1]</sup>, 对此挥发油化学成分的测定虽有报道, 但一般只鉴定了其中的十多个组分, 且仅根据质谱裂解在质谱库中直接检索以确定其化学成分<sup>[2]</sup>. 然而, 这种直接检索方法可能因为背景扣除而有误差, 或者得到的是混合物的质谱而难于得到准确的检索结果. 前文<sup>[3,4]</sup>利用 GC/MS 检测且用 HELP 法解析产生的二维色谱/质谱数据, 对复方制剂平胃散中的两种单味药苍术和陈皮的挥发油进行了化学成分测定, 得到各个组分的纯色谱曲线和质谱, 继而藉质谱库对分辨的纯组分进行定性检索, 用总体积分法进行定量. 本文采用 HELP 法对厚朴中的挥发油成分进行定性定量分析, 得到令人满意的结果.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与药品

GC-17A Shimadzu 气相色谱仪, QP-5000 Shimadzu 质谱仪. 厚朴药材购自长沙市九芝堂药店, 经湖南省中医药研究院中药研究所鉴定.

### 1.2 挥发油的提取

称取约 200 g 干燥的苍术, 根据中华人民共和国药典(1995年版)中的标准方法提取挥发油.

### 1.3 挥发油的测定条件

色谱条件: OV-17 石英毛细管柱 30 m $\times$  0.25 mm. 程序升温: (1) 起始温度 60 $^{\circ}$ C, 维持 2 min, 以 20 $^{\circ}$ C/min 升至 270 $^{\circ}$ C, 维持 20 min; (2) 起始温度 60 $^{\circ}$ C, 以 10 $^{\circ}$ C/min 升至 150 $^{\circ}$ C, 再以 3 $^{\circ}$ C/min 升至 200 $^{\circ}$ C, 然后以 10 $^{\circ}$ C/min 升至 230 $^{\circ}$ C, 维持 5 min; (3) 起始温度 60 $^{\circ}$ C, 以 5 $^{\circ}$ C/min 升至 230 $^{\circ}$ C, 维持 5 min; 载气: He; 流速: 1 或 0.5 mL/min; 进口温度: 250 $^{\circ}$ C.

质谱条件: EI 源电子能量 70 eV; 离子源温度: 230 $^{\circ}$ C; 倍增电压: 1.10 kV; 扫描范围: 20~350 amu; 扫描速率: 0.2 s/次.

收稿日期: 2000-07-20.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 29875007)资助.

联系人简介: 梁逸曾(1950年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 从事化学计量学研究.

©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

## 2 结果与讨论

### 2.1 挥发油化学成分的定性分析

图 1 为在程序升温条件 (1)、流速 1 mL/min 时厚朴挥发油化学成分 GC/MS 检测的总离子图, 约有 50 个色谱峰, 大部分色谱峰发生重叠, 特别是在 9.96~13.67 min 保留段 (即 3 001~4 100 色谱点范围) 的色谱峰十分复杂. 然而, 用 HELP 法对整个二维数据进行逐段解析可知, 总离子图中的许多色谱峰是重叠峰, 甚至一些看似纯的色谱峰也是混合组分重叠峰, 说明厚朴挥发油是一个十分复杂的体系. 以 10.20~10.40 min 保留时间段 (即 3 061~3 110 色谱点范围) 的色谱峰即 A 峰为例. 图 2 示出了 A 峰的总离子图, 用仪器所带质谱库直接检索, 只能检索到两个组分 2-pentadecyl n-1-ol 和 D-nerolidol. 然而, 若采用 HELP 法解析此段二维色谱/质谱数据, 可以看出该保留时间段内有 5 个化学组分 (标记为组分 1~5). 下面详细说明用 HELP 法解析此保留时间段内的二维色谱/质谱数据的全过程.

从图 1 可知, 该峰处存在背景漂移, 如不加以扣除, 不但会影响在质谱库中的检索定性, 甚至可能产生错误的结论. 因此, 在解析之前有必要先作相应的背景扣除, 文献 [5~9] 已有详细报道. 以后讨论的二维数据均作了背景扣除.

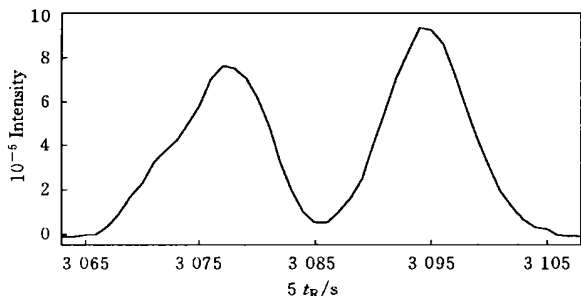


Fig. 2 Total ionic chromatography within 10.20~10.40 min (3 061~3 110 scan points)

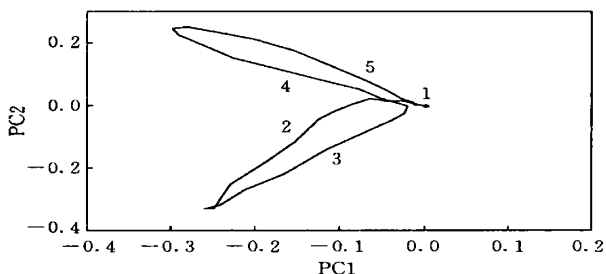


Fig. 3 Evolving latent projection graph of chemical components in the peak cluster A

图 3 为该峰的演进特征投影图 (Evolving latent projection graph, ELPG). 该色谱峰很复杂, 从伸展方向看, 此峰可能含有 5 个组分, 从图 3 中大致可以看出组分 1~5 的分布情况. 通过特征结构跟踪分析 (Eigenstructure tracking analysis, ETA) 所得秩图 (Rankmap) [5~9] 可进一步证实各组分在时间轴上的分布, 从图 3 中可看出组分随保留时间变化的情况. 在秩图中, 若某一保留时间段其局部最高秩为 1, 则视此区域为纯组分区分, 若为 2, 则视为两组分重叠, 以此类推. 图 4 为该峰的秩图, 在此图中, 有 3 条特征值曲线明显高于噪声水平, 在区域 1, 其局部秩最高为 1, 视为组分 1 的纯组分区分; 在区域 1+2, 其局部秩最高为 2, 则表明前一组分 1 还没有完全流出时第二个组分 2 已开始流入, 是组分 1+2 的两组分重叠区; 在区域 1+2+3, 其局部秩最高为 3, 则表明组分 1 和 2 还没有完全流出时组分 3 已开始流入, 为组分 1+2+3 的三组分重叠区; 在区域 2+3, 其局部秩最高为 2, 则表示组分 2+3 的两组分重叠区; 在区域 2+3+4, 其局部秩最高为 3, 则表示组分 2+3+4 的三组分重叠区; 在区域 3+4, 其局部秩最高为 2, 为组分 3+4 的两组分重叠区; 在区域 4, 其局部秩最高为 1, 为组分 4 的纯组分区分; 在区域 4+5, 其局部秩最高为 2, 是组分 4+5 的两组分重叠区; 在区域 5, 其局部秩最高为 1, 仅有组分 5, 示为组分 5 的纯组分区分.

由上可知, 在 10.20~10.40 min 保留时间段是一个五组分体系, 继而用秩图来判断各组分在保留

时间方向上的流入流出点、色谱峰的重叠区域、组分的选择性区域(纯组分区)和零组分区域(没有对应组分流入的区域)以及确定组分数等. 根据所确定的组分数、各组分的选择性区域和零组分区域, 利用满秩分辨即可得到所有组分的纯色谱曲线和质谱的唯一解.

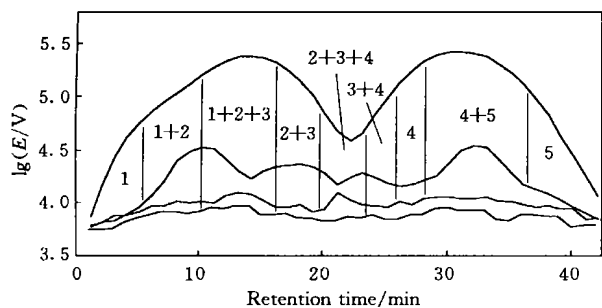


Fig. 4 Rankmap of chemical components in peak cluster A

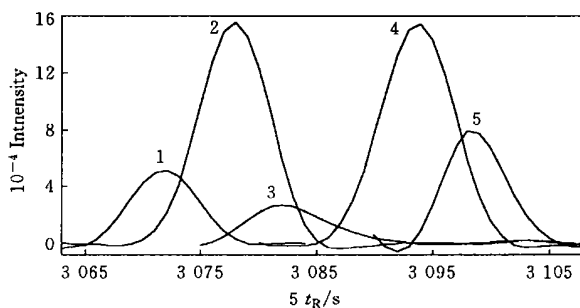


Fig. 5 Resolved chromatograms of chemical components in peak cluster A

得到各组分的纯色谱曲线和质谱后, 再在质谱库中对组分进行质谱相似检索, 同时根据色谱保留特性及实验对组分的定性, 可检索到组分 1, 2, 4和 5分别为 Ledane, Palustrol, 2-Pentadecyn-1-ol和 *D*-nerolidol, 其相应的标准化色谱曲线如图 5, 质谱见图 6—图 9, 组分 3因信噪比太低而没能检索出来. 由图 5—图 9可见, 5个组分在此保留时间段的色谱峰严重重叠, 且其质谱有一定的相似性, 因此, 如果在质谱库中直接对该峰进行定性检索, 只能检索到其中的较大含量组分而漏检其它组分.

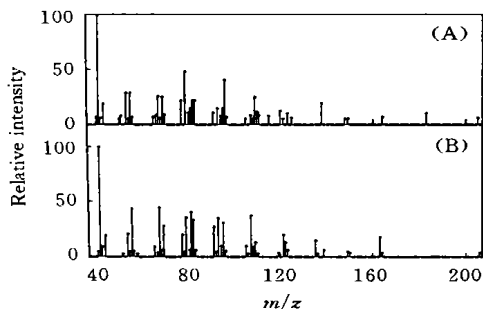


Fig. 6 Resolved mass spectrum(A) of component 1 and the standard mass(B) of ledane ( $C_{15}H_{26}$ )

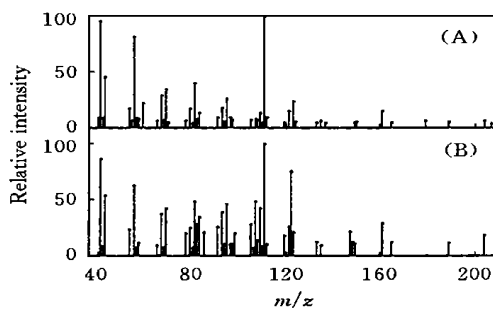


Fig. 7 Resolved mass spectrum(A) of component 2 and the standard mass(B) of palustrol ( $C_{15}H_{26}O$ )

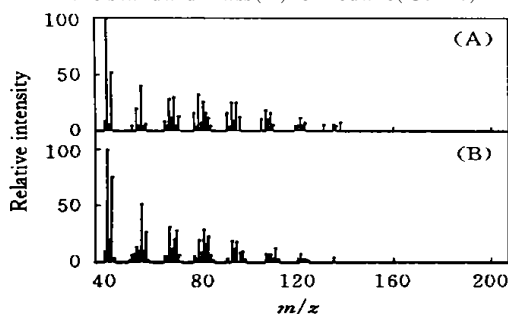


Fig. 8 Resolved mass spectrum(A) of component 4 and the standard mass(B) of 2-pentadecyn-1-ol ( $C_{15}H_{28}O$ )

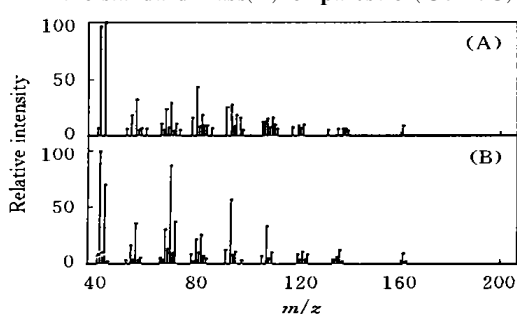


Fig. 9 Resolved mass spectrum(A) of component 5 and the standard mass(B) of *D*-nerolidol ( $C_{15}H_{26}O$ )

与以上过程相似, 可逐步解析其它保留时间段的组分, 得到解析出的组分纯质谱, 继而用质谱库对分辨出的组分进行质谱定性检索, 得到组分定性结果如表 1. 需要说明的是, 由于一些组分的质谱信号太弱, 也有可能本质谱库(含 62 000个标准质谱)没包含被检组分质谱, 使得在质谱库定性检索中, 部分组分匹配不到, 特别是对于一些大分子量和高沸点组分. 用 HELP方法可得所有分辨的纯组分质谱及色谱峰的位置即保留时间, 还可由此推导出某些组分的可能结构. 如对其中的某些组分尤其感兴趣, 可通过其它途径如增大进样量以提高信噪比和分离出纯组分等对该组分进行定性. 显然, 得到

了组分的纯色谱和质谱为将来进一步的组分鉴定提供了一条有效的途径.

**Table 1** The qualitative and quantitative analyses results of some chemical components of the volatile oil

<i>S</i> <i>t<sub>R</sub></i> /s	Name of component	Molecular formula	Rel. Con. (%)
958	<i>n</i> -Hexanal	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	0.03
1 196	<i>cis</i> -Ocimene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.57
1 295	Camphene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.17
1 408	U-Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.19
1 496	2-Pentylfuran	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.09
1 567	<i>D</i> -Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.95
1 658	<i>m</i> -Cymene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	1.08
1 666	1,8-Cineole	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.41
1 798	<i>trans</i> -Linaloloxide	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	0.19
1 846	3,7-Dimethyl-1,6-octadien-3-ol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.32
2 014	2-Phenylethanal	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	0.04
2 051	<i>n</i> -Octoic acid	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	0.60
2 156	<i>L</i> -Borneol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.25
2 180	Myrcenol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.10
2 199	<i>T</i> -Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.50
2 225	[ <i>R</i> ]-[ <i>t</i> ]-Citronellal	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.05
2 264	U-Citronellal	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.05
2 311	[ <i>t</i> ]-Vibrenol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	0.11
2 336	<i>cis</i> -Geraniol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.16
2 420	Limonene monooxide	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	0.05
2 505	<i>T</i> -Phenylallyl alcohol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	0.66
2 645	Isocaryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.08
2 743	<i>T</i> -Humulene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.05
2 821	U-Elementene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.69
2 868	<i>cis</i> -U-Farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.04
2 902	3,3,7,7-Tetramethyl-5-[2-methyl-1-propenyl]-tricyclo [4.1.0.0]-2,4-heptane	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.14
2 949	4,11,11-Trimethyl-8-methylene-bicyclo [7.2.0] undec-4-ene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.06
2 977	Dodecanoic acid	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	0.25
2 999	Elemol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.39
3 021	Patchulane	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.18
3 072	Ledane	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub>	0.25
3 078	Palustrol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	0.72
3 094	2-Pentadecyn-1-ol	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O	0.84
3 098	<i>D</i> -Nerolidol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	0.28
3 146	Dihydrocarveol acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	5.45
3 168	<i>T</i> -Elementene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.72
3 184	<i>T</i> -Farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.76
3 210	1,5,5,8-Tetramethyl-12-oxabicyclo [9.1.0] dodeca-3,7-diene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	3.38
3 289	U-Eudesmol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	15.56
3 400	Cadalene	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub>	0.69
3 454	<i>n</i> -Pentadecanoic acid	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	1.10
3 637	<i>n</i> -Hexadecanoic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	12.19
3 950	<i>n</i> -Nonadecanoic acid	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	1.21
4 004	Methyl linolelate	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	7.70

## 2.2 挥发油化学成分的定量分析

总体积积分<sup>[9]</sup>值类似于常规 GC/MS中的色谱峰面积,基于此值可对组分作相对定量分析,但该值利用了解析后的组分纯色谱和质谱,明显优于常规 GC/MS对有些重叠色谱作切割法以定量的近似处理,可提高定量结果的准确度.定量结果也列于表 1中.

为验证以上解析结果的准确性及 HELP法处理复杂分析体系的能力,通过改变程序升温速度、改变载气流速和进样量等条件对厚朴挥发油化学成分进行了多次重复测定(每次试验均重复 2次以上,其中图 10为在程序升温条件 2下测定得到的总离子图, A即为图 1中所对应的 A峰簇).结果表明,改变这些条件,并未明显改善化学组分的分离.通过运用 HELP法解析图 10中的 A峰簇,它仍然是一个五组分重叠体系,与图 1中所对应的 A峰簇完全一致.解析其它保留时间点的色谱峰,也能得到

前后一致的结果. 因此, 采用 HELP法对色谱重叠峰进行分辨而得到各组分的纯色谱和质谱曲线, 可以大大减少色谱对复杂体系进行分离的要求.

从以上解析过程和定性定量结果可知, 用 HELP法解析二维色谱 质谱数据, 不但检验了色谱峰纯度, 还可分辨出各组分的纯色谱和质谱, 从而避免常规 GC/MS质谱库检索时不准确的背景扣除或由于检索的是混合物质谱而导致错误定性的可能, 提高色谱的分离能力. 另外, 用总体积分值对组分定量可大大提高组分定性定量的准确度.

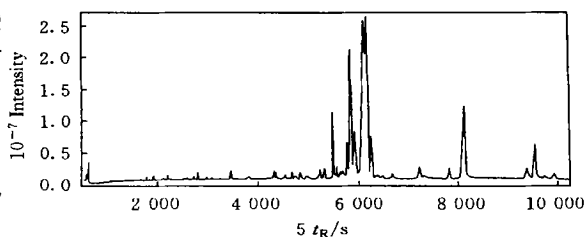


Fig. 10 Total ionic chromatography of chemical components in the volatile oil from *Cortex Magnoliae Officinalis* under condition (2) for programmed temperature

## 参 考 文 献

- 1 LI Jia-Shi(李家实). Identification Science of Traditional Chinese Medicine(中药鉴定学) [M], Shanghai: Shanghai Publishing House of Science and Technology, 1996 409- 413
- 2 ZEN G Quan(曾 谏), ZHOU Gan-Nan(周干南), TU Wan-Qian(屠万茜) *et al.*. Chinese Traditional and Herbal Drugs(中草药) [J], 1997, **28** 81- 83
- 3 GONG Fan(龚 范), SONG You-Qun(宋又群), PENG Yuan-Gui(彭源贵) *et al.*. Acta Pharmaceutica Sinica(药学学报) [J], 2000, **35** 394- 396
- 4 GONG Fan(龚 范), LIANG Yi-Zeng(梁逸曾), SONG You-Qun(宋又群) *et al.*. Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学) [J], 2000, **28** 860- 864
- 5 LIANG Yi-Zeng(梁逸曾). White, Grey and Black Multicomponent Systems and Their Chemometrics Algorithms(白灰黑复杂多组分分析体系及其化学计量学算法) [M], Changsha: Hunan Publishing House of Science and Technology, 1996 177- 206
- 6 Kvalheim O. M., LIANG Y. Z. Anal. Chem. [J], 1992, **64** 936- 945
- 7 LIANG Y. Z., Kvalheim O. M., Keller H. R. *et al.*. Anal. Chem. [J], 1992, **64** 946- 953
- 8 GONG Fan(龚 范), PENG Yuan-Gui(彭源贵), CUI Hui(崔 卉) *et al.*. Acta Pharmaceutica Sinica(药学学报) [J], 1999, **34** 214- 217
- 9 GONG Fan(龚 范), PENG Yuan-Gui(彭源贵), CUI Hui(崔 卉) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1999, **20**(2): 199- 203

## Determination of Volatile Components of Ping-wei Powder(II)

— Analysis of the Volatile Oil in *Cortex Magnoliae Officinalis* with GC/MS

GONG Fan<sup>1</sup>, LIANG Yi-Zeng<sup>1\*</sup>, SONG You-Qun<sup>2</sup>, PENG Yuan-Gui<sup>3</sup>

Leung Alexander Kai-man<sup>4</sup>, Chau Foo-tim<sup>4</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Research Centre of Chinese Traditional and Herbal Drug Modernization, Central South University, Changsha 410083, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Institute of Chemometrics and Chemical Sensing Technology, Hunan University, Changsha 410082, China; 3. Institute of Materia Medica, Hunan Academy of Traditional Chinese Medicine & Materia Medica, Changsha 410013, China; 4. Department of Applied Biology and Chemical Technology, The Hongkong Polytechnic University, Kowloon, Hongkong, China)

**Abstract** This paper aims at detecting chemical components of the volatile oil in *Cortex Magnoliae Officinalis* with GC/MS. With the help of heuristic evolving latent projections(HELP) resolution and overall volume integration method upon two-way data, 98 components are separated and 44 of them qualitatively and quantitatively analyzed representing about 58.74% of the total content.

**Keywords** GC/MS; Help of heuristic evolving latent projections; Volatile oil in *Cortex Magnoliae Officinalis*  
(Ed.: K, G)