

# 细叶杜香挥发油 GC-MS 与直观推导式演进特征投影法分析

孙长海<sup>1</sup>, 杨伟丽<sup>2\*</sup>, 郑 苹<sup>2</sup>, 方洪壮<sup>1</sup>

(1. 佳木斯大学化学与药学院, 黑龙江 佳木斯 154007; 2. 哈尔滨医科大学大庆校区, 黑龙江 大庆 163319)

**摘要:**目的 定性分析细叶杜香中的挥发性成分。方法 利用气相色谱-质谱(GC-MS)法分离鉴定,同时用直观推导式演进特征投影法解析重叠色谱峰的二维色谱质谱数据,获取组分的色谱曲线和质谱。根据组分的质谱进行库相似性检索实现定性。结果 共分离解析出 72 种组分,其中 40 种组分在细叶杜香的相关 GC-MS 分析中未见报道。结论 GC-MS 结合直观推导式演进特征投影法分析细叶杜香挥发性成分可提供更多的信息。

**关键词:**细叶杜香;挥发油;气相-质谱联用;直观推导式演进特征投影法

中图分类号:R284.1 文献标识码:A 文章编号:0253-2670(2009)10-1556-03

细叶杜香 *Ledum palustre* L. var. *angustum* E. Busch 是杜鹃花科杜香属常绿直立小灌木,主要分布于我国东北(大、小兴安岭和长白山)、朝鲜、日本、西伯利亚、北美、欧洲等地<sup>[1]</sup>,生于比较湿润的沟谷和水甸子,种子繁殖。细叶杜香的叶、枝、花和果实中含有挥发油。挥发油可以入药,有镇咳、祛痰作用<sup>[2]</sup>。近年来对细叶杜香挥发油研究较多,已鉴定出 30 余种化合物,其中以 4-松油醇的量较高<sup>[3,4]</sup>。中药的挥发油成分一般采用 GC-MS 进行分析,但由于成分复杂,其中性质相似的组分保留时间较为接近,色谱峰重叠严重,较难准确定性和定量<sup>[5]</sup>。直观推导式演进特征投影(HELP)法是一种化学计量学多元分辨方法<sup>[6]</sup>。该方法已成功用于原油中非烃物质和中药挥发油的分析<sup>[7,8]</sup>。基于细叶杜香挥发油成分复杂,定性困难,本实验采用 HELP 法解析色谱质谱二维数据,获取纯组分质谱,再经质谱库相似性对细叶杜香挥发油成分进行分析,分离解析出 72 种组分,其中有 40 种组分在细叶杜香的相关 GC-MS 分析中未见报道,结果令人满意。

## 1 仪器与药品

6890/5973 气相色谱/质谱仪, G1701DA 质谱工作站(美国,安捷伦公司);NIST02 版质谱数据库(美国安捷伦公司提供)。标准挥发油提取器。

细叶杜香药材采自大兴安岭,经佳木斯大学生药教研室宗希明高级实验师鉴定为杜鹃花科杜香属植物细叶杜香 *L. palustre* L. var. *angustum* E. Busch 的嫩枝和叶。正己烷、无水硫酸钠均为分析纯。

## 2 方法与结果

2.1 挥发油的提取:称取干燥细叶杜香嫩枝和叶约 50 g,粉碎,置 2 000 mL 圆底烧瓶中,加蒸馏水 400 mL 浸泡 6 h,用水蒸气蒸馏法蒸馏 5 h。将提取的挥发油用无水硫酸钠干燥,放入冰箱中备用。

### 2.2 挥发油的测定条件

色谱条件:SE54 石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)。载气为 He,体积流量 1 mL/min。程序升温:起始温度 60 °C,以 4 °C/min 升至 280 °C。进口温度:260 °C,溶剂切断时间为 3 min。

质谱条件:标准 EI 源,离子源温度 230 °C,接口温度 280 °C;电子能量 70 eV;扫描范围:20 ~ 500 amu,扫描速度 3.12 次/s,分离比为 20 : 1。

2.3 GC-MS 分析:细叶杜香挥发油化学成分 GC-MS 检测的总离子流图见图 1。将获取的数据在色谱工作站上进行分析鉴定,记录匹配度大于 90 的色谱峰的物质。余下的色谱峰在计算机上用 HELP 法进行解析,所分辨的质谱在 NIST 标准质谱库中检索,进行相似性比对。

对于总离子流图中的 9.00 ~ 9.60 min 保留时间段(即 1 100 ~ 1 250 色谱点范围)的色谱峰 A 峰,其总离子流图见图 2,通过质谱库检索,前半部分为水芹烯,匹配度为 65,后半部分为松柏烯,匹配度为 62,色谱峰中的组分定性无法实现。从图 2 可知,该峰处存在背景漂移,因此,在解析前先作相应的背景扣除。用 HELP 法进行分析,先得到 A 峰的渐进特征投影图,见图 3。从中可知,该色谱峰含有 4 个组分。进而进行分辨即可得到这 4 个组分的纯色谱曲线和质谱的唯一解析,再在质谱库中对组分进行质

\* 收稿日期:2009-01-22

基金项目:黑龙江省卫生厅科技项目(2006-316)

作者简介:孙长海(1974—),男,副教授,硕士生导师,长期从事药物分析、中药分析的教学、科研工作。

Tel: (0454) 8611265 E-mail: lyjsyssch@163.com

\* 通讯作者 杨伟丽 Tel: (0459) 8153003 E-mail: ywlhyd@163.com

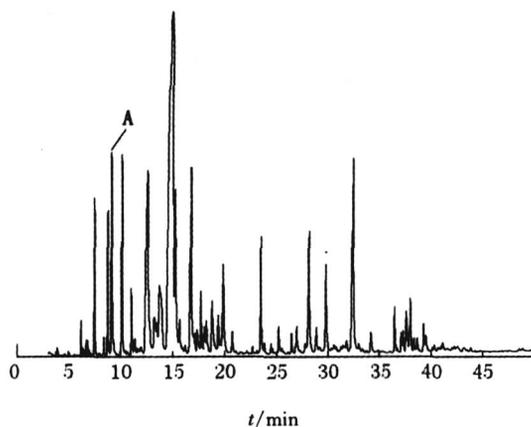


图 1 细叶杜香挥发油总离子流图

Fig. 1 TIC Flow diagram of volatile oil in *L. palustre* var. *angustum*

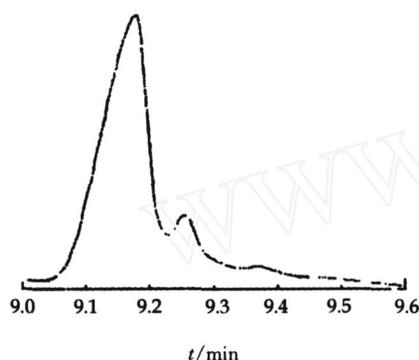


图 2 A 峰的总离子流图

Fig. 2 TIC Flow diagram of peak A

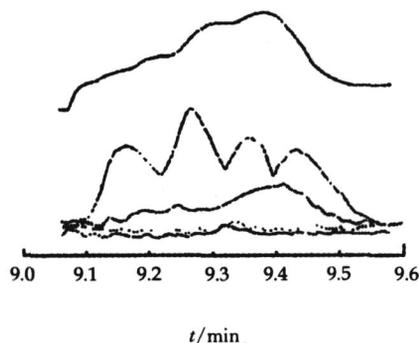


图 3 A 峰的渐进特征投影图

Fig. 3 Projection map of peak A figures

谱相似性检索。HELP 法解析出的标准化色谱曲线见图 4,其相应的质谱见图 5~8。4 个组分分别是:

1-甲基-3-异丙基-苯 ( $C_{10}H_{14}$ ), 与标准质谱的匹配度为 96; 罗勒烯 ( $C_{10}H_{16}$ ), 匹配度为 94; 3-萜烯 ( $C_{10}H_{16}$ ), 匹配度为 93; 藏茴香醇 ( $C_{10}H_{16}O$ ), 匹配度为 96。同以上过程相似,逐步解析其他保留时间段的组分,得到解析出的组分纯质谱,继而经质谱库对分辨出的组分进行质谱定性检索。GC-MS 分析得到细叶杜香相关报道中未见的化学成分的定性结果见表 1。

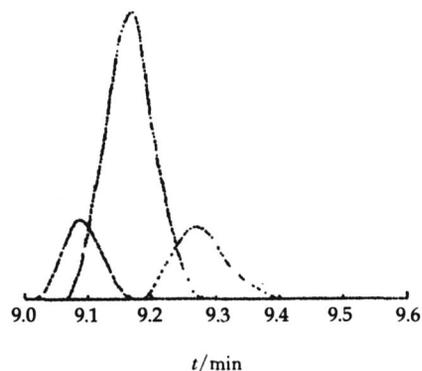


图 4 解析后 A 峰的色谱图

Fig. 4 Resolved chromatograms of peak A after desorption

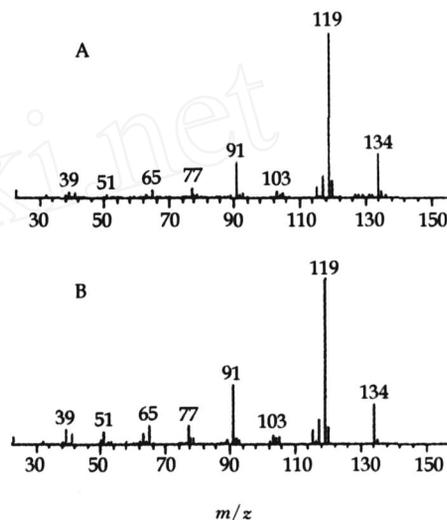


图 5 1-甲基-3-异丙基-苯的解析质谱(A)与标准质谱(B)

Fig. 5 Resolved mass spectrum (A) and standard mass spectrum (B) of 1-methyl-3-(1-methylethyl)-benzene

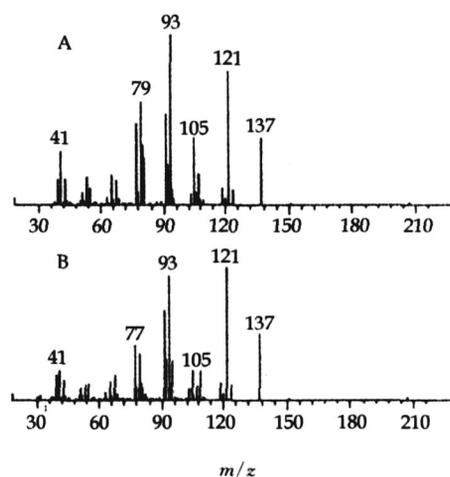


图 6 罗勒烯的解析质谱(A)与标准质谱(B)

Fig. 6 Resolved mass spectrum (A) and standard mass spectrum (B) of ocimene

### 3 讨论

细叶杜香挥发油化学成分是一个复杂的分析体

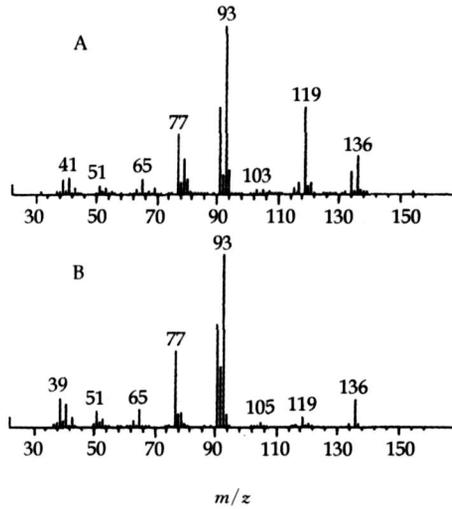


图 7 3-萜烯的解析质谱(A)与标准质谱(B)

Fig. 7 Resolved mass spectrum (A) and standard mass spectrum (B) of 3-carene

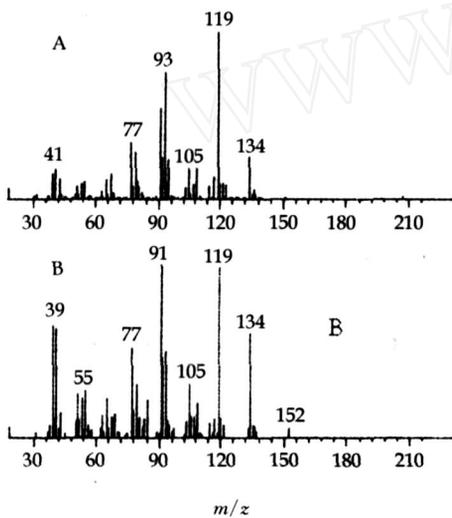


图 8 藏茴香醇的解析质谱(A)与标准质谱(B)

Fig. 8 Resolved mass spectrum (A) and standard mass spectrum (B) of carveol

系,其气相色谱约有 50 个色谱峰,部分色谱峰发生重叠,特别是在 7~35 min 保留段的色谱峰十分复杂。用质谱库直接检索,可鉴别出匹配度大于 90 的化学成分 27 个,其他的色谱峰中化学成分相似度较低,无法鉴定。用 HELP 法对直接检索不能鉴定的色谱峰的二维数据进行逐个解析可知,总离子流图中的许多色谱峰是重叠峰,一些看似纯峰的色谱峰也是由混合组分重叠而成。用 HELP 法可解析出另外 45 个化学成分。采用 HELP 法解析细叶杜香挥发油化学成分 GC-MS 的二维色谱光谱数据,可获取更多的信息。

表 1 细叶杜香挥发油中的化学成分

Table 1 Chemical components of volatile oil in leaves of *L. palustre* var. *angustum*

| 序号 | 化合物名称                        | 保留时间 / min | 匹配度 |
|----|------------------------------|------------|-----|
| 1  | 己醛                           | 3.82       | 91  |
| 2  | 5,6-二甲基-1,3-环己二烯             | 3.95       | 92  |
| 3  | 1,5-二甲基-1,4-环己二烯             | 4.05       | 95  |
| 4  | 3-异丙基-环己烯                    | 4.75       | 93  |
| 5  | 正己醇                          | 5.15       | 94  |
| 6  | 异丙叉基环己烷                      | 5.22       | 94  |
| 7  | 反式-3-庚烯-1-醇                  | 5.50       | 96  |
| 8  | 5-异丙基-4-甲基二环[3.1.0]己-2-烯     | 6.25       | 91  |
| 9  | 异丙基苯                         | 6.35       | 90  |
| 10 | 3-异丙基环己烯                     | 6.55       | 95  |
| 11 | 异丁基苯                         | 6.75       | 95  |
| 12 | 4,4-二甲基-环己-2-烯醇              | 7.05       | 96  |
| 13 | 2-甲基-2-己烯醛                   | 7.20       | 91  |
| 14 | L- $\alpha$ -蒎烯              | 7.65       | 92  |
| 15 | 1-甲基-3-异丙基-苯                 | 9.05       | 96  |
| 16 | 藏茴香醇                         | 9.40       | 96  |
| 17 | 1-甲基-4-异丙基-苯                 | 11.30      | 93  |
| 18 | 桉树脑                          | 11.40      | 93  |
| 19 | 5-异丙基二环[3.1.0]己-2-酮          | 14.00      | 95  |
| 20 | $\alpha$ -侧柏酮                | 14.80      | 96  |
| 21 | 4-异丙基-2-环己烯-1-甲醇             | 15.60      | 94  |
| 22 | 反式辣薄荷醇                       | 15.70      | 94  |
| 23 | 顺式辣薄荷醇                       | 15.85      | 91  |
| 24 | 4-异丙基苯酚                      | 17.30      | 90  |
| 25 | 1,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚-2-醇醋酸酯   | 17.70      | 94  |
| 26 | 2-萘-10-醛                     | 18.05      | 93  |
| 27 | 4-异丙基苯甲醇                     | 18.70      | 96  |
| 28 | 1,4-对-薄荷二烯-7-醇               | 19.90      | 92  |
| 29 | 1,3-薄荷二烯-1-醇                 | 20.70      | 92  |
| 30 | 菖蒲酮                          | 24.50      | 93  |
| 31 | (11)-氧化-喇叭烯                  | 24.70      | 94  |
| 32 | 异喇叭茶醇                        | 27.00      | 95  |
| 33 | 莎草酮                          | 29.80      | 95  |
| 34 | 阿瑞托特酮                        | 32.40      | 95  |
| 35 | 2-苄基-3-异丙基-环戊酮               | 34.20      | 90  |
| 36 | $\alpha$ -丁香烯氧化物             | 36.50      | 90  |
| 37 | 顺式-Z- $\alpha$ -没药烯环氧化物      | 37.30      | 91  |
| 38 | (Z)-3-十七烯-5-炔                | 37.60      | 91  |
| 39 | $\alpha$ -松油烯丙酸酯             | 38.40      | 92  |
| 40 | 1-异丙基-4,8-二甲基螺[4.5]癸-8-烯-7-酮 | 39.60      | 92  |

参考文献:

- [1] 中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [2] 祝君梅, 赵树仪, 陈卫平, 等. 杜香油镇咳祛痰与急性毒性作用的实验研究 [J]. 天津药学, 2001, 13(2): 26.
- [3] 黄莹, 张德志. 细叶杜香挥发油化学成分的 GC-MS 分析 [J]. 现代食品与药品杂志, 2007, 17(3): 45.
- [4] 王炎, 赵敏. 大兴安岭地区细叶杜香挥发油成分的研究 [J]. 色谱, 2003, 21(6): 631.
- [5] 徐红颖, 禹晓梅, 梁逸曾. 板蓝根挥发油成分的 GC-MS 分析 [J]. 中国药房, 2007, 18(16): 1249.
- [6] 梁逸曾, 俞汝勤. 化学计量学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2003.
- [7] 张泰铭, 梁逸曾, 崔卉, 等. 结合直观推导式演进特征投影法分析原油中非烃结构和含量 [J]. 分析化学, 2005, 33(1): 22.
- [8] 李晓如, 梁逸曾, 杨辉, 等. 赤芍挥发性成分的 GC-MS 与直观推导式演进特征投影法分析 [J]. 中国药理学杂志, 2006, 41(10): 738.