

顶空-气质联用测定藏药裂叶独活挥发性成分

顿珠次仁¹, 朱根华², 蔡 瑛², 熊耀坤², 严志宏^{2*}, 袁 恩²

1. 西藏藏医学院, 西藏 拉萨 850000

2. 江西中医药大学, 江西 南昌 330004

摘要: **目的** 建立顶空进样-气质联用(HS-GC-MS)快速分析藏药裂叶独活挥发性成分的方法, 分别测定藏药裂叶独活根、茎、叶、花各部位的挥发性成分。**方法** 采用顶空进样的方式, 直接分析裂叶独活根、茎、叶、花的粉末样品。以加热箱温度 100 °C、样品瓶平衡时间 40 min 为顶空条件, 取样品瓶顶部空间气体 1 mL 进样入 GC-MS 系统。建立的 GC-MS 方法为柱流量 1.0 mL/min; 分流进样, 分流比 10 : 1; 进样量 1.0 μ L; 进样口温度为 260 °C; 溶剂延时为 3.5 min。程序升温条件: 初始温度为 50 °C (保持 2 min), 以 2 °C/min 的速度升温至 100 °C (保持 3 min), 再以 4 °C/min 的速度升温至 220 °C (保持 3 min)。全扫描模式; 扫描范围 m/z 50~500。分析结果通过谱库 NIST11.L 检索, 确定裂叶独活中挥发性成分并比较根、茎、叶、花各部分成分的差异。**结果** 藏药裂叶独活挥发性成分种类主要为醛类、苯类、醇类和烯类物质。根和茎化学成分较为相似, 主要成分都有辛醛、己醛和 γ -松油烯, 但量存在差异。叶和花部位成分较相似, 其中邻异丙基苯、异松油烯相对质量分数都在 10% 以上。与根、茎区别较明显的成分是其还含有三甲苯甲醇和 (*E*)-(3,3-二甲苯环己基)-乙醛。**结论** 采用 HS-GC-MS 分析藏药裂叶独活挥发性成分方法可行, 操作简便, 可以广泛应用于其他中药样品挥发性成分的定性分析。

关键词: 裂叶独活; 挥发性成分; 顶空; 气质联用; 辛醛; γ -松油烯; 异松油烯

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)11-2182-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.11.005

Determination of volatile components in Tibetan medicine *Heracleum millefolium* by HS-GC-MS

DUNZhu Ciren¹, ZHU Gen-hua², CAI Ying², XIONG Yao-kun², YAN Zhi-hong², YUAN En²

1. Tibetan Traditional Medical College, Lhasa 850000, China

2. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

Abstract: Objective To establish a rapid analytical method for volatile components in Tibetan medicine *Heracleum millefolium* and to determine the volatile components from its roots, stems, leaves, and flower parts, respectively. **Methods** Headspace sampling incorporation with gas-chromatography-mass spectrum (HS-GC-MS) determination was introduced to analyze the powder directly. Static headspace equilibration was performed at 100 °C for 40 min, and 1 mL of the headspace gas was injected in split mode of 10 : 1. The split inlet temperature was 260 °C. The carrier gas was He at a constant flow rate of 1.8 mL/min. The column oven temperature was initially set at 50 °C for 2 min, then increased to 100 °C at 2 °C/min, held for 6 min, then increased to 300 °C at 10 °C/min and held for 2 min. The GC/MS interface temperature was maintained at 280 °C. The solvent delay time was 3 min (to bypass the solvent peak). The volatile components were confirmed by NIST11.L database, and volatile organic compounds from roots, stems, leaves, and flower parts were compared. **Results** The types of compounds in the roots, stems, leaves, and flowers of *H. millefolium* are mainly aldehyde, benzene, alcohols, and alkene. Octanal, hexanal, and γ -terpinene are the main components in the roots and stems. While *o*-isopropyltoluene and terpinolene are the main components in the leaves and flowers. **Conclusion** HS-GC-MS method is easy, simple, and feasible, and can be widely used in other Chinese materia medica samples for analysis of volatile components.

Key words: *Heracleum millefolium* Diels; volatile components; headspace; gas-chromatography-mass spectrum; octanal; γ -terpinene; *o*-isopropyltoluene

收稿日期: 2016-11-24

基金项目: 西藏自治区自然科学基金资助项目(2015ZR-14-65); 2016年西藏自治区高校青年教师创新支持计划项目(QCZ2016-79); 江西省科技支撑计划(20112BBG70021); 江西省教育厅项目(GJJ13604)

作者简介: 顿珠次仁, 男, 硕士, 副教授, 研究方向为藏药中药成分分析研究。E-mail: duncila@21cn.com

*通信作者 严志宏, 讲师, 研究方向为药物分析技术研究。E-mail: yanzhihong03@126.com

藏药具有几千年的应用历史,藏药学巨著《晶珠本草》^[1]记载药物 2 294 种(比《本草纲目》还多 423 种);《四部医典》记载了各类藏药 1 002 种^[2];《藏药志》记载常用药物 431 种^[3]。有些药材的应用约有 1 600 年历史,实践证实其功效确切,深为藏族人民喜用。裂叶独活 *Heracleum millefolium* Diels, 藏药名巴木保,生于海拔 3 800~5 000 m 的山坡草地、山顶或沙砾、沟谷、草甸,主要分布于西藏,为伞形科(Umbelliferae)独活属 *Heracleum* L. 植物。藏民主要用于祛风湿、止痛、治疗跌打劳伤等,是一种常用藏药。其性味辛、苦,微温。主要用于治疗风寒湿痹、腰膝疼痛、少阴伏风头痛、头痛齿痛等症。《本草正》:“专理下焦风湿,两足痛痹,湿痒拘挛”。饶高雄等^[4]从裂叶独活和长裂叶独活中分离鉴定了 11 个化合物,把长裂叶独活作为裂叶独活的种下等级,一个变种来处理。目前,对独活的研究较多^[5-7],但关于裂叶独活化学成分的研究报道较少。裂叶独活因生长在高海拔无污染的原始生态环境中,必然会有独特的药用价值。因此,对裂叶独活化学成分及质量标准的研究有较大的意义和前景。

本实验采用顶空进样的方式,直接分析裂叶独活样品粉末,使其中含有的挥发性成分进入 GC-MS 系统分析。与经典的水蒸气蒸馏法相比,顶空-气相色谱-质谱联用技术(HS-GC-MS)直接对药材进行分析,不需任何前处理,使得中药材挥发性成分的测定快速方便,具有无需溶剂提取和分离繁琐等优点^[4],在挥发性物质分析中发挥独特的优势^[8-10]。本实验采集西藏产药材裂叶独活,采用 HS-GC-MS 方法分析其挥发性成分,结合谱库检索,快速确认挥发性成分种类主要为醛类、苯类、醇类和烯类物质。并详细比较了裂叶独活根、茎、花、叶各部分的成分差异。实验操作简便,快速、自动化程度高,结果可靠,为裂叶独活的进一步研究提供参考。

1 仪器与材料

Agilent 7697A 自动顶空进样器、7890A 型气相色谱仪、5975C 单四极杆质谱仪(安捷伦公司,美国);Sartorius BT 224S 万分之一天平。

裂叶独活药材于西藏山南地区贡嘎县岗堆镇实地采集,由江西中医药大学药学院龚千峰教授鉴定为裂叶独活 *Heracleum millefolium* Diels。

2 方法与结果

2.1 分析条件

2.1.1 顶空进样条件 分别精密称取裂叶独活根、茎、叶、花药材粉末(过 200 目筛)0.199 8、0.201 5、

0.201 5、0.203 5 g,放入 20 mL 顶空瓶并密封置于样品盘。样品瓶加热温度为 100 ℃;定量环温度 120 ℃;传输线温度 140 ℃;样品瓶平衡时间为 40 min。

2.1.2 气相色谱条件 HP-5 毛细管柱型弹性色谱柱(0.25 μm×250 μm×30 m);载气:高纯氦气,纯度≥99.999%;高纯氮气,纯度≥99.999%;柱流量 1.0 mL/min;分流进样,分流比 10:1;进样量 1.0 mL,进样口温度为 260 ℃;溶剂延时为 3.5 min。程序升温条件:初始温度为 50 ℃(保持 2 min),以 2 ℃/min 的速度升温至 100 ℃(保持 3 min),再以 4 ℃/min 的速度升温至 220 ℃(保持 3 min)。

2.1.3 质谱条件 EI 离子源,电子能量 70 eV;离子源温度 230 ℃;传输线温度为 280 ℃;四级杆温度为 150 ℃;全扫描模式;扫描范围:*m/z* 50~500;

2.2 GC-MS 检测结果

2.2.1 裂叶独活挥发性成分的总离子流图 在上述 GC-MS 条件下实现了对裂叶独活根、茎、叶、花挥发性成分的最大挥出率和最佳分离效果,总离子流图见图 1。从裂叶独活根、茎、叶、花挥发性成分

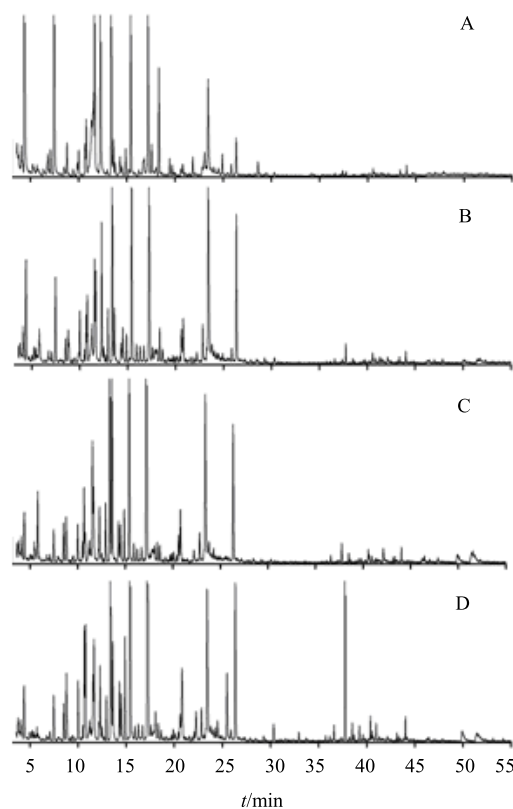


图1 裂叶独活根(A)、茎(B)、叶(C)、花(D)挥发性成分总离子流图

Fig.1 GC-MS chromatogram of volatile components from roots (A), stems (B), leaves (C), and flowers (D) of *H. millefolium*

中分别分离出 36、43、40、50 个色谱峰。

2.2.2 裂叶独活挥发性成分分析 对获取的 GC-MS 数据,采用气相色谱数据处理系统,以峰面积归一化法测定其中各组分相对质量分数。对总离子流图中的各峰经质谱扫描后得到质谱图,经过 NIST11.L 质谱数据系统检索,并结合人工谱图解

析,对基峰、质荷比和相对丰度等方面进行直观比较,所分离的化学成分见表 1~4。

在最佳分析条件下,裂叶独活根挥发性成分共鉴定出 34 种化合物,7 种物质的量超过 5%,其中辛醛 17.177%,己醛 15.979%,庚醛 11.118%,邻异丙基甲苯 8.478%,2-戊基呋喃 7.332%,1-甲基-4-(1-

表 1 裂叶独活根中挥发性成分
Table 1 Volatile components from roots

峰号	t_R/min	名称	分子式	相对分子质量	可能性/%	相对质量分数/%
1	4.076	正庚酸	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	130	52.6	0.878
2	4.398	己醛	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	100	75.3	15.979
3	6.817	正戊酸	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	102	55.6	0.776
4	7.092	环氧辛烷	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	128	11.0	0.826
5	7.473	庚醛	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	114	81.1	11.118
6	8.797	α -蒎烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	10.3	0.913
7	9.882	(E)-2-庚烯醛	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$	112	23.7	0.320
8	10.009	苯甲醛	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$	106	72.6	0.764
9	10.790	左旋- β -蒎烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	30.1	1.441
10	11.337	己酸-1-环戊基酯	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$	212	56.8	2.817
11	11.557	己酸	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	116	72.5	4.063
12	11.668	2-戊基呋喃	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$	138	68.8	7.332
13	12.278	辛醛	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	128	89.6	17.177
14	13.397	邻异丙基甲苯	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	134	29.9	8.478
15	13.619	1-甲基-4-(1-甲基乙烯基) 环己醇乙酸酯	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$	196	30.3	0.974
16	13.782	5-乙基环戊烯-1-甲醛	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$	124	9.9	0.324
17	14.304	α -蒎烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	10.3	0.465
18	14.893	3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	11.9	0.664
19	15.423	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,4-环己二烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	37.3	5.559
20	16.821	正庚酸	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	130	82.9	0.812
21	17.205	异松油烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	27.7	5.391
22	17.583	2-壬酮	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	142	71.3	0.997
23	18.332	壬醛	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	142	80.5	2.637
24	19.446	1,2-甲基-环辛烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	138	7.9	0.418
25	19.791	辛酸甲酯	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	158	61.6	0.245
26	20.806	β -环柠檬醛	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	152	19.2	0.419
27	21.853	反-2-壬烯醛	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$	140	34.0	0.509
28	23.080	辛酸	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	144	90.8	0.953
29	23.429	三甲基苯甲醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	150	77.5	3.250
30	24.911	癸醛	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	156	50.9	0.526
31	25.858	对氟苯基丙酮	$\text{C}_9\text{H}_9\text{FO}$	152	9.3	0.292
32	26.348	β -环柠檬醛	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	152	15.7	1.081
33	28.612	反式-2-癸烯醛	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154	36.7	0.369
34	44.031	L-石竹烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	12.4	0.194

表2 裂叶独活茎中挥发性成分
Table 2 Volatile components from stems

峰号	t_R/min	名称	分子式	相对分子质量	可能性/%	相对质量分数/%
1	3.785	肼基甲酸苄酯	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	166	17.3	0.504
2	4.079	3-甲基-2-丁烯醛	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$	84	32.3	1.224
3	4.398	正己醛	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	100	79.1	4.463
4	5.244	糠醛	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$	96	30.3	0.634
5	5.435	异戊酸	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	102	73.3	0.338
6	5.769	2-甲基丁酸	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	102	79.8	2.039
7	7.474	庚醛	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	114	75.1	3.279
8	8.518	4-甲基-1-异丙基-二环 [3.1.0]-2-己烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	23.4	0.726
9	8.792	α -蒎烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	14.0	1.213
10	8.879	3,5-二甲基苯酚	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	122	12.5	0.552
11	10.007	苯甲醛	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$	106	73.5	1.933
12	10.510	1,5,5,6-四甲基-1,3 环己二烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	10.1	0.411
13	10.674	桉烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	25.0	1.475
14	10.786	(1S)-(-)- β -蒎烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	31.6	2.304
15	11.288	己酸	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	116	46.5	2.667
16	11.556	2,3-去氢-1,8-桉叶素	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	152	46.0	3.573
17	11.670	3,7,7-三甲基二环 [4.1.0] 庚烷	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	138	6.2	3.454
18	12.283	辛醛	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	128	84.3	5.003
19	12.504	2-甲基-5-(1-甲基乙基) 环己酮	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	152	5.6	0.526
20	12.950	松油烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	15.0	2.025
21	13.396	4-异丙基甲苯	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	134	34.0	10.369
22	13.618	1-甲基-4-(1-甲基乙基) 环己醇乙酸酯	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$	196	21.3	1.727
23	14.303	3,7-二甲基-1,3,7-辛三烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	13.7	0.957
24	14.500	苯乙醛	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	120	54.4	1.393
25	14.892	(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	15.5	0.960
26	15.420	γ -松油烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	136	33.7	8.339
27	15.907	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154	21.0	0.704
28	16.702	1,2-二甲基环辛烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	138	33.2	0.631
29	17.257	4-异丙基甲苯	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$	132	12.7	9.675
30	17.596	2-壬酮	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	142	36.3	0.510
31	17.890	仲丁威	$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_2$	207	22.9	0.436
32	18.343	壬醛	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	142	45.1	1.258
33	18.641	L-香芹醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	152	21.2	0.586
34	20.610	2-甲基-辛-2-烯二醇	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$	154	18.7	1.473
35	20.792	1,3,4-三甲基-3-环己烯-1-羧醛	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	152	21.6	1.975
36	22.830	4-萜烯醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154	13.3	1.326
37	23.419	三甲基苯甲醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	150	85.7	10.808
38	25.864	紫苏醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	152	6.4	0.490
39	26.339	β -环柠檬醛	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	152	16.1	5.608
40	37.764	β -石竹烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	14.9	0.595
41	44.030	石竹素	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$	220	6.8	0.317

表3 裂叶独活叶中挥发性成分
Table 3 Volatile components from leaves

峰号	t_R /min	名称	分子式	相对分子质量	可能性/%	相对质量分数/%
1	4.078	庚酸	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	23.2	0.628
2	4.400	正己醛	C ₆ H ₁₂ O	100	69.6	1.989
3	5.462	异戊酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	102	69.0	0.850
4	5.818	2-甲基丁酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	102	22.2	2.315
5	7.479	庚醛	C ₇ H ₁₄ O	114	58.0	1.206
6	8.521	2-甲基-1,5-(1-甲基乙基)-双环 [3.1.0]-2-己烯	C ₁₀ H ₁₆	136	23.7	1.343
7	8.794	(+)- α -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136	16.9	2.022
8	10.014	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	106	67.1	1.372
9	10.514	4,4,6,6-四甲基-二环 [3,1,0]-2-己烯	C ₁₀ H ₁₆	136	11.1	0.640
10	10.676	桉烯	C ₁₀ H ₁₆	136	25.3	2.382
11	10.786	(-)- β -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136	20.4	0.883
12	11.228	己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	78.4	1.016
13	11.557	2,3-去氢-1,8-桉叶素	C ₁₀ H ₁₆ O	152	45.5	3.986
14	11.664	溴化香叶酯	C ₁₀ H ₁₇ Br	216	17.2	2.623
15	12.289	辛醛	C ₈ H ₁₆ O	128	71.2	1.934
16	12.952	松油烯	C ₁₀ H ₁₆	136	17.3	2.008
17	13.398	邻-异丙基苯	C ₁₀ H ₁₄	134	32.5	11.454
18	13.619	(R)-(+)-柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	136	30.2	9.564
19	14.302	反式- β -罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	136	17.3	1.462
20	14.503	苯乙醛	C ₈ H ₈ O	120	57.1	1.345
21	14.895	罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	136	17.8	1.592
22	15.422	γ -松油烯	C ₁₀ H ₁₆	136	35.9	9.609
23	15.906	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	23.2	0.661
24	16.706	1,2-二甲基环辛烯	C ₁₀ H ₁₈	138	18.6	0.581
25	17.214	异松油烯	C ₁₀ H ₁₆	136	35.8	15.339
26	18.358	壬醛	C ₉ H ₁₈ O	142	26.1	0.707
27	18.642	L-香芹醇	C ₁₀ H ₁₆ O	152	20.7	0.574
28	20.611	2-甲基-辛-2-烯-2-醇	C ₉ H ₁₄ O ₂	154	29.7	1.014
29	20.796	β -环柠檬醛	C ₁₀ H ₁₆ O	152	27.1	1.989
30	22.832	4-萜烯醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	18.8	1.110
31	23.422	三甲基苯甲醇	C ₁₀ H ₁₄ O	150	84.8	7.481
32	26.343	(E)-(3,3-二甲基环己亚基)-乙醛	C ₁₀ H ₁₆ O	152	17.4	4.936
33	37.766	β -石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	204	20.9	0.532
34	42.131	二氢猕猴桃内酯	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	180	73.4	0.536

甲基乙基)-1,4-环己二烯(γ -松油烯) 5.559%, 异松油烯 5.391%, 占挥发性成分的 70%以上。

裂叶独活茎挥发性成分共鉴定出 41 种化合物, 7 种物质的量超过 4%, 其中三甲基苯甲醇 10.808%, 4-异丙基甲苯 10.369%, 4-异丙基苯基 9.675%, γ -松油烯 8.339%, β -环柠檬醛 5.608%, 辛醛 5.003%,

己醛 4.463%, 占挥发性成分的 54%以上。

裂叶独活叶挥发性成分共鉴定出 34 种化合物, 7 种物质的量接近或超过 4%, 其中异松油烯 15.339%, 邻异丙基苯 11.454%, γ -松油烯 9.609%, (R)-(+)-柠檬烯 9.564%, 三甲基苯甲醇 7.481%, (E)-(3,3-二甲基环己亚基)-乙醛 4.936%, 2,3-去氢-

表4 裂叶独活花中挥发性成分

Table 4 Volatile components from flowers

峰号	t_R /min	名称	分子式	相对分子质量	可能性/%	相对质量分数/%
1	4.064	庚酸	$C_7H_{14}O_2$	130	12.8	0.493
2	4.404	正己醛	$C_6H_{12}O$	100	63.2	1.446
3	5.735	2-甲基丁酸	$C_5H_{10}O_2$	102	75.0	0.130
4	7.479	庚醛	$C_7H_{14}O$	114	66.7	1.065
5	8.521	2-甲基-1,5-(1-甲基乙基)-双环 [3.1.0]-2-己烯	$C_{10}H_{16}$	136	29.8	0.818
6	8.793	2-蒎烯	$C_{10}H_{16}$	136	17.1	1.812
7	10.009	苯甲醛	C_7H_6O	106	58.8	1.469
8	10.516	松油烯	$C_{10}H_{16}$	136	10.1	0.417
9	10.676	3-异丙基-6-亚甲基-1-环己烯	$C_{10}H_{16}$	136	19.9	2.229
10	10.787	(-)- β -蒎烯	$C_{10}H_{16}$	136	36.3	2.469
11	11.229	己酸	$C_6H_{12}O_2$	116	76.9	0.684
12	11.559	2,3-去氢-1,8-桉叶素	$C_{10}H_{16}O$	152	66.2	1.383
13	11.665	溴化香叶酯	$C_{10}H_{17}Br$	216	21.6	2.442
14	12.180	正己酸乙酯	$C_8H_{16}O_2$	144	83.3	0.309
15	12.287	正辛醛	$C_8H_{16}O$	128	74.8	1.570
16	12.512	2,6-二甲基-2,7-辛二烯-1,6-二醇	$C_{10}H_{18}O_2$	170	16.3	0.347
17	12.952	松油烯	$C_{10}H_{16}$	136	15.1	0.994
18	13.397	邻-异丙基苯	$C_{10}H_{14}$	134	28.0	16.881
19	13.618	1-甲基-4-(1-甲基乙烯基) 环己醇乙酸酯	$C_{12}H_{20}O_2$	196	22.0	2.205
20	14.302	反式- β -罗勒烯	$C_{10}H_{16}$	136	19.2	1.226
21	14.499	苯乙醛	C_8H_8O	120	63.6	1.103
22	14.893	(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯	$C_{10}H_{16}$	136	19.2	1.982
23	15.422	γ -松油烯	$C_{10}H_{16}$	136	42.0	15.290
24	15.905	顺-1-甲基-4-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-醇	$C_{10}H_{18}O$	154	22.5	0.340
25	16.271	顺- α,α -5-三甲基-5-乙基四氢呋喃-2-甲醇	$C_{10}H_{18}O_2$	170	36.3	0.400
26	16.705	1,2-二甲基环辛烯	$C_{10}H_{18}$	138	16.6	0.373
27	17.210	异松油烯	$C_{10}H_{16}$	136	34.8	14.808
28	17.595	2-壬酮	$C_9H_{18}O$	142	43.5	0.289
29	18.045	芳樟醇	$C_{10}H_{18}O$	154	48.5	0.635
30	18.343	顺-2-壬烯-1-醇	$C_9H_{18}O$	142	19.4	0.367
31	19.896	别罗勒烯	$C_{10}H_{16}$	136	9.37	0.219
32	20.606	2-甲基-辛-2-烯-2-醇	$C_9H_{14}O_2$	154	29.3	0.541
33	20.803	1,3,4-三甲基-3-环己烯-1-羧醛	$C_{10}H_{16}O$	152	14.4	2.429
34	22.266	2,2,6-三甲基-1,4-环己二酮	$C_9H_{14}O_2$	154	69.2	0.845
35	23.418	三甲基苯甲醇	$C_{10}H_{14}O$	150	84.2	4.358
36	23.790	5-亚甲基-6-(1-异丙烯基)-3-环己烯-1-醇	$C_{10}H_{14}O$	150	8.54	0.371
37	24.500	辛酸乙酯	$C_{10}H_{20}O_2$	172	73.8	0.435
38	25.472	优葛缕酮	$C_{10}H_{14}O$	150	37.3	1.567
39	26.340	(E)-(3,3-二甲基环己亚基)-乙醛	$C_{10}H_{16}O$	152	16.9	3.613
40	30.329	(1,7,7-三甲基降冰片烷-2-YL)乙酸	$C_{12}H_{20}O_2$	196	31.9	0.477
41	36.615	β -榄香烯	$C_{15}H_{24}$	204	20.9	0.316
42	37.765	β -石竹烯	$C_{15}H_{24}$	204	29.3	5.523
43	38.498	γ -榄香烯	$C_{15}H_{24}$	204	22.3	0.286
44	39.239	蛇麻烯	$C_{15}H_{24}$	204	44.2	0.234
45	40.381	β -古巴烯	$C_{15}H_{24}$	204	16.4	0.355
46	40.987	γ -榄香烯	$C_{15}H_{24}$	204	11.5	0.331
47	44.033	石竹素	$C_{15}H_{24}O$	220	30.5	0.393
48	49.913	补骨脂素	$C_{11}H_{16}O_3$	186	59.1	0.489

1,8-桉叶素 3.986%，占挥发性成分的 62%以上。

裂叶独活花挥发性成分共鉴定出 48 种化合物，6 种物质的量接近或超过 4%，其中邻异丙基苯 16.881%， γ -松油烯 15.290%，异松油烯 14.808%， β -石竹烯 5.523%，三甲基苯甲醇 4.358%，(E)-(3,3-二甲基环己亚基)-乙醛 3.613%，占挥发性成分的 60%以上。

比较裂叶独活根、茎、花、叶各部位成分可知：根和茎化学成分较为相似，主要成分都有辛醛、己醛和 γ -松油烯，但其量存在差异。叶和花部位成分较相似，其中邻异丙基苯、异松油烯相对质量分数都在 10%以上。与根、茎区别较明显的成分是其中主要含有三甲基苯甲醇和 (E)-(3,3-二甲基环己亚基)-乙醛。

3 讨论

本实验对样品质量，顶空温度以及平衡时间等条件进行优化，分别称取 50、100、200、500 mg 藏药裂叶独活粉末（过 200 目筛）进行试验，发现当质量为 200 和 500 mg 时，效果较好，分出的色谱峰较全，因此确定样品使用量为 200 mg。

在确定样品用量的前提下，对顶空温度进行优化，分别采用 90、100、110 $^{\circ}\text{C}$ 进行试验，发现当温度为 100 $^{\circ}\text{C}$ 时较好。样品瓶平衡时间选取 30、40、60 min，结果证明 40 min 较为合适。最后，对色谱程序升温条件进行改善，得出最佳分离条件。

与已报道的文献对比，蒋海强等^[6]采用顶空静态进样 GC-MS 分析检出羌活（独活属）中 24 个挥发性化学成分，其中 α -蒎烯、 β -蒎烯、3-蒎烯、D-柠檬烯 4 种成分约占羌活挥发性化学成分的 82.6%。贾淑云等^[5]采用 HS-GC-MS 法测定独活中挥发性成分，鉴定出 99 个化学成分，约占总挥发性成分的 85.23%。独活中挥发性成分主要为醇类、酮类、烯烃类、醚类、醛类、酸类、酚类、炔类、酯类和杂环类物质。与本实验报道的裂叶独活挥发性成分存在一定的差异。

本实验采用 HS-GC-MS 测定了藏药裂叶独活挥发性成分，并通过谱库检索相结合的手段对检出

化合物进行了鉴定。裂叶独活根、茎、花、叶各部位分别鉴定出 34、41、34、48 种成分。其中根和茎化学成分较为相似，主要成分都有辛醛、己醛和 γ -松油烯。叶和花部位成分较相似，其中邻异丙基苯、异松油烯相对质量分数均在 10%以上。与根、茎区别较明显的成分是其中主要含有三甲基苯甲醇和 (E)-(3,3-二甲基环己亚基)-乙醛。该方法操作简便，结果可靠，提高了定性分析的效率和准确性，可广泛应用于其他中药样品挥发性成分的定性分析。

参考文献

- [1] 帝玛尔·丹增彭措. 晶珠本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986.
- [2] 玉多·云登贡布. 四部医典 (藏文) [M]. 拉萨: 西藏人民出版社, 1982.
- [3] 中国科学院西北高原生物研究所. 藏药志 [M]. 西宁: 青海人民出版社, 1996.
- [4] 饶高雄, 溥发鼎, 孙汉董. 裂叶独活和长裂叶独活的化学成分及其分类学意义 [J]. 天然产物研究与开发, 1995(2): 16-19.
- [5] 贾淑云, 王 兵. HS-GC-MS 法测定独活中挥发性成分 [J]. 安徽医药, 2014, 18(8): 1429-1423.
- [6] 蒋海强, 张 莹, 容 蓉. 顶空静态进样 GC-MS 分析羌活挥发性成分 [J]. 药物分析杂志, 2011, 31(4): 735-738.
- [7] 杨秀伟, 刘玉峰, 杨 智, 等. 独活挥发油成分的 GC-MS 分析 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(8): 663-666.
- [8] Escriche I, Kadar M, Juan-Borras M, *et al.* Using flavonoids, phenolic compounds and headspace volatile profile for botanical authentication of lemon and orange honeys [J]. *Food Res Int*, 2011, 44(5): 1504-1513.
- [9] Gonzalez-Mas M C, Garcia-Riano L M, Alfaro C, *et al.* Headspace-based techniques to identify the principal volatile compounds in red grape cultivars [J]. *Int J Food Sci Technol*, 2009, 44(3): 510-518.
- [10] Marton D, Tappararo A, Di Marco V B, *et al.* Ultratrace determination of total and available cyanides in industrial wastewaters through a rapid headspace-based sample preparation and gas chromatography with nitrogen phosphorous detection analysis. [J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1300: 209-216.