

荆芥挥发油成分的气相色谱-质谱分析

陈勇¹ 李晓如^{2*} 曾笑² 张斌²

(1. 中南大学湘雅二医院, 长沙 410011; 2. 中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

摘要:目的 定性、定量分析荆芥挥发油成分。方法 采用气相色谱-质谱检测, 通过化学计量学解析法对二维色谱/质谱数据进行解析, 得到各组分的纯色谱曲线和质谱, 从而实现对荆芥挥发油成分的定性、定量分析。结果 鉴定了51个荆芥挥发油成分, 占挥发油成分总含量的86.71%。结论 荆芥挥发油主要组分为D-薄荷酮(22.22%), 4-甲氧基-3-甲基-1,2-苯二胺(14.38%), 薄荷酮(4.44%), 2-辛醛(4.03%), (2R-反)-5-甲基-2-(1-甲基乙烯基)环己酮(3.28%), 2-异丙亚基-5-甲基环己酮(1.76%), 4,11,11-三甲基-8-亚甲基二环[7.2.0]-4-壬烯(1.32%), 1-辛烯-3-醇(1.28%)。

关键词: 荆芥 挥发油成分 气相色谱-质谱 化学计量学解析法

Determination of Volatile Components of *Herba Schizonepetae* by GC-MS and Chemometric Resolution

CHEN Yong¹ LI Xiaoru^{2*} ZENG Xiao² ZHANG Bin²

(1. The Second Xiangya Hospital, Central South University, Changsha 410011;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract Objective To determine the volatile components of *Herba Schizonepetae* (HS) qualitatively and quantitatively. **Methods** Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), chemometric resolution method (CRM), and normalization methods were employed. **Results** 36 volatile compounds of RL were determined, accounting for 86.71% of total contents of volatile compounds of RL. **Conclusion** The main volatile components of HS are D-menthone (22.22%), 4-Methoxy-3-methyl-1,2-benzenediamine (14.38%), Menthone (4.44%), 2-Octenal (4.03%), (2R-trans)-5-Methyl-2-(1-methylethyl)cyclohexanone (3.28%), 2-Isopropylidene-5-methylcyclohexanone (1.76%), 4,11,11-trimethyl-8-methyleneBicyclo[7.2.0]undec-4-ene (1.32%) and 1-Octen-3-ol (1.28%).

Key words *Herba Schizonepetae* (HS), volatile components, GC-MS, chemometric resolution method (CRM)

荆芥是常用的解表中药,味辛、性温,具有祛风解表,宣毒透疹,理血止痒之功效^[1]。荆芥含挥发油,它具有镇痛、抗炎、驱风、解痉的作用^[2]。植物挥发性成分常采用气相色谱-质谱(GC-MS)方法分析,由于中药化学成分复杂,其中性质相近的化学成分保留时间接近,常使色谱峰产生重叠,导致定性、定量分析较为困难。化学计量学解析法(Chemometric resolution method, CRM)^[3-4]是对二维色谱/光谱矩阵数据进行解析的一种有效方法,已成功地应用于中药挥发油重叠色谱峰的解析^[5-8]。本文提取荆芥挥发油,采用GC-MS进行检测,通过CRM对荆芥挥发油的二维色谱-质谱数据进行解析,获得各组分的纯色谱曲线和质谱,根据其保留时间和质谱,

在质谱库中进行相似检索,对组分进行定性,再用归一化法进行定量,得到了比较满意的结果。

1 材料与方法

1.1 仪器与药品

仪器为QP2010型气相色谱仪-质谱仪(日本岛津公司),荆芥购自湖南中医药研究院,产地为江西,经该院中药研究所袁晓清鉴定为唇形科植物荆芥(*Schizonepeta tenuifolia* (Benth.) Briq.)带花穗的地上部分。

1.2 挥发油的提取

称取荆芥80g,置于1000mL圆底烧瓶中,加水至700mL。参照中国药典2000年版^[9]挥发油提取法提取。

1.3 挥发油的测定条件

色谱条件:色谱柱OV-1。程序升温:起始温度

* 通讯作者: 李晓如,男,教授,从事有机化学和天然药物化学研究。
E-mail: xrl@mail.csu.edu.cn

40℃ ,以 2℃ · min⁻¹ 升至 120℃ ,再以 10℃ · min⁻¹ 升至 230℃ ,维持 18min。载气 :He ,流速 1.0 ml · min⁻¹ ,进口温度 250℃ ,界面温度 280℃。质谱条件 电子 EI 源 ,能量 70eV ,离子源温度 230℃。倍增电压 :1.28 KV ,扫描范围 30 ~ 500 amu ;扫描速率 3.8 scans/s ,溶剂延迟 2 min。

1.4 数据分析

数据分析在 PentiumIII850(Intel)计算机上进行 程序用 Metlab6.1 编写 ,所分辨的质谱在 NIST 标准质谱库中检索。

2 结果与讨论

2.1 荆芥挥发油的定性分析

图 1 为荆芥挥发油成分 GC-MS 检测的总离子图 ,其中部分色谱峰产生重叠。图 2 为峰簇 A 色谱图的放大。由图 2 可见 ,峰簇 A 由两个色谱峰组成 ,但每个色谱峰都不平滑 ,左边的色谱峰的左边部分有一个隆起的小峰。若直接从色谱库中进行检索 ,峰簇 A 中左边的色谱峰左边部分是 2,4-Dimethyl-1-nitrobenzene ,其相似度为 59% ;右边部分是 1,3-Dimethyl-2-nitrobenzene ,其相似度为 63% ,该峰左半部分与右半部分检索结果均不相同 ,且相似度都较低 ,这说明峰簇 A 中左边的色谱峰是一个重叠峰。峰簇 A 中右边的色谱峰的情况类似 ,也是一个重叠峰。这种重叠峰直接从色谱库中进行检索的定性结果其可靠程度和准确度都较低 ,也难以进行定量分析。

利用 CRM 分析 ,结果表明峰簇 A 是一个四组

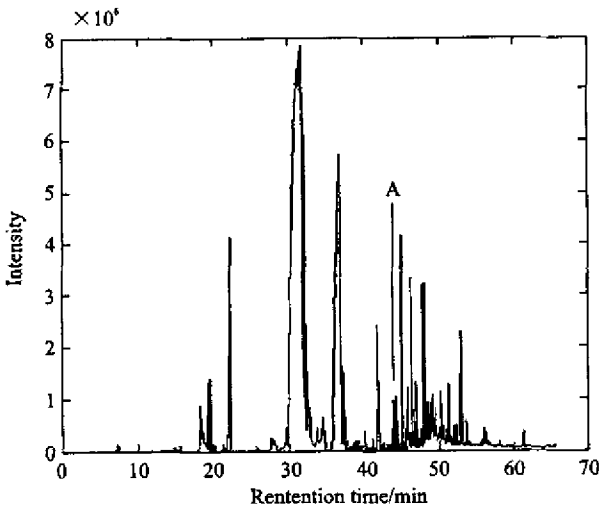


图 1 荆芥挥发油总离子流图

Fig.1 TIC curve of volatile chemical components of HS

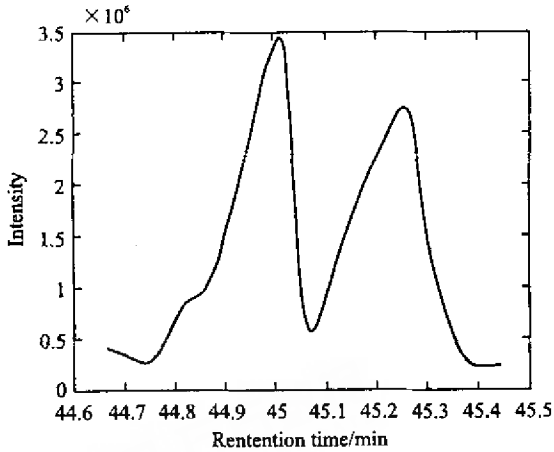


图 2 峰簇 A 的色谱图

Fig.2 TIC of the A peak cluster

分体系(图 3)。根据各组分的纯色谱曲线和质谱 ,再将它们与 NIST 标准库进行匹配 ,可检索到四种化合物 1 ,2 ,3 和 4 ,分别为 2,2-dimethyl- 4,5-bis[1-methylethenyl]-1,3-dioxolane ,1-methyl- 4-isopropyl-1-cyclohexn-3-one ,benzylidenemalonaldehde 和 octahydro-8a-hydroxy-[2H]-naphthalenone ,相似度分别为 96.82% ,99.27% ,97.14% 和 95.36% ,相对含量分别为 0.06% ,0.35% ,0.38% 和 0.07%。由于得到的是纯组分的质谱 ,定性结果更准确、更可靠。

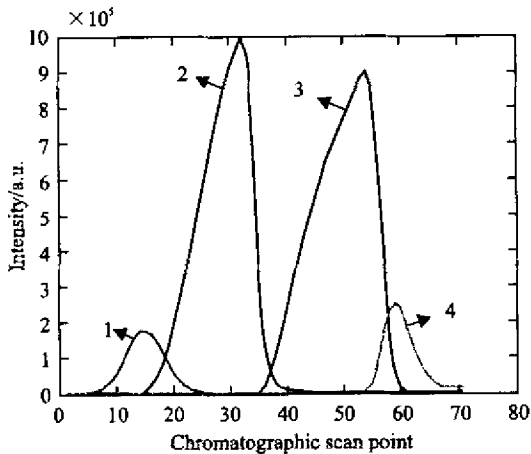


图 3 解析后 A 峰的色谱图(含化合物 1 ,2 ,3 和 4)

Fig.3 Resolved chromatogram of the A peak cluster (containing compounds 1 ,2 ,3 and 4)

类似地 ,对荆芥挥发油总离子流图中其它保留时间段的组分 ,利用 CRM 逐个进行解析 ,可得到解析出的组分的质谱 ,再用质谱库对分辨出的组分进

行定性检索 ,得到组分定性结果(表 1 列出 35 个相对含量较大的主要成分)。

表 1 荆芥挥发油的主要化学成分
Table1 Main chemical components of volatile oils from HS

No	化合物名称	分子式	保留时间 (min)	相对含量 (%)
1	n-Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	7. 85	0. 23
2	Heptanal	C ₇ H ₁₄ O	12. 72	0. 31
3	1-Octen-3-ol	C ₈ H ₁₆ O	18. 65	1. 28
4	2-Pentylfuran	C ₉ H ₁₆ O	19. 32	0. 31
5	n-Octaldehyde	C ₈ H ₁₆ O	19. 73	0. 13
6	1 β-Octadiene	C ₁₀ H ₁₆	19. 85	0. 69
7	p-Mentha-1(7) 2-diene	C ₁₀ H ₁₆	22. 14	0. 21
8	(R)-1-methyl- 4-(1-methylethenyl)cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	22. 20	4. 03
9	Nonaldehyde	C ₉ H ₁₈ O	26. 76	0. 24
10	2-Isopropyl-5-methylcyclohexanone	C ₁₀ H ₁₈ O	30. 12	0. 52
11	2-Nonenal	C ₉ H ₁₆ O	30. 54	0. 32
12	D-menthone	C ₁₀ H ₁₈ O	31. 45	22. 22
13	Menthone	C ₁₀ H ₁₈ O	32. 25	4. 44
14	(2R-trans)-5-Methyl-2-(1-methylethyl)cyclohexanone	C ₁₀ H ₁₈ O	32. 41	3. 28
15	5-Methyl-2-(1-methylethyl)cyclohexanol	C ₁₀ H ₂₀ O	32. 59	0. 80
16	5-Methyl-2-(1-methylethyl)cyclohexanone	C ₁₀ H ₁₈ O	32. 78	0. 15
17	3-Cyclohexen-1-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	33. 04	0. 57
18	Octanoic Acid		36. 32	0. 23
19	4-Methoxy-3-methyl-1 2-benzenediamine	C ₈ H ₁₂ N ₂ O	37. 18	14. 38
20	2-Isopropylidene-5-methylcyclohexanone	C ₁₀ H ₁₆ O	37. 25	1. 76
21	Benzylidenemalonaldehyde		37. 72	0. 34
22	2-Decenal	C ₁₀ H ₁₈ O	38. 64	0. 18
23	1 2-Dimethyl-3-nitrobenzene	C ₈ H ₉ NO ₂	39. 04	0. 07
24	(E ,E)-2 4-Decadienal	C ₁₀ H ₁₆ O	41. 42	0. 12
25	2 4-Decadienal	C ₁₀ H ₁₆ O	43. 56	0. 15
26	3-ethyl-2 ,4-dimethyl-pentane	C ₉ H ₂₀	44. 72	0. 06
27	3-ethyl-2 2-dimethyl-pentane	C ₉ H ₂ O	44. 93	0. 35
28	1-ethyl-4-methyl-benzene	C ₉ H ₁₂	45. 22	0. 38
29	4-methyl-nonane	C ₁₀ H ₂₂	45. 41	0. 07
30	Bicycl[7. 2. 0]undec- 4-ene	C ₁₅ H ₂₄	45. 62	0. 06
31	4 ,11 ,11-trimethyl-8-methylene Bicycl[7. 2. 0]undec- 4-ene	C ₁₅ H ₂₄	45. 46	1. 32
32	1 β-Cyclodecadiene	C ₁₅ H ₂₄	46. 70	0. 83
33	1-Methyl- 4-(5-methyl-1-methylene- 4-hexenyl)cyclohexene	C ₁₅ H ₂₄	47. 35	0. 25
34	Caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	48. 39	0. 80
35	Tetradecanoic acid	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	50. 63	0. 39

2.2 荆芥挥发油成分的定量分析

对解析后的所有色谱峰采用归一化法可得到各个组分的定量结果。荆芥挥发油成分含 51 个组分，定性组分含量占总含量的 86.71%。由表 1 可见，荆芥挥发油主要成分为 D-薄荷酮(22.22%)，4-甲氧基-3-甲基-1,2-苯二胺(14.38%)，薄荷酮(4.44%)，2-辛醛(4.03%) (2R-反)-5-甲基-2(1-甲基乙烯基)环己酮(3.28%)，2-异亚丙基-5-甲基环己酮(1.76%)，4,11,11-三甲基-8-亚甲基二环[7.2.0]-4-壬烯(1.32%)，1-辛烯-3-醇(1.28%)。

参考文献

[1] 田代华. 实用中药辞典[M]. 北京 : 人民卫生出版社 ,2002 ,1255 ~1257
[2] 沈映君. 解表中药方剂研究[M]. 北京 : 中国医药出版社 ,2005 , 198 ~199
[3] Kvalheim OM , Liang Y Z. Heuristic evolving latent projections-resolving 2-way multicomponent data. 1. Selectivity , latent-projective graph , datascope , local rank and unique resolution [J]. Anal Chem. 1992 , 64(8) : 936 ~946

[4] Liang Y Z , Kvalheim O M , Keller H R , et al. Heuristic evolving latent projections- Resolving 2-way multicomponent data. 2. Detection and resolution of minor constituents [J]. Anal Chem , 1992 , 64 (8) : 946 ~953
[5] Gong F , Liang Y Z , Cui H , et al. Determination of volatile components in peptic power by gas chromatography -mass spectrometry and chemometric resolution[J]. J. Chromatogr. A , 2001 , 909 : 237 ~247
[6] Gong F , Liang Y Z , Xu Q S , Chau F T. Gas chromatography-mass spectrometry and chemometric resolution applied to the determination of essential oils in Cortex Cinnamomi [J]. J. Chromatogr. A , 2001 , 905 : 193 ~205
[7] Li X R , Lan Z G , Liang Y Z. Analysis of the volatile chemical constituents of Radix Paeoniae Rubra by GC-MS and chemometric resolution [J] , Journal of Central South University (English edition) , 2007 , 14(1) : 57 ~61
[8] Li X R , Liang Y Z , Guo F Q. Analysis of volatile oil in rhizoma ligustici chuanxiong-radix paeoniae rubra by gas chromatography-mass spectrometry and chemometric resolution [J]. Acta Pharmacologica Sinica , 2006 , 27(4) : 491 ~498
[9] 中华人民共和国卫生部药典委员会 , 中华人民共和国药典(一部) [S]. 北京 : 化学工业出版社 , 2000 , 附录 64

(责任编辑 : 高利丹)

(上接第 59 页)

[10] 龙青云. 城市间相互作用的万有引力模型分析[J]. 湖南经济管理干部学院学报 , 2005 , 16(5) : 48 ~49
[11] 余振宇. 城市经济引力模型分析[J]. 内蒙古科技与经济 , 2003 , (4) : 73 ~74
[12] 苗长虹 , 王海江. 河南省城市的经济联系方向与强度——兼论中原城市群的形成与对外联系[J]. 地理研究 , 2006 , 25(2) : 221 ~231

[13] 郑国 , 赵群毅. 山东半岛城市群主要经济联系方向研究[J]. 地域研究与开发 , 2004 , 23(5) : 51 ~54
[14] 许学强. 城市地理[M]. 北京 : 高等教育出版 , 1999 , 184
[15] 姚士谋 , 陈爽 , 朱振国 , 陈振光. 从信息网络到城市群区内数码城市的建立[J]. 人文地理 , 2001 , 16(5) : 20 ~23
[16] 当代上海研究所. 2005 年长江三角洲发展报告 : 经济增长与城市化进程. 上海 : 上海人民出版社 , 2005

作者简介

王焕(WANG Huan , 1982-) , 女 , 山东德州人 , 南京大学城市与区域规划系硕士研究生 , Email : whuanblue@126.com , Tel : 13852294116。
徐逸伦(XU Yilun , 1971-) , 男 , 浙江宁波人 , 南京大学城市与区域规划系副教授 , 注册规划师。

(责任编辑 : 张 勐)

荆芥挥发油成分的气相色谱-质谱分析

作者：[陈勇](#), [李晓如](#), [曾笑](#), [张斌](#), [CHEN Yong](#), [LI Xiaoru](#), [ZENG Xiao](#), [ZHANG Bin](#)

作者单位：[陈勇, CHEN Yong \(中南大学湘雅二医院, 长沙, 410011\)](#), [李晓如, 曾笑, 张斌, LI Xiaoru, ZENG Xiao, ZHANG Bin \(中南大学化学化工学院, 长沙, 410083\)](#)

刊名：[世界科技研究与发展](#)

ISTIC

英文刊名：[WORLD SCI-TECH R & D](#)

年, 卷(期): 2007, 29 (4)

被引用次数: 2次

参考文献 (9条)

1. [Li X R;Liang Y Z;Guo F Q Analysis of volatile oil in rhizoma ligustici chuanxiong-radix paeoniae rubra by gas chromatography-mass spectrometry and chemometric resolution](#)[期刊论文]-[Acta Pharmacologica Sinica](#) 2006 (04)

2. [Li X R;Lan Z G;Liang Y Z Analysis of the volatile chemical constituents of Radix Paeoniae Rubra by GC-MS and chemometric resolution](#)[期刊论文]-[Journal of Central South University \(English edition\)](#) 2007 (01)

3. [Gong F;Liang Y Z;Xu Q S;Chau F T Gas chromatography-mass spectrometry and chemometric resolution applied to the determination of essential oils in Cortex Cinnamomi](#)[外文期刊] 2001

4. [中华人民共和国卫生部药典委员会 中华人民共和国药典 \(一部\)](#) 2000

5. [Gong F;Liang Y Z;Cui H Determination of volatile components in peptic power by gas chromatography-mass spectrometry and chemometric resolution](#) 2001

6. [Liang Y Z;Kvalheim O M;Keller H R Heuristic evolving latent projections-Resolving 2-way multicomponent data. 2. Detection and resolution of minor constituents](#)[外文期刊] 1992 (08)

7. [Kvalheim OM;Liang Y Z Heuristic evolving latent projections-resolving 2-way multicomponent data. 1. Selectivity, latent-projective graph, datascope, local rank and unique resolution](#)[外文期刊] 1992 (08)

8. [沈映君 解表中药方剂研究](#) 2005

9. [田代华 实用中药辞典](#) 2002

引证文献 (2条)

1. [孙建中, 张轻轻, 王志祥 微波提取荆芥中胡薄荷酮的工艺研究](#)[期刊论文]-[中国药物警戒](#) 2011 (3)

2. [腾海英, 曲丽萍, 李晓林, 张明媛, 亓云鹏 气相色谱-质谱结合化学计量学方法分析中药挥发油成分的研究进展](#)[期刊论文]-[药学实践杂志](#) 2010 (4)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_sjkjyjfz200704009.aspx