



# 气相色谱质谱和化学计量学解析法用于半枝莲挥发性成分的分析

符平 (南华大学附属第三医院 湖南衡阳 421900)

**摘要:** **目的** 探讨气相色谱质谱和化学计量学解析法用于研究半枝莲挥发油成分的效果。**方法** 利用水蒸气蒸馏法提取半枝莲挥发油, 用气相色谱-质谱(GC-MS)检测, 对重叠色谱峰采用直观推导式演进特征投影法分辨每一组分的纯色谱和质谱, 通过NIST质谱库进行相似性检索并进行定性分析, 用总体积分法进行定量分析。**结果** 从半枝莲挥发油样品中共分离出71个色谱峰, 鉴定出其中58个组分, 占挥发油总含量的86.51%, 主要组分为棕榈酸、甲氧基-4-乙炔基苯酚-十五烷酮、1-辛烯-3-醇、4-甲基-1-异丙基-3-环己烯-1-醇、丁香烯、氧化丁香烯、2-己烯醛和棕榈醛。**结论** 该方法定性准确度高, 可作为中药半枝莲质量控制的科学依据。

**关键词:** 气相色谱/质谱 化学计量学解析法 半枝莲

**中图分类号:** R284 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-5187(2017)06-169-02

半枝莲具有清热解毒、散瘀止血、利尿消肿等功效, 可用于治疗疔疮肿毒、咽喉肿痛、跌打伤痛、水肿、黄疸、蛇虫咬伤等, 同时具有良好的抗肿瘤活性<sup>[1]</sup>。半枝莲化学成分复杂, 其主要的活性成分是黄酮类、萜类、生物碱、挥发油、多糖等<sup>[2]</sup>, 本文探讨了气相色谱质谱和化学计量学解析法用于研究半枝莲挥发性组分的效果, 现报道如下。

## 1 研究方法

### 1.1 挥发性成分提取

称取半枝莲100.0g用粉碎机粉碎, 加蒸馏水1000ml, 根据中国药典<sup>[3]</sup>水蒸气蒸馏提取挥发性成分6h, 获得的挥发油用无水硫酸钠干燥后得淡黄色油状物, 收油率为0.27%, 分析之前置于冰箱中密封保存备用。

### 1.2 GC-MS 条件

DB-5 毛细管柱(30m×0.25mm i.d.×0.25μm), 起始温度50℃, 保持2min, 以10℃/min的速率升至210℃, 保持2min, 然后以4℃/min的速率升至260℃, 维持3min, 柱前压: 77.6kPa, 进样量1μL, 流速1mL/min, 分流比为10:1, 进样口温度: 250℃。离子源EI, 电子能量70eV, 离子源温度200℃, 倍增电压1kV, 加速电压4kV, 扫描范围(m/z)35-500amu, 扫描速度1S/dec, 从GC-MS的总离子图中选出各成分的质谱图或经化学计量学方法分辨出的组分纯质谱进行鉴定。

### 1.3 数据分析

数据分析在Pentium IV(Intel)计算机上进行, 所有程序用Matlab6.5编写, 所分辨的质谱在NIST147标准谱库中进行检索。

## 2 结果

### 2.1 GC-MS 检测半枝莲挥发性成分

半枝莲挥发油总离子流图如图1所示, 部分色谱峰达到基线分离, 但也有些色谱峰出现重叠现象。

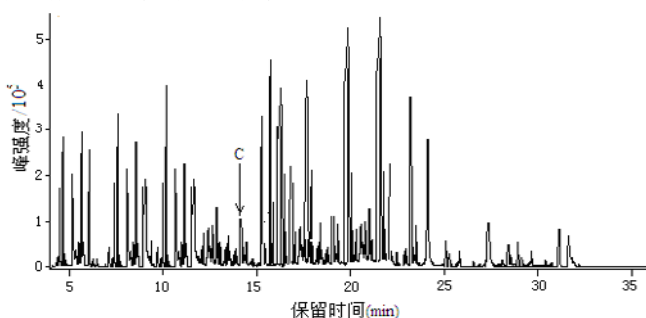


图1: 半枝莲挥发油化学组分的色谱总离子流图

### 2.2 直观推导式演进特征投影算法(HELP) 分辨重叠峰

用HELP法<sup>[4]</sup>对所有重叠峰进行分辨, 以图1中保留时间在14.10~14.35min峰C为例说明此解析方法的整个过程。图2A为峰C总离子流图, 经PCA法扣除背景和基线漂移后, 用固定尺寸窗口渐进因子分析法(FSMWEFA)<sup>[5]</sup>获得秩图, 依秩图用HELP法直接分辨由GC-MS所得的C重叠峰中各组分纯色谱图(图2B)和纯质谱。用NIST

质谱库定性, 1和2分别为可巴烯和十二酸, 相关系数分别为0.95和0.94, 而3因相关系数太低而未能定性。

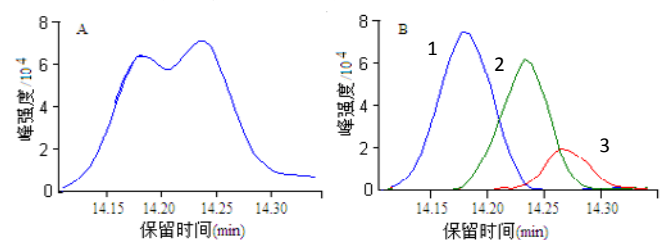


图2: 峰簇C原色谱图(A)和分辨后色谱图(B)

同样方法可得到其它各组分的定性结果, 共分辨出71个色谱峰, 71个色谱峰中得到58个组分的定性结果, 得到定性结果的58个组分中, 相对含量大于1%的组分共有23个, 详见表1。

表1: 半枝莲样品挥发油相对含量大于1%的组成及相对含量

峰号	保留时间/min	化学成分名称	分子式	相对含量/%	相似度/%
1	4.264	呋喃甲醛 Furfural	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	1.71	95
2	5.301	2-己烯醛 (E)-2-Hexenal	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	2.76	95
3	7.526	1-辛烯-3-酮 1-Octen-3-one	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	1.55	94
4	7.634	1-辛烯-3-醇 1-Octen-3-ol	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	7.21	95
5	7.880	异戊酸 Isovaleric acid	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	1.25	93
6	7.978	2-戊基呋喃 2-Pentyl-furan	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	1.16	96
7	10.116	4-甲基-1-异丙基-3-环己烯-1-醇 3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	5.82	96
8	10.223	棕榈醛 Hexadecanal	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	2.19	94
9	11.557	α-松油醇 α-Terpinol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	1.51	95
10	12.321	3-烯丙基-6-甲氧基苯酚 3-Allyl-6-methoxyphenol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	1.33	92
11	14.363	戊烯 Cyclobuta[1,2:3,4]dicyclopentene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.92	94
12	14.447	1,2-二甲氧基-4-(2-丙烯基)-苯 1,2-dimethoxy-4-(2-propenyl)-Benzene	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	1.17	87
13	14.864	2,6-二甲基-6-(4-甲基-3-戊烯基)-降蒎-2-烯 Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.53	96
14	15.313	α-愈创木烯 α-Guaiene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.14	92
15	15.554	反式-β-紫罗兰酮 trans-β-Ionone	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	1.88	91
16	15.701	丁香烯 Caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	5.39	90
17	15.846	α-蛇床烯 α-Selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.61	93
18	16.044	8 <sup>a</sup> -甲基六氢-1,8(2h,5h)-萘二酮 8 <sup>a</sup> -Methylhexahydro-1,8(2H,5H)-naphthalenedione	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	1.64	94
19	16.868	斯巴醇 Spathulenol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	1.43	92
20	16.956	氧化丁香烯 Caryophyllene oxide	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	2.86	83
21	19.742	甲氧基-4-乙炔基苯酚-十五烷酮 6,10,14-Trimethyl-2-pentadecanone	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	7.63	96
22	21.857	棕榈酸 n-Hexadecanoic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	13.60	91
23	23.219	肉豆蔻酸 Tetradecanoic acid	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	1.76	94



### 2.3 定量分析

采用总体积分和归一化法得到各组分的定量结果, 定性组分含量占总含量的 86.51%, 定性组分及其含量结果如上表 1 所示。

### 3 讨论

由于半枝莲化学成分复杂, 且不同产地半枝莲化学成分也有一定差别<sup>[6]</sup>, 即使最优化学分离条件, 也不可避免会存在一些重叠峰, 因而定性定量鉴定的挥发性化学组分不多, 而快速发展的化学计量学分辨方法使半枝莲复杂体系挥发性组分分析成为可能<sup>[7]</sup>。本文采用 GC-MS 结合化学计量学组合方法分析了半枝莲挥发油中化学成分, 相比 GC-MS 用 NIST 质谱库直接定性, 当用直观推导式演进特征投影算法 (HELP) 对所有重叠峰进行分辨后定性准确度显著提高。

本研究中, 从半枝莲挥发油中共分辨出 71 个色谱峰, 其中得到 58 个组分的定性结果, 定性组分含量占总含量的 86.51%; 相对含量大于 1% 的组分共有 23 个, 占总含量的 70.05%, 见表 1。半枝莲挥发油主要活性组分中的呋喃甲醛是制备多种药物和工业产品的原料, 由呋喃甲醛制得的呋喃经电解还原, 可制成丁二醛, 丁二醛为生产药物阿托品的原料, 此外, 呋喃甲醛的衍生物具有很强的杀菌能力<sup>[8]</sup>; 2-己烯醛 (E) 亦称“青叶醛”, 是一种对昆虫趋避和杀灭作用的化合物<sup>[9]</sup>; 反式-β-紫罗兰酮是一种重要的香料原料, 也是合成维生素 A 的重要原料; 1-辛烯-3-酮、1-辛烯-3-醇、α-愈创木烯、氧化丁香烯等成分具有宜人香气和很强的杀菌作用, 可以杀死霉菌的孢子, 是制造药物和香料的重要原料; 此外, 2-戊基呋喃、棕榈醛、α-松油醇、肉豆蔻酸等成分均是制造香料的重要原料。

(上接第 166 页)

应较少, 与氯胺酮联合使用取得了良好的临床手术效果。在本次的研究中使用七氟醚联合氯胺酮和异丙酚联合氯胺酮两种麻醉方式用于疝气修补手术中, 两组患儿的手术情况、效果以及麻醉前后平均动脉压 (MAP)、心率 (HR) 以及血氧饱和度 (SpO<sub>2</sub>) 都没有存在较大的差异, P > 0.05, 差异没有统计学意义。说明在疝气修补手术中分别使用七氟醚联合氯胺酮和异丙酚联合氯胺酮两种麻醉方式都具有良好的临床效果。

综上所述, 疝气修补术七氟醚与异丙酚分别联合氯胺酮麻醉, 麻醉效果快速, 患者麻醉苏醒快速而平稳, 麻醉后的不良反应发生率较小, 具有良好的临床效果, 可以进行推广和使用。

#### 参考文献

[1] 温来友, 古丽努·买买提肉孜, 朱玛布比. 氯胺酮联合用

综上所述, 气相色谱质谱和化学计量学解析法用于半枝莲挥发性成分的分析, 分析结果比较完善和可靠, 可以用于半枝莲的质量控制, 并可作为半枝莲的进一步开发和药理药效研究奠定基础。

#### 参考文献

[1] 林靖怡, 刘韶松, 明艳林. 半枝莲化学成分及药理活性研究进展 (综述) [J]. 亚热带植物科学, 2015, 44(1):77-82

[2] 任强. 半枝莲化学成分及药理作用研究进展 [J]. 济宁医学院学报, 2014, 37(3):157-161.

[3] 中国药典 2010 年版. 一部 [S]. 2010: 758, 附录 63.

[4] Liang Y Z, Kvalheim O M, Keller H R, Massart D L, Kiechle P and Erni F. Heuristic evolving latent projections: resolving two-way multicomponent data. Part 2: Detection and resolution of minor constituents [J]. Anal. Chem., 1992, 64(8):946 - 953

[5] 曹英夕, 张东, 杨立新, 等. HS-SPME-GC-MS 测定中药半枝莲中的挥发性成分 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(12):40-43.

[6] 史金平, 王戎博, 张亚秋, 方玉. 半枝莲和白花蛇舌草水煎液中黄酮类含量的测定 [J]. 锦州医科大学学报, 2017, 38(1):3-5.

[7] 马诗瑜, 沈岚, 洪燕龙, 等. 化学计量学在中药定量表征中的应用 [J]. 世界科学技术-中医药现代化, 2014, 16(12):2700-2707.

[8] 张福维, 回瑞华, 侯冬岩. 半枝莲挥发性化学成分分析 [J]. 质谱学报, 2009, 30(3):175-178.

[9] 王兆玉, 汪铁山, 陈飞龙, 等. 半枝莲全草挥发油的 GC-MS 分析 [J]. 南方医科大学学报, 2009, 29(7):1482-1483.

药在小儿疝气手术中的麻醉效果比较 [J]. 中国误诊学杂志, 2009, (06):1300-1301.

[2] 劳成毅, 全伟斌, 朱云峰. 不同剂量舒芬太尼复合七氟醚对婴幼儿疝气腹腔镜术后麻醉苏醒质量的影响 [J]. 医药前沿, 2012, (07):371-372.

[3] Duncan PG, Shandro J, Bachand R. A pilot study of recovery room bypass ("fast-track protocol") in a community hospital [J]. Canadian Journal of Anaesthesia, 2001, (07):630.

[4] 苑丘, 李学仁, 张倩. 七氟烷、氟烷分别用于小儿麻醉恢复期谵妄发生率的临床观察比较 [J]. 医学理论与实践, 2003, (04):399-401.

[5] 金立民, 仇金鹏, 许丽杰. 异丙酚异氟醚静吸复合麻醉与氯胺酮静脉麻醉在婴幼儿麻醉中的应用比较 [J]. 中国妇幼保健, 2006, (18):2576-2577.

(上接第 167 页)

[2] 陈卓英, 朱宝峰, 齐焕英, 等. 宝安区石岩地区马拉色菌毛囊炎患病情况及多种影响因素 Logistic 分析 [J]. 中外医学研究, 2014, 12(18):1-2.

[3] 卢思平, 刘贤华. 水杨酸苯甲酸碘搽剂联合硫软膏治疗马拉色菌毛囊炎疗效观察 [J]. 皮肤病性病诊疗学杂志, 2011, 18(3):188-189.

[4] 路涛, 王俐, 邹金波, 等. 系统使用糖皮质激素所致马拉色菌毛囊炎 34 例临床分析 [J]. 皮肤病性病诊疗学杂志, 2010, 17(1):37.

[5] 李腾蛟, 邱洁, 吴冠星. 伊曲康唑联合维胺酯治疗泛发性马拉色菌毛囊炎疗效观察 [J]. 皮肤病与性病, 2011, 33(6):165-166.

[6] 杨毅. 伊曲康唑联合特比萘芬凝胶治疗马拉色菌毛囊炎疗效分析 [J]. 皮肤病与性病, 2014, 36(6):340-341.

(上接第 168 页)

未出现严重不良反应情况, 说明慢性心力衰竭患者治疗中, 厄贝沙坦氢氯噻嗪片联合倍他乐克能够改善心功能指标, 左心室射血分数增加, 保护心肌, 防治心力衰竭进一步发展, 提高治疗效果, 能够充分发挥促进和协调作用, 达到单独用药所不能达到的治疗效果。

总之, 慢性心力衰竭患者治疗中采用厄贝沙坦氢氯噻嗪片联合倍他乐克治疗能够提高治疗效果, 有利于心室重构, 具有使用价值。

#### 参考文献

[1] 孔宏亮, 苗志林, 李占全, 等. 阿霉素对心肌肌醇依赖酶 1-JNK 通路的影响 [J]. 中国组织化学与细胞化学杂志, 2013, 22(01):66-70.

[2] 孔宏亮, 侯爱洁, 郭翠艳, 等. 人参皂甙 Rb1 对心力衰竭大鼠蛋白激酶 R 样内质网激酶途径的影响 [J]. 中国组织化学与细胞化学杂志, 2013, 22(4):290-295.

[3] 王相东, 梁君. 厄贝沙坦氢氯噻嗪片联合倍他乐克对慢性心力衰竭患者左室重构的影响 [J]. 临床合理用药杂志, 2014, (32):1-2.

[4] 陈芳. 厄贝沙坦氢氯噻嗪片治疗老年高血压 66 例疗效观察 [J]. 实用临床医药杂志, 2013, 17(13):85-86.

[5] 魏伟, 肖学军. 小剂量甲状腺素联合厄贝沙坦氢氯噻嗪治疗老年重症心力衰竭的临床疗效观察 [J]. 重庆医学, 2014, (22):2921-2923.

[6] 郑友峰. 急诊内科老年重症心力衰竭的治疗方案 [J]. 中国老年学杂志, 2014, 23(14):3859-3861.

[7] 单娟萍, 王时敏, 谢海英, 等. 曲美他嗪联合倍他乐克治疗尿毒症患者心力衰竭的疗效观察 [J]. 中国中西医结合肾病杂志, 2013, 14(11):1006-1008.

[8] 徐建刚. 倍他乐克对充血性心力衰竭患者心室重塑的影响观察 [J]. 海南医学院学报, 2013, 19(1):35-37.