

# 平胃散中苍术挥发油的 GC/MS 分析

龚 范<sup>1</sup>, 宋又群<sup>1</sup>, 彭源贵<sup>2</sup>, 梁逸曾<sup>1\*</sup>, AKM Leung<sup>3</sup>, Fo- tim Chau<sup>3</sup>

(1. 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, 湖南 长沙 410082;

2. 湖南省中医药研究院中药研究所, 湖南 长沙 410013; 3. 香港理工大学应用生物化学技术系, 香港 九龙)

关键词: 气相色谱/质谱; 直观推导式演进特征投影法; 苍术; 挥发油

中图分类号: R927.2 文献标识码: A 文章编号: 0513-4870(2000)05-0394-03

复方制剂平胃散出自《太平惠民和剂局方》, 有燥湿润脾、行气和胃之功效, 它由 4 种单味药即苍术、厚朴、陈皮和甘草组成, 其挥发油有较强生理活性。其中苍术(*Rhizoma atractylodis*)为菊科植物苍术的干燥根茎<sup>[1]</sup>。目前, 对苍术挥发油的化学成分测定一般用 GC 或 GC/MS 检测, 基于气相色谱保留指数或质谱等对部分组分进行定性和定量<sup>[2~5]</sup>。由于常规 GC 或 GC/MS 测定法很难鉴定出色谱峰的纯度, 有可能导致检测的是几个组分的混合色谱峰, 在此基础上利用质谱库检索进行定性, 结果的可靠程度低。本文用 GC/MS 检测, 藉直观推导式演进特征投影 (heuristic evolving latent projections, HELP) 法解析产生的二维色谱/质谱数据, 得到各组分的纯色谱曲线和质谱; 根据色谱保留时间, 同时基于解析所得的纯组分质谱在质谱库中进行相似检索以对组分进行定性, 继用总体积分法定量<sup>[6~10]</sup>。

## 原 理

本文所用的 HELP 法是一种基于二维色谱/光谱矩阵数据的解析方法, 它充分利用了二维矩阵数据所包含的色谱/光谱两方面信息, 采用局部因子分析而分辨出各组分的纯色谱曲线和光谱。

对于 GC/MS 检测产生的二维矩阵数据而言, 设分析体系中  $n$  个组分有质谱响应, 且其质谱向量互不相关, 则测得的二维矩阵数据  $A$  可表示为:  $A = CS^t + E$ , 其中  $C = [c_1, c_2, \dots, c_n]$  为各组分浓度向量阵,  $S = [s_1, s_2, \dots, s_n]$  为各组分质谱向量阵,  $E$  为噪声阵, HELP 法根据组分具有按先后顺

序依次流出的特点, 将在逐个保留时间段对组分进行解析, 具体步骤为 (1) 确定每一保留时间段内的二维矩阵数据是否存在背景并作相应的背景扣除。(2) 利用演进特征投影图和特征结构跟踪分析与秩图确定该保留时间段内的组分数、各组分的选择性区域和零组分区域。(3) 利用各组分的选择性区域和零组分区域, 采用局部因子分析求出各组分的纯色谱曲线和质谱。(4) 将得到的各纯色谱和质谱乘积的线性加和与实际数据比较, 验证解析结果的可靠性。

若已解析出各个组分的纯色谱曲线和质谱, 将第  $i$  个组分的  $c_i s_i^t$  ( $i = 1, \dots, n$ ) 作为该组分的总体积分, 与常规色谱法相类似, 每一组分的总体积分值与该组分的浓度成正比, 从而实现对各个组分的定量检测。

## 材 料 与 方 法

仪器药品 GC-17A Shimadzu 气相色谱仪, QP-5000 Shimadzu 质谱仪。苍术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彭源贵研究员鉴定。

挥发油的提取 称取约 300 g 干燥的苍术, 按中华人民共和国药典(1995 年版)挥发油提取法提取。

挥发油的测定条件 色谱条件: OV-17 石英毛细管柱 30 m × 0.25 mm; 程序升温: 起始温度 60 °C, 维持 2 min, 以 20 °C/min 升至 270 °C, 维持 20 min; 载气: He; 进口温度: 250 °C。质谱条件: EI 源电子能量 70 eV; 离子源温度: 230 °C; 倍增电压: 1.10 kV; 扫描范围: 40 ~ 426 amu; 扫描速率: 0.2 s/次。

## 结 果 与 讨 论

### 1 挥发油化学成分的定性分析

苍术挥发油化学成分 GC/MS 检测的总离子流

收稿日期: 1999-07-19

基金项目: 国家自然科学基金(29875007)及香港不对称合成开放实验室资助课题

\* 联系人 Tel: (0731) 8821355, Fax: (0731) 8825637,

E-mail: yzliang@public.cs.hn.cn

图显示有 60 个色谱峰,因部分色谱峰重叠,经 HELP 法<sup>[6-10]</sup>解析其组分数应为 92。一些从总离子流图上看似纯的色谱峰实际也是重叠峰。以 4.87 ~ 5.00 min 保留时间段(1476 ~ 1515 色谱扫描点范围)的色谱峰为例加以说明。该峰的总离子流图,看似确为一典型纯色谱峰(色谱峰表观位置在 1497 色谱扫描点);若用 GC/MS 仪器的质谱库进行检索,只能检索到一个组分  $\alpha$ -fellandrene(相似系数为 91%)。而用 HELP 法解析,发现这一时间段内实际有两个化学组分  $\alpha$ -fellandrene 和 *trans*-ocimene(下简称为组分 1 和 2)。图 1 为该保留时间段的演进特征投影图,从点 a 到点 b 段基本呈直线,该段为组分 1 的纯组分区,同样点 c 到点 a 段为组分 2 的纯组分区,而在点 b 到点 c 段是曲线,即组分 1 和 2 在此范围内发生重叠,为混合组分区。从特征结构跟踪分析(eigenstructure tracking analysis, ETA)所得秩图(rank map)是化学组分在保留时间方向上的一种组分分布信息图,从图中可看出组分随保留时间的变化,若在某一保留时间段其局部最高秩为 1,则表示此区域为单组分区,若为 2,则表示为两组分重叠,以此类推。图 2 为相应二维色谱/质谱数据所得秩图,在此图中,有两条特征值曲线明显高于噪声水平,在区域 I,其局部秩最高为 1,为组分 1 的纯组分区;在区域 II,其局部秩最高为 2,则表明前一组分 1 未完全流出时第 2 个组分 2 就开始流入,是两个组分重叠区;在区域 III,其局部秩最高为 1,则表明组分 1 已经完全流完,为组分 2 的纯组分区。其结果与图 1 所得完全一致。充分说明在此保留时间段内是一个两组分体系。继根据确定的组分数、各组分的选择性区域和零组分区,利用局部因子分析即可得到每一组分的纯色谱曲线和质谱的唯一解。

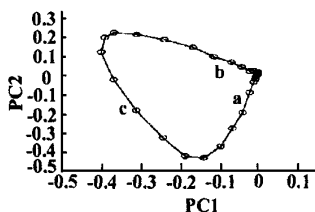


Fig 1 Evolving latent projective graph of A peak cluster

a. Pure region of the first component; b. Pure region of the second component; c. Overlapping region of the first and second components; PC1. First principal component; PC2. Second principal component

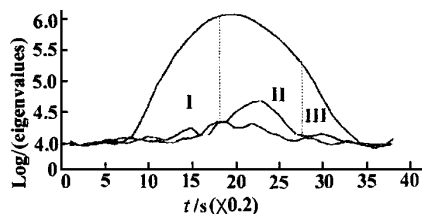


Fig 2 Rank map of A peak cluster

I. Pure region of the first component; II. Overlapping region of the first and second components; III. Pure region of the second component

解析出组分的纯色谱曲线和质谱后,可利用质谱库对所得纯组分质谱进行相似检索,可知组分 1 和 2 分别为  $\alpha$ -fellandrene 和 *trans*-ocimene,其相应的色谱图示于图 3。从图 3 和质谱图可以看出, $\alpha$ -fellandrene 和 *trans*-ocimene 为同分异构体,在此保留时间段内发生了色谱峰的严重重叠,其质谱亦较相似,且前者含量高于后者,因此,如用质谱库直接对 A 峰进行相似检索,结果只能检索到组分  $\alpha$ -fellandrene 而漏检了组分 *trans*-ocimene。

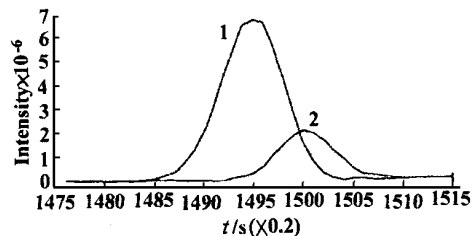


Fig 3 Resolved chromatograms of A peak cluster

1. Chromatogram of the first component; 2. Chromatogram of the second components

相类似,可对其他保留时间段的组分进行逐步解析。根据解析出的组分纯色谱曲线和质谱,再利用质谱库对分辨所得纯组分进行质谱相似检索,定性了 59 个组分,其中有 36 个组分与相邻组分发生了重叠,其余 23 个组分为纯组分。需要说明的是,由于有些组分的信噪比很低,或是质谱库(该库含 62 000 个小分子质谱)不完全,使得一些组分在质谱库中检索不到,有些组分没有进行定性,但由于已得到了其质谱和色谱峰的位置即保留时间,可以推导出未定性组分的大致结构,如果对其中的某些组分感兴趣,还可通过其他途径如增大进样量以提高信噪比,分离出纯组分等对该组分进行确证。

## 2 挥发油化学成分的定量分析

利用解析所得的标准化色谱曲线和质谱,对定

性的组分进行总体积分<sup>[10]</sup>,藉此总体积之值可对组分作定量分析。

从以上解析过程和结果可知,若利用 HELP 法对二维色谱/质谱数据进行解析,可鉴定色谱峰的纯度,分辨出相应组分的纯色谱曲线和质谱,然后借助色谱保留时间,利用质谱库对组分进行质谱相似检索,可避免通常质谱库检索时由于分离不完全而导致错误定性定量的可能,大大提高组分定性定量的准确度,成功地检测出一些低含量的组分。

参考文献:

[1] 李家实. 中药鉴定学 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1996. 203 - 206.

[2] 方洪钜, 李章万. 挥发油的气相色谱分析 [J]. 中草药, 1982, 13: 44.

[3] 凌大奎, 朱永新, 王维, 等. 气相色谱保留指数用于中药材鉴别的研究 [J]. 药物分析杂志, 1995, 15: 13.

[4] 刘晓东, 阎雪, 卫永第, 等. 苍术挥发油成分的分析 [J].

分析测试学报, 1998, 17: 3.

[5] 陈发奎. 常用中草药有效成分含量测定 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1997. 300 - 302.

[6] 梁逸曾. 白灰黑复杂多组份分析体系及其化学计量学算法 [M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1996. 129 - 238.

[7] Kvalheim OM, Liang YZ. Heuristic evolving latent projections: resolving two way multicomponent data. Part 1. Selectivity, latent projective graph, datascope, local rank and unique resolution [J]. *Anal Chem*, 1992, 64: 936.

[8] Liang YZ, Kvalheim OM, Keller HR, et al. Heuristic evolving latent projections: resolving two way multicomponent data. Part 2. Detection and resolution of minor constituents [J]. *Anal Chem*, 1992, 64: 946.

[9] 龚范, 彭源贵, 崔卉, 等. 联用色谱用于冬虫夏草的化学成分测定 [J]. 药学报, 1999, 34: 214.

[10] 龚范, 彭源贵, 崔卉, 等. HELP 法在中草药分析中的应用研究 [J]. 高等学校化学学报, 1999, 20: 199.

## ANALYSIS OF THE VOLATILE OIL OF RHIZOMA ATRACTYLODIS IN PING WEI POWDER WITH GC/ MS

GONG Fan<sup>1</sup>, SONG You Qun<sup>1</sup>, PENG Yuan Gui<sup>2</sup>, LIANG Yi Zeng<sup>1</sup>, AKM Leung<sup>3</sup>, Fook tim Chau<sup>3</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Institute of Chemometrics and Chemical Sensing Technology, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. Institute of Materia Medica, Hunan Academy of Traditional Chinese Medicine and Materia Medica, Changsha 410013, China; 3. Department of Applied Biology and Chemical Technology, The Hongkong Polytechnic University, Kowloon, China)

**ABSTRACT:** AIM To detect chemical components of the volatile oil of *Rhizoma atractylodis*. **METHODS** Volatile components were analyze by use of GC/ MS, heuristic evolving latent projections (HELP) resolution and overall volume integration methods. **RESULTS** HELP method along with the data from GC/ MS can conduct the peak purity examination and resolution of overlapping peaks to obtain pure chromatogram and MS spectrum of each component. Ninty-two components were separated and fifty-eight of them were qualitatively and quantitatively analyzed, representing about 80.28 % of the total content. **CONCLUSION** The resolved pure chromatogram and MS spectra can greatly enhance the reliability of similar searches in the MS database and thus contribute to the accuracy of the qualitative and quantitative analysis of components.

**KEY WORDS:** GC/ MS; heuristic evolving latent projections (HELP); *Rhizoma atractylodis*; volatile oil