

## 黑龙江省满山红油的 GC-MS 分析

方洪壮\*, 孙国东, 宗希明, 孙长海

(佳木斯大学药学院, 黑龙江 佳木斯 154007)

[摘要] 目的: 解析并比较黑龙江省不同地区的满山红油的化学成分。方法: 采用水蒸气蒸馏法提取挥发油。用 GC-MS 法对完全分离的色谱峰定性, 用化学计量学 HELP 方法解析重叠峰。以色谱峰面积归一化法获得各化合物的相对含量, 并进行主成分分析。结果: 共鉴定 85 种成分, 其中共有成分 32 种。15 个样品按其化学成分可分为 4 类。6 个满山红油中未检出杜鹃酮。结论: GC-MS 法结合化学计量学方法分析满山红油, 可获得更多的信息。

[关键词] 满山红油; 气相色谱-质谱; 化学计量学

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-9903(2010)08-0047-05

## GC-MS Analysis of Components in Oleum Rhododendri Daurici from Heilongjiang Province

FANG Hong-zhuang\*, SUN Guo-dong, ZONG Xi-ming, SUN Chang-hai  
(College of Pharmaceutical, Jiamusi University, Jiamusi 154007, China)

**[Abstract] Objective:** To analyze and compare the chemical components of oleum rhododendri daurici from different regions of Heilongjiang province. **Method:** The volatile oils were extracted by steam distillation. Chromatographic peak of complete separation were analyzed by capillary gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and overlapping chromatographic peaks analyzed by heuristic evolving latent projections (HELP) of chemometrics. The relative content of each component in volatile oil was calculated by normalization of peak area, and the method of principal component analysis is taken to analyze the data of qualitative and quantitative. **Result:** A total of 85 components were identified, of which 32 compounds were existed in all the samples. According to chemical components, 15 samples were divided into four categories. No germacrone was detected in 6 samples. **Conclusion:** More information can be obtained from oleum rhododendri daurici, combined GC-MS analysis with chemometric method.

**[Key words]** oleum Rhododendri Daurici; GC-MS; chemometrics

满山红油为杜鹃花科植物兴安杜鹃 *Rhododendron dauricum* L. 的干燥叶经水蒸气蒸馏得到的挥发油, 具止咳、祛痰之功效, 用于急、慢性支气管炎<sup>[1-2]</sup>。满山红主要分布于黑龙江、吉林、内蒙古, 为黑龙江特色药材。满山红油化学成分的 GC-MS 分析多有报道<sup>[3-7]</sup>, 但仅涉及单一产地, 并且无化学

计量学方法的辅助。直观推导式演进特征投影法 (heuristic evolving latent projections, HELP) 是化学计量学中多元分辨的一重要的方法<sup>[8-9]</sup>, 作为中药研究的有效工具, 已用于挥发油的色谱光谱数据解析<sup>[10-13]</sup>。本实验用 GC-MS 结合 HELP 方法对黑龙江省 15 个地点的满山红油数据进行解析, 并用主成分分析法对数据结果进行了比较分析, 以期对满山红油的研究与利用提供科学依据。

### 1 仪器与试剂

Agilent 5975B/6890N 型气相色谱-质谱联用仪、安捷伦质谱工作站、Nist 05 版质谱库。满山红于

[收稿日期] 20100208(001)

[基金项目] 黑龙江省中医管理局重点项目(ZHY06-Z43)

[通讯作者] 方洪壮, 男, 研究方向为药物质量控制方法学, Tel: (0454) 8611265, E-mail: fhz-chjms@sohu.com

2008 年 9 月份采集自黑龙江的 15 个地点(编号 1-15),其中,大兴安岭山系 1 个(1 号)、小兴安岭山系 10 个(2, 3, 5, 7, 9, 11, 12, 13, 14 号)、完达山山系 4 个(6, 8, 10, 15 号)。经作者通过形态与显微鉴定为杜鹃花科兴安杜鹃 *R. dauricum* 的叶。正己烷为色谱纯、无水硫酸钠为分析纯。

## 2 方法

**2.1 挥发油提取** 取满山红粗粉 100 g, 置 2 000 mL 硬质圆底烧瓶中, 加水 1 200 mL, 浸泡 8 h 后。按《中国药典》2005 版一部附录中挥发油测定甲法进行, 连续加热 8 h。收集挥发油, 冷藏备用。得油率为 0.35% ~0.81%, 平均值为 0.45%。

**2.2 挥发油测定** 取满山红油适量, 加 50 倍正己烷稀释, 混匀后, 气相-质谱仪上进样 2  $\mu\text{L}$ 。GC-MS 条件如下: HP-5MS 石英毛细管柱(0.25 mm  $\times$  30 m, 0.25  $\mu\text{m}$ ); 升温程序: 初始温度 70  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 3 min 后, 以 4  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升至 110  $^{\circ}\text{C}$ , 再以 1.5  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升至 119  $^{\circ}\text{C}$ , 保留 20 min, 1  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升至 130  $^{\circ}\text{C}$ , 6  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升至 230  $^{\circ}\text{C}$ , 保留 10 min; 载气为 He, 流速 1.0  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 进样口温度为 280  $^{\circ}\text{C}$ , 分流比 20:1; 标准 EI 源(轰击能量为 70 eV), 离子源温度 230  $^{\circ}\text{C}$ , 接口温度 280  $^{\circ}\text{C}$ , 扫描范围  $m/z$  35 ~550。

**2.3 挥发油成分分析** 对获取挥发油的总离子流中各峰先经仪器工作站进行检索。对不能定性的重叠峰, 截取二维数据的子矩阵后, 经窗口移动多项式最小二乘去噪平滑, 扣除背景后, 用 HELP 方法解析, 获取各化学成分的纯色谱与纯质谱。通过质谱库比较对照并结合文献信息确认化合物, 按峰面积归一化法计算各化合物在挥发油中相对百分含量。

**2.4 主成分分析** 选取相对含量大于 1% 的化学成分, 对其相对含量的数据经中心化变换后, 进行奇异值分解。将得分矩阵投影到三维空间进行主成分分类, 并计算相应的特征值的累积贡献率, 同时利用载荷矩阵考察化学成分与分类的关系。

## 3 结果与讨论

**3.1 HELP 法解析** 图 1 为 4, 5, 11 及 15 号样品的总离子流图, 其中一些重叠峰的化学成分, 仅通过质谱库是难以确认, 如 15 号样品在保留时间 22.2 ~ 22.5 min 内的峰簇 A, 其色谱图见图 2-A。该峰簇看似是一个两组分体系, 检索质谱数据库得到的化学成分为香叶基丙酮与葎草烯。通过 HELP 方法, 对此峰簇经特征结构跟踪分析, 发现其为 3 组分体系,

在确定了选择性信息和零浓度区后, 解析得到 3 个化合物, 分别香叶基丙酮, 葎草烯, 1, 5, 9, 9-四甲基-1, 4, 7-环十一碳三烯, 相应的色谱峰见图 2-B。解析定性得到的第 3 个组分对应的标准质谱图与解析质谱图见图 3。与此类似, HELP 方法能得到常规的 GC-MS 测定所漏掉的一些组分, 可鉴定出更多的化学成分。

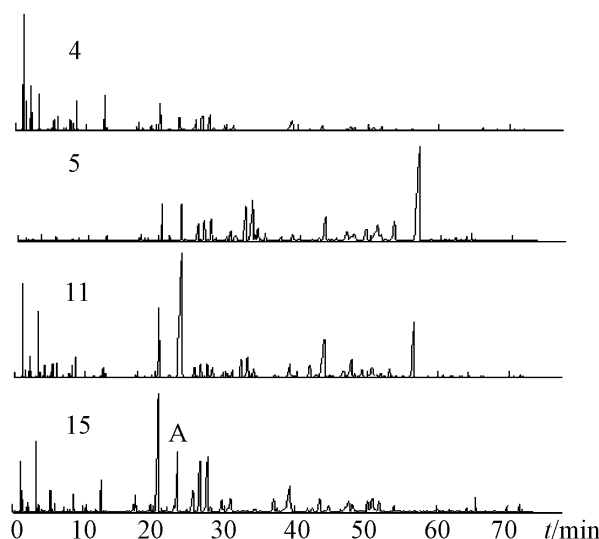


图 1 4, 5, 11, 15 号满山红油的总离子流图

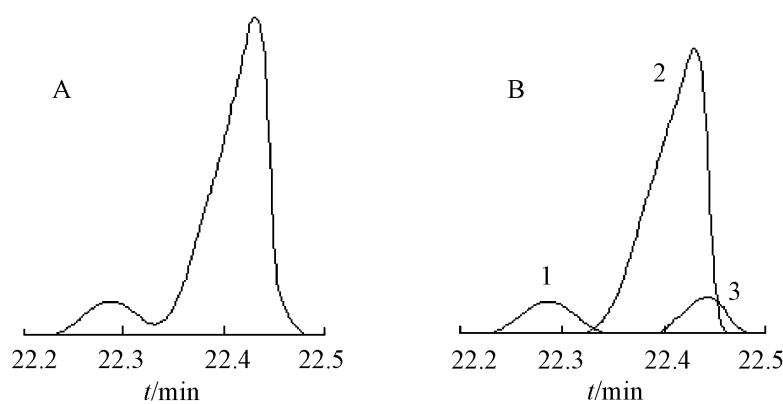


图 2 15 号样品保留时间 22.2 ~22.5 min 峰簇色谱(A)和解析后的色谱(B)

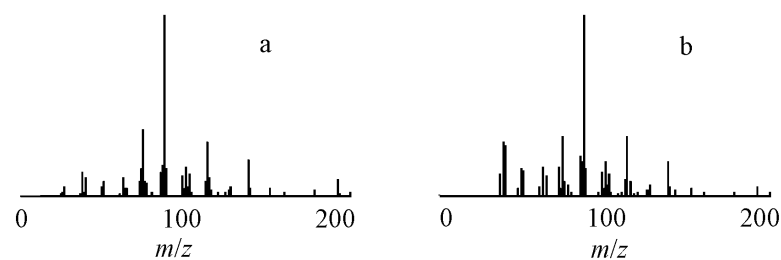


图 3 保留时间 22.2 ~22.5 min 峰簇内 3 号组分的标准质谱(a)与解析质谱(b)

**3.2 化学成分** 15 个满山红油样品, 共确认出 85 种化学成分, 结果见表 1。其中, 数量最多的是萜类, 有 69 种, 另还有 10 种含氧衍生物, 5 种芳香族化合物及衍生物, 1 种脂肪族成分。在萜类化合物中, 双环倍半萜有 36 种, 双环单萜 8 种, 单环单萜 9 种, 三环倍半萜 8 种, 其他三萜、无环萜类 8 种。满山红油中鉴定出的共有成分有 32 种。有 7 种成分仅存

在单一的样品中, 即 11 号样品中的杜香醇、3, 5, 5-三甲基-9-亚甲基-2, 4a, 5, 6, 7, 8, 9, 9a-八氢-1H-苯并环庚烯、-姜黄烯、1, 5, 5, 8-四甲基-3, 7-环十一烷-1-

醇, 12 号样品中的 -榄香烯, 13 号样品中的 3-甲基-1-己醇和异石竹烯。在 6 个样品( 3, 4, 6, 8, 14, 15 号) 中未检测到杜鹃酮。

表 1 满山红油化学成分

No.	t <sub>R</sub> /min	化学成分	分子式	相对分子质量	质量分数 /%	样品数
1	4.01	3-甲基-1-己醇	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O	116	2.443	1
2	4.09	-蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.097 ~10.27	15
3	4.35	蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.003 ~2.013	15
4	4.77	1-辛烯-3-醇	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128	0.014 ~0.158	15
5	4.85	-蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.019 ~3.489	15
6	4.93	甲基庚烯酮	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	126	0.020 ~0.215	15
7	5.02	月桂烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.012 ~1.265	15
8	5.81	对伞花烃	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	0.072 ~2.384	13
9	5.91	D-苌烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.034 ~7.971	15
10	6.01	4-萜烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.004 ~0.135	15
11	6.21	异戊酸丁酯	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	158	0.009 ~0.199	15
12	6.57	松油烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.009 ~0.364	13
13	6.91	芳樟醇氧化物	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	170	0.016 ~0.298	15
14	7.29	顺-, -5-三甲基-5-乙炔基四氢化-2-呋 甲醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	170	0.021 ~0.284	15
15	7.35	2-甲基-1-丙烯基苯	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	132	0.004 ~0.117	13
16	7.47	2-甲基-6-亚甲基-1, 7-辛二烯-3-醇	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	0.004 ~0.747	15
17	7.55	芳樟醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.095 ~0.954	15
18	7.79	壬醛	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142	0.009 ~0.160	4
19	8.93	反-松香芹醇	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.073 ~0.736	2
20	9.01	萜品醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.008 ~0.163	8
21	9.48	龙脑	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.050 ~1.122	15
22	9.81	萜烯醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.024 ~0.735	15
23	10.19	, , 4-三甲基-3-环己烯-1-甲醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.116 ~4.027	15
24	11.59	异戊酸叶醇酯	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	184	0.015 ~0.153	10
25	11.75	异戊酸己酯	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	186	0.014 ~0.208	9
26	11.91	L-香芹酮	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	0.024 ~0.132	7
27	12.87	十碳醇	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	158	0.012 ~0.342	6
28	13.45	乙酸龙脑酯	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	0.022 ~7.32	15
29	17.19	衣兰烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.138 ~1.554	15
30	17.43	古巴烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.364 ~3.421	15
31	17.89	3a-甲基-6-亚甲基-1-( 异丙基) -环[ 1, 2, 3, 4] -十氢双环戊烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.053 ~1.385	15
32	18.01	3, 5, 5, 9-四甲基 2, 4a, 5, 6, 7, 8-六氢-1H-苯并环庚烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.011 ~1.773	8
33	18.23	异石竹烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.645	1
34	20.05	石竹烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	4.067 ~25.950	15
35	20.25	杜香醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.252	1
36	20.46	10, 10-二甲基-2, 6-二亚甲基-双环[ 7. 2. 0] 十一烷	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.068 - 0.321	12
37	21.18	香橙烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.101 ~1.129	11
38	21.43	2, 6-二甲基-6-( 4-甲基-3-戊烯基) -双环[ 3. 1. 1] 庚-二烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.077 ~0.610	7
39	22.28	香叶基丙酮	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	194	0.131 ~1.127	9
40	22.42	葎草烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	3.949 ~29.820	15
41	22.45	1, 5, 9, 9-四甲基-1, 4, 7-环十一碳三烯	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O	204	0.277 ~0.928	7

续表 1

No.	t <sub>R</sub> /min	化学成分	分子式	相对 分子质量	质量分数/%	样品数
42	22.64	7,11-二甲基-3-亚甲基-1,6,10-十二碳三烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.086 ~0.937	12
43	22.99	3,5,5-三甲基-9-亚甲基-2,4a,5,6,7,8,9,9a-八氢-1H-苯并环庚烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.144	1
44	24.15	7-甲基-4-亚甲基-1-异丙基-1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢萘	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.399 ~10.520	15
45	24.31	2-异丙基-4a,8-二甲基-1,2,3,4,4a,5,6,7-八氢萘	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.166 ~3.860	15
46	24.42	4,7-二甲基-1-异丙基-1,2,4a,5,6,8a-六氢萘	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.112 ~0.769	14
47	25.01	桉叶烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.045 ~8.616	15
48	25.22	巴伦西亚橘烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.397 ~3.562	13
49	25.45	-姜黄烯	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	202	9.161	1
50	25.65	-芹子烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.318 ~10.27	14
51	26.21	-毛罗烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.137 ~1.662	15
52	26.45	异喇叭烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.268 ~0.941	4
53	26.52	表圆线藻烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.061 ~2.031	5
54	27.49	杜松烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.535 ~5.059	15
55	27.65	人参烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.067 ~1.772	13
56	28.25	去氢白菖烯	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	202	0.319 ~2.374	15
57	28.43	-杜松烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.367 ~8.250	14
58	29.35	1,6-二甲基-4-异丙基-1,2,3,4,4a,7-六氢萘	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.070 ~9.306	13
59	29.51	-柏木烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.090 ~0.234	5
60	30.45	白菖考烯	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub>	200	0.050 ~11.330	15
61	32.33	-榄香烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	2.607	1
62	33.51	丁子香基乙醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.016 ~2.602	15
63	33.75	橙花叔醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.010 ~3.438	15
64	35.41	石竹烯氧化物	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	0.206 ~7.736	15
65	35.66	白菖烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.158 ~8.552	12
66	37.83	1,5,5,8-四甲基-3,7-环十一烷-1-醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.857	1
67	39.01	1,5,5,8-四甲基-12-氧杂二环[9.1.0]十二烷-3,7-二烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	1.534 ~11.73	15
68	39.91	兰桉醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.096 ~1.485	12
69	42.31	, , 4a,8-四甲基-1,2,3,4,4a,5,6,7-八氢萘-2-甲醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.357 ~3.571	10
70	42.56	愈创醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.331 ~2.387	12
71	42.79	4,4-二甲基-四环[6.3.2.0(2,5).0(1,8)]十三烷-9-醇	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220	0.795 ~5.657	10
72	43.52	杜松醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.209 ~3.434	13
73	43.71	5-甲基-9-亚甲基-2-异丙基-双环[4.4.0]癸-1-烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.097 ~0.241	7
74	44.51	桉油醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.253 ~4.742	15
75	44.91	, , 4a,8-四甲基-1,2,3,4,4a,5,6,-八氢萘-2-甲醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.378 ~5.157	15
76	45.13	杜松脑	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.168 ~3.340	11
77	45.41	-杜松醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.077 ~1.821	9
78	47.15	2,5-二甲基-8-异丙基-1,2,8,8a-四氢萘	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	202	0.087 ~1.552	8
79	47.29	卡达烯	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub>	198	0.131 ~1.343	8
80	55.91	杜鹃酮	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	218	0.488 ~34.46	9
81	56.39	-榄烯酮	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O	190	0.177 ~4.534	3
82	56.39	植酮	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	268	0.012 ~0.292	6
83	56.95	邻苯二甲酸二异丁酯	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278	0.021 ~1.085	8
84	57.09	叶绿醇	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	296	0.022 ~0.555	9
85	69.61	二十四烷	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	338	0.038 ~0.283	4

**3.3 化学分类** 图 4 为满山红油化学成分数据的主成分分析得分投影图, 前 3 个主成分 PC1, PC2, PC3 的对应的特征值累积贡献率为 85.8%, 基本可以表征所涉及化学成分的大部分信息。

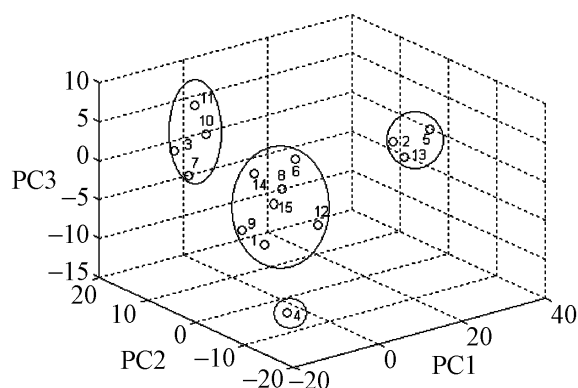


图 4 满山红油样品主成分分析投影

由图 4 可知, 15 个样品聚集在 4 个区域, 即 15 个样品被分为 4 类。分析主成分的载荷矩阵可知, 对分类结果起主要作用的化学成分有杜鹃酮、葎草烯和石竹烯等。构成第 1 类的 3 个样品中, 杜鹃酮相对含量最高。4 号样品不含杜鹃酮, 同时葎草烯与石竹烯的含量最低, 与其他样品差异较大, 单独成一类。组成第 3 类的样品, 所含葎草烯和石竹烯均较高, 第 4 类样品中, 石竹烯的含量较高, 但葎草烯的含量居中。3 个地理单元的样品, 没有分别分为 3 个部分。

#### [参考文献]

[ 1 ] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 [ S ]. 一部. 北京: 化学工业出版社, 2005: 88.  
[ 2 ] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 [ M ]. 精选本. 上海: 上海科学技术出版社, 2009: 1431.

[ 3 ] 马娅萍, 孙守威, 吴承顺. 满山红精油的气相色谱-质谱分析 [ J ]. 质谱学报, 1983, 25(6): 563.  
[ 4 ] 潘馨, 梁鸣. 兴安杜鹃中挥发油的气质联用分析 [ J ]. 药物分析杂志, 2003, 23(1): 73.  
[ 5 ] 周媛媛. 满山红有效部位的化学研究 [ D ]. 哈尔滨: 黑龙江中医药大学, 2005: 3220.  
[ 6 ] 焦淑清, 刘凤华. 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取的满山红挥发油成分分析 [ J ]. 中药材, 2009, 32(2): 213.  
[ 7 ] 闫克玉, 高远翔, 李卫, 等. 满山红挥发油的分析及在卷烟中的应用 [ J ]. 烟草化学, 2009, 7: 31.  
[ 8 ] Kvalheim O M, 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: 936.  
[ 9 ] 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: 946.  
[ 10 ] Liang Y Z, Xie P S, Chan K. Quality control of herbal medicines [ J ]. J Chromatogr B, 2004, 812(1/2): 53.  
[ 11 ] 梁逸曾, 易伦朝, 许青松. 中药现代化研究与化学计量学 [ J ]. 中国科学 B, 2008, 38(4): 278.  
[ 12 ] 贺莉娟, 梁逸曾, 赵晨曦. 唇形科植物挥发油化学成分 GC-MS 研究 [ J ]. 化学学报, 2007, 65(3): 227.  
[ 13 ] Qu L P, Qi Y P, Fan G R. Determination of the volatile oil of *Magnolia biondii* pamp by GC-MS combined with chemometric techniques [ J ]. Chromatographia, 2009, 70(5/6): 905.

[责任编辑 邹晓翠]