

文章编号:1673-0062(2016)01-0077-05

## 气相色谱—质谱联用技术分析藿香挥发油化学成分

蒋军辉<sup>1</sup>,徐小娜<sup>2</sup>,于军晖<sup>2</sup>,杨慧仙<sup>2</sup>,杨胜园<sup>2\*</sup>

(1.南华大学 化学化工学院,湖南 衡阳 421001;2.南华大学 公共卫生学院,湖南 衡阳 421001)

**摘要:**以湛江市遂溪县产藿香为研究对象,采用水蒸气蒸馏法提取藿香的挥发油成分,利用气相色谱—质谱联用技术结合程序升温保留指数进行定性分析,采用峰面积归一法进行定量分析.共分离出 90 种化学成分,鉴定了 50 种化合物,占挥发油总量的 72.53%,主要成分有广藿香醇(24.88%)、 $\delta$ -愈创木烯(16.05%)、 $\alpha$ -广藿香烯(7.61%)、 $\alpha$ -愈创木烯(7.36%)、丁香烯(3.63%)、 $\beta$ -广藿香烯(3.38%)、 $\beta$ -榄香烯(1.5%)和  $\gamma$ -丁香烯(1.0%).

**关键词:**藿香;挥发油;气相色谱—质谱;程序升温保留指数

**中图分类号:**R284.1 **文献标识码:**A

## Analysis of the Chemical Composition of Volatile Oil from *Pogostemon cablin* by GC-MS

JIANG Jun-hui<sup>1</sup>, XU Xiao-na<sup>2</sup>, YU Jun-hui<sup>2</sup>,  
YANG Hui-xian<sup>2</sup>, YANG Sheng-yuan<sup>2\*</sup>

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China; 2.School of Public Health, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

**Abstract:** The essential oil of *Pogostemon cablin* from Suixi county, Zhanjiang City, Guangdong Province was extracted by steam distillation and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Meanwhile, the temperature-programmed retention index (PTRI) was employed to improve the accuracy of qualitative analysis. The relative concentration of each component was determined by peak area normalization. A total of 90 compounds were isolated, of which 50 compounds were chemically identified and accounted for 72.53% of the total peak area. The major components identified were Patchouli alcohol (24.88%),  $\delta$ -Guaiene (16.05%),  $\alpha$ -Patchoulene (7.61%),  $\alpha$ -Guaiene

收稿日期:2015-07-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11205085);湖南省教育厅科学研究基金资助项目(12C0334)

作者简介:蒋军辉(1972-),男,湖南永州人,南华大学化学化工学院讲师.主要研究方向:中药化学成分分析.\* 通讯作者.

(7.36%), Caryophyllene (3.63%), .beta.-Patchoulene (3.38%), .beta.-Elemene (1.5%) and Isocaryophyllene (1.0%).

**key words:** *Pogostemon cablin*; volatile oil; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); temperature-programmed retention index (PTRI)

藿香 [*Pogostemon cablin* (Blanco) Benth.] 为唇形科刺蕊植物的干燥地上部分, 具有芳香化浊、开胃止呕、发表解暑等功效, 现代药理研究表明其还具有抗菌、抗炎、镇痛、抗过敏、提高免疫、抗癌、抗动脉粥样硬化等广泛的药理作用<sup>[1-3]</sup>. 挥发油成分为藿香主要药效成分之一. 近年来有关藿香挥发油成分的报道颇多, 开封藿香以对甲氧基苯丙烯为主要化学成分<sup>[4]</sup>; 浙江藿香的挥发油成分以长叶薄荷酮和 L-薄荷酮含量较高<sup>[5]</sup>; 海南藿香的挥发油成分以百秋李醇的含量较高<sup>[6]</sup>; 吉林市通化藿香以脱氢香薷酮为主要化学成分<sup>[7]</sup>; 四川省中江县产藿香以胡薄荷酮和薄荷酮为主要化学成分<sup>[8]</sup>. 可见, 不同产地的藿香挥发油成分存在较大差异. 本实验利用气相色谱—质谱联用技术结合程序升温保留指数<sup>[9-10]</sup> 分析鉴定了湛江市遂溪县产藿香挥发油的化学成分, 以期为该药材资源的开发利用、临床用药及药理药效研究提供基础数据.

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

藿香于 2014 年 8 月采自广东省湛江市遂溪县, 经鉴定为唇形科藿香属草本植物藿香.

正构烷烃混合标准品 C8-C20 (No.04070), 美国 AccuStandard 公司; 无水硫酸钠 (分析纯), 上海绿源精细化工厂; 正己烷 (色谱纯), 天津市大茂化学试剂厂.

### 1.2 仪器与设备

日本 Shimadzu 2010A/QP2010 气相色谱/质谱联用仪; 挥发油提取器; 十万分之一电子天平 (德国 Sartorius BP211D); 自动双重纯水蒸馏器, 型号: D1810C, 上海申生科技有限公司.

### 1.3 方法

#### 1.3.1 实验条件

色谱分析条件: 色谱柱为 DB-1 (30 m × Φ 0.25 mm × 0.25 μm) 弹性石英毛细管柱; 载气为氦气, 柱流量 1.0 mL/min; 进样口温度 250 °C; 进样量 1 μL, 分流比 10:1; 程序升温, 柱温 50 °C, 保留 2 min, 然后以 4 °C/min 升至 220 °C, 保留 2 min.

质谱条件: 电离方式 EI, 电子轰击能量 70 eV; 离子源温度 200 °C; 检测电压 0.8 kV; 扫描范围 35~500 amu, 扫描速率为 0.2 scans/s; 溶剂延迟 3 min.

#### 1.3.2 提取方法

将藿香药材在 55 °C 下干燥 4 h, 粉碎. 准确称取藿香粉末 50 g, 置于 1 000 mL 圆底烧瓶中, 加入 500 mL 蒸馏水, 浸泡 12 h, 采用水蒸气蒸馏法提取 6 h, 得黄色透明液体. 正己烷作为溶解溶剂, 收集挥发油, 用无水硫酸钠干燥, 密封保存于 4 °C 冰箱.

## 1.4 数据处 理

### 1.4.1 定性分析

挥发油成分的定性分析是通过比较各物质的质谱与标准质谱库 (NIST05 库) 中相应物质的质谱的相似度匹配程度, 同时结合正构烷烃标准物质的色谱程序升温保留指数辅助定性.

程序升温保留指数 (Temperature-programmed retention indice, PTRI) 是将藿香挥发油样品和 C8~C20 的正构烷烃内标在同样分析条件下进样, 然后根据程序升温线性保留指数公式, 计算藿香挥发油中各挥发性成分的保留指数.

$$I_x = 100n + 100 \left( \frac{t_x - t_n}{t_{n+1} - t_n} \right)$$

式中,  $I_x$  表示待分析化合物的程序升温保留指数,  $n$  和  $n+1$  表示碳原子数,  $t_n$ 、 $t_{n+1}$  分别表示具有  $n$  和  $n+1$  个碳原子的正构烷烃的保留时间,  $t_x$  表示待分析化合物的保留时间, 且  $t_x$  在  $t_n$ 、 $t_{n+1}$  二者之间.

### 1.4.2 定量分析

采用峰面积归一化法进行定量分析, 计算藿香挥发油中各挥发性成分的相对百分含量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 藿香挥发油成分分析结果

取藿香挥发油原液进行 GC/MS 测定, 获得藿香挥发油总离子流图 (图 1). 从湛江产藿香提取的挥发油共检出 90 种化学成分, 鉴定了 50 种化合物 (表 1).

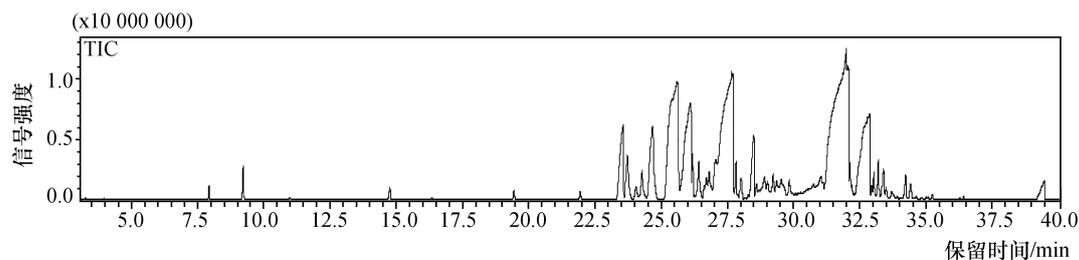


图1 藿香挥发油成分的GC/MS总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of volatile oil of Pogostemon cablin

表1 藿香挥发油成分GC-MS分析结果

Table 1 Analytical results of the volatile composition of Pogostemon cablin

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	保留指数		百分含量/%
				实验值	文献值	
1	3.26	3-甲基-2-戊酮/3-methyl-2-Pentanone	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	-	750	0.02
2	3.97	己醛/Hexanal	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	-	771	0.01
3	4.93	4-甲基-3-己酮/4-methyl-3-Hexanone	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	-	804	0.01
4	5.26	5-甲基-2-己酮/5-methyl-2-Hexanone	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	-	827	0.01
5	7.83	苯(甲)醛/Benzaldehyde	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	-	961	0.01
6	7.93	α-蒎烯/.alpha.-Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	927	931	0.17
7	8.31	樟脑萜/Camphene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	940	959	0.00
8	8.80	乙烯基戊基甲酮/Vinyl amyl ketone	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	955	980	0.01
9	9.22	(-)-β-蒎烯/(-)-.beta.-Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	968	961	0.45
10	9.57	2-正戊基呋喃/2-pentyl- Furan	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	978	993	0.01
11	10.49	α-邻甲苯甲醛/.alpha.-Tolualdehyde	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	1008	1045	0.00
12	10.98	d-柠檬烯/D-Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1020	1035	0.03
13	13.30	β-芳樟醇/.beta.-Linalool	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	1082	1086	0.01
14	14.76	2-羟基苯乙酮/1-(2-hydroxyphenyl)- Ethanone	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1138	1124	0.22
15	14.92	薄荷酮/Menthone	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	1138	1166	0.01
16	15.08	松香芹酮/Pinocarvone	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	1142	1164	0.01
17	15.82	DL-薄荷醇/DL-Menthol	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	1155	-	0.01
18	15.95	(-)-Terpinen-4-ol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	1165	1175	0.01
19	16.16	(1R)-(-)-Myrtenal	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	1168	-	0.01
20	16.34	α-松油醇/.alpha.-Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	1176	1187	0.02
21	16.56	马鞭草烯酮/1-Verbenone	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	1180	1204	0.01
22	18.15	2-呋喃基戊酮/1-(2-furanyl)- 1-Pentanone	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	1136	-	0.02
23	18.86	4-羟基-3-甲基乙酰苯/4-Hydroxy-3-methyl-acetophenone	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	1242	1292	0.02
24	19.44	1-甲氧基-4-[1-丙烯基]苯/1-methoxy-4-(1-propenyl)-Benzene	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	1258	1289	0.16
25	19.85	香芹酚/Carvacrol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	1262	1300	0.01
26	21.95	δ-榄香烯/.delta.-Elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1312	1339	0.15

续表

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	保留指数		百分含量/%
				实验值	文献值	
27	23.57	$\beta$ -广藿香烯/.beta.-Patchoulene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1375	1377	3.38
28	23.73	$\beta$ -榄香烯/.beta.-Elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1380	1344	1.5
29	24.05	丹皮酚/Paeonal	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	1400	1430	0.34
30	24.67	丁香烯/Caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1415	1423	3.63
31	25.64	$\alpha$ -愈创木烯/.alpha.-Guaiene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1434	1442	7.36
32	26.10	$\alpha$ -广藿香烯/.alpha.-Patchoulene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1461	1465	7.61
33	26.20	4, 11, 11-Trimethyl-8-methylene bicyclo [ 7. 2. 0 ] undec-4-ene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1469	-	0.61
34	26.42	$\gamma$ -丁香烯/Isocaryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1473	1504	1.00
35	26.63	桉叶烷-4(14), 11-二烯/Eudesma-4(14), 11-diene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1480	-	0.23
36	26.70	2-methylene-5-(1-methylvinyl)-8-methyl-Bicyclo [ 5. 3.0 ] decane	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1490	1505	0.51
37	26.82	广藿香烯/Patchoulene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1498	1467	0.63
38	27.67	$\delta$ -愈创木烯/.delta.-Guaiene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1514	1505	16.05
39	27.83	桉叶烷-3, 7(11)-二烯/Eudesma-3, 7(11)-diene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1518	1533	0.52
40	29.23	丁香烯氧化物/Caryophyllene oxide	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	1578	1582	0.54
41	29.35	(-)-桉油烯醇/(-)-Spathulenol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	1581	1572	0.37
42	32.03	广藿香醇/Patchouli alcohol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	1666	1661	24.88
43	33.21	金合欢醇异构体 a/Farnesol isomer a	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	1699	-	0.59
44	33.50	trans, trans-麝香草醛/trans, trans-Farnesal	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	1717	1715	0.16
45	36.09	反式, 反式-法呢醇醋酸盐/trans, trans-Farnesol acetate	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	1837	1840	0.01
46	36.76	十五烷酸/Pentadecanoic acid	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	1845	1871	0.02
47	39.46	L-抗坏血酸-2, 6-二棕榈酸酯/1-(+)-Ascorbic acid 2, 6-dihexadecanoate	C <sub>38</sub> H <sub>68</sub> O <sub>8</sub>	1966	-	0.87
48	42.85	植醇/Phytol	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	2099	2138	0.14
49	43.09	亚麻酸/cis-9, cis-12-Octadecadienoic acid	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	2108	2130	0.12
50	43.15	9, 12, 15-十八碳三烯酸甲酯/(Z, Z, Z)-9, 12, 15-Octadecatrien-1-ol	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O	2113	2058	0.06
合计						72.53%

注:-表示数据未能计算或未能查阅.

由表 1 知,湛江产藿香挥发油经 GC-MS 联用技术结合保留指数方法共鉴定了 50 种化学成分,占检出物总峰面积的 72.53%,其中相对含量大于 1%的化合物共 8 种,占挥发油成分总含量的 65.41%,分别为广藿香醇(24.88%)、 $\delta$ -愈创木烯(16.05%)、 $\alpha$ -广藿香烯(7.61%)、 $\alpha$ -愈创木烯(7.36%)、丁香烯(3.63%)、 $\beta$ -广藿香烯(3.38%)、

$\beta$ -榄香烯(1.5%)和  $\gamma$ -丁香烯(1.0%)。

## 2.2 保留指数辅助定性

保留时间是色谱最基本的定性指标,但是它却易受实验条件的影响,即使使用相对保留时间,其数值也会随标准物质的不同而改变,所以仅依靠保留时间进行定性分析是比较困难的。

在 GC-MS 分析中,对于某一特定的毛细管柱来

说,只要其固定相固定不变,那么保留指数的重现性是非常高的.对于那些质谱相似的化合物而言,直接在质谱库中进行质谱搜索和比对,是很难进行定性分析的,但由于它们的保留时间不同,故具有不同的保留指数,据此可确认并获得其定性结果.实践表明,GC-MS 结合保留指数辅助定性方法可提高植物挥发油、生物样品、环境样品等复杂分析体系定性分析的准确度和可靠性,具有一定的应用前景.

本文采用 GC-MS 联用技术测定藿香挥发油,共获得 90 个色谱峰,在 NIST05 库中进行质谱匹配,最终鉴定了 50 种化学成分,其中 38 种化合物是采用质谱库检索结合保留指数进行定性分析获得的.

### 3 结 论

中草药的挥发油化学成分受产地、采集季节、储存条件、提取工艺等多种因素的影响,藿香也不例外.本实验采用气相色谱-质谱联用技术结合程序保留指数从湛江市遂溪县产的藿香挥发油中分离了 90 种化合物,鉴定了其中的 50 种化学成分,占挥发油总相对含量的 78.53%,含量最大的物质是广藿香醇(24.88%),其次是  $\delta$ -愈创木烯(16.05%).所得结果与文献[4-8]报道的藿香挥发油的主要成分不一样.中药药效是其所含有的众多化学成分协调作用的结果.藿香挥发油成分上的差异必将带来药理药效上的影响.有关不同产地的藿香在挥发油化学成分上存在差异的原因,以及由成分上的差异所引起的药理药效上的不同将有待于进一步深入研究.

#### 参考文献:

[1] Kim K H, Beemelmans C, Clardy J, et al. A new antibac-

terial octaketide and cytotoxic phenylethanoid glycosides from *Pogostemon cablin* (Blanco) Benth [J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2015, 25(14): 2834-2836.

- [2] 邹西梅, 金晶, 万强, 等. 全二维气相色谱-飞行时间质谱法分析广藿香浸膏中挥发性有机物 [J]. *理化检验-化学分册*, 2015, 51(3): 3-7
- [3] Saucier C, Polidoro A S, Santos A L, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography with mass spectrometry applied to the analysis of volatiles in artichoke (*Cynara scolymus* L.) leaves [J]. *Industrial Crops and Products*, 2014, 62: 507-514
- [4] 李昌勤, 姬志强, 康文艺. 藿香挥发油的 HS-SPME-GC-MS 分析 [J]. *中草药*, 2010, 41(9): 1443-1444.
- [5] 莫建霞, 马丽. 不同采收期及不同部位藿香挥发油的 GC-MS 法研究 [J]. *中国医药工业杂志*, 2011, 42(4): 268-270.
- [6] 吴友根, 郭巧生, 梁振益, 等. 海南广藿香叶和茎挥发油化学成分的气相色谱-质谱联用分析 [J]. *时珍国医国药*, 2012, 23(3): 527-530.
- [7] 任恒鑫, 张舒婷, 吴宏斌, 等. GC-MS-AMDIS 结合保留指数分析藿香挥发油 [J]. *食品科学*, 2013, 34(24): 230-232.
- [8] 张慧慧, 陈继兰, 黄秀深, 等. GC-MS 法测定中江县产藿香挥发油 [J]. *中成药*, 2014, 36(6): 1260-1264.
- [9] Zeng M M, Zhang L X, He Z Y, et al. Determination of flavor components of rice bran by GC-MS and chemometrics [J]. *Analytical Methods*, 2012, 4(2): 539-545.
- [10] Gholivand M B, Abolghasemi M M, Piryaei M, et al. Microwave distillation followed by headspace single drop microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) for fast analysis of volatile components of *Echinophora platyloba* DC Original Research Article [J]. *Food Chemistry*, 2013, 138(1): 251-255.