

表面解吸常压化学电离质谱法快速 判别樟树化学型

刘星星¹, 方小伟², 黄学勇¹, 张婷婷¹, 陈焕文², 罗丽萍¹

(1. 南昌大学食品科学与技术国家重点实验室, 南昌 330047;

2. 东华理工大学江西省质谱科学与仪器重点实验室, 南昌 330013)

摘要 采用表面解吸常压化学电离质谱(SDAPCI-MS)技术直接对5种化学型的樟树叶粉末片剂进行分析, 获得其化学指纹谱图信息. 采用主成分分析(PCA)、聚类分析(CA)和反向传输人工神经网络(BP-ANN)对谱图信息进行分析, 获得各化学型樟树叶粉末片剂的特征质谱信息, 进而对不同化学型样品进行判别. 结果表明, 在正离子模式下, SDAPCI-MS能快速获取樟树的化学指纹谱图; PCA分析中的PC1、PC2和PC3贡献率分别为79.9%、12.9%和4.2%, 共计97.0%. SDAPCI-MS结合CA和BP-ANN测试样本准确率均为100%, 能够快速、有效地判别出樟树化学型.

关键词 樟树; 化学型; 表面解吸常压化学电离质谱; 多变量分析

中图分类号 O657 文献标志码 A

植物化学型(Chemotype)是指同种植物在形态上差异不明显, 但所含化学成分存在差异, 可将其分为多种类型, 是植物种内生物多样性的一种表现^[1]. 研究^[2]发现, 植物化学型的主要类型包括挥发油类、黄酮类、香豆素类和生物碱类等4大类. 樟树 [*Cinnamomum camphora* (L.) Presl] 是樟科樟属植物中经济价值较高的树种之一, 是集药用、材用、香料和风景园林等用途于一体的多途优良树种, 富含多种挥发油^[3]. 按樟树叶中挥发油主要成分的不同, 可分为芳樟(以芳樟醇为主)、脑樟(以樟脑为主)、油樟(以桉叶油素为主)、异樟(以异花叔醇为主)和龙脑樟(以龙脑为主)5种化学型^[4-5]. 芳樟醇是香水香精、日化产品香精等配方中使用频率最高的香料品种, 也是全世界年用量最多的香料之一^[6-7]; 天然樟脑有局部麻醉作用, 具有利滞气、辟秽浊、杀虫止痒和消肿止痛等功效^[8]; 龙脑又称天然冰片, 具有开窍醒神、清热解毒和明目退翳等功效, 常被添加到药物中^[9]. 由于不同化学型樟树所含挥发性成分差异较大, 因此鉴定其化学型对于有效开发樟树资源具有积极作用.

不同化学型的樟树在形态上无明显差异, 生产实践中主要依靠人为嗅觉经验确定其化学型^[4], 不但判断正确率受限制, 也不利于发现新的化学型. 由于樟树叶精油类型成分稳定, 不受树龄影响, 且具有较高的遗传能力, 所以通常把樟树叶精油的成分差异作为区别樟树化学型的标准^[10-11]. 目前, 植物化学型的研究方法包括基于遗传学差异的分子标记技术^[12-14]和基于化学组成, 尤其是精油差异的分析化学技术, 包括气相色谱-质谱联用(GC-MS)法^[14, 15]、气相色谱-火焰离子化检测(GC-FID)法^[16, 17]、高压液相色谱法(HPLC)法^[18, 19]和红外光谱(IR)法等^[20-21]. 然而, 这些方法不仅操作繁琐、灵敏度不高, 而且在样品提取过程中使用的有机试剂可能造成样品成分破坏或提取不完全, 难以实现对大批量样品的快速、有效分析. 因此, 建立一种可快速、有效判别植物化学型的方法十分必要.

表面解吸常压化学电离质谱(SDAPCI-MS)是一种直接质谱技术, 它无需样品预处理过程, 即可完成样品的快速分析, 且分析过程中无需使用有毒化学试剂, 对样品表面无污染; 由于初级离子产生密

收稿日期: 2015-09-01; 网络出版日期: 2016-01-13.

基金项目 “十二五”农村领域国家科技课题(批准号: 2012BDA29B01-3)、国家自然科学基金(批准号: 31370384)、江西省高等学校科技落地计划项目(批准号: KJLD12051)、江西省科技计划项目(批准号: 20142BCB24005)和南昌大学食品科学与技术国家重点实验室自由探索课题(批准号: SKLF-ZZB-201516)资助.

联系人简介: 罗丽萍, 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事植物代谢产物方面的研究. E-mail: lluo2@126.com

度较高,对弱极性和非极性物质的检测能力也较高^[22].目前,SDAPCI技术已被用于食品安全^[23~25]、药品及医学^[26~28]以及国土安全和植物学^[29~31]等领域分析,而将直接质谱技术应用于植物化学型的判别研究尚无相关报道.本文以5种化学型的樟树叶粉末样品压片为实验材料,采用SDAPCI-MS获得不同化学型樟树的谱图信息,实现了对不同樟树化学型的快速判别.

1 实验部分

1.1 仪器

SDAPCI离子源由东华理工大学研制,装置图示于图1;LTQ-XL增强型线性离子阱质谱仪(美国Finnigan公司),配有Xcalibur数据处理系统;YP-2型压片机(上海山岳科学仪器有限公司).

1.2 实验过程

1.2.1 样品准备 樟树叶样品采自江西省林业科学院实验地,由江香梅研究员提供并鉴定,且经静态顶空GC-MS结合判别分析等多变量分析方法^[32]验证了其化学型,包括异樟、脑樟、油樟、芳樟和龙脑樟5种.采集时间为2011年10月上旬,树龄为8~10年;所采样品为当年生长出来的新叶,颜色墨绿色;采集后随即阴干,粉碎,过60目筛后压片(压力35 MPa,直径10.0 mm,厚度1.5~2.5 mm)、封袋,常温下保藏备用.

1.2.2 质谱分析 分别取每种化学型樟树叶粉末压片各30片进行检测.将压片置于载玻片上,放置在SDAPCI离子源下,直接进行质谱分析.正离子检测模式,质量范围为 m/z 50~300,电离电压3.6 kV,离子传输管温度180 °C,放电针与水平面夹角 α 约为45°,针尖与质谱口毛细管平行,距离约10.0 mm,片剂上表面距放电针尖和距质谱口均约为7.0 mm.在电场作用下,电晕放电产生的大量初级离子轰击樟树叶片剂的中心点,使样品解吸和电离,形成的离子被吸入质谱仪进行分析,每片进样5次.进行串联质谱分析时,设定母离子宽度为1.2 Da,碰撞能量为25%,碰撞时间为30 ms,其它实验参数由系统自动优化.

1.3 数据统计学分析

1.3.1 主成分分析 将采集得到的质谱数据按质荷比规整为整数.以质荷比为独立变量,相应信号强度为变量值,得到一个(450×125)的样本数据矩阵.通过Matlab7.8.0(R2009a)软件内置的Princomp函数对样本数据进行主成分分析,计算得出各个主成分变量及其特征值、特征向量、贡献率和载荷.

1.3.2 聚类分析 为观察各样品间的亲疏关系,对每种化学型樟树随机抽出1个样品,将该样品的质荷比数据输入Matlab 7.8.0(R2009a)软件的CA分析程序中,计算样本之间的欧式距离,进行分层聚类分析.

1.3.3 反向神经网络 为了对5类樟叶进行判别分析,建立1个3层的人工神经网络结构,各层传递函数均采用S(Sigmoid)型函数.网络输入层节点数为250,经多次实验确定隐含层节点数为39,输出层节点数为1.目标误差为0.01,网络指定参数中学习速率为0.20,设定训练迭代次数阈值为1000次.上述数据处理方法均采用Matlab7.8.0(R2009a)软件编程实现.

2 结果与讨论

2.1 樟树样品的SDAPCI-MS分析

SDAPCI-MS对小分子物质较敏感,尤其是对挥发性物质的灵敏度较高,利用该技术获得了芳樟、龙脑樟、脑樟、油樟和异樟5种化学型樟叶成分的指纹特征谱图(图2).不同化学型樟树叶的SDAPCI-

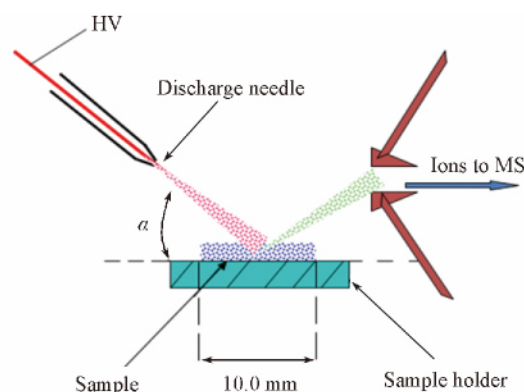


Fig. 1 Schematic illustration of SDAPCI-MS of camphor leaves tablet

将压片置于载玻片上,放置在SDAPCI离子源下,直接进行质谱分析.正离子检测模式,质量范围为 m/z 50~300,电离电压3.6 kV,离子传输管温度180 °C,放电针与水平面夹角 α 约为45°,针尖与质谱口毛细管平行,距离约10.0 mm,片剂上表面距放电针尖和距质谱口均约为7.0 mm.在电场作用下,电晕放电产生的大量初级离子轰击樟树叶片剂的中心点,使样品解吸和电离,形成的离子被吸入质谱仪进行分析,每片进样5次.进行串联质谱分析时,设定母离子宽度为1.2 Da,碰撞能量为25%,碰撞时间为30 ms,其它实验参数由系统自动优化.

1.3 数据统计学分析

1.3.1 主成分分析 将采集得到的质谱数据按质荷比规整为整数.以质荷比为独立变量,相应信号强度为变量值,得到一个(450×125)的样本数据矩阵.通过Matlab7.8.0(R2009a)软件内置的Princomp函数对样本数据进行主成分分析,计算得出各个主成分变量及其特征值、特征向量、贡献率和载荷.

1.3.2 聚类分析 为观察各样品间的亲疏关系,对每种化学型樟树随机抽出1个样品,将该样品的质荷比数据输入Matlab 7.8.0(R2009a)软件的CA分析程序中,计算样本之间的欧式距离,进行分层聚类分析.

1.3.3 反向神经网络 为了对5类樟叶进行判别分析,建立1个3层的人工神经网络结构,各层传递函数均采用S(Sigmoid)型函数.网络输入层节点数为250,经多次实验确定隐含层节点数为39,输出层节点数为1.目标误差为0.01,网络指定参数中学习速率为0.20,设定训练迭代次数阈值为1000次.上述数据处理方法均采用Matlab7.8.0(R2009a)软件编程实现.

2 结果与讨论

2.1 樟树样品的SDAPCI-MS分析

SDAPCI-MS对小分子物质较敏感,尤其是对挥发性物质的灵敏度较高,利用该技术获得了芳樟、龙脑樟、脑樟、油樟和异樟5种化学型樟叶成分的指纹特征谱图(图2).不同化学型樟树叶的SDAPCI-

MS 谱图存在明显差异,其中油樟的信号峰最少,异樟的最多,说明油樟成分较少,异樟成分最多,与其它方法检测所得樟树化学成分特征^[32]基本一致;信号峰 m/z 137, 153 和 170 等在各化学型中均有较强且不等的丰度,所有样品在 m/z 120 ~ 200 之间产生的信号谱峰较集中,质谱信号较复杂. 采用 GC-MS 等方法^[5, 33, 34]检测樟树挥发油主要成分为相对分子量为 136 的烯烃类化合物和相对分子量为 154 的醇类化合物;在 SDAPCI-MS 正离子模式下,这些化合物形成 m/z 137 和 m/z 155 信号峰. 说明樟树叶中挥发性成分稳定,用不同方法都能检测到其特征挥发性成分.

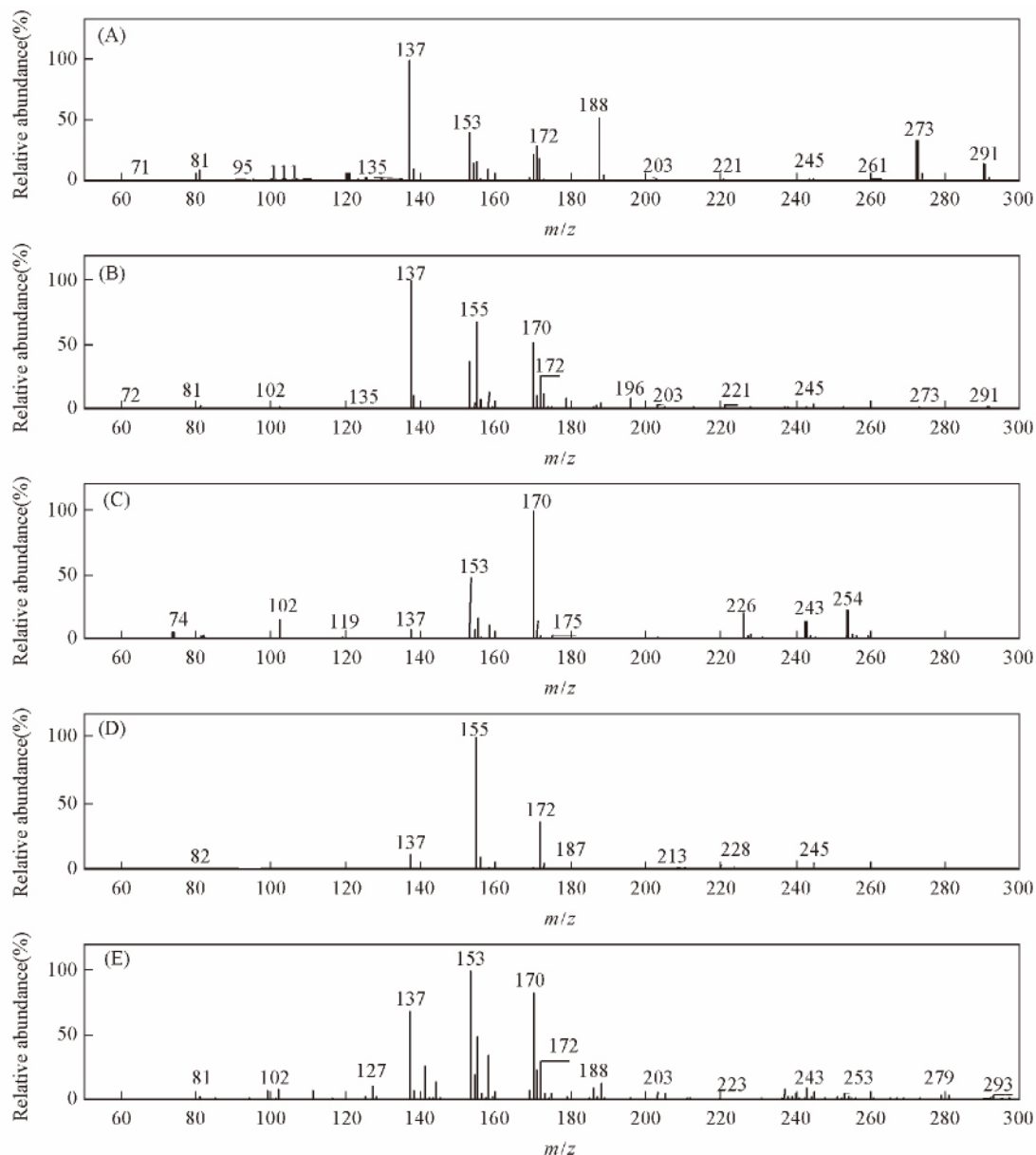


Fig. 2 SDAPCI-MS spectral fingerprints of 5 chemotypes of *C. camphora* leaves

(A) Linalool-type; (B) borneol-type; (C) camphora-type; (D) cineole-type; (E) isoborneol-type.

为了进一步解吸樟树叶中的物质组成,对 m/z 153 离子进行串联质谱定性分析,如图 3 所示,主要碎片离子为 m/z 135, 109, 107 和 95,分别为 m/z 153 去掉 1 分子 H_2O , C_2H_4O , C_2H_6O 和 C_3H_6O 所致,经与文献 [31] 比较,确认该物质为樟脑.

2.2 主成分分析

根据 5 种化学型樟树叶 SDAPCI-MS 图谱的 PCA 得分可知,PC1, PC2 和 PC3 的贡献率分别为 79.9%, 12.9% 和 4.2%, 共计 97.0%. 如图 4 (A) 和 (B) 所示,沿 PC1 方向,油樟与其它 4 种化学型

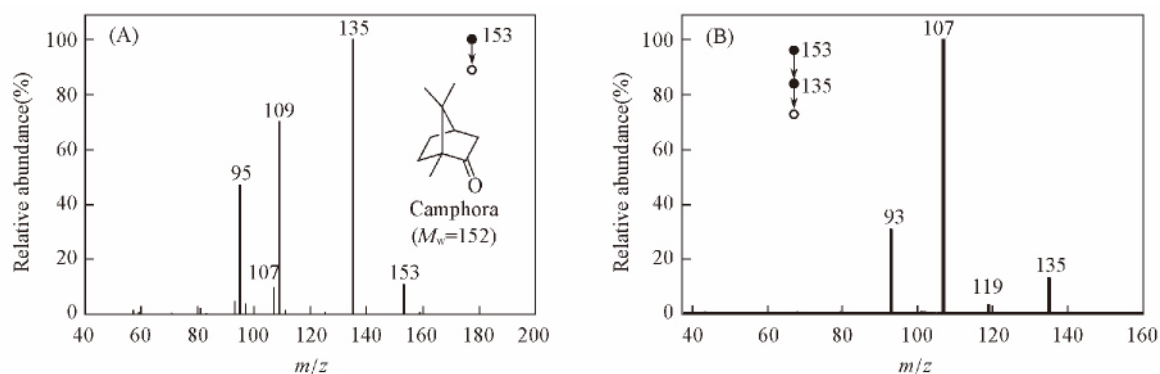


Fig. 3 SDAPCI-MS² (A) and MS³ (B) spectra of precursor ions of m/z 153

樟树可以完全分开。在 PC1 载荷图(图 5)的主要离子为 m/z 153, 为樟脑。因此, PC1 主要反映了樟脑含量用于区别油樟与其它 4 种化学型。研究^[5, 32]表明, 樟脑在脑樟型樟树叶中含量最高, 最高可达 40.0%; 而在油樟中含量较少, 有的只有 0.6%, 一般不超过 1.0%。

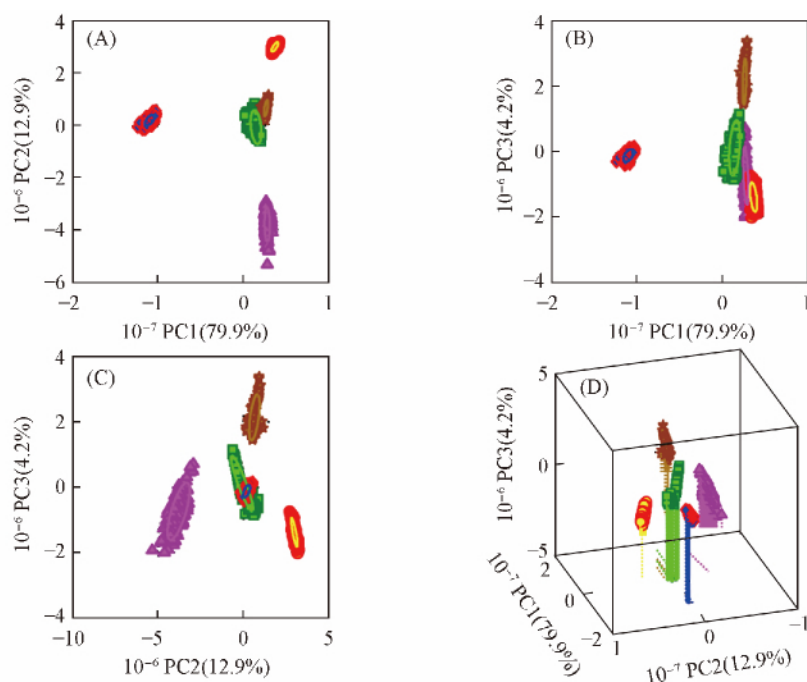


Fig. 4 PCA results of 5 chemotypes of *C. camphora* leaves using SDAPCI-MS

▲ Linalool-type; ■ borneol-type; ● camphora-type; ◆ cineole-type; ★ isoborneol-type.

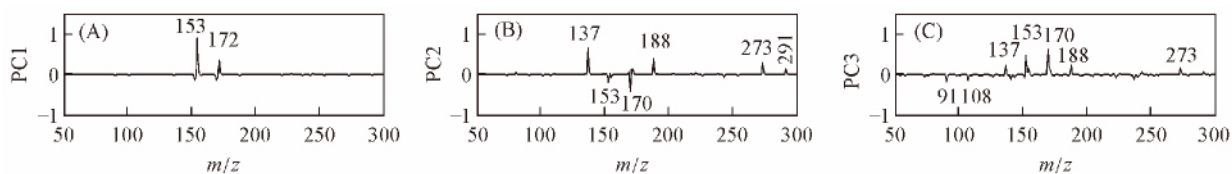


Fig. 5 Corresponding PCA loading plots

如图 4 (A) 与 (C) 所示, 沿着 PC2 方向, 脑樟和芳樟完全分离, 在 PC2 载荷图(图 5)中的主要离子为 m/z 137, 170 和 188. 因此, PC2 主要反映了 m/z 137, 170 和 188 的差异用于区别脑樟和芳樟. 如图 4 (B) 和 (C) 所示, 在 PC3 方向, 异樟与其它 4 种化学型樟树分开, 说明 PC3 主要用于区别异樟与其它 4 种化学型. 比较图 4 (A) ~ (D) 可知, 5 种化学型樟树的质谱数据经 PCA 处理后, 样本在主成分 1~3 的 3 个投影方向的得分图区分效果最好, 说明仅靠前 3 个主成分得分所构成的特征向量即可达到良好的分类效果.

2.3 聚类分析

由图 6 可知,当聚类分析的距离临界值取 4 时,25 个樟树叶样品分别聚为 5 类;每一类包括 5 个样品,在图 6 上依次为异樟、芳樟、龙脑樟、油樟和脑樟. 聚类准确率为 100%. 当距离临界值取 6 时,25 个樟树样品可聚为 2 大类,其中异樟单独为一类,其它 4 种化学型聚为一类.

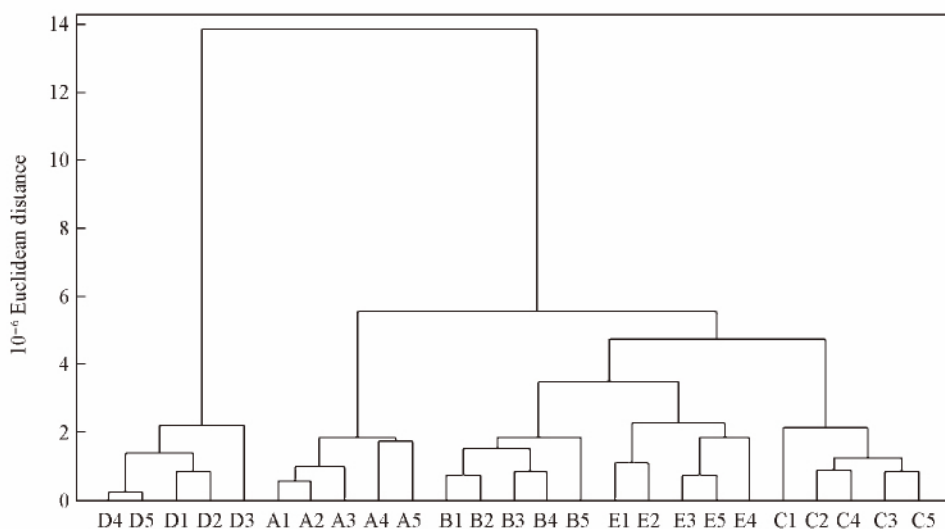


Fig. 6 Dendrogram of cluster analysis

(A1—A5) Linalool-type; (B1—B5) borneol-type; (C1—C5) camphora-type; (D1—D5) isoborneol-type; (E1—E5) cineole-type.

2.4 反向神经网络分析

为了进一步分析不同化学型樟树叶的差异,将 5 种化学型樟树叶样品分为 5 类供网络学习. 每种化学型选 150 个样本,随机样本作为训练集和检测集,剩余样本用于验证,同一图中分别绘出训练误差、验证误差和测试误差曲线(见图 7),从而更直观地观察到训练过程. 该模拟训练过程中的均方误差(MSE)值经 116 次迭代计算后 MSE 低于 10^{-6} ,满足模型的预测要求. 如表 1 所示,用此方法构造的分类器模型对预测集进行预测,对 750 个变量做了分析,结果显示测试和训练及总体准确率均为 100%.

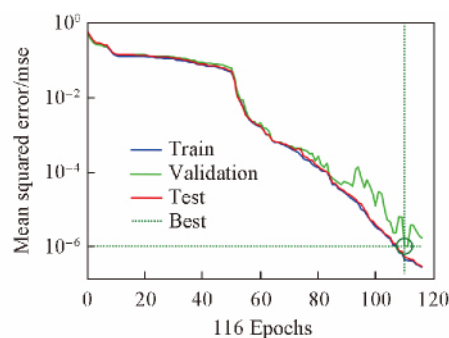


Fig. 7 Training procedure chart of BP network

Best validation performance is 1.0581×10^{-6} at epoch 110.

Table 1 Accuracy of *C. camphora* leaves using BP network

Set	Linalool-type		Borneol-type		Camphora-type		Isoborneol-type		Cineole-type	
	Correct	Error	Correct	Error	Correct	Error	Correct	Error	Correct	Error
Training set	98	0	104	0	103	0	112	0	107	0
Test set	22	0	31	0	24	0	17	0	19	0
Validation set	30	0	15	0	23	0	21	0	24	0
All set	150	0	150	0	150	0	150	0	150	0

2.5 分析速度及方法稳定性

实验设定全谱扫描时间为 100 ms,每个样品连续进样 5 次,约为 2 min,计算得正离子模式下芳樟样本信号 m/z 137 的相对标准偏差(RSD)为 4.65%,表明 SDAPCI-MS 在无需样品预处理的情况下,能够实现樟树叶样品的高通量分析,检测效果较稳定,具有较好的重复性.

3 结 论

利用 SDAPCI-MS 技术检测樟树叶粉末片剂,可以获得不同化学型樟树的质谱特征信号,这些质谱

信号体现了不同化学型樟树叶成分的差别. 再结合 PCA, CA 和 BP-ANN 对 SDAPCI-MS 数据进行处理, 对 5 种化学型樟树叶实验样品的判别率均为 100%, 说明不同化学型樟树可被有效区分. 本方法分析速度快、信息提取准确且识别精度高, 为植物化学型鉴别提供了一种新手段.

参 考 文 献

- [1] Rovesti P., *Pharm. Weekbl.*, **1957**, 92(23), 843—845
- [2] Ouyang S. L., Luo Z. H., Zhou X. Q., Lin S. F., *Chinese J. Experimental Traditional Medical Formulae*, **2011**, 17(18), 268—271 (欧阳少林, 罗志华, 周小卿, 林淑芳. 中国实验方剂学杂志, **2011**, 17(18), 268—271)
- [3] Zhu L. F., *J. Plant Resour. Environ.*, **1994**, 3(2), 51—55(朱亮锋. 植物资源与环境学报, **1994**, 3(2), 51—55)
- [4] Li X. W., *Flora Reipublicae Popularis Sinicae*, Science Press, Beijing, **1982**, 31, 182—189(李锡文. 中国植物志, 北京: 科学出版社, **1982**, 31, 182—189)
- [5] Zhang G. F., Chen C. J., Chen Z. P., Chen R. Y., Lin X. S., *J. Plant Resour. Environ.*, **2008**, 17(1), 24—27(张国防, 陈存及, 陈志平, 陈瑞炎, 林贤松. 植物资源与环境学报, **2008**, 17(1), 24—27)
- [6] Fenn R. S., *Perfumer & Flavorist*, **1989**, 14(2), 1—10
- [7] Yang F., Long E. P., Wen J. H., Cao L., Zhu C. C., Hu H. X., Ruan Y., Okanurak K., Hu H. L., Wei X. X., Yang X. Y., Wang C. F., Zhang L. M., Wang X. Y., Ju P. Y., Zheng H. Q., Wu Z. D., Lv Z. Y., *Parasite. Vector.*, **2014**, 7(1), 445—457
- [8] Hu W. J., Gao H. D., Jiang X. M., Yang H. K., *J. Central South University of Forestry & Technology*, **2012**, 32(11), 186—194 (胡文杰, 高捍东, 江香梅, 杨海宽. 中南林业科技大学学报, **2012**, 32(11), 186—194)
- [9] Singh R., *Pharmacogn. J.*, **2012**, 4(28), 1—5
- [10] Shi W. Y., He W., Wen G. Y., Guo D. X., Long G. Y., Liu Y. K., *Acta Botanica Sinica*, **1989**, 31(3), 209—214(石皖阳, 何伟, 文光裕, 郭德选, 龙光远, 刘银奇. 植物学报, **1989**, 31(3), 209—214)
- [11] Hu W. J., *Variations over Time and Across Different Parts of Tree and Selection of Optimum Individual Plant from Main Components of Different Chemical Types Oil in C. camphora*, Nanjing Forestry University, Nanjing, **2013**(胡文杰. 樟树不同化学型精油主成分时空变异规律及优良单株选择, 南京: 南京林业大学, **2013**)
- [12] Echeverrigaray S., Agostini G., Atti-Serfini L., Paroul N., Pualetti G. F., dos Santos A. C., *J. Agri. Food Chem.*, **2001**, 49(9), 4220—4223
- [13] Jiang X. M., Wu Y. F., Xiao F. M., Xiong Z. Y., Xu H. N., *Hereditas*, **2014**, 36(1), 58—68(江香梅, 伍艳芳, 肖复明, 熊振宇, 徐海宁. 遗传, **2014**, 36(1), 58—68)
- [14] Ma L., *The Essential Oil Chemotypes and ISSR Analysis of Genetic Relationships of Seven Varieties of Thyme*, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, **2009**(马莉. 7 种百里香精油的化学型及其遗传关系的 ISSR 分析, 上海: 上海交通大学, **2009**)
- [15] Wang Y., *Comparative Study on Two Chemical Types of Rosemary*, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, **2010**(王越. 两种化学型迷迭香的对比研究, 上海: 上海交通大学, **2010**)
- [16] Keefover-Ring K., Thompson J. D., Linhart Y. B., *Flavour Frag. J.*, **2009**, 24(3), 117—122
- [17] Rodríguez-Solana R., Salgado J. M., Domínguez J. M., Cortés-Diéguez S., *Phytochem. Analysis*, **2015**, 26(1), 61—71
- [18] Vieira R. F., Grayer R. J., Paton A. J., *Phytochem.*, **2003**, 63(5), 555—567
- [19] Peschel W., Politi M., *Talanta*, **2015**, 140, 150—165
- [20] Zhang Z. J., Zhang G. Z., Wang P. P., *China Med. Pharmacy*, **2015**, 5(1), 86—91(张志军, 张桂芝, 王朋朋. 中国医药科学, **2015**, 5(1), 86—91)
- [21] Luo C. P., He T., Guo Z., *Chin. J. Appl. Environ. Biol.*, **2013**, 19(3), 537—541(罗聪佩, 何涛, 郭泽. 应用与环境生物学报, **2013**, 19(3), 537—541)
- [22] Chen H. W., Lai J. H., Zhou Y. F., Huan Y. F., Li J. Q., Zhang X., Wang Z. C., Luo M. B., *Chin. J. Anal. Chem.*, **2007**, 35(8), 1233—1240(陈焕文, 赖劲虎, 周瑜芬, 邹延富, 李建强, 张燮, 王志畅, 罗明标. 分析化学, **2007**, 35(8), 1233—1240)
- [23] Song Q. H., Wang J., Hu B., Chen H. W., Jin Q. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2010**, 31(10), 1961—1964(宋庆浩, 王姜, 胡斌, 陈焕文, 金钦汉. 高等学校化学学报, **2010**, 31(10), 1961—1964)
- [24] Yang S. P., Ding J. H., Zheng J., Hu B., Li J. Q., Chen H. W., Zhou Z. Q., Qiao X. L., *Anal. Chem.*, **2009**, 81(7), 2426—2436
- [25] Luo L. P., Wang J., Zhang W. J., Dai X. M., Fang X. W., Zhang X., Liu Y. L., Chen H. W., *Chinese J. Anal. Chem.*, **2013**, 41(7), 1050—1056(罗丽萍, 王姜, 章文军, 戴喜未, 方小伟, 张茜, 刘亚丽, 陈焕文. 分析化学, **2013**, 41(7), 1050—1056)
- [26] Li J. Q., Jia B., Hu B., Chen H. W., Zeng X. T., Xiao R. H., *Chinese J. Anal. Chem.*, **2010**, 38(9), 1325—1328(李建强, 贾滨, 胡斌, 陈焕文, 曾祥泰, 肖日海. 分析化学, **2010**, 38(9), 1325—1328)
- [27] Wang J., Li Q., Gu H. W., Guo X. T., Yang S. P., Wang Z. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2015**, 36(6), 1067—1073(王

- 姜,李倩,顾海巍,郭晓曦,杨水平,王志豪. 高等学校化学学报, 2015, 36(6), 1067—1073
- [28] Zhang X. L., Jia B., Huang K. K., Hu Bin., Chen R., Chen H. W., *Anal. Chem.*, 2010, 82(19), 8060—8070
- [29] Huang D. J., Luo L. P., Jiang C. C., Han J., Zhang T. T., Jiang J., Zhou Z. Q., Chen H. W., *J. Agric. Food Chem.*, 2011, 59(6), 2148—2156
- [30] Pi Z. P., Yue H., Ma L., Ding L. Y., Liu Z. Q., Liu S. Y., *Anal. Chim. Acta*, 2011, 706(2), 285—290
- [31] Zhu L., Yan J. P., Zhu Z. Q., Ouyang Y. Z., Zhang X. L., Zhang W. J., Dai X. M., Luo L. P., Chen H. W., *J. Agri. Food Chem.*, 2013, 61(3), 547—552
- [32] Liu X. X., Zhang X., Guo X. L., Gong S. J., Jiang X. M., Fu Y. X., Luo L. P., *Chinese Bulletin of Botany*, 2014, 49(2), 161—166 (刘星星, 张茜, 郭夏丽, 龚上佶, 江香梅, 付宇新, 罗丽萍. 植物学报, 2014, 49(2), 161—166)
- [33] Zhou X., Mo J. G., Xie Y. X., Li A. F., *Food Sci. Tech.*, 2011, 36(1), 282—285 (周翔, 莫建光, 谢一兴, 李奥峰. 食品科技, 2011, 36(1), 282—285)
- [34] Chen H. P., Yang K., You C. X., Lei N., Sun R. Q., Geng Z. F., Ma P., Cai Q., Du S. S., Deng Z. W., *J. Chem.*, 2014, (2014), 1—5

Rapid Discrimination of Chemotypes of *Cinnamomum camphora* by Surface Desorption Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry[†]

LIU Xingxing¹, FANG Xiaowei², HUANG Xueyong¹, ZHANG Tingting¹,
CHEN Huanwen², LUO Liping^{1*}

(1. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330047, China;

2. Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation,
East China Institute of Technology, Nanchang 330013, China)

Abstract Surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry (SDAPCI-MS) was selected to detect five chemotypes of *C. camphora* leaves powder and the raw mass spectral fingerprints of the powder samples were obtained. Principal component analysis (PCA), cluster analysis (CA) and the back propagation artificial neural network technology (BP-ANN) were used to analyze the spectral information. The results showed that the SDAPCI-MS technique could get mass spectral fingerprints of *C. camphora* quickly in positive ion mode. The contribution rates of PC1, PC2, PC3 were 79.9%, 12.9% and 4.2%, respectively, with a total of 97.0% in PCA. The accuracy of discrimination of CA and BP-ANN of SDAPCI-MS was 100%.

Keywords *Cinnamomum camphora*; Chemotype; Surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry (SDAPCI-MS); Multivariate analysis

(Ed.: N, K)

[†] Supported by the “Twelve Five” Issues in Rural Areas of National Science and Technology Plan Project, China (No. 2012BDA29B01-3), the National Natural Science Foundation of China (No. 31370384), the Floor Plan of Scientific and Technological Projects in Jiangxi Province, China (No. KJLD12051), the Science and Technology Planning Project at the Ministry of Science and Technology of Jiangxi Province, China (No. 20142BCB24005) and the Autonomous Research Projects of State Key Laboratory of Food Science and Technology in Nanchang University, China (No. SKLF-ZZB-201516).