· 基础研究 ·

天名精全草挥发油化学成分的 SPME-GC/MS 分析[△]沈冰冰¹, 唐雪阳¹, 陈林^{1,2}, 张水寒^{1,2}, 唐纯玉^{3,4,5*}

1. 湖南省中医药研究院 中药研究所, 湖南 长沙 410013;
2. 湖南省中药原料质量监测技术服务中心, 湖南 长沙 410013;
3. 湖南省抗感染中药工程技术研究中心, 湖南 长沙 410116;
4. 永州特色药材高效利用创新研究平台, 湖南 永州 425000;
5. 湖南时代阳光药业股份有限公司, 湖南 永州 425000)

[摘要] 目的: 采用固相微萃取(SPME)-GC/MS 联用技术分析天名精全草挥发油化学成分。方法: 通过4个不同的SPME萃取头(DVB/PDMS、CAR/PDMS、PDMS和PA), 在最佳条件下, 对挥发油进行了化学成分研究。结果: 总共检测出135个挥发油化学成分, DVB/PDMS、CAR/PDMS、PDMS和PA 4种萃取头分别检测出88、77、56和42个挥发性成分。其中, 酯类和倍半萜类化合物是天名精挥发油中主要的化学成分类型。结论: SPME-GC/MS技术可快速分析天名精全草挥发油化合物的类型以及相对含量, 对天名精的进一步研究具有一定指导意义。

[关键词] 天名精; 挥发油; SPME; GC/MS

Analysis of Volatile Constituents from Aerial Part of *Carpesium abrotanoides* by SPME-GC/MSSHEN Bingbing¹, TANG Xueyang¹, CHEN Lin^{1,2}, ZHANG Shuihan^{1,2}, TANG Chunyu^{3,4,5*}

1. Institute of Chinese Materia Medica, Hunan Academy of Chinese Medicine, Changsha 410013, China;
2. Hunan TCM Raw Materials Quality Monitoring Technical Service Center, Changsha 410013, China;
3. Hunan Anti-Infection TCM Engineering Technology Research Center, Changsha 410116, China;
4. Yongzhou Innovative Research Platform for Efficient Utilization of Herbs, Yongzhou 425000, China;
5. Hunan Times Sunshine Pharmaceutical Corp., Yongzhou 425000, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze the volatile constituents from aerial part of *Carpesium abrotanoides* by solid-phase microextraction (SPME)-GC/MS. **Methods:** The volatile constituents were analyzed by four different SPME extraction heads (DVB/PDMS, CAR/PDMS, PDMS and PA) under the optimum conditions. **Results:** A total of 135 volatile constituents were identified. 88, 77, 56 and 42 compounds were detected by DVB/PDMS, CAR/PDMS, PDMS and PA, respectively. Among them, esters and sesquiterpenes were the mainly types in the volatile constituents. **Conclusion:** SPME-GC/MS can be used to analyze the types of volatile constituents and their relative contents, which was of great significance to the further study of *C. abrotanoides*.

[Keywords] *Carpesium abrotanoides* L.; volatile constituents; SPME; GC/MS

doi:10.13313/j.issn.1673-4890.2017.7.012

天名精为菊科天名精属植物 *Carpesium abrotanoides* L. 的干燥全草, 味苦、辛, 性寒, 具有清热解毒、破瘀、杀虫和止血等功效, 其果实名鹤虱^[1]。文献总结发现天名精主要含有倍半萜类化合物^[2-3], 具有抗氧化、抗炎、杀虫、抗肿瘤等功效^[4-7]。目前对于天名精挥发油化学成分的研究较

少^[8], 现采用固相微萃取(SPME)联合GC/MS技术对天名精挥发油的化学成分进行分析。

1 仪器与材料

2010/2010 plus 气相色谱-质谱联用仪(日本岛津集团); AL204 型电子天平 [梅特勒-托利多仪器(上

[△] [基金项目] 中医药公共卫生专项(财社[2011]-76); 湖南省科技计划重点项目(2012SK2008)

* [通信作者] 唐纯玉, 主管中药师, 研究方向: 中药新药研发、工艺摸索、质量标准研究; E-mail: 434733348@qq.com

海)有限公司]; SPME 手动进样手柄和 4 种萃取头 (65 μm DVB/PDMS、75 μm CAR/PDMS、100 μm PDMS 和 85 μm PA)(美国 Supelco 公司); 天名精药材(湖南时代阳光药业股份有限公司), 经湖南中医药研究院中药研究所助理研究员刘浩鉴定为菊科天名精属植物天名精。

2 方法

2.1 样品制备

称取天名精干燥药材 50 g, 粉碎, 以备用。精密称取药材粉末 1.000 0 g, 于 15 mL 专用采样瓶中, 置于温度为 60 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴锅中, 插入已老化(250 $^{\circ}\text{C}$ 下活化 5 min)的装有萃取头的手动进样器, 推出针头, 萃取 30 min 后取出, 立即插入气相进样口, 脱附 5 min(250 $^{\circ}\text{C}$ 下)。

2.2 GC-MS 条件

GC 条件: Rxi-5MS(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μm)弹

性石英毛细管柱; 载气为高纯氦气(纯度 99.999%); 进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$; 柱流量: 1.0 mL $\cdot$ min $^{-1}$; 升温程序: 初始 80 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min, 以 6 $^{\circ}\text{C} \cdot$ min $^{-1}$ 升到 140 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min; 进样分流比 30:1。电离方式 EI; 能量 70 eV; 离子源温度 200 $^{\circ}\text{C}$; 接口温度 250 $^{\circ}\text{C}$; 四极杆温度 200 $^{\circ}\text{C}$; 全扫描模式; 扫描质量范围 m/z 10 ~ 500。采用计算机谱库(NIST)检索分析化合物, 定量采用峰面积归一化法计算各挥发性成分的相对含量。

3 结果与讨论

3.1 4 种 SPME 萃取头的总离子流图比较

通过前期条件摸索实验最终确定最佳条件为: 萃取时间 30 min、萃取温度 60 $^{\circ}\text{C}$ 、分流比 30:1。在此条件下进行不同 SPME 萃取头实验, 得到各总离子流图, 如图 1 所示。

图 1 4 种不同 SPME 萃取头的总离子流图

3.2 挥发油化学成分分析

对 4 种不同 SPME 萃取头进行 GC/MS 分析, 通过 NIST 谱库检索分析挥发油的分子式, 并且核对标准质谱图, 确定了天名精的 135 个挥发油化学成分。并且用峰面积归一化法计算出各挥发性成分的相对含量, 结果见表 1。

通过比较, 4 种 SPME 萃取头检测到的挥发油化合物各类型的相对含量和数目, 发现存在一定差异, 结果见表 2。DVB/PDMS 萃取头检测出其中 88 个化

合物, 占总峰面积 95.29%。相对含量从大到小: 酯类化合物 > 倍半萜 > 杂环化合物 > 醇类化合物。CAR/PDMS 萃取头检测出其中 77 个化合物, 占总峰面积 91.29%, 相对含量从大到小: 倍半萜 > 杂环化合物 > 酯类化合物 > 单萜。PDMS 萃取头检测出其中 56 个化合物, 占总峰面积 89.59%, 相对含量从大到小: 酯类化合物 > 倍半萜 > 杂环化合物 > 醇类化合物。PA 萃取头检测出其中 42 个化合物, 占总峰面积 91.80%, 相对含量从大到小(酯类化合

物 > 倍半萜 > 醇类化合物 > 杂环化合物), 说明酯类和倍半萜类化合物是天名精挥发油的主要类型成分。

另外, 分析检测出的挥发油化合物数目 DVB/PDMS > CAR/PDMS > PDMS > PA。

表1 GC/MS 分析得到的无名精全草挥发油化合物

序号	名称	分子式	DVB/PDMS	CAR/PDMS	PDMS	PA	化合物类型
1	2-乙基己醇 2-Ethylhexanol	C ₈ H ₁₈ O	0.08	0.38	N. D	N. D	饱和醇
2	1-辛烯-3-醇 1-Octen-3-ol	C ₈ H ₁₆ O	0.09	0.68	N. D	N. D	不饱和醇
3	3, 7-二甲基辛烯-2-醇 3, 7-dimethyl-octen-2-ol	C ₁₀ H ₂₂ O	0.01	0.20	N. D	N. D	不饱和醇
4	1-壬烯-3-醇 1-Nonen-3-ol	C ₉ H ₁₈ O	0.06	0.88	N. D	N. D	不饱和醇
5	巴豆醇 2-Buten-1-ol	C ₄ H ₈ O	0.01	N. D	N. D	N. D	不饱和醇
6	芳樟醇乙酸酯 Linalool acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.16	N. D	N. D	N. D	不饱和醇
7	反式-橙花叔醇 <i>trans</i> -Nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	1.04	N. D	N. D	2.41	不饱和醇
8	2, 6-二甲基环己醇 2, 6-dimethylcyclohexanol	C ₈ H ₁₆ O	N. D	0.20	N. D	N. D	不饱和醇
9	顺式-橙花叔醇 <i>cis</i> -Nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	N. D	0.44	1.56	N. D	不饱和醇
10	苯甲醇 Phenylmethanol	C ₇ H ₈ O	0.29	N. D	N. D	0.71	芳香醇
11	苯乙醇 Phenethyl alcohol	C ₈ H ₁₀ O	0.27	0.54	0.02	N. D	芳香醇
12	3, 4-二甲基-6-乙基苯酚 3, 4-dimethyl-6-ethylphenol	C ₁₀ H ₁₄ O	0.08	N. D	N. D	N. D	芳香醇
13	2, 5-二乙基苯酚 2, 5-diethylphenol	C ₁₀ H ₁₄ O	0.19	N. D	N. D	N. D	芳香醇
14	3-烯丙基-2-甲氧基苯酚 3-allyl-2-methoxyphenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1.73	N. D	N. D	10.59	芳香醇
15	2, 3, 5, 6-四甲基苯酚 2, 3, 5, 6-tetramethylphenol	C ₁₀ H ₁₄ O	0.84	N. D	N. D	N. D	芳香醇
16	百里酚 Thymol	C ₁₀ H ₁₄ O	N. D	0.06	N. D	N. D	芳香醇
17	3-甲基-4-异丙基苯酚 3-methyl-4-isopropylphenol	C ₁₀ H ₁₄ O	N. D	0.94	0.79	N. D	芳香醇
18	香芹酚 Carvacrol	C ₁₀ H ₁₄ O	N. D	N. D	N. D	0.37	芳香醇
19	正己基正庚醚 1-hexoxyheptane	C ₁₃ H ₂₈ O	0.16	0.17	N. D	N. D	醚
20	2-异丙基-5-甲基茴香醚 2-isopropyl-5-methylanisole	C ₁₁ H ₁₆ O	0.13	N. D	N. D	N. D	醚
21	1-甲基-1-(2'-甲氧基苯基)-乙烯 1-methyl-1-(2'-methoxyphenyl)-ethene	C ₁₀ H ₁₂ O	N. D	N. D	N. D	0.20	醚
22	正己基正辛醚 1-hexoxyoctane	C ₁₄ H ₃₀ O	N. D	N. D	0.03	N. D	醚
23	异佛尔酮 Isophorone	C ₉ H ₁₄ O	0.06	0.19	N. D	N. D	酮
24	2, 6, 6-三甲基-2-环己烯-1, 4-二酮 2, 6, 6-trimethyl-2-cyclohexene-1, 4-dione	C ₉ H ₁₂ O ₂	0.08	0.15	N. D	N. D	酮
25	顺式-除虫菊酮 <i>cis</i> -pyrethrene	C ₁₁ H ₁₄ O	0.33	N. D	N. D	N. D	酮
26	植酮 Phytone	C ₁₈ H ₃₆ O	0.20	0.04	0.39	0.76	酮
27	甲基庚烯酮 6-methyl-5-hepten-2-one	C ₈ H ₁₄ O	N. D	0.33	N. D	N. D	酮
28	2, 2, 6-三甲基-1, 4-环己二酮 2, 2, 6-trimethyl-1, 4-cyclohexanedione	C ₉ H ₁₄ O ₂	N. D	0.09	N. D	N. D	酮
29	2, 2-二甲基-3-庚酮 2, 2-dimethylheptan-3-one	C ₉ H ₁₈ O	N. D	N. D	N. D	0.07	酮
30	4-(1, 2-二甲基-环戊-2-烯基)-丁烷-2-酮 4-(1, 2-dimethyl-cyclopent-2-enyl)-butan-2-one	C ₁₁ H ₁₈ O	N. D	N. D	0.07	N. D	酮
31	正辛醛 Octanal	C ₈ H ₁₆ O	0.02	0.25	N. D	N. D	醛
32	苯乙醛 Phenylacetaldehyde	C ₈ H ₈ O	0.04	N. D	N. D	N. D	醛
33	反式-2-辛烯醛 <i>trans</i> -Oct-2-enal	C ₈ H ₁₄ O	0.05	0.38	N. D	N. D	醛
34	壬醛 Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	0.25	0.72	0.04	N. D	醛
35	肉桂醛 Cinnamaldehyde	C ₉ H ₈ O	0.17	N. D	N. D	N. D	醛

表1(续)

序号	名称	分子式	DVB/PDMS	CAR/PDMS	PDMS	PA	化合物类型
36	4-(2-甲基环己-1-烯基)-丁-2-烯醛 4-(2-methylcyclohex-1-enyl)-but-2-enal	C ₁₁ H ₁₆ O	2.79	2.12	N. D	3.96	醛
37	十一醛 Undecanal	C ₁₁ H ₂₂ O	0.06	N. D	N. D	N. D	醛
38	(Z)-9-十四碳烯醛(Z)-9-Tetradecenol	C ₁₄ H ₂₆ O	0.30	N. D	0.31	N. D	醛
39	(E)-2-庚烯醛(E)-2-Heptenal	C ₇ H ₁₂ O	N. D	0.20	N. D	N. D	醛
40	苯甲醛 Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	N. D	0.31	N. D	N. D	醛
41	反式, 反式-2, 4-庚二烯醛 <i>trans</i> , <i>trans</i> -2, 4-heptadienal	C ₇ H ₁₀ O	N. D	0.16	N. D	N. D	醛
42	反式肉桂醛 <i>trans</i> -cinnamaldehyde	C ₉ H ₈ O	N. D	0.51	N. D	0.97	醛
43	己酸 Hexanoic acid	C ₆ H ₁₂ O ₂	0.14	0.65	N. D	0.66	酸
44	反式-3-己烯酸 <i>trans</i> -3-Hexenoic acid	C ₆ H ₁₀ O ₂	0.05	N. D	N. D	0.14	酸
45	反式-2-己烯酸 <i>trans</i> -2-Hexenoic acid	C ₆ H ₁₀ O ₂	0.03	0.16	N. D	0.27	酸
46	正壬酸 Pelargonic acid	C ₉ H ₁₈ O ₂	0.12	N. D	0.05	2.13	酸
47	3-甲基戊酸 3-methylvaleric acid	C ₆ H ₁₂ O ₂	N. D	0.13	N. D	0.11	酸
48	10, 12-二十五碳二炔酸 10, 12-pentacosadiynoic acid	C ₂₅ H ₄₂ O ₂	N. D	N. D	N. D	0.84	酸
49	丙基丙二酸 2-propylmalonic acid	C ₆ H ₁₀ O ₄	N. D	N. D	0.03	N. D	酸
50	异丁酸香叶酯 Geranyl isobutyrate	C ₁₄ H ₂₄ O ₂	19.19	10.59	22.29	15.48	酯
51	丙酸香叶酯 Geranyl propionate	C ₁₃ H ₂₂ O ₂	11.56	4.16	18.34	N. D	酯
52	3-甲基-丁酸-1-乙基-1, 5-二甲基-4-己烯酯 3-methyl-butanoic acid-1-ethenyl-1, 5-dimethyl-4-hexenylester	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	3.53	1.28	5.83	N. D	酯
53	邻苯二甲酸二异丁酯 Diisobutyl phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0.03	N. D	0.04	N. D	酯
54	4-羟基丁酸乙酰酯 4-hydroxybutyric acid	C ₄ H ₈ O ₃	N. D	0.22	N. D	N. D	酯
55	乙酸丁香酚酯 Eugenol Acetate	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	N. D	1.20	0.65	N. D	酯
56	2, 4-二异氰酸甲苯酯 Toluene-2, 4-diisocyanate	C ₉ H ₆ N ₂ O ₂	N. D	N. D	N. D	3.61	酯
57	芳樟醇 Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	0.51	1.24	0.08	0.46	单萜
58	龙脑烯醛 <i>R</i> - α -campholenaldehyde	C ₁₀ H ₁₆ O	0.02	0.18	N. D	N. D	单萜
59	(<i>S</i>)-顺式-马鞭草烯醇(<i>S</i>)- <i>cis</i> -Verbenaol	C ₁₀ H ₁₆ O	0.10	N. D	N. D	N. D	单萜
60	薄荷醇 Menthol	C ₁₀ H ₂₀ O	0.07	N. D	N. D	N. D	单萜
61	(-)-4-萜品醇(-)-Terpinen-4-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.04	N. D	N. D	N. D	单萜
62	α -松油醇 α -Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.07	N. D	N. D	N. D	单萜
63	2, 3-二氢-2, 2, 6-三甲基苯甲醛 Safranal	C ₁₀ H ₁₄ O	0.42	0.58	N. D	N. D	单萜
64	香芹蒎酮 Pmocatvcme	C ₁₀ H ₁₄ O	0.05	N. D	N. D	N. D	单萜
65	2-烯丙基-6-甲基苯酚 2-methyl-6-prop-2-enylphenol	C ₁₀ H ₁₂ O	0.12	N. D	N. D	N. D	单萜
66	橙花醇 Nerol	C ₁₀ H ₁₈ O	4.46	4.33	1.16	5.23	单萜
67	顺式-柠檬醛 <i>cis</i> -citral	C ₁₀ H ₁₆ O	0.13	N. D	N. D	N. D	单萜
68	(+)- α -蒎烯(+)- α -pinene	C ₁₀ H ₁₆	N. D	0.31	0.05	N. D	单萜
69	(+)-新孟醇(+)-neomenthol	C ₁₀ H ₂₀ O	N. D	0.07	N. D	N. D	单萜
70	4-萜烯醇 4-terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	N. D	0.06	N. D	N. D	单萜
71	α -松油醇 α -terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	N. D	0.12	N. D	N. D	单萜
72	马苧烯酮 Berbenone	C ₁₀ H ₁₄ O	N. D	0.06	N. D	N. D	单萜
73	3, 4-二乙基苯酚 3, 4-diethylphenol	C ₁₀ H ₁₄ O	N. D	0.01	N. D	N. D	单萜
74	3, 3-二甲基-1-辛烯 3, 3-dimethyl-1-octene	C ₁₀ H ₂₀	N. D	N. D	0.02	N. D	单萜

表1(续)

序号	名称	分子式	DVB/PDMS	CAR/PDMS	PDMS	PA	化合物类型
75	(-)- α -葑澄茄油烯(-)- α -cubebene	C ₁₅ H ₂₄	0.12	0.17	0.04	N. D	倍半萜
76	(+)-环异苜蓿烯(+)-cycloisotivene	C ₁₅ H ₂₄	0.35	0.61	0.29	N. D	倍半萜
77	(-)- α -蒎烯(-)- α -pinene	C ₁₅ H ₂₄	1.79	3.24	1.51	0.54	倍半萜
78	β -波旁烯 β -bourbonene	C ₁₅ H ₂₄	0.26	0.30	0.17	N. D	倍半萜
79	β -榄香烯 β -elemene	C ₁₅ H ₂₄	1.69	0.13	1.51	1.02	倍半萜
80	β -石竹烯 β -caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	5.38	8.21	5.00	1.85	倍半萜
81	α -佛手柑油烯 α -bergamotene	C ₁₅ H ₂₄	0.85	1.31	0.82	N. D	倍半萜
82	顺式- β -金合欢烯 cis- β -farnesene	C ₁₅ H ₂₄	0.58	N. D	0.71	N. D	倍半萜
83	α -律草烯 α -humulene	C ₁₅ H ₂₄	1.29	1.81	1.25	0.56	倍半萜
84	(-)- β -檀香花烯(-)- β -santalene	C ₁₅ H ₂₄	0.90	1.14	0.14	N. D	倍半萜
85	α -古芸烯 α -gurjunene	C ₁₅ H ₂₄	0.71	0.93	0.61	N. D	倍半萜
86	佛术烯 Eremophilene	C ₁₅ H ₂₄	3.36	4.18	N. D	N. D	倍半萜
87	(-)- α -木萝烯(-)- α -muurolene	C ₁₅ H ₂₄	0.41	0.80	0.22	N. D	倍半萜
88	(S)- β -甜没药烯(S)- β -bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	0.68	0.38	0.69	0.43	倍半萜
89	1-异丙基-7-甲基-4-亚甲基-八氢萘 1-isopropyl-7-methyl-4-methylene-oc-tahydronaphthalene	C ₁₅ H ₂₄	0.39	0.29	0.46	N. D	倍半萜
90	α -人参烯 α -panasinsanene	C ₁₅ H ₂₄	0.62	0.72	0.66	N. D	倍半萜
91	d-杜松烯 d-cadinene	C ₁₅ H ₂₄	4.68	4.81	5.59	2.80	倍半萜
92	(-)-去氢白菖烯(-)-calamenene	C ₁₅ H ₂₂	0.08	N. D	N. D	N. D	倍半萜
93	α -木萝烯 α -muurolene	C ₁₅ H ₂₄	0.05	N. D	N. D	N. D	倍半萜
94	(+)- α -白菖考烯(+)- α -calacorene	C ₁₅ H ₂₀	0.11	0.15	N. D	N. D	倍半萜
95	(+)-香橙烯(+)-aromadendrene	C ₁₅ H ₂₄	0.57	0.56	N. D	N. D	倍半萜
96	匙梭醇 Espatulenol	C ₁₅ H ₂₄ O	0.49	N. D	N. D	N. D	倍半萜
97	石竹素(-)-Caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	2.77	2.99	4.30	3.83	倍半萜
98	(+)-雪松醇 Cedrol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.21	0.04	0.24	N. D	倍半萜
99	环氧化蛇麻烯 II Humulene epoxide II	C ₁₅ H ₂₄ O	0.64	0.52	0.94	1.20	倍半萜
100	A-毕澄茄醇 A-cadinol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.38	0.23	0.47	0.72	倍半萜
101	桉叶-7(11)-烯-4-醇 Eudesm-7(11)-en-4-ol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.85	0.68	1.26	2.43	倍半萜
102	δ -榄香烯 δ -elemene	C ₁₅ H ₂₄	N. D	0.08	N. D	N. D	倍半萜
103	1,7-二甲基-7-(4-甲基-3-戊烯)-三环 [2.2.1.0(2,6)] 戊烷 1,7-dimethyl-7-(4-methyl-3-pentenyl)-tricyclo [2.2.1.0(2,6)] heptane	C ₁₅ H ₂₄	N. D	0.76	0.35	N. D	倍半萜
104	α -芹子烯 α -selinene	C ₁₅ H ₂₄	N. D	1.21	0.99	N. D	倍半萜
105	香树烯(-)-allo-Aromadendrene	C ₁₅ H ₂₄	N. D	N. D	3.38	1.77	倍半萜
106	(+)- β -芹子烯(+)- β -selinene	C ₁₅ H ₂₄	N. D	N. D	N. D	0.82	倍半萜
107	(+)- γ -古芸烯(+)- γ -gurjunene	C ₁₅ H ₂₄	N. D	N. D	0.71	N. D	倍半萜
108	2-正丙基呋喃 2-propylfuran	C ₇ H ₁₀ O	0.03	N. D	N. D	N. D	杂环化合物
109	γ -己内酯 γ -caprolactone	C ₆ H ₁₀ O ₂	0.03	N. D	N. D	N. D	杂环化合物
110	1,2-环氧-9-癸烯 1,2-epoxy-9-decene	C ₁₀ H ₁₈ O	0.11	N. D	N. D	N. D	杂环化合物
111	正戊基-2-呋喃酮 2-hexanoylfuran	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	11.2	16.92	3.30	12.88	杂环化合物
112	10-甲基噁-2-酮 10-methyloxecan-2-one	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.11	0.20	0.06	N. D	杂环化合物
113	二氢猕猴桃内酯 Dihydroactinidiolide	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	0.36	N. D	0.45	0.75	杂环化合物

表1(续)

序号	名称	分子式	DVB/PDMS	CAR/PDMS	PDMS	PA	化合物类型
114	顺- α , α -5-三甲基-5-乙基四氢呋喃-2-甲醇 vinyltetrahydrofuran-2-methanol	$C_{10}H_{18}O_2$	N. D	0.45	N. D	N. D	杂环化合物
115	3-羟基吡啶 3-hydroxypyridine	C_5H_5NO	0.08	0.02	N. D	N. D	含氮化合物
116	2, 5-二甲氧基-4-乙基苯丙胺 2, 5-dimethoxy-4-ethylamphetamine	$C_{13}H_{21}NO_2$	0.66	0.42	N. D	N. D	含氮化合物
117	<i>N</i> , <i>N</i> -二甲基十五烷-1-胺 <i>N</i> , <i>N</i> -dimethylpentadecan-1-amine	$C_{17}H_{37}N$	0.02	N. D	0.25	N. D	含氮化合物
118	叔丁胺 <i>t</i> -butylamine	$C_4H_{11}N$	N. D	0.02	N. D	N. D	含氮化合物
119	二叔丁基二氮烯偶氮-叔丁烷 Azo- <i>t</i> -butane	$C_8H_{18}N_2$	N. D	N. D	N. D	0.17	含氮化合物
120	2-乙酰吡咯 2-acetylpyrrole	C_6H_7NO	N. D	N. D	N. D	0.08	含氮化合物
121	5-甲酰基-2, 4-二甲基吡咯-3-甲腈 5-formyl-2, 4-dimethyl-pyrrol-3-carbonitril	$C_8H_8N_2O$	N. D	N. D	N. D	9.47	含氮化合物
122	6-氨基十一烷 6-aminoundecane	$C_{11}H_{25}N$	N. D	N. D	0.09	N. D	含氮化合物
123	(2, 6, 6-三甲环己烯-1-基)-甲基磺酰苯(2, 6, 6-trimethylcyclohexen-1-yl)-methylsulfonylbenzene	$C_{16}H_{22}O_2S$	0.43	0.63	0.34	N. D	含硫化合物
124	2-(甲硫基)乙胺 2-methylsulfanylethanamine	C_3H_9NS	N. D	N. D	N. D	0.19	含硫化合物
125	萘 Naphthalene	$C_{10}H_8$	0.21	0.05	N. D	N. D	芳香族化合物
126	2-叔丁基-1, 4-二甲氧基苯 2- <i>t</i> -butyl-1, 4-dimethoxybenzene	$C_{12}H_{18}O_2$	1.37	1.00	0.66	N. D	芳香族化合物
127	9-亚甲基芴 9-methylenefluorene	$C_{14}H_{10}$	N. D	0.04	N. D	N. D	芳香族化合物
128	5-乙基-2, 4-二甲基庚-2-烯 5-ethyl-2, 4-dimethylhept-2-ene	$C_{11}H_{22}$	0.13	N. D	N. D	N. D	烯烃
129	α -法呢烯 α -farnesene	$C_{15}H_{24}$	0.13	N. D	0.08	N. D	烯烃
130	1, 3, 3-三甲基-2-乙基-1-环己烯 1, 3, 3-trimethyl-2-vinyl-1-cyclohexene	$C_{11}H_{18}$	N. D	N. D	0.05	N. D	烯烃
131	1-甲基-2, 4-二(1-甲基乙基)-环己烷 1-methyl-2, 4-bis(1-methylvinyl)-cyclohexane	$C_{13}H_{22}$	N. D	N. D	0.19	N. D	烷烃
132	3-乙基-4-甲基己烷 3-ethyl-4-methylhexane	C_9H_{20}	N. D	N. D	N. D	0.19	烷烃
133	3, 7-二甲基壬烷 3, 7-dimethylnonane	$C_{11}H_{24}$	N. D	N. D	0.03	N. D	烷烃
134	2-溴十二烷 2-Br-dodecan	$C_{12}H_{25}Br$	0.08	N. D	N. D	N. D	卤化物
135	1-溴-2-甲基丁烷 1-Br-2-Methylbutane	$C_5H_{11}Br$	N. D	N. D	0.03	N. D	卤化物

注: N. D 表示未检测到

表2 4种SPME萃取头挥发油类型的相对含量和数目比较

化合物类型	相对质量分数(%) / 数目										
	醇	醚	酮	醛	酸	酯	单萜	倍半萜	杂环化合物	其他	总含量/总数
DVB/PDMS	4.85/13	0.29/2	0.67/4	3.68/8	0.34/4	34.31/4	5.99/11	30.21/27	11.84/6	3.11/9	95.29/88
CAR/PDMS	4.32/9	0.17/1	0.8/5	4.65/8	0.94/3	17.45/5	6.96/10	36.25/26	17.57/3	2.18/7	91.29/77
PDMS	2.37/3	0.03/1	0.46/2	0.35/2	0.08/2	47.15/5	1.31/4	32.31/25	3.81/3	1.72/9	89.59/56
PA	14.08/4	0.2/1	0.83/2	4.93/2	4.15/6	19.09/2	5.69/2	17.97/12	13.63/2	10.1/5	90.67/42

4种SPME萃取头共同检测出了15个化合物: 酮类(植酮), 酯类(异丁酸香叶酯), 单萜(芳樟醇

和橙花醇), 倍半萜 [(-)- α -蒎烯、 β -榄香烯、 β -石竹烯、 α -律草烯、(S)- β -甜没药烯、*d*-杜松烯、石

竹素、环氧蛇麻烯 II、A-毕橙茄醇和桉叶-7(11)-烯-4-醇], 杂环化合物(正戊基 2-呋喃酮)。其中, DVB/PDMS 萃取头检测出的挥发油主要含有异丁酸香叶酯(19.19%)、丙酸香叶酯(11.56%)、橙花醇(4.46%)、 β -石竹烯(5.38%)、*d*-杜松烯(4.68%)、正戊基 2-呋喃酮(11.20%); CAR/PDMS 萃取头检测出的挥发油主要含有异丁酸香叶酯(10.59%)、丙酸香叶酯(4.16%)、橙花醇(4.33%)、 β -石竹烯(8.21%)、佛术烯(4.18%)、*d*-杜松烯(4.81%)、正戊基-2-呋喃酮(16.92%); PDMS 萃取头检测出的挥发油主要含有异丁酸香叶酯(22.29%)、丙酸香叶酯(18.34%)、3-甲基-丁酸-1-乙基-1, 5-二甲基-4-己烯酯(5.83%)、 β -石竹烯(5.00%)、*d*-杜松烯(5.59%), 石竹素(4.30%); PA 萃取头检测出的挥发油主要含有异丁酸香叶酯(15.48%)、3-烯丙基-2-甲氧基苯酚(10.59%)、正戊基 2-呋喃酮(12.88%)、5-甲酰基-2, 4-二甲基吡咯-3-甲腈(9.47%)。研究发现酯类化合物异丁酸香叶酯和丙酸香叶酯在 4 种 SPME 萃取头中所占的比例都较大, 是其主要挥发油成分。倍半萜类型化合物的相对含量之和都在前两位, 且数目最多, 是特征性化合物类型, 所以该类型化合物是研究天名精这一植物的重要方向。

使用 SPME-GC/MS 技术可快速分析出天名精挥发油化合物的类型以及相对含量, 这为进一步研究其化学成分具有一定指导作用, 尤其是研究特征性

化合物类型——倍半萜类。

参考文献

- [1] 蔡光先. 湖南药物志: 第一卷[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 2004: 640-641.
- [2] Wu J, Tang C, Chen L, et al. Dicarabrones A and B, a pair of new epimers dimerized from sesquiterpene lactones via a [3+2] cycloaddition from *Carpesium abrotanoides*[J]. Org Lett, 2015, 7(7): 1656-1659.
- [3] Wang J F, He W J, Zhang X X, et al. Dicarabrol, a new dimeric sesquiterpene from *Carpesium abrotanoides* L. [J]. Bioorg Med Chem Lett, 2015, 25(19): 4082-4084.
- [4] Mayur B, Sandesh S, Shruti S, et al. Antioxidant and α -glucosidase inhibitory properties of *Carpesium abrotanoides* L. [J]. J Med Plants Res, 2010, 4(15): 1547-1553.
- [5] Lee J, Hwang K H, Kim G H. *In vitro* evaluation of anti-inflammatory activity for salad-food material *Carpesium abrotanoides*[J]. J Food Biochem, 2013, 37(1): 18-25.
- [6] Wu H B, Wu H B, Wang W S, et al. Insecticidal activity of sesquiterpene lactones and monoterpenoid from the fruits of *Carpesium abrotanoides*[J]. Ind Crop Prod, 2016, 92: 77-83.
- [7] Lee J, Min B, Lee S, et al. Cytotoxic sesquiterpene lactones from *Carpesium abrotanoides*[J]. Planta Med, 2002, 68(8): 745-747.
- [8] 陈乐, 韦唯, 刘展元, 等. 天名精挥发油成分的 GC-MS 分析[J]. 西北药学杂志, 2011, 26(4): 235-237.

(收稿日期 2016-12-13)