

GLME/GC-MS 结合保留指数分析家独行菜的挥发性成分

郭子钰¹, 翟俊峰², 赵锦花¹, 李东浩^{1*}, 蒋世翠^{1*}

1. 延边大学化学系, 长白山生物资源与功能分子教育部重点实验室, 吉林 延吉 133000

2. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100102

摘要: **目的** 比较分析家独行菜 *Lepidium salivum* 全草和种子的挥发性成分差异。**方法** 采用气液微萃取技术进行样品前处理, 利用气相色谱-质谱联用技术结合保留指数分别对家独行菜的全草及种子挥发性成分种类和相对含量进行测定。**结果** 家独行菜全草及种子中分别检测出 90 和 92 个峰, 其中定性出 84 种和 71 种挥发性成分, 全草和种子所含的挥发性成分在种类及相对含量上有一定差异, 全草中含量较高的组分为新植二烯 (15.39%)、异硫氰酸苄酯 (14.03%)、2-甲氧基-4-乙烯基苯酚 (9.01%)、1,2-环氧十八烷 (6.24%)、苯甲醛 (5.60%)、木焦醇 (3.43%)、十八烷基醛 (2.37%)、苄腈 (2.12%); 种子中含量较高的组分为苄腈 (49.6%)、异硫氰酸苄酯 (10.51%)、2-(3,4-二甲苯氧基) 乙酸 (9.73%)、苯甲酸二甲基氨基乙酯 (4.66%)、苯甲醛 (3.63%)、2-苯乙酰胺 (3.18%)、糠醛 (1.73%)、苯乙酸 (1.26%); 全草和种子所共有的成分有苄腈、异硫氰酸苄酯、苯甲醛、糠醛、2-甲氧基-4-乙烯基苯酚等 24 种物质。**结论** 为进一步研究家独行菜挥发性成分的药理作用提供基础数据。

关键词: 家独行菜; 保留指数; 挥发性成分; 气液微萃取; 气相色谱-质谱法

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2019)15-3607-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.15.014

An analysis of volatile components in *Lepidium salivum* by GLME/GC-MS combined with retention index

GUO Zi-yu¹, ZHAI Jun-feng², ZHAO Jin-hua¹, LI Dong-hao¹, JIANG Shi-cui¹

1. MOE Key Laboratory of Natural Resources of the Changbai Mountain and Functional Molecules, Department of Chemistry, Yanbian University, Yanji 133000, China

2. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100102, China

Abstract: **Objective** To analyze the difference between the volatile components of *Lepidium salivum* and its seeds. **Methods** Gas chromatography-mass spectrometry (GLME) was performed for sample pretreatment, and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) combined with retention index were used to determine the kinds and relative content of volatile components in the whole grass and seeds of *L. salivum*. **Results** The results obtained were as follows: a total of 90 and 92 peaks were detected in whole plant and in seeds, respectively. Among them, 84 and 71 kinds of volatile components were successfully identified. However, there were differences in the types and relative content of the volatile components between the whole plant and the seeds. The main components in the whole plant were neophytadiene (15.39%), benzyl isothiocyanate (14.03%), 2-methoxy-4-vinylphenol (9.01%), 1,2-epoxyoctadecane (6.24%), benzaldehyde (5.60%), lignoceric alcohol (3.43%), stearyl aldehyde (2.37%) and benzyl nitrile (2.12%). While the major components in seed were benzyl nitrile (49.6%), benzyl isothiocyanate (10.51%), 2-(3,4-dimethylphenoxy) acetic acid (9.73%), benzoic acid, 2-(dimethylamino)ethyl ester (4.66%), benzaldehyde (3.63%), benzeneacetamide (3.18%), furfural (1.73%), and benzoic acid (1.26%). As much as 24 kinds of volatile components were identified in both the whole plant and seed, such as benzyl nitrile, benzyl isothiocyanate, benzaldehyde, furfural and 2-methoxy-4-vinylphenol. **Conclusion** This experiment provides essential data for further research on the role of volatile ingredients in pharmacologic action.

收稿日期: 2019-04-04

基金项目: 延边大学青年基金资助项目 (201623); 延边大学自然科学基金前期培育项目 (201709); 稀土资源利用国家重点实验室开放课题 (RERU201717)

作者简介: 郭子钰, 女, 吉林白山人, 硕士研究生, 研究方向为分析化学。

*通信作者 蒋世翠 E-mail: scjiang@ybu.edu.cn

李东浩 E-mail: dhli@ybu.edu.cn

Key words: *Lepidium salivum* L.; retention index; volatile components; gas-liquid micro-extraction (GLME); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

家独行菜 *Lepidium salivum* L. 属于十字花科 (Cruciferae) 独行菜属 *Lepidium* L., 又称腺独行菜, 吉林省延边地区特色食用蔬菜, 俗称英菜, 作为食用蔬菜被广泛种植。家独行菜是一种食药两用的一年生草本植物资源, 全草入药, 作为传统中药始载于《神农本草经》^[1]。其在我国主要分布于新疆伊犁地区、黑龙江、吉林、西藏等地。家独行菜子为我国新疆常用民族药, 维吾尔医古籍文献《药物之园》记载家独行菜子的主要作用为软肠通便、驱除肠虫, 用于治疗大便不畅、肠道生虫等^[2]。家独行菜植株内含有多种生物活性成分, 如多酚类、黄酮类、挥发性成分等化合物^[3]。

气液微萃取技术 (GLME) 是近年来发展起来的一种新型样品前处理技术, 该技术基于液相微萃取和气流式顶空液相微萃取技术而开发的^[4]。该方法具有快速、样品用量少、萃取效率高、溶剂用量少等优点, 已经广泛应用于样品中挥发性、半挥发性成分检测^[5-10]。保留指数 (RI) 是气相色谱定性的一种参数, 只与固定相和温度有关, 具有良好的准确性及重现性, 能够很好地区分同分异构体之间的差异^[11]。如何小稳等^[12]利用谱库相似度检索结合 RI 对海南产黄皮不同部位的挥发性成分的含量和成分进行比较。本实验采集延边地区的家独行菜全草和种子作为材料, 建立采用 GLME/GC-MS 方法结合 RI 鉴定分析全草和种子之间挥发性成分的差异, 为家独行菜进一步开发利用和质量评估提供理论基础。

1 材料、仪器与试剂

1.1 材料

家独行菜 *Lepidium salivum* L. 经长白山生物资源与功能分子教育部重点实验室 (延边大学) 蒋世翠博士鉴定为正品。全草超纯水清洗表面尘土、无尘纸吸掉多余水分, 匀浆, 备用。种子除杂除尘, 粉碎, 备用。

1.2 仪器与试剂

ME-101 气液微萃取仪 (长白山生物资源与功能分子教育部重点实验室自主研发); GCMS-QP 2010 Ultra 气相色谱-质谱联用仪 (日本岛津公司); 正己烷 (色谱纯, 美国 Fisher 公司); 无水硫酸钠 (中国成都化工有限公司, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \geq 99\%$, 用前在 400

℃灼烧 12 h, 贮于干燥器中, 冷却后用); 正构烷烃、挥发性成分对照品 (Sigma 公司)。

2 方法

2.1 样品前处理

利用 CLME 技术体系对样品进行前处理: 称取样品 10 mg, 加入到样品管中, 放入加热槽。取 50 μL 正己烷加入 200 μL 衬管中作为接收相。设定萃取条件 (萃取温度 280 $^{\circ}\text{C}$, 氮气体积流量 2 mL/min, 冷凝温度 4 $^{\circ}\text{C}$, 萃取时间 5 min), 待萃取结束后, 洗脱, 振荡混匀, 定容萃取液体积至 100 μL 。加入微量无水 Na_2SO_4 除水后移液至加入 150 μL 衬管, 取 1 μL 进样, 供 GC-MS 分析用。

2.2 GC-MS 工作条件

2.2.1 色谱条件 Shimadzu GC 2010 气相色谱仪, QPMS 2010 质谱检测器, DB-5MS 毛细管色谱柱 (30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μm); 进样口温度 280 $^{\circ}\text{C}$; 进样量 1 μL ; 不分流进样; 体积流量 1.0 mL/min; 程序升温: 45 $^{\circ}\text{C}$ 保持 4 min, 以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 250 $^{\circ}\text{C}$, 以 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 280 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min。

2.2.2 质谱条件 所用离子源为电子轰击离子源 (EI 源), 离子化能为 70 eV, 离子源温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ 。传输线温度 280 $^{\circ}\text{C}$; 溶剂延迟 4 min; 扫描范围 m/z 50~600。

2.2.3 检索定性 以全扫描 (SCAN) 检测模式对挥发性物质进行定性分析。利用 NIST 14 质谱库对气相色谱质谱检测数据的检索, 定性挥发性物质及其相对含量。

2.3 RI 的测定

在“2.2”项分析条件下, 对 $\text{C}_8\sim\text{C}_{40}$ 的正构烷烃混合标样进行分析, 获得正构烷烃的保留时间, 并按照公式计算 RI^[13]。

$$\text{RI} = 100n + 100(t_x - t_n)/(t_{n+1} - t_n)$$

n 为碳原子数, t_x 为待测组分的保留时间, t_n 是碳原子数为 n 的正构烷烃的保留时间, t_{n+1} 是碳原子数为 $n+1$ 的正构烷烃的保留时间

3 结果与分析

挥发性成分总离子流图见图 1、2, 采用色谱数据处理系统, 以峰面积归一化法测得挥发性成分各组分的相对含量。对总离子流图中的各峰经质谱扫描后的质谱图, 质谱数据库系统检索 (质谱数据库

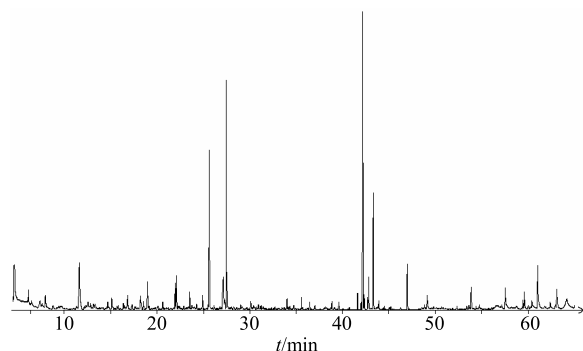


图 1 家独行菜全草挥发性成分总离子流图

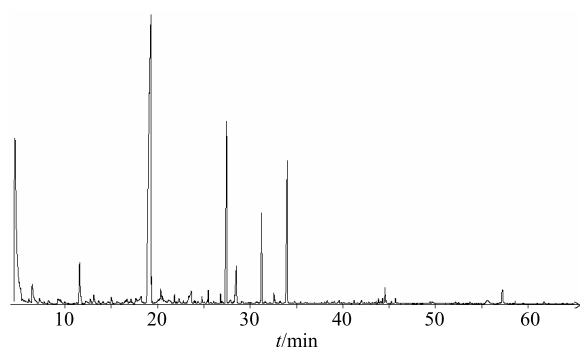
Fig. 1 Total ions chromatogram of volatile component from whole plant in *L. salivum*

图 2 家独行菜种子挥发性成分总离子流图

Fig. 2 Total ions chromatogram of volatile component from seeds in *L. salivum*

NIST 14), 人工谱图解析, 从基峰、相对丰度、相似度等几个方面进行直观比较, 从而分析家独行菜成分的化合物组成。根据正构烷烃混标出峰时间计算各组分的 RI, 与文献报道^[14-15]及网站 (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>) RI 对比进行定性。家独行菜中挥发性成分的定性结果见表 1。

由表 1 可见, 家独行菜全草检测出 90 个峰, 初步鉴定出 84 种挥发性成分, 其中酚类、烯烃类和酯类是主要成分, 含量较高的组分为新植二烯 (15.39%)、异硫氰酸苄酯 (14.03%)、2-甲氧基-4-乙炔基苯酚 (9.01%)、1,2-环氧十八烷 (6.24%)、苯甲醛 (5.60%)、木焦醇 (3.43%)、十八烷基醛 (2.37%)、苄腈 (2.12%)。家独行菜种子检测 92 个峰, 鉴定出 71 种挥发性成分, 其中酸、醛、烃、酯类及其他是主要成分, 含量较高的组分为苄腈 (49.6%)、异硫氰酸苄酯 (10.51%)、2-(3,4-二甲苯氧基)乙酸 (9.73%)、苯甲酸二甲氨基乙酯 (4.66%)、苯甲醛 (3.63%)、2-苯乙酰胺 (3.18%)、糠醛 (1.73%)、苯乙酸 (1.26%), 二者共有成分 24 种。

家独行菜全草和种子的差异见图 3, 主要体现在以下几方面: (1) 在烃类化合物中, 全草中所含的烃类化合物相对含量为 27.55%, 种子中所含的烃类化合物相对含量为 0.54%, 烃类中的新植二烯在香料方面应用广泛^[16]。(2) 酯类化合物是二者共同

表 1 家独行菜全草及种子挥发性成分及相对含量

Table 1 Volatile components and their relative content from whole plant and seeds in *L. salivum*

序号	t_R/min	化合物	CAS	相对分子质量	分子式	RI_{exp}	RI_{lit}	相对含量/%	
								种子	全草
1	6.50	糠醛*	98-01-1	96	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$	818	835	1.73	0.31
2	7.26	2-呋喃甲醇*	98-00-0	98	$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$	833	864	0.47	—
3	7.35	2-甲基环戊酮	1120-72-5	98	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	836	847	—	0.27
4	7.42	反-3-己烯醇	928-97-2	100	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	838	851	—	0.58
5	7.65	对二甲苯	106-42-3	106	C_8H_{10}	843	852	—	0.32
6	8.00	6,6-二甲基富烯	2175-91-9	106	C_8H_{10}	858	858	—	1.05
7	8.26	2-环戊烯-1,4-二酮	930-60-9	96	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$	871	880	0.31	—
8	8.80	苯乙烯*	100-42-5	104	C_8H_8	873	876	—	0.31
9	9.27	2(5H)-呋喃酮*	497-23-4	84	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$	899	915	0.33	—
10	9.38	(E)-3-庚烯-1-醇	2108-05-6	114	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	903	968	0.16	—
11	9.55	1,4-二甲氧基丁烷	13179-96-9	118	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$	906	855	0.28	—
12	9.99	1,2-环戊二酮	3008-40-0	98	$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$	917	—	0.09	—
13	11.65	苯甲醛	100-52-7	106	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$	954	961	3.63	5.60
14	12.17	2-糠酸甲酯*	611-13-2	126	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$	956	980	—	0.22

续表 1

序号	t_R/min	化合物	CAS	相对分子质量	分子式	RI_{exp}	RI_{lit}	相对含量/%	
								种子	全草
15	12.57	苯甲腈	100-47-0	103	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$	963	983	—	0.74
16	13.18	2-乙基-3-甲基吡嗪	15707-23-0	122	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$	975	999	—	0.59
17	13.34	2,3,5-三甲基吡嗪	14667-55-1	122	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$	978	1 005	—	0.48
18	13.38	甲巯咪唑	60-56-0	114	$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$	992	1 009	0.70	0
19	13.65	吡咯-2-甲醛*	1003-29-8	95	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$	1 004	1 013	0.27	0.07
20	14.12	甲基环戊烯醇酮	80-71-7	112	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$	1 015	1 028	0.15	—
21	14.70	苯甲醇	100-51-6	108	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	1 024	1 033	0.13	0.50
22	15.03	2-甲氧基-5-甲基-噻吩	31053-55-1	128	$\text{C}_6\text{H}_8\text{OS}$	1 030	—	0.50	—
23	15.13	苯乙醛	122-78-1	120	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	1 032	1 044	—	0.96
24	15.69	丁基苯	104-51-8	134	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	1 040	1 053	—	0.22
25	15.70	呋喃酮	3658-77-3	128	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$	1 043	1 022	0.08	—
26	15.82	2-乙酰吡咯	1072-83-9	109	$\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$	1 045	1 060	0.04	0.26
27	16.37	1-辛醇	111-87-5	130	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$	1 056	1 068	—	0.45
28	16.49	2,6-二乙基吡嗪	13067-27-1	136	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$	1 058	1 078	—	0.20
29	16.51	2-亚甲基-6-甲基-环己醇	—	126	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$	1 072	1 035	0.08	—
30	16.70	苯甲硫醇	100-53-8	124	$\text{C}_7\text{H}_8\text{S}$	1 075	1 097	0.28	—
31	16.84	2-甲氧基苯酚*	90-05-1	124	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$	1 080	1 089	—	1.03
32	16.97	4-乙基-1-辛炔-3-醇	5877-42-9	154	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	1 084	1 111	0.09	—
33	17.15	1-壬烯-3-醇	21964-44-3	142	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	1 088	1 088	0.15	—
34	17.32	双环戊烷	1636-39-1	138	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	1 090	1 111	—	0.33
35	17.63	麦芽醇	118-71-8	126	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$	1 100	1 091	0.59	—
36	17.70	异丙基吡嗪	38713-41-6	120	$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2$	1 101	1 092	—	0.19
37	18.23	4-吡啶	626-64-2	95	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$	1 111	1 154	0.87	—
38	18.24	苯乙醇	60-12-8	122	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	1 113	1 114	—	0.91
39	18.54	3-苯基-1-丁烯	934-10-1	132	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$	1 119	1 114	—	0.50
40	18.98	苜蓿	140-29-4	117	$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$	1 129	1 143	49.60	2.12
41	19.45	氮杂环辛酮	673-66-5	127	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}$	1 140	1 123	0.05	—
42	20.11	苜蓿甲基硫醚	766-92-7	138	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{S}$	1 153	1 183	—	0.24
43	20.36	(1-亚甲基丁-2-烯基)苯	70588-46-4	144	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}$	1 160	1 166	0.39	—
44	20.45	苯甲酸	65-85-0	122	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	1 174	1 193	0.18	—
45	20.57	4-甲基-辛酸	54947-74-9	158	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	1 176	1 208	0.21	—
46	20.63	1-糠基吡咯	1438-94-4	147	$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}$	1 178	1 185	—	0.40
47	20.77	γ -辛内酯	104-50-7	142	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$	1 186	1 260	0.09	—
48	21.22	邻苯二酚*	120-80-9	110	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	1 199	1 197	0.17	—
49	21.84	L-鸟氨酸	70-26-8	170	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	1 210	1 297	0.46	—
50	21.96	乙酸辛酯	112-14-1	172	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	1 214	1 196	—	1.33
51	22.10	2,3-二氢苯并呋喃*	496-16-2	120	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	1 217	1 226	0.06	1.96
52	22.28	2-(4-亚甲基环己基)-2-丙烯-1-醇	29548-13-8	152	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	1 229	1 256	—	0.19
53	22.33	5-羟甲基糠醛*	67-47-0	126	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$	1 220	1 236	0.44	—
54	22.35	2-乙基-2-甲基环丙烷-1,1-二腈	16789-03-0	134	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2$	1 222	1 219	—	0.19
55	23.39	苜蓿-乙酸	103-82-2	136	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	1 223	1 249	0.66	—
56	22.45	(4-氨基环己基)乙酸酯	61367-09-7	157	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2$	1 224	1 252	—	0.13
57	23.52	1-苜蓿-2-甲基-氮杂环丁烷	7730-40-7	161	$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}$	1 245	1 327	—	0.91
58	23.63	苯乙酸	103-82-2	136	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	1 255	1 265	1.26	—

续表 1

序号	t_R/min	化合物	CAS	相对分子质量	分子式	RI_{exp}	RI_{lit}	相对含量/%	
								种子	全草
59	23.76	异丙基苯胺	52562-19-3	133	$C_9H_{11}N$	1 259	1 271	—	0.19
60	24.25	2-甲氧基-4-乙基苯酚	2785-89-9	152	$C_9H_{12}O_2$	1 260	1 260	0.07	0.34
61	24.39	对苯二酚	123-31-9	110	$C_6H_6O_2$	1 263	1 327	0.12	—
62	24.81	吡啶	120-72-9	117	C_5H_7N	1 272	1 292	0.28	0.81
63	25.50	2-甲氧基-4-乙基苯酚*	7786-61-0	150	$C_9H_{10}O_2$	1 307	1 315	0.47	9.01
64	26.05	甲基十一酸酯	111-81-9	198	$C_{12}H_{22}O_2$	1 317	1 371	0.07	—
65	26.12	4-氨基吡啶	5192-23-4	132	$C_5H_8N_2$	1 320	—	—	0.27
66	26.81	丁香酚*	91-10-1	154	$C_8H_{10}O_3$	1 334	1 357	0.35	0.23
67	27.07	1-苄基-1 <i>H</i> -吡咯	2051-97-0	157	$C_{11}H_{11}N$	1 338	1 350	0.09	1.49
68	27.14	4-苄基-辛烷	18335-17-6	190	$C_{14}H_{22}$	1 340	1 340	—	1.12
69	27.25	1,1,6-三甲基-1,2-二氢萘	30364-38-6	172	$C_{13}H_{16}$	1 342	1 355	—	1.02
70	27.50	异硫氰酸苄酯*	622-78-6	149	C_8H_7NS	1 348	1 359	10.51	14.03
71	27.87	<i>L</i> -谷氨酸	56-86-0	147	$C_5H_9NO_4$	1 372	1 410	0.29	—
72	28.26	5-甲基吡啶	614-96-0	131	C_6H_9N	1 364	1 392	—	0.19
73	28.48	苯乙酰胺	103-81-1	135	C_8H_9NO	1 388	1 411	3.18	—
74	29.01	2,6-二甲基萘	581-42-0	156	$C_{12}H_{12}$	1 402	1 400	—	0.29
75	29.05	α -溴-间-苯腈	28188-41-2	195	C_8H_6BrN	1 408	1 368	0.07	—
76	30.09	苄基甲基二硫醚	699-10-5	170	$C_8H_{10}S_2$	1 427	1 417	—	0.57
77	30.38	(<i>E</i>)-异丁香酚*	97-54-1	164	$C_{10}H_{12}O_2$	1 434	1 447	—	0.24
78	30.74	2-氧代-环己烷丙腈	4594-78-9	174	$C_{11}H_{14}N_2$	1 442	1 501	—	0.14
79	31.12	二环[10.1.0]十三碳-1-烯	54766-91-5	178	$C_{13}H_{22}$	1 446	1 472	—	0.17
80	31.24	苯甲酸二甲氨基乙酯	2208-05-1	193	$C_{11}H_{15}NO_2$	1 470	—	4.66	—
81	32.58	5-叔丁基焦樟酚	20481-17-8	182	$C_{10}H_{14}O_3$	1 510	1 526	0.41	—
82	32.68	2-羟基- <i>N</i> -甲基-2-苄基乙酰胺	2019-72-9	165	$C_9H_{11}NO_2$	1 514	1 555	0.14	—
83	32.69	1-溴-1-环己基-3-丁烯-2-醇	90598-27-9	230	$C_{10}H_{15}BrO$	1 520	1 528	—	0.18
84	33.00	2-甲基苯甲酸,2-二甲氨基乙酯	—	207	$C_{12}H_{17}NO_2$	1 524	1 521	0.03	—
85	34.00	(3,4-二甲苯氧基)乙酸	13335-73-4	180	$C_{10}H_{12}O_3$	1 555	1 552	9.73	0.63
86	34.11	2-苯乙基吡嗪	91391-83-2	184	$C_{12}H_{12}N_2$	1 565	1 552	—	0.14
87	34.28	4-溴甲基-1,1-二甲基-1 <i>H</i> -茛	—	236	$C_{12}H_{13}Br$	1 570	1 549	—	0.22
88	34.70	苯乙基吡嗪	91391-83-2	184	$C_{12}H_{12}N_2$	1 575	1 554	—	0.30
89	34.80	9,9-二甲氧基二环[3.3.1]壬烷-2,4-二酮	117132-08-8	212	$C_{11}H_{16}O_4$	1 599	1 610	0.13	—
90	35.57	<i>N</i> -甲基-对-甲苯磺酰胺	640-61-9	185	$C_8H_{11}NO_2S$	1 604	1 612	0.06	0.78
91	35.72	三环[3.3.1.1(3,7)]癸烯-丙二腈	36317-36-9	198	$C_{13}H_{14}N_2$	1 620	1 632	—	0.15
92	36.50	2,5-二乙基-4-苄基-噻唑	62576-10-7	201	$C_{13}H_{15}NO$	1 628	1 632	—	0.43
93	37.06	<i>N,N</i> -二甲基-对-甲苯磺酰胺	599-69-9	199	$C_9H_{13}NO_2S$	1 642	1 671	—	0.22
94	38.76	1,2-环氧十六烷	7320-37-8	240	$C_{16}H_{32}O$	1 710	1 708	—	0.13
95	38.89	2-苄基甲氧基-苯酚	6272-38-4	200	$C_{13}H_{12}O_2$	1 712	1 763	—	0.51
96	39.59	hexahydropyrrolo[1,2- <i>a</i>] pyrazine-1,4-dione	19179-12-5	154	$C_7H_{10}N_2O_2$	1 740	1 795	0.15	—
97	39.63	<i>N</i> -苄烯丁胺	780-25-6	195	$C_{14}H_{13}N$	1 748	1 761	—	0.56

续表 1

序号	t_R/min	化合物	CAS	相对分子质量	分子式	R_{Iexp}	R_{Ilit}	相对含量/%	
								种子	全草
98	40.76	(E)-7-甲基十七-7-烯	55044-75-2	252	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}$	1 762	1 796	0.04	0.14
99	42.01	2,6,10,14-四甲基-2-十六碳烯	56554-34-8	281	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}$	1 821	1 849	—	0.39
100	42.04	新植二烯*	504-96-1	279	$\text{C}_{20}\text{H}_{38}$	1 830	1 828	0.06	15.39
101	42.36	(2E)-3,7,11,15-四甲基-2-十六碳烯	2437-93-6	280	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}$	1 844	1 837	0.08	0.87
102	42.59	邻苯二甲酸二异丁酯	84-69-5	278	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$	1 850	1 924	0.05	—
103	43.19	十六碳-7-炔-1-醇	822-21-9	238	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}$	1 873	1 872	0.04	1.62
104	43.34	1,2-环氧十八烷	7390-81-0	268	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}$	1 876	1 900	—	6.24
105	43.42	3-丁基苯甲酸-2-二甲基氨基乙酯	—	249	$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_2$	1 881	1 880	0.03	—
106	43.60	1-十九碳烯	18435-45-5	267	$\text{C}_{19}\text{H}_{38}$	1 888	1 885	0.08	—
107	43.83	L,L-环(亮氨酸脯氨酸)	5654-86-4	210	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	1 896	1 908	0.24	—
108	44.51	棕榈酸甲酯	112-39-0	270	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$	1 916	1 921	—	0.17
109	44.55	5,10-二乙氧基-2,3,7,8-四氢-1H,6H-二吡咯并[1,2-A:1,2-d]吡嗪	—	250	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$	1 920	1 898	0.73	—
110	45.27	正十六烷酸*	57-10-3	256	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	1 924	1 977	0.11	0.12
111	46.99	十八醛	638-66-4	268	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	1 966	1 966	—	2.37
112	48.84	亚麻酸甲酯	301-00-8	292	$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_2$	2 067	2 058	—	0.27
113	49.13	植醇*	150-86-7	297	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$	2 105	2 097	—	1.04
114	49.62	十八烷酸	506-17-2	282	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	2 128	2 116	0.05	—
115	52.35	富马酸癸基-3-己酯	—	340	$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_4$	2 231	2 288	—	0.2
116	53.39	缩水甘油基棕榈酸酯	7501-44-2	312	$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_3$	2 303	—	—	0.19
117	53.71	(3E,12Z)-1,3,12-nonadecatriene-5,14-diol	—	294	$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2$	2 306	2 241	0.08	0.25
118	54.59	nonadecanamide	58185-32-3	297	$\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{NO}$	2 346	2 319	0.03	—
119	54.74	油酰胺	301-02-0	281	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NO}$	2 353	2 375	—	0.25
120	55.60	豆甾-5-烯-3-醇	83-47-6	415	$\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$	2 392	—	0.68	—
121	56.71	3-苯甲酰基-N-[2-(二甲基氨基)乙基]-2-糠酰胺	—	286	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$	2 449	2 388	0.03	—
122	57.52	二十二烷醇	661-19-8	327	$\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{O}$	2 460	2 456	—	1.50
123	58.04	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	117-81-7	391	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$	2 519	2 519	0.03	0.11
124	58.59	2H-吡喃-2-酮	110071-67-5	311	$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2$	2 550	2 557	0.09	—
125	59.32	1-十八烷基磺酰氯	10147-41-8	352	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{ClO}_2\text{S}$	2 559	2 493	0.02	—
126	59.44	1-methyl-3-nonylindan	29138-85-0	258	$\text{C}_{19}\text{H}_{30}$	2 563	—	—	0.53
127	59.58	乙酸苯酯	822-26-4	369	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$	2 604	2 613	—	1.03
128	59.99	二十四烷醇	57866-08-7	353	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}$	2 620	2 632	—	0.18
129	60.39	1-二十八烷醇*	557-61-9	411	$\text{C}_{28}\text{H}_{58}\text{O}$	2 635	3 110	—	0.65
130	61.01	木焦醇	506-51-4	355	$\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{O}$	2 658	2 685	0.02	3.43
131	62.36	二十三醇乙酸酯	—	383	$\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_2$	2 744	2 693	—	0.54
132	63.07	二十四醇乙酸酯	—	397	$\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$	2 806	2 794	—	1.69

RI 计算值通过实验结果计算获得; RI 文献值通过 <http://webbook.nist.gov/chemistry/> 搜索获得, 表格中是初步定性挥发性成分, 一代表无, *代表有对照品 (18 种)

R_{Iexp} was obtained from the calculation of the experiment; R_{Ilit} was obtained from <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, the table is a preliminary qualitative volatile component, — represents no, * represents a standard (18 species)

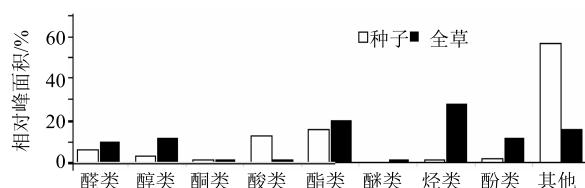


图3 家独行菜全草和种子的挥发性成分分类比较

Fig. 3 Classification comparison of volatile components between whole plant and seeds in *L. salivum*

的主要成分,全草中所含的酯类化合物相对含量为19.91%,种子中所含的酯类化合物相对含量为15.93%。酯类化合物中异硫氰酸苜酯可以使乳腺癌细胞和前列腺癌细胞凋亡,抑制曲霉的生长^[17]。(3)其他类的化合物中,主要是苯及其化合物,全草中所含的其他类化合物相对含量为15.90%,而种子中所含的其他类化合物相对含量为57.26%,种子当中其他类化合物中相对含量最高是苜腈(49.6%),苜腈可以作为植物天敌的引诱剂,用于开发新型农药^[18]。(4)全草中所含的醇类化合物的相对含量为11.23%,种子中所含的醇类化合物的相对含量为2.69%。醇类化合物中植物醇可以抑制黑色素的生成,且具有抗氧化、抗炎作用^[19]。(5)全草中所含的酚类化合物的相对含量为11.36%,种子中所含的酮类化合物的相对含量为1.59%。酚类化合物中2-甲氧基-4-乙烯基苯酚有抗炎和抗氧化等作用^[20]。酚类化合物中丁香酚有抗细菌、抗真菌、抗氧化、抗癌、驱蚊避虫等作用^[21]。(6)在醛类化合物中,二者所含的化合物种类差别不大,全草中所含的醛类化合物相对含量为9.31%,种子中所含的醛类化合物相对含量为6.07%,醛类中的苯甲醛有抗菌作用。醛类中的(Z)-9-十六碳烯醛是信息素,可以开发成为新型农药^[22]。(7)全草中所含的酮类化合物的相对含量为0.27%,种子中所含的酮类化合物的相对含量为1.23%。(8)在酸类化合物中,全草中所含的酸类化合物相对含量为0.75%,种子中所含的酸类化合物相对含量为12.49%。(9)全草中所含的醚类化合物的相对含量为0.81%,种子中未检测出醚类化合物。

4 讨论

本研究利用气液微萃取技术对家独行菜进行直接萃取的前处理方法,并采用GC-MS检索结合保留指数,鉴定出家独行菜全草的84种挥发性成分,其中主要成分为酯类、醇类、酚类等物质,鉴定出家独行菜种子的71种挥发性成分,其中主要成分为

酸类、醇类、其他类物质,种子中苜腈、酸类含量明显高于全草,而烯烃和酚类物质明显低于全草。对于家独行菜的药理药效及毒理、临床疗效等问题有待深入研究。

参考文献

- [1] 孙哲,白妮,肖超妮,等.家独行菜的化学成分研究[J].中成药,2013,35(4):748-750.
- [2] 国家中医药管理局《中华本草》编辑委员会.中华本草·维吾尔药卷[M].上海:上海科学技术出版社,2005.
- [3] Umesha S S, Naidu K A. Antioxidants and antioxidant enzymes status of rats fed on n-3 PUFA rich Garden cress (*Lepidium sativum* L.) seed oil and its blended oils [J]. *J Food Sci Tech*, 2015, 52(4): 1-10.
- [4] Yang C, Qiu J, Ren C, et al. Gas flow headspace liquid phase microextraction [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216(45): 7694-7699.
- [5] 蒋世翠,张波,李艳双,等.基于GLME/GC-MS分析黄柄钙皮菌的挥发性成分[J].菌物研究,2017,15(4):255-258.
- [6] Wang J, Cui Y, Li H, et al. Gas purge-microsyringe extraction: A rapid and exhaustive direct microextraction technique of polycyclic aromatic hydrocarbons from plants [J]. *Anal Chim Acta*, 2013, 805(24): 45-53.
- [7] He M, Xu Q, Yang C, et al. A rapid preconcentration method using modified GP-MSE for sensitive determination of trace semivolatile organic pollutants in the gas phase of ambient air [J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2014, 35(10): 2995-3000.
- [8] Yang C, Zhao J, Wang J, et al. Water-based gas purge microsyringe extraction coupled with liquid chromatography for determination of alkylphenols from sea food *Laminaria japonica* Aresh [J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1300(14): 38-42.
- [9] Zheng X, Yang Y, Liu M, et al. PAH determination based on a rapid and novel gas purge-microsyringe extraction (GP-MSE) technique in road dust of Shanghai, China: Characterization, source apportionment, and health risk assessment [J]. *Sci Total Environment*, 2016, 557-558: 688-696.
- [10] 崔龙吉,金玉善,王娟,等.气流吹扫微注射器萃取-气相色谱/质谱快速分析烟叶中致香成分[J].分析科学学报,2016,32(1):145-148.
- [11] 李耀利,胡海波,罗世恒,等.顶空-气相色谱-质谱联用分析金耳环不同部位的挥发性成分[J].中草药,2018,49(17):32-37.
- [12] 何小稳,马寅正,陈锦萍,等.HS-SPME-GC-MS法分析海南产黄皮不同部位的挥发性成分[J].中草药,

- 2018, 49(18): 42-50.
- [13] 袁源, 周伟, 付云飞, 等. 气相色谱-质谱联用法结合保留指数对高良姜挥发油成分的分析 [J]. 分析测试学报, 2016, 35(6): 692-697.
- [14] 梁文娟, 许洪波, 杨彩艳, 等. 玛咖化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2015, 40(23): 4531-4535.
- [15] 丁林芬, 郭亚东, 吴兴德, 等. 荷花玉兰化学成分的研究 [J]. 中成药, 2017, 39(12): 2534-2538.
- [16] 朱海滨, 王柱石, 杨义, 等. 添加香料植物材料和添加量对烘烤过程烤烟致香成分和感官质量的影响 [J]. 河南农业大学学报, 2017, 51(6): 747-754.
- [17] Saladino F, Quiles J M, Luciano F B, *et al.* Shelf life improvement of the loaf bread using allyl, phenyl and benzyl isothiocyanates against *Aspergillus parasiticus* [J]. *LWT-Food Sci Tech*, 2017, 78: 208-214.
- [18] Giacomuzzi V, Mattheis J P, Basoalto E, *et al.* Survey of conspecific herbivore-induced volatiles from apple as possible attractants for, *Pandemis pyrusana*, (Lepidoptera: Tortricidae) [J]. *Pest Management Sci*, 2017, 73(9): 1837-1845.
- [19] Silva R O, Sousa F B M, Damasceno S R B, *et al.* Phytol, a diterpene alcohol, inhibits the inflammatory response by reducing cytokine production and oxidative stress [J]. *Fund Clin Pharmacol*, 2014, 28(4): 455-464.
- [20] Tańska M, Mikołajczak N, Konopka I. Comparison of the effect of sinapic and ferulic acids derivatives (4-vinylsyringol vs. 4-vinylguaiacol) as antioxidants of rapeseed, flaxseed, and extra virgin olive oils [J]. *Food Chem*, 2017, 240: 679-685.
- [21] 周丹丹, 王卓, 邢梦珂, 等. 植物精油抑制炭疽菌及对枇杷采后炭疽病与品质的影响 [J]. 食品科学, 2017, 38(19): 212-217.
- [22] Herrera H, Barros-Parada W, Flores M F, *et al.* Identification of a novel moth sex pheromone component from *Chilecomadia valdiviana* [J]. *J Chem Ecol*, 2016, 42(9): 908-918.
-
- (上接第3587页)
- in *Ardisia crenata* using ultrafast liquid chromatography coupled with electrospray ionization quadrupole mass spectrometry [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2015, 102(2015): 400-408.
- [2] 蔡佳仲, 胡英杰. 百两金皂苷类似物的化学与药理学研究进展 [J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(11): 1671-1679.
- [3] 魏少荫, 李敏, 刘岱琳, 等. 三萜皂苷混合物 ardisiacrispin (A+B) 对人白血病 HL-60 细胞的增殖抑制作用及机制探讨 [J]. 中国药理学通报, 2007, 23(5): 586-590.
- [4] Li M, Wei S Y, Xu B, *et al.* Pro-apoptotic and microtubule-disassembly effects of ardisiacrispin (A+B), triterpenoid saponins from *Ardisia crenata* on human hepatoma Bel-7402 cells [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2008, 10(8): 729-736.
- [5] 边宝林, 王素芬, 杨健, 等. 朱砂根及同属植物中三萜总皂甙及制备方法: 中国, CN1132841C [P]. 2000-10-18.
- [6] Dai L M, Huang Y Z, Zhang B, *et al.* Cytotoxic triterpenoid saponins from *Lysimachia foenum-graecum* [J]. *Phytochemistry*, 2017, 136: 165-174.
- [7] 隋玉辉, 刘岱琳, 邱峰, 等. 长柄链格孢对百两金皂苷的生物转化 [J]. 中草药, 2008, 39(7): 990-993.
- [8] Zhang C X, Ma W J, Liu D L, *et al.* Biotransformation of ursolic acid by *Alternaria longipes* AS3.2875 [J]. *Nat Prod Res*, 2017, doi: 10.1080/14786419.2017.1327860.
- [9] Chaweewan J, Herbert B, Lennart K, *et al.* Ardisiacrispin A and B, two utero-contracting saponins from *Ardisia crispa* [J]. *Planta Med*, 1987, 53(5): 405-409.
- [10] Agrawal P K. NMR Spectroscopy in the structural elucidation of oligosaccharides and glycosides [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(10): 3307-3330.
- [11] 杨宁, 杨世林, 赵余庆. 稀有人参皂苷糖苷化合成方法的研究进展 [J]. 现代药物与临床, 2014, 29(5): 574-582.