

合欢树不同部位挥发油成分及其气相色谱-四极杆飞行时间串联质谱分析[△]

冯欣^{1*}, 刘敏¹, 田佳懿¹, 陈丽芳¹, 王林燕², 王淑梅^{1#} (1. 首都医科大学附属北京世纪坛医院药学部, 北京 100038; 2. 浙江中医药大学中医药科学院, 杭州 310053)

中图分类号 R932

文献标志码 A

文章编号 1672-2124(2024)04-0412-05

DOI 10.14009/j.issn.1672-2124.2024.04.006



摘要 目的: 分析合欢树不同药用部位(合欢花、合欢米及合欢皮)中的挥发性成分及其相对含量。方法: 采用同时蒸馏-萃取方法提取合欢花、合欢米及合欢皮的挥发油, 并运用气相色谱-四极杆飞行时间串联质谱(GC-Q/TOF-MS)技术对其化学成分进行分析, 通过NIST 14.L数据库进行化合物检索与鉴别, 采用面积归一法确定各成分的相对含量。结果: 从合欢花、合欢米及合欢皮挥发油中分别鉴定出主要成分80、61及42种, 分别占其挥发性成分总量的96.44%、97.67%及93.36%。合欢皮的脂肪族化合物相对百分含量高于合欢米、合欢花; 合欢皮的芳香族化合物、萜类化合物相对百分含量与数量明显低于合欢花和合欢米。合欢花、合欢米及合欢皮三者共有成分11种; 合欢花特有成分25种, 合欢米特有成分10种, 合欢皮特有成分27种。结论: 本研究采用GC-Q/TOF-MS技术对合欢花、合欢米及合欢皮中的挥发性成分进行比较分析, 可为植物合欢的合理开发和利用提供科学依据。

关键词 合欢树不同部位; 挥发油; 同时蒸馏-萃取; 气相色谱-四极杆飞行时间串联质谱

Gas Chromatography-Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry Analysis on Chemical Components of Volatile Oil from Different Parts of *Albizia Julibrissin* Durazz[△]

FENG Xin¹, LIU Min¹, TIAN Jiayi¹, CHEN Lifang¹, WANG Linyan², WANG Shumei¹ (1. Dept. of Pharmacy, Beijing Shijitan Hospital, Capital Medical University, Beijing 100038, China; 2. Academy of Chinese Medical Sciences, Zhejiang Chinese Medical University, Hangzhou 310053, China)

ABSTRACT **OBJECTIVE:** To analyze the volatile components in different medicinal parts of *Albizia Julibrissin* Durazz (albiziae flos, Hehuanmi and silk tree albizziae) and the relative contents. **METHODS:** Volatile oil from albiziae flos, Hehuanmi and silk tree albizziae was extracted by simultaneous distillation extraction method. Chemical constituents were determined by gas chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry (GC-Q/TOF-MS). Compounds were searched and identified through the NIST 14.L database. The relative content of each component was determined by area normalization. **RESULTS:** A total of 80, 61 and 42 components were identified from the volatile oil of albiziae flos, Hehuanmi and silk tree albizziae, accounting for 96.44%, 97.67% and 93.36% of the total volatile components. The relative percentage of aliphatic compounds in silk tree albizziae was higher than that in albiziae flos and Hehuanmi. The relative percentage and quantity of aromatic compounds and terpenoids in silk tree albizziae were significantly lower than those in albiziae flos and Hehuanmi. There were 11 components shared by albiziae flos, Hehuanmi and silk tree albizziae. There were 25 unique components of albiziae flos, 10 unique components of Hehuanmi, and 27 components of silk tree albizziae. **CONCLUSIONS:** GC-Q/TOF-MS technique can be used to analyze and compare the volatile components of albiziae flos, Hehuanmi and silk tree albizziae, which provides scientific basis for the rational development and application.

KEYWORDS Different parts of *Albizia Julibrissin* Durazz; Volatile oil; Simultaneous distillation extraction; Gas chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry

合欢树属于豆科落叶乔木,《本草纲目》中记载合欢树的

树皮、花均可入药。合欢花为豆科合欢属植物合欢 *Albizia julibrissin* Durazz. 的干燥花序或花蕾,前者习称“合欢花”,后者习称“合欢米”。合欢皮为植物合欢的干燥树皮^[1]。合欢花的化学成分包括黄酮类、挥发油类等^[2-4],具有抗焦虑、抗抑郁等作用^[5-7]。合欢皮的化学成分包括三萜类、黄酮类和挥发油等^[8-10],具有抗肿瘤、抗抑郁等作用^[11-12]。目前,对合欢皮、合欢花及合欢米挥发油的研究较少,且缺少三者挥发油成分的

△ 基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 81872926);北京市属医院科研培育计划项目(No. PZ2019008)

* 药师, 硕士。研究方向: 医院药学、医院制剂研究。E-mail: fx083521@163.com

通信作者: 主任药师, 博士, 硕士生导师。研究方向: 医院药学、临床药学研究。E-mail: wangshumei1980@126.com

对比研究。鉴于此,开展合欢不同部位挥发油的研究具有重要意义。相比常规的气相色谱串联质谱(GC-MS),气相色谱-四极杆飞行时间串联质谱(GC-Q/TOF-MS)具有更高的准确度和分辨率^[13-15]。本研究利用GC-Q/TOF-MS技术,对合欢皮、合欢花及合欢米的挥发油成分进行分析比较,为其进一步开发利用奠定良好的基础。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 仪器:Agilent 7250 GC-Q/TOF-MS(美国 Agilent Technologies 公司);移液器、高速离心机(德国 Eppendorf 公司)。

1.1.2 药品与试剂:合欢花(购自浙江中医药大学名中医馆),合欢米(购自宁波鄞州明贝堂中医门诊部),合欢皮(购自浙江中医药大学名中医馆),经浙江中医药大学中医药科学院王林燕高级实验师分别鉴定为豆科合欢属植物合欢 *Albizia julibrissin* Durazz. 的干燥花序、花蕾及干燥树皮。乙酸乙酯(HPLC 级,西班牙 Scharlau 公司,批号:19329712)。

1.2 方法

1.2.1 合欢花、合欢米及合欢皮挥发油的提取:采用同时蒸馏萃取法,分别精密称取合欢花、合欢米及合欢皮各 200 g,置于 5 L 圆底烧瓶中,连接同时蒸馏萃取装置。加热使料液持续沸腾,回流提取 3 h,二氯甲烷连续萃取,收集挥发油。用无水 Na₂SO₄ 干燥,25 ℃减压浓缩,得到深黄色精油,即得。分别计算提取率,提取率=(挥发油质量/药材质量)×100%^[16]。

1.2.2 色谱-质谱条件:(1)色谱条件。HP-5 MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm,美国 Agilent Technologies 公司)。程序升温过程,起始温度为 50 ℃,维持 3 min,以 5 ℃/min 升温至 280 ℃,维持 5 min。载气为氦气,纯度为 99.999%,流速为 1.0 mL/min。进样口温度为 250 ℃。进样量为 1 μL。分流比为 10:1。(2)质谱条件。EI 源电压为 70 eV;离子源温度为 250 ℃;GC-MS 接口温度为 280 ℃;四级杆温度为 150 ℃;数据扫描方式为 TOF-Scan 全扫描,一级质谱质量扫描范围 m/z 40~450,采集速率为 5 spectrum/s;溶剂延迟时间为 3.5 min。

1.2.3 保留指数(RI)的测定:按照“1.2.2”项下色谱条件对 C₇~C₄₀ 正构烷烃混合对照品进行 GC-Q/TOF-MS 分析,记录各正构烷烃保留时间,采用 RI 的线性升温公式计算各挥发性组分的 RI,RI=100n+100(t_x-t_n)/(t_{n+1}-t_n)。其中,RI 为被分析组分的保留指数,t_x 为被分析组分流出色峰的保留时间(min),t_n 为碳原子数为 n 的正构烷烃流出峰的保留时间(min),t_{n+1} 为碳原子数为 n+1 的正构烷烃流出峰的保留时间(min),且 t_n<t_x<t_{n+1}^[17]。

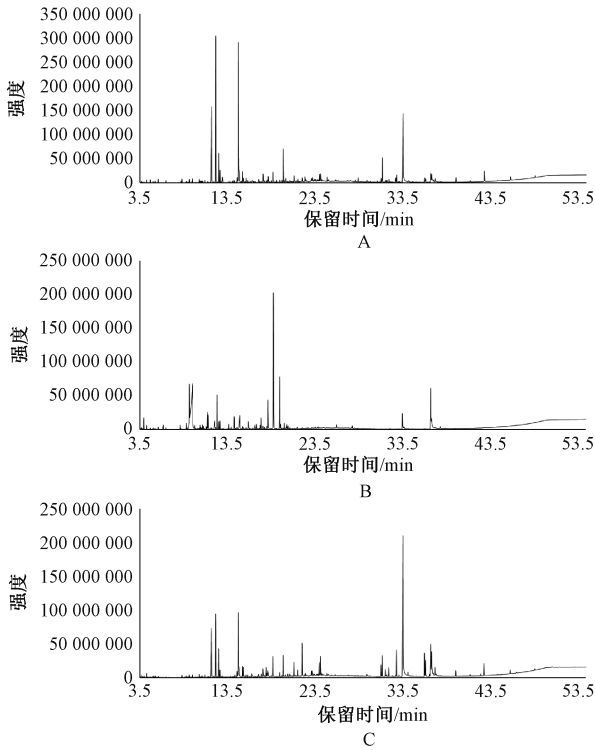
1.2.4 数据分析:一级质谱数据处理由 Unknown Analysis 和 MassHunter Qualitative Analysis 软件完成。通过 Nist14 谱库检索数据,采用峰面积归一化法计算各化合物的相对百分比含量。

2 结果

2.1 合欢不同部位挥发油成分分析

合欢皮、合欢花及合欢米挥发油提取率分别为 0.61、0.25 及 0.20 mg/g。通过 GC-Q/TOF-MS 分析,采用 RI 和质谱标准谱库检索相结合的双重定性的方法,从合欢不同部位提取得到的挥发性成分共分析出 117 种,包含脂肪族化合物 70 种,芳

香族化合物 25 种,萜类化合物 18 种,其他类 4 种。从合欢花、合欢米及合欢皮挥发油中分别鉴定出主要成分 80、61 及 42 种,分别占其挥发性总量的 96.44%、97.67%及 93.36%,总离子流图见图 1,化合物成分鉴定表见表 1。



A. 合欢花;B. 合欢皮;C. 合欢米。

图 1 合欢树不同部位总离子流图

2.2 合欢树不同部位挥发油成分类别分析

合欢花相对百分含量较高的化合物是氧化芳樟醇 II (16.07%)、反-A, A-5-三甲基-5-乙烯基四氢化-2-呋喃甲醇 (15.11%)、顺-A, A-5-三甲基-5-乙烯基四氢化呋喃-2-甲醇 (12.71%)和棕榈酸 (12.04%);合欢米相对百分含量较高的化合物是棕榈酸 (37.01%)、氧化芳樟醇 II (7.84%) 和反-A, A-5-三甲基-5-乙烯基四氢化-2-呋喃甲醇 (5.87%);合欢皮相对百分含量较高的化合物是己酸 (33.2%)、反式-2,4-癸二烯醛 (19.11%)。合欢皮的脂肪族化合物相对百分含量高于合欢米、合欢花;合欢皮的芳香族化合物和萜类化合物相对百分含量与数量明显低于合欢花、合欢米,见表 2。

2.3 合欢树不同部位共有成分和特有成分分析

合欢花、合欢米及合欢皮三者有 11 种共有成分,即棕榈酸、亚油酸、α-亚麻酸、芳樟醇、1-methoxy-4-methyl-bicyclo[2.2.2]octane、辛酸、壬醛、壬酸、α-松油醇、正辛醛及乙酸丁酯。其中,棕榈酸在合欢米 (37.01%) 和合欢花 (12.04%) 中含量较高,合欢皮中较少 (1.76%)。亚油酸在合欢皮 (5.78%) 和合欢米 (3.4%) 中较多,合欢花中较少 (1.03%)。1-methoxy-4-methyl-bicyclo[2.2.2]octane 在合欢皮 (5.79%) 中含量明显高于合欢米 (0.3%)、合欢花 (0.24%)。

合欢花特有成分 25 种,含量较高的有苯乙醇 (1.11%)。合欢米特有成分 10 种,含量较高的有 Cyclopropane, pentyl- (2.56%)。合欢皮特有成分 27 种,含量较高的有己酸

表 1 合欢树不同部位挥发油组成和含量

保留时间/min	英文名称	中文名称	RI ^a	谱库 RI ^b	化学式	CAS 码	相对百分含量		
							合欢皮	合欢花	合欢米
3.91	hexanal	正己醛	800	800±2	C ₆ H ₁₂ O	66-25-1	0.78	—	—
4.23	acetic acid, butyl ester	乙酸丁酯	813	812±4	C ₆ H ₁₂ O ₂	123-86-4	0.31	0.23	0.22
4.65	3-furaldehyde	3-糠醛	830	832±14	C ₅ H ₄ O ₂	498-60-2	—	0.30	—
5.54	1-hexanol	正己醇	866	868±4	C ₆ H ₁₄ O	111-27-3	0.19	0.32	—
6.12	pentanoic acid	正戊酸	889	903±17	C ₅ H ₁₀ O ₂	109-52-4	0.61	—	—
6.41	heptanal	庚醛	900	901±2	C ₇ H ₁₄ O	111-71-7	—	0.17	—
8.01	cyclohexanal	环己烷基甲醛	954	963±2	C ₇ H ₁₂ O	2043-61-0	0.36	—	—
8.22	5-methyl-2-furfural	5-甲基呋喃醛	961	965±5	C ₆ H ₆ O ₂	620-02-0	—	0.41	0.17
8.73	1-octen-3-ol	1-辛烯-3-醇	978	980±2	C ₈ H ₁₆ O	3391-86-4	0.63	0.14	—
9.06	. beta. -myrcene	月桂烯	989	991±2	C ₁₀ H ₁₆	123-35-3	—	0.24	0.14
9.08	2-pentylfuran	2-正戊基呋喃	990	993±2	C ₉ H ₁₄ O	3777-69-3	3.19	0.16	—
9.43	octanal	正辛醛	1 001	1 003±2	C ₈ H ₁₆ O	124-13-0	0.95	0.31	0.15
9.45	hexanoic acid	己酸	1 002	990±16	C ₆ H ₁₂ O ₂	142-62-1	33.20	—	—
9.65	2,4-heptadienal, (E,E)-	(E,E)-2,4-庚二烯醛	1 009	1 012±4	C ₇ H ₁₀ O	4313-03-5	0.31	—	—
10.19	D-limonene	(+)-柠檬烯	1 026	—	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	—	0.30	0.19
10.28	eucalyptol	桉叶油醇	1 029	1 032±2	C ₁₀ H ₁₈ O	470-82-6	—	0.16	—
10.29	3-cyclohexene-1-carboxaldehyde, 4-methyl-	—	1 029	1 024	C ₈ H ₁₂ O	7560-64-7	0.35	—	—
10.40	benzyl alcohol	苯甲醇	1 033	1 036±4	C ₇ H ₈ O	100-51-6	—	0.24	—
10.54	3,5-octadien-2-ol	3,5-二辛烯-2-醇	1 037	1 038±1	C ₈ H ₁₄ O	69668-82-2	0.38	—	—
10.66	benzeneacetalddehyde	苯乙醛	1 041	1 045±4	C ₈ H ₈ O	122-78-1	0.29	—	—
10.82	trans-. beta. -ocimene	(E)-B-罗勒烯	1 046	1 049±2	C ₁₀ H ₁₆	3779-61-1	—	0.34	0.15
10.99	2(3H)-furanone, 5-ethylidihydro-	gamma-己内酯	1 052	1 057±8	C ₆ H ₁₀ O ₂	695-06-7	0.19	—	—
11.11	2-octenal, (E)-	反-2-辛烯醛	1 056	1 060±3	C ₈ H ₁₄ O	2548-87-0	1.63	—	—
11.18	S-methyl thiohexanoate	己酸甲硫醇酯	1 058	1 063	C ₇ H ₁₄ OS	2432-77-1	1.91	—	—
11.52	cyclopropane, pentyl-	—	1 069	—	C ₈ H ₁₆	2511-91-3	—	—	2.56
11.56	linalool oxide	顺-A,A-5-三甲基-5-乙烯基四氢化呋喃-2-甲醇	1 071	1 074±4	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	5989-33-3	—	12.71	3.45
11.94	heptanoic acid	庚酸	1 083	1 078±7	C ₇ H ₁₄ O ₂	111-14-8	1.58	—	—
12.04	trans-linalool oxide	反-A,A-5-三甲基-5-乙烯基四氢化-2-呋喃甲醇	1 089	1 086±5	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	34995-77-2	—	15.11	5.87
12.39	linalool	芳樟醇	1 100	1 099±2	C ₁₀ H ₁₈ O	78-70-6	0.64	3.57	2.32
12.52	nonanal	壬醛	1 104	1 104±2	C ₉ H ₁₈ O	124-19-6	0.57	1.67	0.50
12.53	hotrienol	二氢芳樟醇	1 104	—	C ₁₀ H ₁₆ O	29957-43-5	—	—	0.24
12.80	phenylethyl alcohol	苯乙醇	1 113	1 116±5	C ₈ H ₁₀ O	60-12-8	—	1.11	—
13.79	(R,S)-5-ethyl-6-methyl-3E-hepten-2-one	5-乙基-6-甲基庚-3-烯-2-酮	1 146	1 144	C ₁₀ H ₁₈ O	57283-79-1	0.20	—	—
13.94	benzene, 1-ethenyl-4-methoxy-	4-甲氧基苯乙烯	1 152	1 156±2	C ₉ H ₁₀ O	637-69-4	—	0.15	—
14.16	2-nonenal, (E)-	反式-2-壬醛	1 159	1 162±3	C ₉ H ₁₆ O	18829-56-6	1.79	—	—
14.23	o-acetylphenol	2'-羧基苯乙酮	1 161	1 163±4	C ₈ H ₈ O ₂	118-93-4	—	—	0.16
14.62	linalool oxide II	氧化芳樟醇Ⅱ	1 174	1 173±5	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	39028-58-5	—	16.07	7.84
14.71	octanoic acid	辛酸	1 177	1 180±7	C ₈ H ₁₆ O ₂	124-07-2	2.83	0.49	0.15
15.09	. alpha. -terpineol	α-松油醇	1 190	1 189±2	C ₁₀ H ₁₈ O	98-55-5	0.41	1.21	0.79
15.19	methyl salicylate	水杨酸甲酯	1 194	1 192±2	C ₈ H ₈ O ₃	119-36-8	—	0.44	0.83
15.51	decaldehyd	癸醛	1 204	1 206±2	C ₁₀ H ₂₀ O	112-31-2	—	0.31	0.15
15.68	1H-indene, 2,3-dihydro-1,1,5,6-tetramethyl-	—	1 211	—	C ₁₃ H ₁₈	942-43-8	—	0.19	—
15.73	2,4-nonadienal, (E,E)-	(E,E)-2,4-壬二烯醛	1 212	1 216±4	C ₉ H ₁₄ O	5910-87-2	0.89	—	—
16.13	benzofuran, 2,3-dihydro-	2,3-二氢苯并呋喃	1 227	1 224±3	C ₈ H ₈ O	496-16-2	—	0.14	0.27
16.19	nerol	橙花醇	1 229	1 228±2	C ₁₀ H ₁₈ O	106-25-2	—	0.25	0.15
16.47	cyclopentanone, 2-(1-methylpropyl)-	—	1 238	—	C ₉ H ₁₆ O	6376-92-7	0.35	—	—
16.65	4-oxononanal	4-氧代壬-1-醛	1 245	—	C ₉ H ₁₆ O ₂	1000314-10-4	0.32	—	—
16.92	geraniol	香叶醇	1 255	1 255±3	C ₁₀ H ₁₈ O	106-24-1	—	0.46	0.29
17.08	2-decenal, (E)-	反式-2-癸烯醛	1 260	1 263±3	C ₁₀ H ₁₈ O	3913-81-3	0.34	—	—
17.19	cyclohexanone, 2-butyl-	2-丁基环己酮	1 264	—	C ₁₀ H ₁₈ O	1126-18-7	1.10	—	—
17.22	3,5-dimethoxytoluene	3,5-二甲氧基甲苯	1 266	1 274±8	C ₉ H ₁₂ O ₂	4179-19-5	—	—	0.16
17.41	nonanoic acid	壬酸	1 272	1 273±7	C ₉ H ₁₈ O ₂	112-05-0	0.27	1.38	1.00
17.58	nepetalactone	荆芥内酯	1 278	1 289	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	21651-53-6	0.19	—	—
17.76	anethole	茴香脑	1 285	1 286±2	C ₁₀ H ₁₂ O	104-46-1	—	—	0.66
17.83	hexanoic acid, pentyl ester	己酸戊酯	1 287	—	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	540-07-8	0.20	—	—
17.85	safrole	黄樟素	1 288	1 287±2	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	94-59-7	—	—	0.18
17.86	dihydroedulan	—	1 288	1 293	C ₁₃ H ₂₂ O	72746-44-2	—	0.19	—
17.94	(6,6-dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl)methyl ethyl carbonate	—	1 291	—	C ₁₃ H ₂₀ O ₃	1000373-80-4	—	—	0.63
18.00	indole	吲哚	1 293	1 295±7	C ₈ H ₇ N	120-72-9	—	0.71	0.23
18.34	2,3-dihydro-1,1,5,6-tetramethyl-1H-indene	—	1 305	1 311	C ₁₃ H ₁₈	942-43-8	—	0.14	—
18.53	4-vinylguaicol	4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	1 312	1 317±5	C ₉ H ₁₀ O ₂	7786-61-0	—	1.24	1.90
18.58	2,4-decadienal, (E,E)-	反式-2,4-癸二烯醛	1 314	1 317±3	C ₁₀ H ₁₆ O	25152-84-5	19.11	—	—
19.30	1-methoxy-4-methyl-bicyclo[2.2.2]octane	—	1 342	1 341	C ₁₀ H ₁₈ O	6555-95-9	5.79	0.24	0.30
19.54	1,1,4,5-tetramethylindan	—	1 351	1 355	C ₁₃ H ₁₈	16204-57-2	—	0.21	—
19.70	eugenol	丁香酚	1 357	1 357±3	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	97-53-0	—	4.04	1.73
19.83	2(3H)-furanone, dihydro-5-pentyl-	丙位壬内酯	1 362	1 363±5	C ₉ H ₁₆ O ₂	104-61-0	0.28	0.16	—
19.83	2-undecenal	2-十一烯醛	1 362	1 367±7	C ₁₁ H ₂₀ O	2463-77-6	0.44	—	—
19.98	n-decanoic acid	正癸酸	1 367	1 373±6	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	334-48-5	—	0.40	—

续表 1

保留时间/min	英文名称	中文名称	RI ^a	谱库 RI ^b	化学式	CAS 码	相对百分含量		
							合欢皮	合欢花	合欢米
20.11	2-octenal, 2-butyl-	2-丁基-2-辛烯醛	1 372	1 378 ±10	C ₁₂ H ₂₂ O	13019-16-4	0.37	—	—
20.21	α-copaene	α-蒎烯	1 376	1 375	C ₁₅ H ₂₄	3856-25-5	—	—	0.18
20.24	trans-4,5-epoxy-(E)-2-decenal	—	1 377	—	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	1000360-26-3	0.28	—	—
20.43	(E)-β-damascenone	大马士酮	1 384	1 386 ±5	C ₁₃ H ₁₈ O	23726-93-4	—	0.15	0.20
20.92	methyl Eugenol	甲基丁香酚	1 403	1 402 ±3	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	93-15-2	—	0.59	0.92
21.17	cedr-8-ene	α-柏木烯	1 413	1 411 ±3	C ₁₅ H ₂₄	469-61-4	—	0.16	—
21.34	caryophyllene	β-石竹烯	1 420	1 419 ±3	C ₁₅ H ₂₄	87-44-5	—	0.34	0.45
21.85	paenol	丹皮酚	1 440	1 438 ±5	C ₉ H ₁₀ O ₃	552-41-0	—	0.52	2.64
22.12	trans-geranylacetone	香叶基丙酮	1 451	1 453 ±2	C ₁₃ H ₂₂ O	3796-70-1	—	0.52	—
22.22	(E)-β-farnesene	(E)-β-金合欢烯	1 455	1 457 ±2	C ₁₅ H ₂₄	18794-84-8	—	0.33	0.26
22.89	α-curcumen	α-姜黄烯	1 482	1 483 ±3	C ₁₅ H ₂₂	644-30-4	—	0.24	0.30
22.98	trans-β-ionone	β-紫罗酮	1 486	1 486 ±4	C ₁₃ H ₂₀ O	79-77-6	—	0.54	0.31
23.25	pentadecane	正十五烷	1 496	1 500	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9	—	0.16	—
23.34	α-murolene	α-衣兰油烯	1 500	1 499 ±3	C ₁₅ H ₂₄	10208-80-7	—	0.18	—
23.52	β-bisabolene	β-红没药烯	1 507	1 509 ±3	C ₁₅ H ₂₄	495-61-4	—	0.24	—
23.65	2,4-di-tert-butylphenol	2,4-二叔丁基苯酚	1 514	1 519 ±4	C ₁₄ H ₂₂ O	96-76-4	—	0.14	—
23.90	δ-cadinene	Δ-杜松烯	1 525	1 524 ±2	C ₁₅ H ₂₄	483-76-1	—	0.32	0.18
23.92	1,8(2H,5H)-naphthalenedione, hexahydro-8a-methyl-, cis-	顺-1-甲基双环癸烷-2,10-二酮	1 526	—	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	83406-41-1	—	0.60	1.44
24.06	dihydroactinidiolide	二氢猕猴桃内酯	1 532	1 532 ±10	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	17092-92-1	—	0.20	0.20
24.64	elemicin	榄香素	1 557	1 554 ±4	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	487-11-6	—	0.40	0.15
24.77	dodecanoic acid	月桂酸	1 562	1 568 ±3	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	143-07-7	—	0.13	—
24.81	β-nerolidol	反式-橙花叔醇	1 564	1 564 ±2	C ₁₅ H ₂₆ O	40716-66-3	—	0.17	0.14
25.60	hexadecane	正十六烷	1 599	1 600	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3	—	0.15	—
25.74	phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚	1 605	1 608 ±5	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	6627-88-9	0.28	—	—
25.91	6,11-undecadiene, 1-acetoxy-3,7-dimethyl-	—	1 612	—	C ₁₆ H ₂₈ O ₂	1000150-66-0	—	0.16	—
27.83	carbonic acid, pentadecyl prop-1-en-2-yl ester	—	1 698	—	C ₁₉ H ₃₆ O ₃	1000382-91-0	—	0.19	—
28.17	pentadecanal-	十五醛	1 713	1 715 ±3	C ₁₅ H ₃₀ O	2765-11-9	—	0.38	—
29.17	tetradecanoic acid	肉豆蔻酸	1 760	1 768 ±5	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	544-63-8	—	0.20	0.14
30.78	neophytadiene	新植二烯	1 837	1 837 ±5	C ₂₀ H ₃₈	504-96-1	—	0.34	0.79
30.91	hexahydrofarnesyl acetone	植酮	1 844	1 844 ±4	C ₁₈ H ₃₆ O	502-69-2	—	2.96	1.63
31.41	phthalic acid, diisobutyl ester	邻苯二甲酸二异丁酯	1 868	1 870 ±4	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	84-69-5	—	0.19	—
31.45	salicylic acid, benzyl ester	柳酸苄酯	1 870	1 869 ±7	C ₁₄ H ₁₂ O ₃	118-58-1	—	0.20	—
31.64	3,7,11,15-tetramethyl-2-hexadecen-1-ol	叶绿醇	1 880	—	C ₂₀ H ₄₀ O	102608-53-7	—	0.27	1.11
32.52	hexadecanoic acid, methyl ester	棕榈酸甲酯	1 924	1 926 ±2	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	112-39-0	—	0.83	2.51
33.24	n-hexadecanoic acid	棕榈酸	1 961	1 968 ±7	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	57-10-3	1.76	12.04	37.01
33.26	dibutyl phthalate	邻苯二甲酸二丁酯	1 963	1 965 ±6	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	84-74-2	—	0.54	0.24
35.70	9,12-octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	亚油酸甲酯	2 092	2 092 ±4	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	112-63-0	—	0.41	1.66
35.82	9,12,15-octadecatrienoic acid, methyl ester, (Z,Z,Z)-	亚麻酸甲酯	2 098	2 098 ±3	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	301-00-8	—	0.20	1.18
36.28	methyl stearate	硬脂酸甲酯	2 127	2 128 ±4	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	112-61-8	—	—	0.16
36.38	9,12-octadecadienoic acid (Z,Z)-	亚油酸	2 133	2 133 ±12	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	60-33-3	5.78	1.03	3.40
36.49	9,12,15-octadecatrienoic acid, (Z,Z,Z)-	α-亚麻酸	2 139	2 139 ±20	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	463-40-1	2.10	1.38	4.32
36.89	stearic acid	硬脂酸	2 162	2 172 ±7	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	57-11-4	—	0.51	0.59
36.90	linoleic acid ethyl ester	亚油酸乙酯	2 162	2 162 ±6	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	544-35-4	—	—	0.33
37.49	isodextropimaraldehyde	—	2 196	2 185	C ₂₀ H ₃₀ O	3855-14-9	0.21	—	—
39.24	tricosane	正二十三烷	2 298	2 300	C ₂₃ H ₄₈	638-67-5	—	0.50	0.46
40.87	tetracosane	正二十四烷	2 398	2 400	C ₂₄ H ₅₀	646-31-1	—	0.13	0.13
42.44	pentacosane	二十五烷	2 499	2 500	C ₂₅ H ₅₂	629-99-2	—	1.34	1.04
45.41	heptacosane	正二十七烷	2 696	2 700	C ₂₇ H ₅₆	593-49-7	—	0.43	0.22
48.18	nonacosane	正二十九烷	2 884	2 900	C ₂₉ H ₆₀	630-03-5	—	0.22	—

注：“a”表示基于 C₇-C₄₀ 正构烷烃标准实验计算的 RI; “b”表示 RI 检索自 NIST GC-RI 数据库; “—”表示数据库未收录。

表 2 合欢树不同部位各挥发性成分的相对百分含量和数量

部位	脂肪族化合物		芳香族化合物		萜类化合物		其他类	
	相对百分含量/%	数量/个	相对百分含量/%	数量/个	相对百分含量/%	数量/个	相对百分含量/%	数量/个
合欢花	59.80	42	11.05	18	24.58	17	1.01	3
合欢米	73.42	32	9.74	12	13.38	14	1.13	3
合欢皮	88.35	36	0.77	3	1.05	2	3.19	1

(33.2%)、反式-2, 4-癸二烯醛 (19.11%)、己酸甲硫醇酯 (1.91%)、反式-2-壬醛 (1.79%)、反-2-辛烯醛 (1.63%)、庚酸 (1.58%) 及 2-丁基环己酮 (1.1%)。

3 讨论

本研究对比了合欢花、合欢米及合欢皮中挥发油成分和相对百分含量。芳樟醇具有抗焦虑、抗肿瘤等药理活性^[18-20]。亚油酸是必需脂肪酸,可降低胆固醇、减少心血管疾病的风险。

α-亚麻酸可用于心血管疾病、抑郁等疾病的预防和治疗^[21-23]。壬醛可用于食品添加剂,也是某些植物抗菌的物质基础。己酸是我国规定允许使用的食用香料,也可合成树脂、橡胶或用于制药行业中。

2000 年,赵敏华^[24]采用 GC-MS 技术从合欢花中鉴定出挥发性成分 35 种。2012 年,王一等^[25]从合欢花中鉴定出 16 种成分。2016 年,王丽梅等^[26]从合欢皮、合欢花中分别鉴

定出了 30、33 种化合物,共有成分 15 种。本研究采用 GC-Q/TOF-MS 技术鉴定出合欢花、合欢米及合欢皮成分共 117 种,相比常规的 GC-MS 具有更高的准确度和分辨率,定性能力也有所提高,弥补了 GC-MS 技术在结构鉴定中的局限和不足。

综上所述,合欢花、合欢米及合欢皮的化学成分和相对百分含量有差异,反映了其药用价值的不同。合欢不同部位挥发油中的成分具有较高的药用价值,本研究结果可为进一步合理开发利用植物合欢提供参考。

参考文献

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 2020 年版. 北京:中国医药科技出版社, 2020: 150.

[2] 张玉, 顾芹英, 翟燕娟, 等. 合欢花药材特征图谱研究及超高效液相色谱串联四级杆飞行时间质谱定性分析[J]. 中国医院用药评价与分析, 2021, 21(1): 53-58, 62.

[3] 刘锐, 李茂, 谢博君, 等. 合欢花化学成分的研究[J]. 天津药学, 2017, 29(6): 11-15.

[4] 荣光庆, 耿长安, 马云保, 等. 合欢花乙酸乙酯部位化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2014, 39(10): 1845-1851.

[5] 武尚志, 施学丽, 张亚光, 等. 酸枣仁-合欢花药对在抑郁症模型大鼠的治疗作用[J]. 中国实验方剂学杂志, 2023, 29(24): 87-94.

[6] 张慧敏, 姒雨泽, 陈艳萍. 合欢花黄酮对精神分裂症大鼠学习记忆能力、海马组织 c-fos 蛋白和基因表达水平的影响分析[J]. 临床和实验医学杂志, 2019, 18(24): 2614-2618.

[7] 刘家荟, 郭伟英. 合欢花镇静催眠作用的谱效关系研究[J]. 中药材, 2016, 39(7): 1582-1585.

[8] 杨磊, 李隼华. 合欢皮化学成分与药理活性及毒理学研究进展[J]. 中国中西医结合外科杂志, 2019, 25(6): 1061-1064.

[9] 杜斌, 谭方根, 史学林, 等. 紫外分光光度法测定合欢皮中的总黄酮[J]. 华西药学杂志, 2019, 34(2): 176-178.

[10] 李海涛, 徐东铭, 吕刚. 合欢皮中三萜皂苷类化学成分的研究[J]. 长春中医药大学学报, 2006, 22(3): 62-64.

[11] 钱蕊, 韩清华, 刘丹, 等. 合欢皮总皂苷抗肿瘤作用靶点鉴定与分子机制解析[J]. 中国中药杂志, 2017, 42(19): 3661-3665.

[12] 李好好, 吴俊勇, 叶艳, 等. 合欢皮小分子化合物对单胺氧化酶 A 抑制作用的分子对接研究[J]. 当代化工, 2020, 49(1): 6-9.

[13] 江改青, 黄孟丽, 李雪银, 等. 气相色谱-四极杆飞行时间质谱-内标法测定果蔬中 79 种农药残留[J]. 食品安全导刊, 2022(31): 83-88.

[14] 钱沉鱼, 陈啸天, 肖雪, 等. 基于全二维气相色谱-四极杆飞行时间质谱高通量检测独活挥发油化学成分[J]. 分析测试学报, 2022, 41(1): 78-90.

[15] 曾广丰, 谢建军, 王志元, 等. 气相色谱-四极杆/飞行时间质谱法非靶向快速筛查凉茶中的农药残留[J]. 中国食品学报, 2022, 22(5): 338-347.

[16] 哈立洋, 杨斌, 尹可欢, 等. 竹叶花椒挥发油提取工艺优化及镇痛抗炎活性研究[J]. 中药药理与临床, 2021, 37(3): 127-132.

[17] 涂永元, 黄玉香, 邱飞. 热脱附-气质联用法分析檀香及其燃香烟气成分[J]. 中成药, 2020, 42(1): 243-247.

[18] 姜冬梅, 朱源, 余江南, 等. 芳樟醇药理作用及制剂研究进展[J]. 中国中药杂志, 2015, 40(18): 3530-3533.

[19] 郭俸钰, 陈文学, 陈海明, 等. 芳樟醇对大肠杆菌的抑菌作用机制[J]. 现代食品科技, 2020, 36(4): 113-118.

[20] 吴克刚, 赵欣欣, 段雪娟, 等. 芳樟醇气相抗菌活性与作用机制[J]. 食品科学, 2020, 41(1): 61-67.

[21] 徐阳, 岳显文, 孟凡娟, 等. HPLC 法测定人参脂溶性成分中亚油酸含量[J]. 人参研究, 2023, 35(1): 16-17.

[22] 陈亮, 王丽梅, 郭艳芬, 等. 核桃油、紫苏油、 α -亚麻酸、亚油酸对大鼠学习记忆的影响[J]. 中国油脂, 2011, 36(10): 33-37.

[23] 任引刚, 张莹, 白莉敏, 等. α -亚麻酸对哮喘大鼠模型气道炎症和 FGF23 表达的影响[J]. 西部医学, 2023, 35(10): 1418-1424, 1432.

[24] 赵敏华. 广东合欢花挥发油化学成分气相色谱-质谱联用分析[J]. 时珍国医国药, 2000, 11(7): 585.

[25] 王一卓, 罗慧, 赵士贤. 合欢花挥发油化学成分及提取液抑菌作用研究[J]. 湖北农业科学, 2012, 51(6): 1245-1247.

[26] 王丽梅, 邱红汉, 周涛. 合欢的不同部位挥发性成分比较研究[J]. 中国药师, 2016, 19(6): 1081-1084.

(收稿日期:2023-11-22 修回日期:2023-12-19)

(上接第 411 页)

[30] 曹越. 寿胎丸指纹图谱研究[D]. 广州:广州中医药大学, 2010.

[31] 邓小雨. 寿胎丸 HPLC 定性及化学成分定量分析研究[D]. 长沙:湖南中医药大学, 2014.

[32] 张彦辉. 寿胎丸低极性组分的 GC-MS 分析及安胎作用药效基础探讨[D]. 长沙:湖南中医药大学, 2014.

[33] 唐思玲, 梁潇, 李荣霞, 等. 寿胎丸对复发性流产小鼠胚胎滋养细胞上皮间质转化的影响[J]. 北京中医药大学学报, 2023, 46(8): 1139-1149.

[34] 梁潇, 唐思玲, 宋亚静, 等. 寿胎丸对复发性流产模型小鼠胚胎有氧糖酵解关键酶及相关蛋白表达的影响[J]. 中医杂志, 2023, 64(10): 1044-1050.

[35] 靳梓琪, 任守杨, 王天一, 等. 寿胎丸调控组蛋白修饰对复发性流产小鼠子宫内膜蜕膜化的影响[J]. 中国中医药信息杂志, 2024, 31(1): 104-109.

[36] 张辉, 李楠, 朱虹丽, 等. 寿胎丸对控制性超促排卵小鼠围着床期子宫内膜血管生成及 let-7f 和 TSP-1 表达的影响[J]. 时珍

国医国药, 2023, 34(2): 306-310.

[37] 周玉玲, 张宇, 牛若冰, 等. 寿胎丸促进子宫内膜上皮细胞糖酵解改善复发性流产小鼠子宫内膜容受性的研究[J]. 时珍国医国药, 2023, 34(7): 1563-1566.

[38] 秦明春, 贺兰, 蒙妍妃, 等. 寿胎丸含药血清对人早孕滋养细胞 Notch/Jagged 信号通路相关基因表达的影响[J]. 时珍国医国药, 2022, 33(11): 2637-2639.

[39] 牟珍妮, 申思楠, 唐丽, 等. 基于 JAK1/STAT3 通路的寿胎丸对复发性流产小鼠细胞自噬的影响[J]. 中国中医药信息杂志, 2023, 30(6): 87-93.

[40] 乔宗惠, 申思楠, 邓敦, 等. 寿胎丸对脂多糖诱导的人绒毛外滋养细胞氧化应激及焦亡的调节作用[J]. 中国实验方剂学杂志, 2022, 28(17): 17-24.

[41] 乔宗惠, 申思楠, 邓敦, 等. 寿胎丸通过调控 Caspase-1/GSDMD 通路发挥干预复发性流产的作用[J]. 时珍国医国药, 2022, 33(9): 2122-2125.

(收稿日期:2023-11-14 修回日期:2024-01-13)