

水蒸气蒸馏及不同萃取纤维对白花蛇舌草挥发性成分分析

薛鹏^{1,2}, 杨立新¹, 曹英夕¹, 张东^{1*}, 杨岚^{1*}

(1. 中国中医科学院 中药研究所, 北京 100700;

2. 江西中医药大学, 南昌 330004)

[摘要] **目的:** 分析比较不同固相萃取纤维头(PA, PDMS, PDMS-DVB)对白花蛇舌草挥发性成分的吸附性, 并与传统的水蒸气蒸馏联用GS-MS(SD-GS-MS)方法进行比较。**方法:** 采用PA, PDMS-DVB, PDMS 3种不同类型的固相微萃取纤维头以及水蒸气蒸馏法提取, 联用GS-MS进行挥发性成分测定。**结果:** 其中PA检测出50个成分, PDMS-DVB检测出51个, PDMS检测出18个。水蒸气蒸馏法检测出41个成分, 与SPME法对比结果显示, 相似度最高的为PA, 共有成分为21个, 其次为PDMS-DVB 15个, PDMS 6个; 有16个成分未在SPME法中检出。**结论:** HS-SPME-GS-MS方法可简便、高效地检测白花蛇舌草挥发性成分, 但不能完全替代传统的水蒸气蒸馏联用GS-MS方法。

[关键词] 白花蛇舌草; HPME-GS-MS; PA; PDMS-DVB; PDMS; 挥发性成分

[中图分类号] R284.1; Q946.91 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2017)06-0085-06

[doi] 10.13422/j.cnki.sjfx.2017060085

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20161228.1343.054.html>

[网络出版时间] 2016-12-28 13:43

Analysis of Volatile Components in *Hedyotis diffusa* by SD-GS-MS and HS-SPME-GC-MS

XUE Peng^{1,2}, YANG Li-xin¹, CAO Ying-xi¹, ZHANG Dong^{1*}, YANG Lan^{1*}

(Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China;

2. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze and compare the headspace solid-phase microextraction methods (PA, PDMS, and PDMS-DVB) on adsorption property of volatile compounds in the dried whole plants of *Hedyotis diffusa*, and then compare them with traditional steam and distillation coupling with gas chromatography-mass spectrometry (SD-GC-MS). **Method:** Three types of SPME fibers including PDMS, PDMS-DVB and PA as well as steam distillation method were used for extraction, and GS-MS was combined for determination of the contents of volatile compounds. **Result:** The 50 compounds were identified by using PA method; 51 compounds were identified by using PDMS-DVB; 18 compounds were identified by using PDMS; and 41 components were identified by using SD-GC-MS. As compared with SPME method, PA method had the highest similarity, with 21 common components; followed by PDMS-DVB (15 common components) and PDMS (6 common components); 16 components were not identified by SPME method. **Conclusion:** HP-SPME-GC-MS is a simple, rapid and effective method for detecting the volatile components in *H. diffusa*, but cannot completely take the place of SD-GC-MS method.

[Key words] *Hedyotis diffusa*; HP-HPME-GS-MS; PA; PDMS-DVB; PDMS; volatile constituents

[收稿日期] 20160418(016)

[基金项目] 科技部国际科技合作支持项目(2011DFA30870)

[第一作者] 薛鹏, 在读硕士, 从事中药化学研究, E-mail: jplxp26@126.com

[通讯作者] * 张东, 助理研究员, 从事中药有效成分和质量标准研究, Tel: 13810123884, E-mail: 13810123884@163.com;

* 杨岚, 研究员, 从事中药有效成分和质量标准研究, Tel: 010-64014347, E-mail: ylan_66@163.com

中药白花蛇舌草收载于 2010 年版《中国药典》“附录”中。白花蛇舌草广泛分布于我国东南至西南部地区,是常见的民间草药,在《广西中药志》,《闽南民间草药》,《泉州本草》,《广东中草药》,《福建中草药》等地方药志中均有记载,具有清热解毒、利尿消肿、活血止痛、抗菌消炎和抗肿瘤等功效。对白花蛇舌草的活性物质及药理研究方兴未艾,然而鲜有对白花蛇舌草中的挥发性成分进行系统研究。

迄今对白花蛇舌草挥发性成分的研究报道,均采用水蒸气蒸馏提取,结合 GS-MS 分析的方法,王丽等^[1]从白花蛇舌草的挥发油中鉴定了 20 个成分,其主要成分为十六烷酸、亚油酸、十八酸、肉豆蔻酸等脂肪酸类;刘志强等^[2]对不同产地白花蛇舌草挥发油的分析结果显示,不同产地主要成分基本相同,为龙脑,6,10,14-三甲基-2-十五酮,十六烷酸,9-十八碳烯酸,鲨烯等;杨帅等^[3]采用 GC-MS,结合保留指数定性,检测出白花蛇舌草挥发油中 55 种成分,定性鉴定 29 种成分,其中含量较高有十六烷醛,*n*-棕榈酸,亚油酸,油酸,二十四烷等。

近年来,随着固相微萃取 (SPME) 技术的进步,HP-SPME-GS-MS 技术在中药挥发性成分研究中得到广泛应用^[4-8]。实验室前期分别采用 PA,PDMS,PDMS-DVB 萃取头,与 GC-MS 联用,分析了半枝莲挥发性成分,发现各个纤维头对不同成分的选择性也有差异^[9],且与传统的水蒸气蒸馏法相比,固相微萃取方法操作时间短、样品用量小、无有机试剂参与,具有简单、快速、经济、无毒害的优势。

本文采用 HP-SPME-GC-MS 方法分析鉴定白花蛇舌草的挥发性成分,研究不同萃取纤维头对白花蛇舌草挥发性成分的吸附选择性,并与水蒸气蒸馏联用 GS-MS (SD-GS-MS) 方法进行了比较,探究固相萃取方法是否能替代传统的水蒸气蒸馏法对挥发性成分的分析。

1 材料

QP2010 Ultra 型气相色谱-质谱联用仪 (日本岛津公司),HS-2 型顶空进样器 (北京中惠普有限责任公司),手动固相萃取 (SPME) 装置;萃取纤维头:65 μm 聚二甲基硅氧烷二乙烯苯 poly (PDMS-DVB),100 μm 聚二甲基硅氧烷 poly (PDMS),85 μm 聚丙烯酸盐 poly (PA),均由 Supleco 公司提供。

白花蛇舌草于 2013 年 8 月在江苏温州市市郊采集,样品经北京中医药大学刘春生教授鉴定为白花蛇舌草 *Hedyotis diffusa* 的干燥全草,标本存放于中国中医科学院中药研究所。

2 方法

2.1 样品处理 白花蛇舌草粉碎,过 40 目筛,称取 0.4 g 置于 15 mL 顶空瓶中,密封,将经过老化处理的萃取头插入顶空瓶中,于 80 $^{\circ}\text{C}$ 顶空萃取 40 min,取出,立即插入色谱仪进样口 (250 $^{\circ}\text{C}$) 解吸 2 min,进行 GC-MS 分析。

2.2 挥发油提取 取样品粗粉各 60 g,置 1 000 mL 圆底烧瓶中,加蒸馏水 500 mL 浸泡 2 h,再按 2015 年版《中国药典》附录项下甲法提取挥发油,提取时间为 8 h。其油状物冷却后为黄色固体物,以少量乙酸乙酯萃取,无水硫酸钠脱水后得供试品溶液,进样量 1 μL ,进行 GC-MS 分析。

2.3 分析条件 色谱条件:Rtx-5MS 石英弹性毛细管柱 (0.25 mm \times 30 m,0.25 μm),载气为 He (99.999%),流量控制模式,流速 1.0 mL \cdot min⁻¹,进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$;色谱柱初始温度 80 $^{\circ}\text{C}$,以 3 $^{\circ}\text{C} \cdot$ min⁻¹ 升温到 140 $^{\circ}\text{C}$,以 2 $^{\circ}\text{C} \cdot$ min⁻¹ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$,以 10 $^{\circ}\text{C} \cdot$ min⁻¹ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$,最后保持 10 min;不分流进样 3.0 min。

质谱条件:电离方式,EI 源,能量 70 eV,离子源温度 250 $^{\circ}\text{C}$,接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$,溶剂延迟时间 3.0 min,检测器增益方式相对,检测器增益 0.82 kV。质量范围 *m/z* 35 ~ 500,全程扫描,时间间隔 0.3 s,扫描速度 1 666 aum \cdot s⁻¹。

采用峰面积归一化法计算各成分的相对峰面积比,经 NIST8.0 和 NIST8.1 谱库检索鉴定各成分结构。见表 1。

水蒸气蒸馏法和固相微萃取法 (3 种不同的萃取头) 中挥发性成分的 GS-MS 分析鉴定结果见表 1。

HS-SPME-GS-MS 法共鉴定 87 个成分,其中 PA 纤维头鉴定成分 50 个,占总峰面积的 90.17%,主要含有正十六烷酸 (15.46%),冰片 (13.52%),二氢猕猴桃内酯 (7.82%),6,10,14-三甲基-2-十五烷酮 (6.52%),叶绿醇 (5.09%),邻苯二甲酸二丁酯 (4.00%),肉豆蔻醛 (2.35%);其中,酸类 6 个,占总峰面积的 19.87%,醇类成分 10 种,占总峰面积的 24.86%,酮类 13 个,占总峰面积的 15.01%,脂类 9 个,占总峰面积的 20.7%,烷烃类 5 个,占总峰面积的 1.84%,烯烃类 5 个,占总峰面积的 2.25%。

PDMS-DVB 纤维头共鉴定 51 个成分,占总峰面积的 89.82%,主要含有冰片 (10.59%),二氢猕猴桃内酯 (5.79%),6,10,14-三甲基-2-十五烷酮 (5.76%),油酸 (4.84%), β -紫罗酮 (4.32%),6,10-二甲基-5,9-十一烷二烯-2-酮 (3.93%),正十四

表 1 白花蛇舌草中的挥发性成分分析

Table 1 Analysis volatile components in *Hedyotis diffusa*

No.	成分	化学式	相对峰面积/%			
			PA	PDMS-DVB	PDMS	SD
1	芳樟醇 linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	-	0.75	-	2.51
2	壬醛 nonanal	C ₉ H ₁₈ O	-	2.44	-	-
3	冰片 borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	13.52	10.59	2.70	11.51
4	萘 naphthalene	C ₁₀ H ₈	-	1.50	-	-
5	α, α-4-三甲基-3-环己烯-1-甲醇 α, α-4-trimethyl-3-cyclohexene-1-methanol	C ₁₀ H ₁₈ O	1.5	3.07	-	0.80
6	癸醛 decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	-	0.71	-	-
7	2,3-二氢苯并呋喃 2,3-dihydro-benzofuran	C ₈ H ₈ O	-	-	-	2.46
8	3,4,4a,5,6,7-六氢-1,1,4a-三甲基 3,4,4a,5,6,7-hexahydro-1,1,4a-trimethyl-2(1H)-萘酮 2(1H)-naphthalenone	C ₁₃ H ₂₀ O	-	-	-	2.49
9	2,4-二异氰酸盐-1-甲基苯 2,4-diisocyanato-1-methyl-benzene	C ₉ H ₆ N ₂ O ₂	-	-	0.72	-
10	壬酸 nonanoic acid	C ₉ H ₁₈ O ₂	0.98	-	-	-
11	4-(1-甲基乙基)-苄醇 4-(1-methylethyl)-benzenemethanol	C ₁₀ H ₁₄ O	0.65	1.54	-	-
12	1-甲基壬醛 1-methyl-nonanal	C ₁₁ H ₁₀	-	0.83	-	-
13	正十三烷 tridecane	C ₁₃ H ₂₈	-	1.51	-	-
14	对乙烯基愈疮木酚 2-methoxy-4-vinylphenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	-	-	-	6.66
15	(2E,6S)-2,6-二甲基-2,7-辛二烯-1,6-二醇 (2E,6S) 2,6-dimethyl-2,7-octadiene-1,6-diol	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.37	-	-	-
16	2,6,11,15-四甲基-十六烷 2,6,11,15-tetramethyl-hexadecane	C ₂₀ H ₄₂	-	0.51	-	-
17	1-氯正十六烷 1-chloro-hexadecane	C ₁₆ H ₃₃ Cl	-	0.51	-	-
18	β-大马酮 β-damascenone	C ₁₃ H ₁₈ O	-	-	-	1.10
19	10-乙酰甲基-3-蒎烯 10-(acetylmethyl)-3-carene	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	-	-	-	0.76
20	正十四烷 tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	-	3.79	-	-
21	樟脑醌 camphorquinone	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	1.15	0.70	-	-
22	2-甲基-3-(4-丁基醇)-环己酮 2-methyl-3-(4-hydroxybutyl)-cyclohexanone	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	1.89	-	-	-
23	7-羟基-茛酮 7-hydroxy-1-indanone	C ₉ H ₈ O ₂	-	1.41	-	-
24	正十二醛 dodecanal	C ₁₂ H ₂₄ O	-	1.49	-	-
25	1,4-环己烷二甲醇 1,4-cyclohexanedimethanol	C ₈ H ₁₆ O ₂	0.55	-	-	-
26	2,6-二甲基-1-环己烯-1-醇乙酸酯 2,6-dimethyl-1-cyclohexen-1-ol, acetate	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	-	-	-	0.66
27	6,10-二甲基-5,9-十一烷二烯-2-酮 6,10-dimethyl-5,9-undecadien-2-one	C ₁₃ H ₂₂ O	0.80	3.93	-	1.23
28	4,6-二甲基正十二烷 4,6-dimethyl-dodecane	C ₁₄ H ₃₀	-	0.81	-	-
29	双异丁基戊二酸酯 (p-t-butylphenyl) ester pentandioic acid	C ₁₅ H ₂₀ O ₄	-	0.55	-	-
30	β-紫罗兰酮 β-ionone	C ₁₃ H ₂₀ O	1.77	4.32	0.80	1.88
31	蛇麻烯 humulen	C ₁₅ H ₂₄	-	-	-	0.30
32	4-[2,2,6-三甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚-1-基-3-丁烯-2-酮 4-(2,2,6-trimethyl-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl)-3-buten-2-one	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	0.66	1.47	-	-
33	正十五烷 pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	-	2.18	0.74	-
34	双环己基甲酮 dicyclohexyl-methanone	C ₁₃ H ₂₂ O	-	-	-	0.34
35	正十五烷醛 pentadecanal	C ₁₅ H ₃₀ O	-	0.83	-	-
36	顺式-六氢化 8a 甲基-1,8(2H,5H)-萘酮 cis-hxahydro-8a-methyl 1,8(2H,5H)-naphthalenedione	C ₁₂ H ₂₀ O	-	1.42	-	0.65
37	5,5,8a-三甲基-3,5,6,7,8,8a-六氢化-2H-色烯 5,5,8a-trimethyl-3,5,6,7,8,8a-hexahydro-2H-chromene	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	0.71	-	-	-

续表 1

No.	成分	化学式	相对峰面积/%			
			PA	PDMS-DVB	PDMS	SD
38	二氢猕猴桃内酯 5, 6, 7, 7a-tetrahydro-4, 4, 7a-trimethyl-2 (4H)-benzofuranone	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	7.82	5.92	1.09	-
39	反式-橙花叔醇 <i>trans</i> -nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	-	-	-	0.19
40	8-己基-十五烷 8-hexyl-pentadecane	C ₂₁ H ₄₄	-	0.45	-	-
41	月桂酸 dodecanoic acid	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	0.52	-	-	0.74
42	2, 2, 4-三甲基戊二醇二异丁酯 2, 2, 4-trimethyl-1, 3-pentanediol diisobutyrate	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	-	1.14	-	-
43	邻苯二甲酸乙基新戊基酯 phthalic acid, ethyl neopentyl ester	C ₁₅ H ₂₀ O ₄	0.78	-	-	-
44	表蓝按醇 epiglobulol	C ₁₅ H ₂₆ O	-	-	-	0.35
45	金合欢烯环氧化物 farnesene epoxide	C ₁₅ H ₂₄ O	-	-	-	0.65
46	十六烷 hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	0.20	2.22	0.95	-
47	雪松醇 cedrol	C ₁₅ H ₂₆ O	1.59	1.65	-	1.67
48	3-羟基-β-大马酮 3-hydroxy-β-damascone	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	0.31	-	-	-
49	肉豆蔻醛 tetradecanal	C ₁₄ H ₂₈ O	0.35	1.16	-	-
50	4-(1,5-dihydroxy-2,6,6-trimethylcyclohex-2-enyl) but-3-en-2-one	C ₁₃ H ₂₀ O ₃	-	0.32	-	-
51	2-methyl-4-(2,6,6-trimethylcyclohex-2-enyl) but-3-en-2-ol	C ₁₄ H ₂₄ O	0.51	-	-	-
52	4-(3-hydroxy-1-butenyl)-3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-one	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	1.09	0.57	-	-
53	脱氨二氢母紫罗兰酮 4-(2,6,6-trimethyl-1,3-cyclohexadien-1-yl)-2-butanone	C ₁₃ H ₂₀ O	0.25	-	-	-
54	正十七烷 heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	-	0.93	-	-
55	α-红没药醇 α-bisabolol	C ₁₅ H ₂₆ O	-	-	-	0.44
56	十一烷基环戊烷 undecyl-cyclopentane	C ₁₆ H ₃₂	-	0.93	-	-
57	7-methyl-Z-tetradecen-1-ol acetate	C ₁₇ H ₃₂ O	-	0.76	-	-
58	3,4-二乙基,1,1'-联苯 3,4-diethyl-1,1'-biphenyl	C ₁₆ H ₁₈	-	0.61	-	-
59	2-十二烷烯-1-基丁二酸酐 2-dodecen-1-yl(-) succinic anhydride	C ₁₆ H ₂₆ O ₃	0.62	-	-	-
60	9-十八烯 9-octadecene	C ₁₈ H ₃₆	-	1.70	-	-
61	6-正十一胺 6-undecylamine	C ₁₁ H ₂₅ N	-	-	0.71	-
62	环十四烷 cyclotetradecane	C ₁₄ H ₂₈	0.36	-	-	-
63	1-[2-[3-(2-acetyloxiran-2-yl)-1,1-dimethylpropyl] cycloprop-2-enyl] ethanone	C ₁₃ H ₂₀ O ₃	0.79	0.31	-	-
64	2-羟基-1,2,3-三甲基-1-环戊烷酸乙酯 2-hydroxy-1,2,3-trimethyl-cyclopentane-1-carboxylicacid, ethyl ester	C ₁₁ H ₂₀ O ₃	1.03	-	-	-
65	正十八烷 octadecane	C ₁₈ H ₃₈	-	1.73	-	-
66	2-甲基正十七烷 2-methyl-heptadecane	C ₁₈ H ₃₈	0.26	-	-	-
67	2,6,10,14-四甲基-正十五烷 2,6,10,14-tetramethyl, pentadecane	C ₁₉ H ₄₀	-	1.26	-	-
68	2-十八碳烯-1-醇 2-octadecen-1-ol	C ₁₈ H ₃₆ O	-	4.84	-	-
69	肉豆蔻醛 tetradecanal	C ₁₄ H ₂₈ O	2.35	-	1.83	3.38
70	正十四烷酸 tetradecanoic acid	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	1.59	-	-	4.42
71	麝香酮 muscone	C ₁₆ H ₃₀ O	0.48	-	-	-
72	油醇 oleyl alcohol	C ₂₀ H ₄₀ O	0.47	-	-	1.42
73	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone	C ₁₈ H ₃₆ O	6.52	5.76	4.80	11.04
74	邻苯二甲酸二异丁酯 1,2-benzenedicarboxylicacid, bis(2-methylpropyl) ester	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	1.94	1.22	0.94	1.49
75	正十五烷酸 pentadecanoic acid	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0.95	-	-	1.12
76	4-octadecyl-morpholine	C ₆ H ₁₄ NO ₂	-	-	0.91	-
77	11-十六烷-1-醇 11-hexadecyn-1-ol	C ₁₆ H ₃₀ O	-	0.42	-	-

续表 1

No.	成分	化学式	相对峰面积/%			
			PA	PDMS-DVB	PDMS	SD
78	9,17-十八二烯醛 9,17-octadecadienal	C ₁₈ H ₃₂ O	-	-	-	0.76
79	9,12,15-十八碳三烯酸 9,12,15-octadecatrienoic acid	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	0.37	-	-	0.67
80	法尼基丙酮 farnesyl acetone	C ₁₈ H ₃₀ O	0.47	-	-	1.05
81	十六烷酸甲酯 hexadecanoic acid, methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	1.75	1.67	0.97	3.67
82	3,5,11,15-四甲基-1-十六烯-3-醇 3,5,11,15-tetramethyl-1-hexadecen-3-ol	C ₂₀ H ₄₀ O	0.62	-	-	-
83	邻苯二甲酸二丁酯 dibutyl phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	4.00	2.95	7.06	7.56
84	正十六烷酸 hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	15.46	-	17.17	-
85	己二酸,丁庚酯 adipic acid, butyl heptyl ester	C ₁₆ H ₁₆ O ₃	-	-	-	1.91
86	亚油酸甲酯 linoleic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	-	-	-	1.30
87	1,6,10-dodecatriene-3-carboxylic acid, methyl ester	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	-	-	0.91	-
88	9,12-十八二烯酸甲酯 9,12-octadecadienoic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	1.29	0.56	-	-
89	9,12,15-十八碳三烯酸甲酯 9,12,15-octadecatrienoic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	1.80	0.56	-	1.19
90	9-十八烯酸甲酯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	0.29	-	-	-
91	正二十五烷 hexacosane	C ₂₅ H ₅₀	-	0.46	-	-
92	叶绿醇 phytol	C ₂₀ H ₄₀ O	5.09	1.96	3.34	12.69
93	2-(5-oxohexyl)-cyclopentanone	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	-	-	-	0.70
94	噻嗪酮 buprofezin	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ O ₂ S	0.60	-	-	-
95	二十八烷 octacosane	C ₂₈ H ₅₈	0.18	-	-	0.56
96	二十九烷 nonacosane	C ₂₉ H ₆₀	-	0.39	-	1.30
97	2,4,6-三丙基-1,3,5-三氧杂环己烷 2,4,6-tripropyl-1,3,5-trioxane	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	-	-	6.13	-
98	2,5-二甲基-4-羟基-己酮 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3-hexanone	C ₈ H ₁₆ O ₂	0.66	-	-	-
99	正三十四烷 hexatriacontane	C ₃₄ H ₇₀	0.97	-	-	0.93
100	正三十六烷 dotriacontane	C ₃₆ H ₇₄	0.23	-	-	-
101	邻苯二甲酸二异辛酯 1,2-benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	-	-	1.72	0.97
102	3-methyl-hexahydro-pyran[3,2-b]pyran-2-one	C ₉ H ₁₄ O ₃	0.31	-	-	-
103	角鲨烯 squalene	C ₃₀ H ₅₀	1.54	0.51	-	0.72

注: - 表示未检测到。

烷(3.79%), (S,S)-a,a-4-三甲基-3-环己烯-1-甲醇(3.07%), 邻苯二甲酸二丁酯(2.95%), 壬醛(2.44%), 十六烷(2.22%); 其中, 醇类 8 个, 占总峰面积的 12.55%, 酮类 8 种, 占总峰面积的 19.2%, 脂类 9 个, 占总峰面积的 15.33%, 烷烃类 14 个, 占总峰面积的 17.68%, 烯炔类 2 个, 占总峰面积的 2.20%, 醛类 6 个, 占总峰面积的 7.46%。

PDMS 纤维头鉴定成分 18 个, 占总峰面积的 53.49%, 主要含有正十六烷酸(17.17%), 邻苯二甲酸二丁酯(7.06%), 1,3,5-三氧杂环己烷-2,4,6-三丙醇二酯甲酯(6.13%), 6,10,14-三甲基-2-十五烷酮(4.80%), 叶绿醇(3.34%), 冰片(2.70%), 其中, 酸类 2 个, 占总峰面积的 18.08%, 醇类 2 个, 占总峰面积的 6.04%, 酮类 2 种, 占总峰面积的 5.60%, 脂类 5 个, 占总峰面积的 11.78%, 烷烃类 3

个, 占总峰面积的 7.82%, 醛类 2 个, 占总峰面积的 6.64%。

3 种不同纤维头共同检测到的有 9 个, PA 和 PDMS-DVB 共有 20 个, PDMS 分别与 PA, PDMS-DVB 共有各 10 个。结果显示固相微萃取法中 3 种纤维头对白花蛇舌草中的挥发性成分具有不同的吸附性能, PA 和 PDMS-DVB 性质相似, 分别由聚丙烯酸酯和二乙烯基苯构成, 偏重于吸附中等极性的成分, PDMS 由聚二甲基硅氧烷构成, 较前二者极性偏弱, 对于烷烃类具有良好的选择性, 然而根据“相似相溶”原理, 硅氧烷对含有羧基或羟基的基团也具有有一定吸附性。综合比较三者, PDMS-DVB 兼顾了对低极性烷烃类和中等极性挥发性成分的选择性吸附。

SD-GS-MS 法鉴定 41 个成分, 占总峰面积的

96.24%, 主要成分为冰片(11.51%), 叶绿醇(12.69%), 6, 10, 14-三甲基-2-十五烷酮(11.04%), 邻苯二甲酸二丁酯(7.56%), 对乙烯基愈疮木酚(6.66%), 芳樟醇(2.51%), 2,3-二氢苯并呋喃(2.46%); 酸类5个, 占总峰面积的0.67%, 醇类10个, 占总峰面积的38.24%, 酮类8种, 占总峰面积的19.78%, 脂类8个, 占总峰面积的18.75%, 烷烃类3个, 占总峰面积的2.79%, 烯烃类3个, 占总峰面积的1.78%, 醛类4个, 占总峰面积的7.36%。

比较 HS-SPME-GS-MS 法与 SD-GS-MS 法, 检测结果显示叶绿醇, 冰片, 6, 10, 14-三甲基-2-十五烷酮, 邻苯二甲酸二丁酯, β -紫罗酮5种主要成分均可以在固相微萃取法和水蒸气蒸馏法中检出; 2,3-二氢苯并呋喃, 对乙烯基愈疮木酚, 己二酸丁庚酯, 亚油酸甲酯, α -甜没药醇等用水蒸气蒸馏法检出的16种成分未被固相微萃取法检出。与水蒸气蒸馏法检出的成分相似度最高的为 PA, 共有成分为21个, 其次为 PDMA-DVB 15个, PDMA 只有6种。

综上所述, SPME-GS-MS 可以快速简便的检测白花蛇舌草中挥发性成分, 不同类型的萃取纤维头对其中的成分表现出不同的选择性吸附性能, 因此, 可针对所研究目标成分的性质进行选择应用。固相微萃取与传统的挥发油提取得到的成分有差异, 但含量高的主成分还是基本一致的, 两者结合可更全面的揭示植物中的挥发性成分。

[参考文献]

[1] 王丽, 周诚, 麦惠珍. 白花蛇舌草及水线草挥发性成

分分析[J]. 中药材, 2003, 26(8): 563-564.

- [2] 刘志刚, 罗佳波, 陈飞龙. 不同产地白花蛇舌草挥发性成分初步研究[J]. 中药新药与临床药理, 2005, 16(2): 132-134.
- [3] 杨帅, 杨文文, 胡金芳, 等. GC-MS 结合保留指数分析白花蛇舌草挥发性成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(9): 93-95.
- [4] Kovacevic M, Kac M. Solid-phase microextraction of hop volatiles-potential use for determination and verification of hop varieties [J]. J Chromatogr A, 2001, 918(1): 159-167.
- [5] Musellia A, Pau M, Desjobert J. Volatile constituents of *Achillea ligustica* All. by HS-SPME/GC/GC-MS. comparison with essential oils obtained by hydrodistillation from Corsica and Sardinia [J]. Chromatographia, 2009, 69(5/6): 575-585.
- [6] Nezdliia A, Parsa M. Study of the volatile compounds in *Artemisia absinthium* from Iran using HS/SPME/GC/MS [J]. Adv Appl Sci Res, 2010, 1(3): 174-179.
- [7] DENG C H, SONG G, HU Y M. Rapid determination of volatile compounds emitted from *chimonanthus praecox* flowers by HS-SPME-GC-MS [J]. Z Naturforsch C, 2004, 59(9/10): 636-640.
- [8] 孙文, 巢志茂, 王淳, 等. HS-SPME-GC-MS 技术对栝楼雌、雄花挥发性成分的差异研究[J]. 中国中药杂志, 2012, 37(11): 1570-1574.
- [9] 曹英夕, 张东, 杨立新, 等. 不同萃取纤维在半枝莲挥发性成分分析中的应用[J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(8): 51-55.

[责任编辑 顾雪竹]