

HS-SPME-GC-MS 和主成分分析红车轴草不同部位挥发油成分

何春兰¹, 张刚平¹, 王如意², 周平^{3*}

(1. 广东食品药品职业学院 医疗器械学院, 广州 510520;

2. 广东食品药品职业学院 实验实训中心, 广州 510520; 3. 暨南大学 生物医学工程系, 广州 510632)

[摘要] **目的:**分析红车轴草不同部位挥发油成分差异。**方法:**采用顶空固相微萃取法萃取红车轴草挥发油成分,结合气相色谱质谱联用法分析其组成,面积归一化法计算各成分的相对含量,主成分分析挥发油成分。**结果:**红车轴草茎、叶和花共鉴定出155种化合物,包括烃类55种、醇类29种、酮类23种、酯类13种、醛类21种、酸类2种、酚类3种、杂环及其他类化合物9种。茎鉴定出95种化合物,占挥发性成分的94.15%,主要含有35种烃类(39.14%),18种醇类(10.86%),16种酮类(19.61%),6种酯类(4.06%),11种醛类(7.48%);叶鉴定出89种化合物,占挥发性成分的95.17%,主要含有37种烃类(41.58%),16种醇类(14.88%),12种酮类(18.18%),3种酯类(9.27%),14种醛类(4.69%);花鉴定出78种化合物,占挥发性成分的91.66%,主要含有28种烃类(45.24%),12种醇类(4.81%),10种酮类(11.57%),8种酯类(6.65%),11种醛类(9.24%)。茎、叶和花3个样品获得的挥发油成分总峰面积分别为 0.56×10^9 , 1.14×10^9 , 0.55×10^9 ,叶中挥发油具有最大的峰面积。3个部位样品中共有成分为41种,但茎、叶和花含有特有成分分别为29,41,14种。2个主成分可代表3个样品的155种挥发油成分,样品之间的主成分分析综合评分具有较大差异,叶样品的综合评分最高。**结论:**红车轴草茎、叶和花挥发油成分种类和含量存在较大的差异。

[关键词] 红车轴草; 挥发油成分; 茎; 叶; 花; 气相色谱质谱联用

[中图分类号] R284.1;R22;R243;R2-03 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2018)05-0071-11

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2018050071

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20171125.1444.010.html>

[网络出版时间] 2017-11-25 14:44

Volatile Oil Compounds in Different Parts of *Trifolium pratense* Based on HS-SPME-GC-MS and Principal Component Analysis

HE Chun-lan¹, ZHANG Gang-ping¹, WANG Ru-yi², ZHOU Ping^{3*}

(1. Department of Medical Apparatus and Instruments, Guangdong Food and Drug Vocational College,

Guangzhou 510520, China; 2. Experimental Training Center, Guangdong Food and Drug Vocational

College, Guangzhou 510520, China; 3. Department of Biomedical Engineering,

Jinan University, Guangzhou 510632, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze the differences of volatile components in various parts of *Trifolium pratense*. **Method:** The volatile oils were extracted by the method of headspace solid phase micro-extraction. The chemical components were determined by GC-MS, quantified by the area normalization method, and analyzed by the principal component analysis. **Result:** Totally 155 volatile oil compounds were identified from stems, leaves and flowers of *T. pratense*, including 55 hydrocarbons, 29 alcohols, 23 ketones, 13 esters, 21 aldehydes, 2 acids, 3 phenols, and 9 heterocyclic and other compounds. Totally 95 compounds were identified from stems, accounting

[收稿日期] 20170906(022)

[基金项目] 广东省医学科学技术研究基金项目(B2017035);广东省中医药局科研项目(20171038);广东食品药品职业学院自然科学研究项目(2016YZ032);广东大学生创新创业训练计划项目(2017DC08)

[第一作者] 何春兰, 硕士, 助理研究员, 从事医学生物材料方面的研究, Tel:020-29164600, E-mail:hchunlan2012@163.com

[通信作者] *周平, 博士, 实验师, 从事生物医学工程方面的研究, Tel: 020-85228410, E-mail:zhouping_gz@163.com

for 94.15% of volatile components, mainly containing 35 kinds of hydrocarbons (39.14%), 18 alcohols (10.86%), 16 ketones (19.61%), 6 esters (4.06%) and 11 aldehydes (7.48%). Totally 89 compounds were identified from leaves, taking up 95.17% of volatile components, mainly containing 37 kinds of hydrocarbons (41.58%), 16 alcohols (14.88%), 12 ketones (18.18%), 3 esters (9.27%) and 14 aldehydes (4.69%). Totally 78 compounds were identified from flowers, occupying 91.66% of volatile components, mainly containing 28 kinds of hydrocarbons (45.24%), 12 alcohols (4.81%), 10 ketones (11.57%), 8 esters (6.65%) and 11 aldehydes (9.24%). The total peak areas of volatile oil obtained from the 3 samples of stems, leaves and flowers were respectively 0.56×10^9 , 1.14×10^9 and 0.55×10^9 , with the largest total peak area in volatile oil of leaves. There were 41 constituents in 3 parts in total; stems, leaves and flowers contained 29, 41 and 14 specific components, respectively. The 2 principal components could represent 155 kinds of volatile oil components of the 3 samples. The principal component analysis showed great differences among the samples, with the highest comprehensive score for leaves samples. **Conclusion:** There are great differences between species and content of volatile oil from stems, leaves and flowers of *T. pratense*.

[Key words] *Trifolium pratense*; volatile oil component; stem; leave; flower; GC-MS

红车轴草又名红三叶、三叶草、红花苜蓿等,属豆科车轴草属多年生草本植物^[1]。产地主要集中于云南、贵州、湖北等地^[2]。红车轴草是一种传统的民间用草药,主要用于止喘、止咳以及治疗局部溃疡等^[3]。近年来研究发现,红车轴草在改善更年期综合征、抗骨质疏松等疾病方面有显著的疗效^[4-6]。

挥发油是广泛存在于植物中的一类具有芳香气味的成分,是中药的重要有效成分,主要包括萜类、芳香族、脂肪族化合物及其含氧衍生物等。多数挥发油或含挥发油的中草药在临床上具有一定的药理活性,如解热镇痛、抑菌消炎、抗过敏、抗突变等作用^[7]。目前红车轴草挥发油成分的研究较少,有研究采用 Tenax trapping 和 GLC-MS 技术分析了可能作为潜在昆虫诱导剂的红车轴草花、种子和叶中的挥发性成分^[8]。马强等^[9]采用水蒸气蒸馏法提取红车轴草挥发油,气相色谱质谱联用仪(GC-MS)鉴定出 81 种化合物。郑鹏等^[10]采用索氏提取法提取红车轴草种子中的脂溶性成分,GC-MS 鉴定出 6 种脂溶性成分。这些研究对了解红车轴草挥发油成分有一定的帮助,但未能全面分析红车轴草茎、叶和花之间挥发油成分的差异。

近年来利用新技术测定中草药挥发油成分为药用天然产物的研究热点^[11],为探究和评价药材不同部位之间药效质量差异,广大学者对多种中草药不同部位的挥发油成分进行了研究^[12-16]。林培玲等^[17]通过 GC-MS 比较分析草珊瑚中根、茎、叶挥发油类化学成分的差异,发现 3 个部位挥发油化学成分在种类和主要成分含量都存在较大差异,为评价

草珊瑚药效质量提供了实验依据。曹利等^[18]采用顶空固相微萃取结合气相色谱质谱联用技术(HS-SPME-GC-MS)分析蕲艾不同部位的挥发性成分,发现艾叶为蕲艾的最佳药用部位。HS-SPME-GC-MS 因其操作高效快捷,已被广泛应用于中草药挥发性成分的测定和鉴定^[19]。主成分分析(principal component analysis, PCA)通过简化和降维技术,其不考虑样品的分类信息,将高维变量数据信息进行降维后对样品直接进行判断,已在多种中草药挥发油成分中得到应用^[20-21]。

目前未有采用 HS-SPME-GC-MS 研究红车轴草不同部位挥发油成分之间的差异报道。为探讨不同部位对红车轴草挥发油成分及其含量的影响,本实验采用 HS-SPME-GC-MS 分析红车轴草不同部位挥发油成分,以期为我国红车轴草资源的开发利用提供参考。

1 材料

AK-98 型粉碎机(温岭市奥力中药机械有限公司);顶空萃取瓶(上海安普科学仪器有限公司);QP2010 Ultra 型气相色谱质谱联用仪(日本岛津制作所);手动 SPME 进样手柄,50 μm 二乙苯基/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷萃取头(美国 Supelco 公司)。实验用红车轴草采购于贵州,经广东食品药品职业学院中药学院欧阳蒲月副教授鉴定为豆科红车轴草 *Trifolium pratense* 的干燥全草。

2 方法

2.1 顶空固相微萃取样品制备^[22] 取干燥的红车轴草不同部位药材样品,粉碎过 80 目筛备用。采用顶空固相微萃取法来获得所要检测的挥发油成分。

称取样品粉末 1.0 g,置于 15 mL 顶空瓶中,密封,80 °C 下平衡 20 min,将萃取头插入 250 °C 的 GC 进样口老化 20 min,然后插入经过平衡的装有样品的顶空瓶中,于 80 °C 下吸附 40 min。

2.2 GC-MS 分析条件

2.2.1 色谱条件 Rts-5MS 型色谱柱(0.25 mm × 30 m,0.25 μm);程序升温(起始温度 40 °C 保持 2 min,以 3 °C · min⁻¹ 升至 140 °C,保持 5 min,以 4 °C · min⁻¹ 升至 180 °C,保持 10 min,以 10 °C · min⁻¹ 升至 250 °C),载气高纯氦气(99.999%),流速设定 0.8 mL · min⁻¹,进样口温度 250 °C,接口温度 280 °C,解吸温度 250 °C,解吸时间为 5 min。不分流进样。GC 总时间 67.33 min。

2.2.2 质谱条件 电子轰击(EI)离子源,电子能量 70 eV,离子源温度 230 °C,质量扫描范围 m/z 35 ~ 500。收集时间 67 min。

2.3 数据处理

2.3.1 定性分析 挥发油物质通过 NIST11 标准谱库进行检索,与标准谱图对比进行定性分析,取相似度 >80% 的挥发油成分。

2.3.2 定量分析 采用面积归一化法进行半定量分析,求得各挥发油成分在不同样品挥发性成分中的相对含量。

2.3.3 主成分分析 采用 SPSS 20.0 软件对挥发油成分进行因子分析,根据相关系数列出相关矩阵,求出特征根及其相应的特征向量。根据每个样品有关成分相对含量的标准化值及特征根、特征向量计算出各主成分值,并计算每个样品的综合评分。其他数据采用 Microsoft Excel 2010 软件进行处理。

3 结果与分析

3.1 不同部位挥发油成分分析 由图 1,表 1 可知,红车轴草茎、叶和花共鉴定出挥发油成分 155 种,包括烃类 55 种、醇类 29 种、酮类 23 种、酯类 13 种、醛类 21 种、酸类 2 种、酚类 3 种、杂环及其他类化合物 9 种。红车轴草茎中鉴定出 95 个化合物,占挥发油总量的 94.15%。其中相对含量较高的化合物为 6,10,14-三甲基-2-十五烷酮(10.6%),2,6-二叔丁基对甲酚(8.79%),(*E*)- β -金合欢烯(4.45%),顺式- β -金合欢烯(5.18%),2,6,10-三甲基-十五烷(5%),共占挥发油组分的 29.57%。红车轴草叶中鉴定出 89 个化合物,占挥发油成分总量的 95.17%。其中相对含量较高的化合物为石竹烯(5.1%), β -桉叶烯(4.71%),6,10,14-三甲基-2-十五烷酮(4.65%),4-甲基-1-(1-甲基乙基)二环

[3.1.0]己烷-3-酮(4.36%),共占挥发油成分的 18.82%。红车轴草花中鉴定出 78 个化合物,占挥发油成分总量的 91.66%。其中相对含量较高的化合物为 6,10,14-三甲基-2-十五烷酮(6.86%),2,6-二叔丁基对甲酚(10.03%),十九烷(5.65%), α -姜黄烯(5.06%),共占挥发油成分的 27.6%。

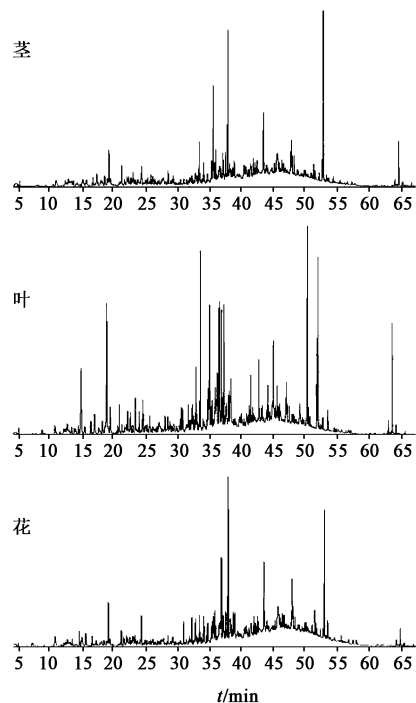


图 1 红车轴草不同部位挥发油成分总离子流
Fig.1 Total ion current chromatogram of volatile oils in different parts of *Trifolium pratense*

3.2 不同部位挥发油种类和含量差异 由表 1 和表 2 可知,从挥发油成分种类结果来分析,红车轴草茎挥发油成分共有 8 类物质,主要含有 35 种烃类(39.14%),18 种醇类(10.86%),16 种酮类(19.61%),6 种酯类(4.06%),11 种醛类(7.48%);叶挥发油成分共有 8 类物质,分别为 37 种烃类(41.58%),16 种醇类(14.88%),12 种酮类(18.18%),3 种酯类(9.27%),14 种醛类(4.69%);花挥发油成分共有 8 类物质,分别为 28 种烃类(45.24%),12 种醇类(4.81%),10 种酮类(11.57%),8 种酯类(6.65%),11 种醛类(9.24%)。

峰面积是各挥发油成分丰度的表征,能够体现样品中所含成分的丰富程度。从挥发油成分含量结果来分析,茎、叶和花 3 个样品获得的挥发油成分总峰面积分别为 0.56×10^9 , 1.14×10^9 , 0.55×10^9 ,叶中挥发油具有最大的峰面积,茎和花挥发油总峰面

表 1 红车轴草不同部位的挥发油成分和相对质量分数

Table 1 Volatile oils and their relative percentages in different parts of *Trifolium pratense*

No.	t_R /min	化合物英文名	化合物中文名	分子式	相对分子质量	相对质量分数/%		
						茎	叶	花
1	10.762	benzaldehyde	苯甲醛*	C ₇ H ₆ O	106	0.68	0.44	1.08
2	12.179	1-octen-3-ol	1-辛烯-3-醇	C ₈ H ₁₆ O	128	0.37	-	-
3	12.698	furan,2-pentyl	2-戊基呋喃	C ₉ H ₁₄ O	138	0.50	-	0.46
4	13.443	octanal	辛醛*	C ₈ H ₁₆ O	128	0.32	0.23	0.49
5	13.850	2,4-heptadienal	2,4-庚二烯醛	C ₇ H ₁₀ O	110	-	0.19	-
6	14.554	<i>o</i> -cymene	邻-异丙基苯	C ₁₀ H ₁₄	134	-	0.32	1.07
7	14.956	eucalyptol	桉叶油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	-	3.09	-
8	14.961	1-octyn-3-ol,4-ethyl	4-乙基-1-辛炔-3-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.75	-	-
9	15.130	benzyl alcohol	苯甲醇	C ₇ H ₈ O	108	0.23	-	-
10	15.399	3-octen-2-one	3-辛烯-2-酮	C ₈ H ₁₄ O	126	0.19	-	-
11	15.538	benzeneacetaldehyde	苯乙醛*	C ₈ H ₈ O	120	0.38	0.19	0.79
12	16.514	butane-1,1-dicarbonitrile,1-cyclohexyl-3-methyl	1-环己基-3-甲基-丁烷-1,1-二甲腈	C ₁₃ H ₂₀ N ₂	204	-	0.62	-
13	16.522	1,5-heptadien-4-one,3,3,6-trimethyl	蒿酮	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.65	-	0.70
14	17.098	3,5-octadien-2-one	3,5-辛二烯-2-酮*	C ₈ H ₁₂ O	124	0.95	0.65	0.36
15	17.311	1-octanol	1-辛醇	C ₈ H ₁₈ O	130	0.21	-	-
16	18.789	1,6-octadien-3-ol,3,7-dimethyl	芳樟醇*	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.40	0.34	0.21
17	18.870	ethanone,1-(2-methyl-1-cyclopenten-1-yl)	1-(2-甲基-1-环戊烯基)乙酮	C ₈ H ₁₂ O	124	0.34	-	-
18	18.877	2-cyclopenten-1-one,3,4,4-trimethyl	3,4,4-三甲基-2-环戊烯-1-酮	C ₈ H ₁₂ O	124	-	-	0.17
19	19.024	bicyclo[3.1.0]hexan-3-one,4-methyl-1-(1-methylethyl)	4-甲基-1-(1-甲基乙基)二环[3.1.0]己烷-3-酮	C ₁₀ H ₁₆ O	152	-	4.36	-
20	19.027	nonanal	壬醛	C ₉ H ₁₈ O	142	2.02	-	2.19
21	19.278	phenylethylalcohol	苯乙醇*	C ₈ H ₁₀ O	122	0.46	0.20	0.21
22	19.600	thujone	崖柏酮	C ₁₀ H ₁₆ O	152	-	0.79	-
23	20.577	1,3,3-trimethylcyclohex-1-ene-4-carboxaldehyde	1,3,3-三甲基环己基-1-烯基-4-甲醛	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.19	-	-
24	20.746	bicyclo[3.1.1]heptan-3-ol,6,6-dimethyl-2-methylene	(-)-反式-1-松香芹醇	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.24	-	-
25	20.765	bicyclo[3.1.0]hexan-3-ol,4-methylene-1-(1-methylethyl)	4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-二环[3.1.0]-3-己醇	C ₁₀ H ₁₆ O	152	-	0.23	-
26	20.925	2,6,6-trimethyl-2-cyclohexene-1,4-dione	2,6,6-三甲基-2-环己烯-1,4-二酮	C ₉ H ₁₂ O ₂	152	-	-	0.17
27	21.444	dehydromevalonic lactone	脱氢甲羟戊内酯	C ₆ H ₈ O ₂	112	0.38	-	0.57
28	21.560	cyclohexanone,5-methyl-2-(1-methylethyl)	异薄荷酮	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.21	-	-
29	21.842	2-nonenal	反式-2-壬醛*	C ₉ H ₁₆ O	140	0.83	0.20	0.85
30	22.088	4-hexen-1-ol,5-methyl-2-(1-methylethenyl)	5-甲基-2-(1-甲烯基)-4-己烯-1-醇*	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.61	0.46	0.32
31	22.372	bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol,1,7,7-trimethyl	2-茨醇*	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.57	0.85	0.51
32	22.536	1-nonanol	1-壬醇*	C ₉ H ₂₀ O	144	0.43	0.17	0.21
33	22.837	3-cyclohexen-1-ol,4-methyl-1-(1-methylethyl)	(-)-4-萜品醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	-	0.80	-

续表 1

No.	t_R /min	化合物英文名	化合物中文名	分子式	相对分子质量	相对质量分数/%		
						茎	叶	花
34	23.165	ethanol,1-(2-butoxyethoxy)	1-(2-丁氧基乙氧基)-乙醇	C ₈ H ₁₈ O ₃	162	-	-	0.78
35	23.339	benzaldehyde,2-hydroxy-4-methyl	2-羟基-4-甲基苯甲醛	C ₈ H ₈ O ₂	136	-	-	0.29
36	23.490	2-decanone	2-癸酮	C ₁₀ H ₂₀ O	156	0.18	-	-
37	23.574	α -terpineol	α -松油醇*	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.22	1.06	0.18
38	23.735	2,3-dihydro-2,2,6-trimethylbenzaldehyde	2,3-二氢-2,2,6-三甲基苯甲醛	C ₁₀ H ₁₄ O	150	-	0.17	-
39	24.103	bicyclo [3. 1. 1] hept-3-en-2-one, 4, 6, 6-trimethyl	4,6,6-三甲基二环[3.1.1]庚-3-烯-2-酮	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.51	-	0.34
40	24.191	decanal	癸醛*	C ₁₀ H ₂₀ O	156	0.80	0.61	1.35
41	24.716	methanesulfonic acid,2-(2-hydroxy-hexahydropentalen-3-yl)-ethyl ester	2-(2-羟基-3a-六氢环戊基)-乙酯-甲基磺酸	C ₁₁ H ₂₀ O ₄ S	248	0.39	-	-
42	24.784	2-cyclohexen-1-ol, 2-methyl-5-(1-methylethenyl)	2-甲基-5-(1-甲基乙烯基)-2-环己烯-1-醇	C ₁₀ H ₁₆ O	152	-	1.20	-
43	24.860	benzothiazole	苯并噻唑	C ₇ H ₅ NS	135	0.26	-	0.26
44	25.243	2-cyclohexen-1-ol,1-methyl-4-(1-methylethenyl)	1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)-2-环己烯-1-醇	C ₁₀ H ₁₆ O	152	-	0.30	-
45	25.310	benzene,2-methoxy-4-methyl-1-(1-methylethyl)	2-甲氧基-4-甲基-1-(1-甲基乙基)苯	C ₁₁ H ₁₆ O	164	0.26	-	-
46	25.621	cyclohexanone,5-methyl-2-(1-methylethylidene)	5-甲基-2-(1-甲基亚乙基)环己酮	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.53	-	0.19
47	26.200	2-hexanoylfuran	正戊基-2-呋喃酮	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	166	0.37	-	-
48	26.376	benzaldehyde,4-methoxy	4-甲氧基-3-苯甲醛	C ₈ H ₈ O ₂	136	-	0.23	-
49	26.837	2-tridecenal	2-十三烯醛	C ₁₃ H ₂₄ O	196	0.36	-	-
50	26.846	9, 12, 15-octadecatrienoic acid, 2, 3-bis (acetyloxy) propyl ester	9,12,15-十八碳三烯酸-2,3-二乙酰氧基-丙酯	C ₂₅ H ₄₀ O ₆	436	-	0.20	-
51	27.421	ethanone,1-(2-hydroxy-5-methylphenyl)	2-羟基-5-甲基苯乙酮	C ₉ H ₁₀ O ₂	150	0.43	-	-
52	27.627	nonanoic acid	壬酸*	C ₉ H ₁₈ O ₂	158	0.76	0.32	0.13
53	27.876	bornyl acetate	乙酸冰片酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂		-	0.19	-
54	28.308	2-undecanone	2-十一酮*	C ₁₁ H ₂₂ O	170	0.85	0.64	0.41
55	28.746	pentadecane	十五烷	C ₁₅ H ₃₂	212	0.16	-	-
56	28.751	tridecane	十三烷	C ₁₃ H ₂₈	184	-	0.47	-
57	29.002	undecanal	十一醛	C ₁₁ H ₂₂ O	170	-	0.32	-
58	29.235	1,3-cyclopentadiene,5,5-dimethyl-1-ethyl	5,5-二甲基-1-乙基-1,3-环戊二烯	C ₉ H ₁₄	122	-	0.20	-
59	30.011	1-cyclohexene-1-ethanol,2,6,6-trimethyl	2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-乙醇	C ₁₁ H ₂₀ O	168	0.13	-	-
60	30.567	2H-2,4a-ethanonaphthalene,1,3,4,5,6,7-hexahydro-2,5,5-trimethyl	1,3,4,5,6,7-六氢-2,5,5-三甲基-二氢-2,4 α -亚乙烯基萘	C ₁₅ H ₂₄	204	-	0.19	-
61	30.752	α -cubebene	(-)- α -葑烯油烯*	C ₁₅ H ₂₄	204	0.40	0.41	0.99
62	30.923	eugenol	丁香酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	-	0.74	-
63	31.132	aromadendrene, dehydro	脱氢香橙烯	C ₁₅ H ₂₂	202	-	0.71	-
64	31.180	2(3H)-furanone, dihydro-5-pentyl	二氢-5-戊烷基-2(3H)-呋喃	C ₉ H ₁₆ O ₂	156	0.44	-	0.21
65	31.510	2-undecenal	2-十一烯醛	C ₁₁ H ₂₀ O	168	0.30	-	-
66	31.793	butyric acid, tridecyl ester	丁酸十三烷基酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	0.34	-	0.15
67	31.890	decane,3,8-dimethyl	3,8-二甲基-癸烷	C ₁₂ H ₂₆	170	0.17	0.16	-

续表 1

No.	t_R /min	化合物英文名	化合物中文名	分子式	相对分子质量	相对质量分数/%		
						茎	叶	花
68	32.007	copaene	(-)- α -蒎烯*	$C_{15}H_{24}$	204	0.48	0.69	1.32
69	32.116	hexadecane,2,6,10,14-tetramethyl	植烷	$C_{20}H_{42}$	282	0.27	0.26	-
70	32.346	(-)- β -bourbonene	β -波旁烯*	$C_{15}H_{24}$	204	0.27	0.42	0.26
71	32.836	1-tetradecene	1-十四烯	$C_{14}H_{28}$	196	0.43	-	-
72	32.836	trichloroacetic acid, dodecyl ester	三氯乙酸-十二烷基酯	$C_{14}H_{25}Cl_3O_2$	332	-	-	0.38
73	32.837	3-hexadecene	3-十六碳烯	$C_{16}H_{32}$	224	-	0.46	-
74	33.065	methyleugenol	甲基丁香酚	$C_{11}H_{14}O_2$	178	0.77	-	0.29
75	33.217	tetradecane	十四烷*	$C_{14}H_{30}$	198	2.08	1.59	1.73
76	33.380	1H-cycloprop[e]azulene, 1a,2,3,4,4a,5,6,7b-octahydro-1,1,4,7-tetramethyl	1,1,4,7-四甲基-1a,2,3,4,4a,5,6,7b-八氢-1H-环丙[e]奥	$C_{15}H_{24}$	204	-	0.47	0.19
77	33.400	1H-cycloprop[e]azulene, decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene	1,1,7-三甲基-4-亚甲基-十氢-1H-环丙[e]奥	$C_{15}H_{24}$	204	0.11	-	-
78	33.510	tetradecanal	十四碳醛*	$C_{14}H_{28}O$	212	0.18	0.23	0.35
79	33.885	caryophyllene	石竹烯*	$C_{15}H_{24}$	204	1.31	5.10	1.96
80	34.336	(-)- β -cubebene	β -葶澄茄油烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.25	0.39	-
81	34.462	2-butanone, 4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)	二氢- β -紫罗兰酮	$C_{13}H_{22}O$	194	-	0.48	-
82	34.515	bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)	2,6-二甲基-6-(4-甲基-3-戊烯基)双[3.1.1]庚-2-烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.62	-	0.93
83	34.640	ethanone, 1-(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)	1-(2-羟基-4-甲氧苯基)乙酮	$C_9H_{10}O_3$	166	0.17	-	-
84	34.685	alloaromadendrene	香树烯	$C_{15}H_{24}$	204	-	0.17	-
85	35.014	dimethyl phthalate	邻苯二甲酸二甲酯	$C_{10}H_{10}O_4$	194	-	0.43	-
86	35.106	5,9-undecadien-2-one, 6,10-dimethyl	(E)-6,10-二甲基-5,9-十一烷二烯-2-酮*	$C_{13}H_{22}O$	194	1.46	1.21	0.89
87	35.385	cis- β -farnesene	顺式- β -金合欢烯	$C_{15}H_{24}$	204	5.18	-	-
88	35.386	β -bisabolene	β -甜没药烯	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	1.26
89	35.398	(E)- β -farnesene	(E)- β -金合欢烯	$C_{15}H_{24}$	204	-	3.61	-
90	35.500	heptadecane, 2,6,10,15-tetramethyl	2,6,10,15-四甲基十七烷	$C_{21}H_{44}$	296	0.26	-	0.22
91	35.784	hexadecane	十六烷*	$C_{16}H_{34}$	226	1.57	0.74	0.83
92	36.281	γ -muurolene	γ -衣兰油烯*	$C_{15}H_{24}$	204	0.93	2.39	1.38
93	36.465	β -ionone	β -紫罗兰酮	$C_{13}H_{20}O$	192	-	0.84	-
94	36.563	benzene, 1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl	α -姜黄烯*	$C_{15}H_{22}$	202	0.94	2.12	5.06
95	36.720	(E,E)-7,11,15-trimethyl-3-methylene-hexadeca-1,6,10,14-tetraene	(E,E)-7,11,15-三甲基-3-亚甲基-十六烷-1,6,10,14-四烯	$C_{20}H_{32}$	272	-	-	0.26
96	36.909	naphthalene, decahydro-4a-methyl-1-methylene-7-(1-methylethenyl)	β -桉叶烯*	$C_{15}H_{24}$	204	2.19	4.71	2.49
97	37.040	eicosane	二十烷	$C_{20}H_{42}$	282	0.42	-	-
98	37.257	naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-4a,8-dimethyl-2-(1-methylethenyl)	芹子烯*	$C_{15}H_{24}$	204	1.69	3.77	1.73
99	37.412	α -muurolene	α -衣兰油烯*	$C_{15}H_{24}$	204	0.51	0.38	0.68
100	37.660	butylated hydroxytoluene	2,6-二叔丁基对甲酚	$C_{15}H_{24}O$	220	8.79	-	10.03

续表 1

No.	t_R /min	化合物英文名	化合物中文名	分子式	相对分子质量	相对质量分数/%		
						茎	叶	花
101	37.670	cyclopropanecarboxylic acid, 1-hydroxy-, (2,6-di-butyl-4-methylphenyl) ester	1-羟基-(2,6-二丁基-4-苯乙酸)酯-环丙甲酸	$C_{19}H_{28}O_3$	304	-	3.87	-
102	37.992	3-nonen-5-one	3-壬烯-5-酮*	$C_9H_{16}O$	140	1.79	1.17	1.48
103	38.111	cubenol	库贝醇	$C_{15}H_{26}O$	222	0.72	-	-
104	38.136	naphthalene, 1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 8a-octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)	7-甲基-4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 8a-八氢-萘	$C_{15}H_{24}$	204	-	0.82	-
105	38.443	naphthalene, 1, 2, 3, 5, 6, 8a-hexahydro-4, 7-dimethyl-1-(1-methylethyl)	4, 7-二甲基-1-(1-甲基基)-1, 2, 3, 5, 6, 8a-六氢-萘*	$C_{15}H_{24}$	204	0.86	1.31	1.84
106	38.674	2 (4H)-benzofuranone, 5, 6, 7, 7a-tetrahydro-4, 4, 7a-trimethyl	二氢猕猴桃内酯*	$C_{11}H_{16}O_2$	180	1.65	3.02	2.19
107	39.424	dnaphthalene, 1, 2, 4a, 5, 6, 8a-hexahydro-4, 7-dimethyl-1-(1-methylethyl)	4, 7-二甲基-1-(1-甲基基)-1, 2, 4a, 5, 6, 8a-六氢-萘	$C_{15}H_{24}$	204	-	0.38	-
108	40.459	cyclohexane, (cyclopentylmethyl)	环戊基甲基-环己烷	$C_{12}H_{22}$	166	1.28	-	-
109	40.467	1, 5-dicyclopentyl-3-(2-cyclopentylethyl)-2-pentene	1, 5-二环戊基-3-(2-环戊基乙基)-2-戊烯	$C_{22}H_{38}$	302	-	0.80	-
110	40.900	pentadecane, 4-methyl	4-甲基-十五烷	$C_{16}H_{34}$	226	0.68	0.37	-
111	41.267	heptadecane, 2-methyl	2-甲基-十七烷	$C_{18}H_{38}$	254	-	0.52	-
112	41.381	9-undecenal, 2, 6, 10-trimethyl	2, 6, 10-三甲基-9-烯-十一醛	$C_{14}H_{26}O$	210	-	0.38	-
113	41.919	caryophyllene oxide	石竹素*	$C_{15}H_{24}O$	220	0.83	1.79	1.15
114	42.249	diethyl phthalate	邻苯二甲酸二乙酯*	$C_{12}H_{14}O_4$	222	0.93	0.96	1.84
115	42.825	cis-9-hexadecenal	(Z)-9-十六碳烯醛	$C_{16}H_{30}O$	238	-	0.18	-
116	43.058	pentadecane, 8-hexyl	8-己基-十五烷	$C_{21}H_{44}$	296	0.22	-	-
117	43.243	nonadecane	十九烷*	$C_{19}H_{40}$	268	4.09	2.64	5.65
118	43.713	tridecanal	十三醛	$C_{13}H_{26}O$	198	0.78	-	1.46
119	44.676	tetracyclo [6. 3. 2. 0 (2, 5) . 0 (1, 8)] tridecan-9-ol, 4, 4-dimethyl	4, 4-二甲基-四环 [6. 3. 2. 0 (2, 5) . 0 (1, 8)] 十三烷-9-醇	$C_{15}H_{24}O$	220	-	1.34	0.68
120	45.422	pentadecane, 2, 6, 10-trimethyl	2, 6, 10-三甲基-十五烷*	$C_{18}H_{38}$	254	5.00	1.41	4.03
121	45.535	1H-cycloprop [e] azulene, 1a, 2, 3, 5, 6, 7, 7a, 7b-octahydro-1, 1, 4, 7-tetramethyl	绿花烯	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	1.72
122	45.562	androstan-17-one, 3-ethyl-3-hydroxy	3-羟基-3-乙基-17-甾烷酮	$C_{21}H_{34}O_2$	318	-	2.84	-
123	45.705	cyclohexane, decyl	癸基环己烷	$C_{16}H_{32}$	224	-	0.32	-
124	45.843	tetradecane, 4-methyl	4-甲基十四烷	$C_{15}H_{30}$	210	-	-	0.83
125	45.997	2-propenal, 3-(2, 6, 6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)	3-(2, 6, 6-三甲基-1-环己烯基)-2-丙烯醛	$C_{12}H_{18}O$	178	-	0.54	-
126	46.120	1-decanol, 2-hexyl	2-己基-1-癸醇	$C_{16}H_{34}O$	242	2.52	0.86	-
127	46.124	octacosane	二十八烷	$C_{28}H_{58}$	394	-	-	1.50
128	46.390	2-methyloctacosane	2-甲基二十八烷	$C_{29}H_{60}$	408	0.88	-	-
129	46.594	1-hexadecanol	1-十六烷醇	$C_{16}H_{34}O$	242	-	1.37	-
130	46.916	7R, 8R-8-hydroxy-4-isopropylidene-7-methylbicyclo [5. 3. 1] undec-1-ene	7R, 8R-8-羟基-4-异亚丙基-7-甲基二环 [5. 3. 1] -1-十二烯	$C_{15}H_{24}O$	220	-	0.36	-
131	47.390	2-pentadecanone	2-十五烷酮	$C_{15}H_{30}O$	226	0.38	-	-
132	47.587	heptadecane	十七烷*	$C_{17}H_{36}$	240	2.09	1.06	2.86

续表 1

No.	t_R /min	化合物英文名	化合物中文名	分子式	相对分子质量	相对质量分数/%		
						茎	叶	花
133	47.701	pentadecane,2,6,10,14-tetramethyl	2,6,10,14-四甲基十五烷*	C ₁₉ H ₄₀	268	1.74	1.13	2.66
134	48.044	pentadecanal	十五醛	C ₁₅ H ₃₀ O	226	1.20	0.78	-
135	48.583	1-decanol,2-octyl	2-辛基-1-癸醇	C ₁₈ H ₃₈ O	270	0.66	-	-
136	48.736	1-dodecanol,3,7,11-trimethyl	3,7,11-三甲基-1-十二醇	C ₁₅ H ₃₂ O	228	0.33	-	0.75
137	48.744	acetic acid, 3, 7, 11, 15-tetramethyl-hexadecyl ester	乙酸-3,7,11,15-四甲基-十六烷基酯	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340	-	0.45	-
138	48.953	7-isopropenyl-1,4a-dimethyl-4,4a,5,6,7,8-hexahydro-3H-naphthalen-2-one	7-异丙烯基-1,4a-二甲-4,4a,5,6,7,8-六氢萘-2(3H)-酮	C ₁₅ H ₂₂ O	218	-	0.40	-
139	49.151	heptadecane,8-methyl	8-甲基-十七烷	C ₁₈ H ₃₈	254	-	0.32	-
140	49.155	heneicosane	二十一烷*	C ₂₁ H ₄₄	296	0.31	0.35	0.48
141	49.335	3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyde	3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醛	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	234	-	-	0.42
142	49.652	7-hexadecenal	(Z)-7-十六碳烯醛	C ₁₆ H ₃₀ O	238	0.52	-	1.00
143	49.866	2-methyltetracosane	2-甲基二十四烷	C ₂₅ H ₅₂	352	0.43	0.34	-
144	50.112	heptadecane,3-methyl	3-甲基-十七烷	C ₁₈ H ₃₈	254	0.24	-	0.24
145	51.327	2-methylhexacosane	2-甲基二十六烷	C ₂₇ H ₅₆	380	-	0.40	0.68
146	51.957	2-butenal,2-methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)	2-甲基-4-(2,2,6-三甲基-1-环己烯基)-2-丁烯醛	C ₁₄ H ₂₂ O	242	-	-	0.43
147	52.452	phytol, acetate	植醋酸	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	338	-	2.42	0.55
148	52.629	2-pentadecanone, 6,10,14-trimethyl	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮*	C ₁₈ H ₃₆ O	268	10.60	4.65	6.86
149	52.893	6,10,14-trimethyl-pentadecan-2-ol	6,10,14-三甲基-十五烷-2-醇	C ₁₈ H ₃₈ O	270	-	-	0.14
150	53.134	1,2-benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	邻苯二甲酸二异丁酯*	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	0.50	0.15	1.00
151	54.206	3,7,11,15-tetramethyl-2-hexadecen-1-ol	3,7,11,15-四甲基-2-己烯-1-醇*	C ₂₀ H ₄₀ O	296	0.40	0.62	0.20
152	56.389	hexadecanoic acid,methyl ester	棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	0.26	-	0.23
153	57.628	dibutyl phthalate	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	-	-	0.29
154	64.434	phytol	叶绿醇*	C ₂₀ H ₄₀ O	296	1.61	1.99	0.62
155	65.052	cyclopentanone, 2-(5-oxohexyl)	2-(5-氧代己基)环戊酮	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	182	-	0.15	-

注：*表示共有成分；-表示未检测出。

积无差异。由图 2 也可看出,除酚类化合物外,叶中的其他 7 类物质峰面积均高于茎和叶。3 个部位样品各挥发油成分之间含量具较大的差异。据此分析,相同质量的材料和同样的分析方法,红车轴草叶中具有含量最丰富的挥发油成分。

3.3 不同部位挥发油共有成分和特有成分分析

从挥发油成分的共有成分和特有成分结果来分析,茎、叶和花 3 个样品中共有成分数量为 41 种,分别占茎、叶和花鉴定挥发油成分数量的 43.16%, 46.07%, 52.56%。41 种共有成分相对质量分数之和分别为 54.67%, 52.37%, 59.63%。据此分析 3 个样品挥发油成分种类至多有 52% 的一致性,表明 3 个样品挥发油成分之间具有较大的差异。共有成

分之间的含量也具有较大的差别,例如 6,10,14-三甲基-2-十五烷酮在茎、叶和花中相对质量分数分别为 10.60%, 4.65%, 6.86%。

从样品之间成分差异分析,茎比叶多 47 种成分,比花多 36 种成分,叶比花多 48 种成分。3 个样品挥发油成分对比,茎特有成分为 29 种,占挥发油总成分的 15.76%,主要特有成分为顺式-β-金合欢烯(5.18%)和环戊基甲基-环己烷(1.28%);叶特有成分为 41 种,占挥发油总成分的 34.69%,主要特有成分为 4-甲基-1-(1-甲基乙基)二环[3.1.0]己烷-3-酮(4.36%),1-羟基-(2,6-二丁基-4-苯乙酸)酯-环丙甲酸(3.87%),(E)-β-金合欢烯(3.61%),3-羟基-3-乙基-17-甾烷酮(2.84%),1-十六烷醇

表 2 红车轴草不同部位挥发油成分种类和相对质量分数

Table 2 Types and relative percentages of volatile oils in different parts of *Trifolium pratense*

类别	茎		叶		花	
	数量 / 个	相对质量分数 / %	数量 / 个	相对质量分数 / %	数量 / 个	相对质量分数 / %
烃类	35	39.14	37	41.58	28	45.24
醇类	18	10.86	16	14.88	12	4.81
酮类	16	19.61	12	18.18	10	11.57
酯类	6	4.06	3	9.27	8	6.65
醛类	11	7.48	14	4.69	11	9.24
酸类	1	0.76	2	2.74	2	0.68
酚类	2	9.56	1	0.74	2	10.32
杂环及其他类化合物	6	2.68	4	3.09	5	3.15

表 3 主成分的特征值及其贡献率

Table 3 Eigenvalues of principal components contribution and their cumulative contribution

主成分	初始特征值	贡献率 / %	累积贡献率 / %
1	93.427	60.276	60.276
2	61.573	39.724	100

理可得到特征向量,见表 4。各特征向量挥发油物质相对含量数据通过 SPSS 20.0 软件标准化后,各主成分得分见表 5。通过 $Y = 0.603Y_1 + 0.397Y_2$ 计算即可得每个样品的综合评分 Y 。各项系数为各主成分的贡献率, Y_1, Y_2 为各主成分的评分。

从表 4 可以看出挥发油的主要化合物中第 1 主成分和苯甲醛,4-乙基-1-辛炔-3-醇,3-辛烯-2-酮,1-环己基-3-甲基-丁烷-1,1-二甲腈,1-辛醇,崖柏酮,4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-双环[3.1.0]-3-己醇,脱氢甲羟戊内酯,5-甲基-2-(1-甲乙烯基)-4-己烯-1-醇,2-甲氧基-4-甲基-1-(1-甲基乙基)苯,9,12,15-十八碳三烯酸-2,3-二乙酰氧基-丙酯,脱氢香橙烯,植烷,香树烯,7-甲基-4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢-萘,二氢猕猴桃内酯,癸基环己烷,8-甲基-十七烷,7-异丙烯基-1,4a-二甲基-4,4a,5,6,7,8-六氢萘-2(3H)-酮高度正相关,其载荷分别为 0.996 0,0.996 0,0.919 0,0.996 0,0.996 0,0.996 0,0.996 0,0.969 0,0.996 0,0.996 0,0.996 0,0.996 0,0.953 0,0.996 0,0.996 0,0.881 0,0.996 0,0.996 0,0.996 0,可以认为以上 19 种物质是第 1 主成分的基本代表。第 2 主成分和 1-辛烯-3-醇,2-戊基呋喃,异薄荷酮,正戊基-2-呋喃酮,顺式- β -金合欢烯,8-己基-十五烷,2-辛基-1-癸醇高度正相关,其载荷分别为 0.907 0,0.907 0,0.907 0,0.907 0,0.966 0,0.907 0,0.907 0,因此认为以上 7 种物质是第 2 主成分的基本代表。

由表 5 可知,主成分综合评分(Y 值)中,叶得分最高,其次为茎、花。由此表明,3 个不同部位红车轴草的挥发油成分经主成分分析表现出明显的差异。

4 结论

采用 HS-SPME-GC-MS 联用分析鉴定红车轴草不同部位挥发油成分,共检测出 155 种,包括烃类 55 种、醇类 29 种、酮类 23 种、酯类 13 种、醛类 21 种、酸类 2 种、酚类 3 种、杂环及其他类化合物 9 种。红车轴草不同部位挥发油成分种类存在差异,茎、叶和花分别鉴定出挥发油成分为 95,89,78 种。茎、叶

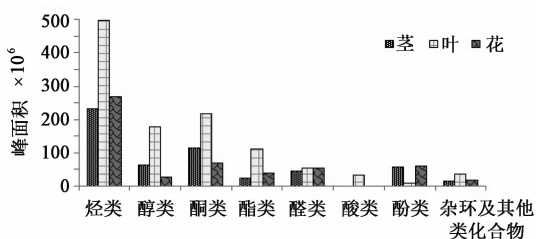


图 2 红车轴草不同部位挥发油峰面积比较

Fig. 2 Comparison of peak areas of volatile oils in different parts of *Trifolium pratense*

(1.37%);花特有成分为 14 种,占挥发油总成分的 8.64%,主要特有成分为绿花烯(1.72%),二十八烷(1.5%), β -甜没药烯(1.26%)。

3.4 不同部位挥发油主成分分析 主成分分析是一种把大量指标转化为少数几个综合指标的多元数理统计方法,综合指标保留了原有指标的大多数信息,把复杂的问题简单化^[23]。

从测定结果来看,3 个样品的挥发油成分含量数据离散,主成分分析可以把离散的数据标准化处理,以便对样品的相似性和差异性进行明确的评价。为了判断 3 个样品挥发油成分的差异,对 155 种挥发油物质的相对含量进行了主成分分析,样品相对含量数据经标准化后进行主成分分析,得到的特征值和贡献率见表 3。由表 3 可知,第 1 成分的贡献率为 60.27%,第 2 成分的贡献率为 39.72%,2 个成分的累计贡献率达到 100%,能够反映样品的整体信息,故取这 2 个主成分作为数据分析的有效成分。

2 个主成分的载荷矩阵通过 SPSS 20.0 软件处

表 4 主成分的特征向量和载荷

Table 4 Eigenvalues of principal components and their loading matrix

No.	化合物	PC1	PC2	FPC1	FPC2
1	苯甲醛	0.996 0	0.000 0	0.10	0.00
2	1-辛烯-3-醇	0.000 0	0.907 0	0.00	0.12
3	2-戊基呋喃	0.000 0	0.907 0	0.00	0.12
4	辛醛	-1.000 0	0.000 0	-0.10	0.00
5	邻-异丙基苯	0.000 0	-0.818 0	0.00	-0.10
6	4-乙基-1-辛炔-3-醇	0.996 0	0.000 0	0.10	0.00
7	苯甲醇	-0.917 0	0.000 0	-0.09	0.00
8	3-辛烯-2-酮	0.919 0	0.000 0	0.10	0.00
9	1-环己基-3-甲基-丁烷-1,1-二甲腈	0.996 0	0.000 0	0.10	0.00
10	1-辛醇	0.996 0	0.000 0	0.10	0.00
11	芳樟醇	0.000 0	-0.926 0	0.00	-0.12
12	崖柏酮	0.996 0	0.000 0	0.10	0.00
13	4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-双环[3.1.0]-3-己醇	0.996 0	0.000 0	0.10	0.00
14	脱氢甲羟戊内酯	0.969 0	0.000 0	0.10	0.00
15	异薄荷酮	0.000 0	0.907 0	0.00	0.12
16	5-甲基-2-(1-甲乙烯基)-4-己烯-1-醇	0.996 0	0.000 0	0.10	0.00
17	(-)-4-萜品醇	-0.912 0	0.000 0	-0.09	0.00
18	2-甲氧基-4-甲基-1-(1-甲基乙基)苯	0.996 0	0.000 0	0.10	0.00
19	正戊基 2-呋喃酮	0.000 0	0.907 0	0.00	0.12
20	4-甲氧基-3-苯甲醛	0.000 0	-0.818 0	0.00	-0.10
21	9,12,15-十八碳三烯酸-2,3-二乙酰氧基-丙酯	0.996 0	0.000 0	0.10	0.00
22	壬酸	0.000 0	-0.818 0	0.00	-0.10
23	乙酸冰片酯	0.774 0	0.633 0	0.08	0.08
24	脱氢香橙烯	0.996 0	0.000 0	0.10	0.00
25	植烷	0.953 0	0.000 0	0.10	0.00
26	香树烯	0.996 0	0.000 0	0.10	0.00
27	顺式-β-金合欢烯	0.000 0	0.966 0	0.00	0.12
28	7-甲基-4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢-萘	0.996 0	0.000 0	0.10	0.00
29	二氢猕猴桃内酯	0.881 0	0.000 0	0.09	0.00
30	8-己基-十五烷	0.000 0	0.907 0	0.00	0.12
31	癸基环己烷	0.996 0	0.000 0	0.10	0.00
32	2-辛基-1-癸醇	0.000 0	0.907 0	0.00	0.12
33	7-异丙烯基-1,4a-二甲基-4,4a,5,6,7,8-六氢萘-2(3H)-酮	0.996 0	0.000 0	0.10	0.00
34	8-甲基-十七烷	0.996 0	0.000 0	0.10	0.00
35	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	-0.724 0	0.689 0	-0.07	0.09
36	6,10,14-三甲基-十五烷-2-醇	0.000 0	-0.818 0	0.00	-0.10
37	棕榈酸甲酯	-0.981 0	0.000 0	-0.10	0.00

和花 3 个样品中共有挥发油成分数量为 41 种, 茎特有成分为 29 种, 叶特有成分为 41 种, 花特有成分为 14 种。通过主成分分析可以看出, 2 个主成分可代

表 3 个样品的 155 种挥发油成分, 样品之间的主成分分析综合评分具有较大差异, 叶样品的综合评分最高。因此从挥发油成分种类和含量来考虑, 红车

表5 样品主成分评分

Table 5 Evaluation results of principal components

样品	Y ₁	Y ₂	Y
茎	-0.45	-0.52	-0.48
叶	1.39	-0.52	0.64
花	-0.94	-0.40	-0.73

轴草叶具有最丰富的种类和含量,在以后科学研究和生产中可深入研究。但也需考虑茎和花中特有成分的药用价值。本实验结果获得了较为丰富的红车轴草不同部位挥发油成分,可为后续红车轴草资源应用奠定基础。

[参考文献]

[1] 张念,华茉莉,姜仁吉,等.红车轴草醇提物的化学成分研究[J].中成药,2010,32(10):1746-1749.

[2] 于海涛.红车轴草有效部位化学成分及活性研究[D].济南:济南大学,2016.

[3] 刘伟新,宋冠华.红车轴草的生药学研究[J].中国民族民间医药,2008,17(3):34-35.

[4] 余倩,宋双红,李翠芹,等.红车轴草总异黄酮含药血清对 MC3T3-E1 细胞增殖、分化和矿化的影响[J].中国骨质疏松杂志,2016,22(5):528-531.

[5] 李扬,王德平,艾东,等.红车轴草提取物对破骨细胞骨吸收及分化的作用机制[J].中国组织工程研究,2017,21(20):3129-3134.

[6] Saviranta N M, Julkunen-Tiitto R, Oksanen E, et al. Leaf phenolic compounds in red clover (*Trifolium pratense* L.) induced by exposure to moderately elevated ozone [J]. Environ Pollut, 2010, 158(2):440-444.

[7] 李欧,金尧,蔡小燕,等.中药挥发油提取技术研究概况[J].中兽医医药杂志,2017(2):30-32.

[8] Buttery R G, Kamm J A, Ling L C. Volatile components of red clover leaves, flowers, and seed pods: possible insect attractants. [J]. J Agr Food Chem, 1984, 32(2):254-256.

[9] 马强,雷海民,王英锋,等.红车轴草挥发油成分的 GC-MS 分析[J].中草药,2005,36(6):828-829.

[10] 郑鹏,俞君如,白成科.红车轴草种子脂溶性成分 GC-MS 分析及抗氧化活性研究[J].西安文理学院学报:自然科学版,2008,11(2):24-28.

[11] 张小飞,詹娟娟,吴司琪,等.当归挥发油提取工艺优化及其乳化芳香水成分分析[J].中国实验方剂学杂志,2017,23(5):27-31.

[12] 秦庆芳,许蓉蓉,李勇文,等.大罗伞鲜品根、茎、叶挥发油成分的 GC-MS 分析[J].中国药房,2014,25(39):3698-3700.

[13] 付涛,王志龙,林立,等. GC-MS 法比较铁皮石斛试管苗不同部位中挥发油的成分[J].中成药,2015,37(10):2233-2238.

[14] 王兆玉,郑家欢,林敬明,等.九里香不同部位挥发油成分 GC-MS 分析[J].中药材,2016,39(6):1323-1326.

[15] 惠阳,刘园,林婧,等.三叶鬼针草不同部位挥发油成分的 GC-MS 分析[J].化学研究与应用,2017,29(1):19-24.

[16] 顿珠次仁,朱根华,蔡瑛,等.顶空-气质联用测定藏药裂叶独活挥发性成分[J].中草药,2017,48(11):2182-2188.

[17] 林培玲,曾建伟,罗永东,等. GC-MS 分析草珊瑚根茎叶的挥发油成分[J].中国实验方剂学杂志,2012,18(11):105-108.

[18] 曹利,卢金清,叶欣. HS-SPME-GC-MS 联用分析不同栽培品种与蕲艾不同部位的挥发性成分[J].中国实验方剂学杂志,2017,23(2):62-68.

[19] ZHANG W, YIN Z H, KANG W Y. Identification of volatile organic compounds in leaves of *Aconitum gymnantrum* by HS-SPME-GC-MS [J]. Chem Nat Compd, 2016, 52(5):1-2.

[20] 梁欢,卢金清,戴艺,等. HS-SPME-GC-MS 结合化学计量法对不同产地艾叶药材挥发性成分的比较分析[J].中国实验方剂学杂志,2014,20(18):85-90.

[21] 万丽娟,卢金清,李肖爽,等.神农香菊挥发油主成分分析[J].中国医院药学杂志,2016,36(11):921-925.

[22] 吕乔璐,武维,迟森森,等. HS/SPME-GC-MS 法分析不同采收期薄荷药材挥发油成分动态变化[J].北京中医药大学学报,2017,40(2):155-158.

[23] 蔡晓洋,张思荻,曾俊,等.基于主成分分析和聚类分析的栀子种质资源评价[J].中国实验方剂学杂志,2017,23(14):30-37.

[责任编辑 顾雪竹]