

高原天名精挥发油成分的 GC-MS 分析

邹传宗, 施章梅 (甘肃医学院, 甘肃平凉 744000)

摘要 [目的]分析高原天名精全草挥发油的化学成分。[方法]采用水蒸气蒸馏法提取挥发油,用 GC-MS 联用技术对挥发油成分进行分离鉴定,采用面积归一化法确定各成分的相对含量。[结果]共鉴定出 49 个成分,占总峰面积的 99.55%。其主要化学成分为马鞭烯醇、3,4-二乙氧基苯乙腈、5-甲基-2-烯丙基苯酚、6S-2,3,8,8-四甲基三环[5.2.2.0(1,6)]十一-2-烯、环氧柏木烷、香树烯氧化物(1)、2,3,5,9-四甲基-三环[6.3.0.0(1,5)]十一碳-2-烯-4-酮、植酮。[结论]该研究为高原天名精的深入开发利用提供一定的科学依据。

关键词 高原天名精;挥发油;化学成分;GC-MS

中图分类号 R 284 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2020)12-0196-03

doi:10.3969/j.issn.0517-6611.2020.12.056



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Analysis of Volatile Oil from *Carpesium lipskyi* Winkl. by GC-MS

ZOU Chuan-zong, SHI Zhang-mei (Gansu Medical college, Pingliang, Gansu 744000)

Abstract [Objective] The research aimed to analyze the chemical constituents of volatile oil from the whole plant of *Carpesium lipskyi*. [Method] The volatile oil was extracted by steam distillation. The chemical constituents were separated and identified by GC-MS. The relative content of each component was determined by area normalization method. [Result] 49 compounds were identified, accounted for 99.55%. The main chemical components of the volatile were verbenol, 3,4-diethoxyphenylacetonitrile, 5-methyl-2-allylphenol, 6S-2,3,8,8-tetramethyltricyclo[5.2.2.0(1,6)]undec-2-ene, α -cedrene epoxide, alloaromadendrene oxide-(1), 2,3,5,9-tetramethyl-Tricyclo[6.3.0.0(1,5)]undec-2-en-4-one, phytone. [Conclusion] The study provides a scientific basis for exploiting the resources of *Carpesium lipskyi* Winkl.

Key words *Carpesium lipskyi* Winkl.; Volatile oil; Chemical constituent; GC-MS

高原天名精(*Carpesium lipskyi* Winkl.)为菊科天名精属的一种多年生草本植物,产于甘肃、青海东部,四川西部、云南西北部亦有少量分布,具有清热解毒、化痰、杀虫、破淤、止痛等功效,主治乳蛾、喉痹、急慢惊风、牙痛、皮肤痒疹等症^[1]。青海藏民用全草治咽喉肿痛、疮肿、胃痛、虫蛇咬伤等^[2]。高原天名精植物主要成分有单萜^[3]、倍半萜^[4-9]、二萜^[9-10]、黄酮^[8,10]、香豆素^[4]、糖苷类^[8,10]等。高原天名精植物的现代药理研究相对较少,王丽丽^[8]对该植物的倍半萜类成分的抗癌活性进行了研究,结果表明该类成分均具有不同程度的抗肿瘤活性。该试验采用 GC-MS 技术对高原天名精的挥发油成分进行分析,为高原天名精的进一步开发提供了参考依据。

1 材料与方

1.1 药材 高原天名精于 2000 年 8 月上旬采自甘肃省康乐县药水峡,经兰州大学生命科学院张耀甲教授鉴定为高原天名精(*Carpesium lipskyi* Winkl.),植物标本存放于甘肃医学院药学系天然药物化学实验室。

1.2 仪器与试剂 Sartorius 电子天平(BS224S,京制 000000249 号,北京赛多利斯仪器有限公司);Agilent 6890 GC 气相色谱/5973 MSD 质谱联用仪(美国安捷伦公司);TG-5 MS(30 m×0.25 mm,0.25 μ m,Thermo Scientific)色谱柱。氦气(纯度:99.999 6%)。

1.3 试验方法

1.3.1 挥发油的提取。取高原天名精地上部分粉末 1 000 g 置于圆底烧瓶中,加 6 倍量水浸泡 12 h,共水蒸馏提取 6 h,

分液后经冷冻干燥得黄色透明油状液体 10.634 7 g,出油率为 1.06%。

1.3.2 气相色谱条件。TG-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μ m);进样量:1 μ L;进样模式:分流进样;进样口温度:270 $^{\circ}$ C;流量:1.0 mL/min;载气:高纯氦气(99.999 6%);升温程序:180 $^{\circ}$ C(保持 0 min),8 $^{\circ}$ C/min 升至 240 $^{\circ}$ C,15 $^{\circ}$ C/min 升至 280 $^{\circ}$ C,保持 2 min;分流比:50:1;溶剂延迟 3 min。

1.3.3 质谱条件。EI 源;电离电压:70 eV;离子源温度:230 $^{\circ}$ C;四级杆温度:150 $^{\circ}$ C;传输杆温度:280 $^{\circ}$ C;扫描方式:全扫描;检测质荷比范围:50~650 m/z 。经 NIST 2.0 标准谱库检索鉴定成分并按峰面积归一化计算各成分百分含量。

2 结果与分析

挥发油进样后得到 2 种挥发油的总离子流图(图 1),采用面积归一化法计算出挥发油成分的相对含量,利用质谱图经计算机 NIST2.0 标准谱库检索,分析鉴定结果见表 1。

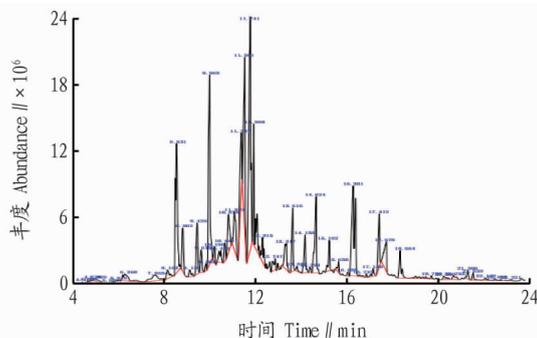


图 1 高原天名精挥发油的总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of the volatile oil from *Carpesium lipskyi* Winkl.

由表 1 可知,高原天名精挥发油的主要化学成分为马鞭

基金项目 甘肃省科技攻关项目(144FKCL076)。

作者简介 邹传宗(1975—),男,湖北罗田人,副教授,硕士,从事天然药物活性成分研究。

收稿日期 2019-12-05;修回日期 2019-12-24

烯醇(13.72%)、3,4-二乙氧基苯乙腈(9.79%)、5-甲基-2-烯丙基苯酚(8.59%)、6S-2,3,8,8-四甲基三环[5.2.2.0(1,6)]十一-2-烯(8.08%)、环氧柏木烷(7.29%)、香树烯氧化物(1)(5.99%)、2,3,5,9-四甲基-三环[6.3.0.0(1,5)]十一碳-2-烯-4-酮(4.29%)、植酮(4.10%)等,其中萜类占56%,芳香类成分占19%,脂肪类占15%,其他类占10%。

表1 高原天名精挥发油化学成分及相对含量

Table 1 Chemical composition and relative content of volatile oil from *Carpesium lipskyi* Winkl.

序号 No.	保留时间 Retention time min	化学成分 Chemical composition		分子式 Molecular formula	相对含量 Relative content/%
		中文名 Chinese name	英文名 English name		
1	4.408	3,4-二甲基-1,5-二氢-吡咯-2-酮	3,4-dimethyl-1,5-dihydro-2H-pyrrol-2-one	C ₆ H ₉ NO	0.04
2	4.605	顺- α , α ,5-三甲基-5-乙炔基四氢吡喃-2-甲醇	Cis- α , α ,5-trimethyl-5-ethynyltetrahydro-2-furan-methanol	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.05
3	4.768	牻牛儿醇丁酸酯	(E)-butanoic acid	C ₁₄ H ₂₄ O ₂	0.11
4	5.026	芳樟醇	linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	0.34
5	5.569	顺-薄荷醇	cis-piperitol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.06
6	5.915	2-薄荷烯	2-menthene	C ₁₀ H ₁₈	0.33
7	6.350	α -松油醇	α -terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	1.15
8	7.565	1,3,3-三甲基-2-乙炔基-环己烯	1,3,3-trimethyl-2-ethynyl-cyclohexene	C ₁₁ H ₁₈	1.32
9	8.162	香木兰烯	aromadendrene	C ₁₅ H ₂₄	0.76
10	8.529	6S-2,3,8,8-四甲基三环[5.2.2.0(1,6)]十一-2-烯	6S-2,3,8,8-tetramethyltricyclo[5.2.2.0(1,6)]undec-2-ene	C ₁₅ H ₂₄	8.08
11	8.800	2-叔-丁酰-1,4-二甲氧基苯酚	2-tert-Butyl-1,4-dimethoxybenzene	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	2.08
12	9.140	α -檀香醇	α -santalol	C ₁₅ H ₂₄ O	0.48
13	9.425	2,3,4,6-四甲基苯酚	2,3,4,6-tetramethylphenol	C ₁₀ H ₁₄ O	2.44
14	9.615	α -芹子烯	α -selinene	C ₁₅ H ₂₄	1.07
15	9.805	4-正丙基-反-3-氧杂双环[4.4.0]癸烷	4-n-Propyl-trans-3-oxabicyclo[4.4.0]decane	C ₁₂ H ₂₂ O	0.29
16	9.968	3,4-二乙氧基苯乙腈	3,4-diethoxyphenylacetonitrile	C ₁₂ H ₁₅ NO ₂	9.79
17	10.199	α -石竹烯	α -caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	0.60
18	10.430	橙花叔醇	nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.88
19	10.647	2-(乙酰甲基)-3-萜烯	2-(acetylmethyl)-3-carene	C ₁₃ H ₂₁ O	0.84
20	10.817	氧化石竹烯	caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	2.52
21	11.088	顺-石竹烯	(Z)-caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	2.78
22	11.339	2,3,5,9-四甲基-三环[6.3.0.0(1,5)]十一碳-2-烯-4-酮	2,3,5,9-tetramethyl-Tricyclo[6.3.0.0(1,5)]undec-2-en-4-one	C ₁₅ H ₂₂ O	4.29
23	11.502	环氧柏木烷	α -cedrene epoxide	C ₁₅ H ₂₄ O	7.29
24	11.740	马鞭烯醇	verbenol	C ₁₀ H ₁₆ O	13.72
25	11.971	香树烯氧化物(1)	alloaromadendrene oxide-(1)	C ₁₅ H ₂₄ O	5.99
26	12.317	芹子烷	selinane	C ₁₅ H ₂₈	1.39
27	12.745	吉马酮	germacrone	C ₁₅ H ₂₂ O	0.79
28	13.315	肉豆蔻酸	myristic acid	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	1.86
29	13.614	1,1,4,4-四甲基-2,5-二亚甲基-环己烷	1,1,4,4-tetramethyl-2,5-dimethylene-cyclohexane	C ₁₂ H ₂₂	2.63
30	13.817	莱丁烷	ledane	C ₁₅ H ₂₆	0.22
31	14.157	2,4-二甲基乙酸苯酯	2,4-dimethylphenyl acetate	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1.82
32	14.394	1-ethylideneoctahydro-7a-methyl-1H-indene		C ₁₂ H ₂₀	0.26
33	14.625	植酮	phytone	C ₁₈ H ₃₆ O	4.10
34	15.182	邻苯二甲酸二异丙酯	diisopropyl phthalate	C ₁₄ H ₁₈ O ₄	1.10
35	15.630	白菖烯	calamene	C ₁₅ H ₂₂	0.45
36	16.037	反-长叶松香芹醇	trans-longipinocarveol	C ₁₀ H ₁₆ O	0.14
37	16.302	5-甲基-2-烯丙基苯酚	5-methyl-2-allylphenol	C ₁₀ H ₁₂ O	8.59
38	16.730	环氧红没药烯	trans-Z- α -bisabolene epoxide	C ₁₅ H ₂₄ O	0.22
39	17.137	2-甲氧基-5-甲基苯甲酸	2-methoxy-5-methylbenzoic acid	C ₉ H ₁₀ O ₃	0.46
40	17.408	邻苯二甲酸二丁酯	dibutyl phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	2.34
41	17.680	棕榈酸	palmitic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	2.22
42	18.563	1,2-环氧十二烷	1,2-epoxydodecane	C ₁₂ H ₂₄ O	2.05
43	19.737	对映贝壳杉烯	kaur-16-ene	C ₂₀ H ₃₂	0.14
44	20.328	桑伯格醇	thunbergol	C ₂₀ H ₃₄ O	0.36
45	20.755	1,3,3-三甲基-2-(2-甲基-环丙基)-环己烯	1,3,3-trimethyl-2-(2-methyl-cyclopropyl)-cyclohexene	C ₁₃ H ₂₂	0.39
46	21.536	-桉叶烯	-Selinene	C ₁₅ H ₂₄	0.31
47	22.120	环氧异香橙烯	isoaromadendrene epoxide	C ₁₅ H ₂₆ O	0.14
48	22.602	长叶醛	longifolenaldehyde	C ₁₅ H ₂₄ O	0.17
49	23.220	(-)-异长叶醇甲醚	(-)-isolongifolol,methyl ether	C ₁₆ H ₂₈ O	0.10

3 讨论与结论

高原天名精挥发油中植酮是生产维生素 E 醋酸酯的中间体;马鞭烯醇、环氧柏木烷、 α -松油醇、棕榈酸、石竹烯、邻

苯二甲酸二丁酯为天然香料;芳樟醇被广泛用作植物香料^[11],同时还具有镇静、抑菌、抗炎等作用^[12-15]; α -松油醇则具有较好的抗菌活性^[16-18];橙花叔醇则有抗菌^[19]、抗溃

癆^[20]、抗疟疾^[21]、抗氧化^[22]、抗癌^[23-24]等多种生物活性;氧化石竹烯、石竹烯亦具有镇痛、抗炎、抗真菌及抗癌活性^[25-26];棕榈酸与代谢综合征、心血管疾病、神经退行性疾病、炎症等具有相关性并有抗癌活性^[27]。正是高原天名精挥发油中含有大量萜类氧化物,使得其具有浓郁的芳香气味的生物活性,通过该研究对高原天名精挥发油化学成分的全面深入分析,为该植物的深入开发利用提供了一定的研究基础。

参考文献

- [1] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会.中国植物志:第75卷第2分册[M].北京:科学出版社,1989:300-301.
- [2] 中国科学院西北高原生物研究所.藏药志[M].西宁:青海人民出版社,1991:262.
- [3] SHI Y P, GUO W, YANG C, et al. Two new aromatic monoterpene derivatives from *Carpesium lipskyi* [J]. *Planta Med*, 1998, 64(7): 671-672.
- [4] WANG J N, GU S P, TAN R X. Coumarin dimer and sesquiterpene lactones from *Carpesium lipskyi* Winkl. [J]. *Indian journal of chemistry section B*, 2007, 46(6): 985-988.
- [5] SHI Y P, GUO W, JIA Z J. Germacranolides from *Carpesium lipskyi* [J]. *Planta Med*, 1999, 65(1): 94-96.
- [6] ZHU N L, TANG C P, XU C H, et al. Cytotoxic germacran-type sesquiterpene lactones from the whole plant of *Carpesium lipskyi* [J]. *J Nat Prod*, 2019, 82(4): 919-927.
- [7] 王建农, 顾士萍, 刘建勋, 等. 高原天名精中一个新倍半萜类化学成分的分离[C]//中国中医科学院. 中医药发展与人类健康——庆祝中国中医研究院成立50周年论文集(下册). 北京: 中医古籍出版社, 2005: 336-338.
- [8] 王丽丽. 藏药高原天名精和绵毛从蕨化学成分的研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2011: 23-32.
- [9] 胡巧玲. 肉桂叶和天名精中化学成分的发现及其生物活性研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2018: 37-39.
- [10] 杨爱梅, 王丽丽. 高原天名精化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(9): 101-103.
- [11] 刘吟, 邵兴伟, 吴昭, 等. 单体香料芳樟醇的热裂解行为研究[J]. 南方农业学报, 2016, 47(4): 635-639.
- [12] 陈冬晶. 芳香植物精油对改善青年人睡眠质量的功能性研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2015.

- [13] LI Y, LV O, ZHOU F G, et al. Linalool inhibits LPS-induced inflammation in BV2 microglia cells by activating Nrf2 [J]. *Neurochemical research*, 2015, 40(7): 1520-1525.
- [14] CHENG Y H, DAI C, ZHANG J. SIRT₃-SOD2-ROS pathway is involved in linalool-induced glioma cell apoptotic death [J]. *Acta biochimica polonica*, 2017, 64(2): 343-350.
- [15] WU Q C, YU L J, QIU J M, et al. Linalool attenuates lung inflammation induced by *Pasteurella multocida* via activating Nrf-2 signaling pathway [J]. *Int Immunopharmacol*, 2014, 21(2): 456-463.
- [16] 贾雷, 何湘丽, 陶能国, 等. 不同发育期柑桔精油对意大利青霉和指状青霉的抑制作用[J]. 食品工业科技, 2003, 34(7): 68-72, 76.
- [17] PARK M J, GWAK K S, YANG I, et al. Effect of citral, eugenol, nerolidol and α -terpineol on the ultrastructural changes of *Trichophyton mentagrophytes* [J]. *Fitoterapia*, 2009, 80(5): 290-296.
- [18] 欧阳秋丽, 贾雷, 陶能国, 等. α -松油醇对意大利青霉的抑制作用[J]. 食品科学, 2014, 35(11): 32-35.
- [19] TAO R, WANG C Z, KONG Z W. Antibacterial/antifungal activity and synergistic interactions between polyprenols and other lipids isolated from *Ginkgo giloba* L. leaves [J]. *Molecules*, 2013, 18(2): 2166-2182.
- [20] KLOPELL F C, LEMOS M, SOUSA J P B, et al. Nerolidol, an antiulcer constituent from the essential oil of *Baccharis dracunculifolia* DC (Asteraceae) [J]. *Zeitschrift fur naturforschung C*, 2007, 62(7/8): 537-542.
- [21] SAITO A Y, RODRIGUEZ A A, MENCHACA VEGA D S, et al. Antimalarial activity of the terpene nerolidol [J]. *International journal of antimicrobial agents*, 2016, 48(6): 641-646.
- [22] FERREIRA F M, PALMEIRA C M, OLIVEIRA M M, et al. Nerolidol effects on mitochondrial and cellular energetics [J]. *Toxicology in vitro*, 2012, 26(2): 189-196.
- [23] TRIANA J, EIROA J L, MORALES M, et al. A chemotaxonomic study of endemic species of genus *Tanacetum* from the Canary Islands [J]. *Phytochemistry*, 2013, 92: 87-104.
- [24] SUN S, DU G J, QI L W, et al. Hydrophobic constituents and their potential anticancer activities from Devil's Club (*Oplonanax horridus* Miq.) [J]. *Journal of ethnopharmacology*, 2010, 132(1): 280-285.
- [25] 郑倩, 周菊丽, 郑冠华, 等. 氧化石竹烯对Hela细胞诱导凋亡的初步研究[J]. 惠州学院学报, 2019, 39(3): 40-43.
- [26] 张季林, 魏惠珍, 张洁. 石竹烯生物学功能的研究进展[J]. 山东医药, 2018, 58(38): 110-112.
- [27] 周瑶瑶, 陈凤云, 屠文路. 棕榈酸在体外通过促进凋亡作用抑制宫颈癌Hela细胞增殖的研究[J]. 实用肿瘤学杂志, 2019, 33(5): 402-406.

(上接第163页)

势, T4产量最高, T4产量显著高于T6, 但T4与T5差异不显著, T5与T6差异不显著; 住商肥料处理中也是随着氮用量的递增, 产量有上升趋势, T7产量最高, 但与T8、T9差异均不显著。比较金正大、施可丰与住商3种肥料分别在288、240、192 kg/hm² 3个不同施氮水平的利用效率可发现, 在相同施氮量时, 施可丰的氮肥利用率高于金正大和住商肥料, 住商的农学利用率和偏生产力高于金正大与施可丰肥料。综合比较不同处理的产量和肥料利用效率, 在鲁北地区的夏玉米生产中, 推荐施用住商玉米专用控释肥, 推荐氮素用量为240 kg/hm²。

参考文献

- [1] 朱兆良, 金继运. 保障我国粮食安全的肥料问题[J]. 植物营养与肥料学

报, 2013, 19(2): 259-273.

- [2] 张能, 王春莲, 黄雅妮, 等. 化控剂对不同耐密基因型玉米品种农艺性状的影响[J]. 种子, 2019, 38(8): 141-144.
- [3] 闫湘, 金继运, 何萍, 等. 提高肥料利用率技术研究进展[J]. 中国农业科学, 2008, 41(2): 450-459.
- [4] 李宗新, 王庆成, 齐世军, 等. 控释肥对玉米高产的应用效应研究进展[J]. 华北农学报, 2007, 22(S1): 127-130.
- [5] 韩燕来, 赵士诚, 王宜伦, 等. 包膜肥料ZP氮素释放特点及在夏玉米上的施用效果[J]. 土壤通报, 2006, 37(3): 530-532.
- [6] 王向峰, 刘树庆, 宁国辉. 缓控释肥料的氮素利用率及控制效果研究[J]. 华北农学报, 2006, 21(S2): 38-41.
- [7] 朱红英, 董树亭, 胡昌浩. 不同控释肥料对玉米产量及产量性状影响的研究[J]. 玉米科学, 2003, 11(4): 86-89.
- [8] 魏成熙, 刘鸿雁. “黔西四号”玉米品种高产平衡施肥技术分析[J]. 种子, 2005, 24(11): 60-62.
- [9] 朱金英, 李宗新, 高春华, 等. 不同类型控释肥和氮素用量对夏玉米的影响[J]. 农业科技通讯, 2018(2): 66-70.
- [10] 王友平, 李宗新, 张书良, 等. 不同类型玉米控释肥的应用效果研究[J]. 山东农业科学, 2014, 46(10): 83-87.