

# 山香圆叶挥发油化学成分及抗氧化和抗炎活性研究

刘 昭<sup>1,2</sup>, 李 利<sup>1</sup>, 汤杨黔南<sup>1</sup>, 林丽美<sup>1</sup>, 夏伯侯<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>湖南中医药大学, 长沙 410208; <sup>2</sup>湖南省中医药研究院, 长沙 410013

**摘要:**山香圆叶具有较好的临床疗效,但其挥发油的化学成分和生物活性尚未深入研究。本文应用超临界萃取法提取其挥发油,采用 GC-MS 对其小极性物质进行全面分析(甲酯化和非甲酯化),并对其中等极性物质进行 LC-MS 分析,采用了 DPPH 法和 ABTS 法测定了其抗氧化活性,采用 LPS 诱导 RAW 264.7 细胞模型探索山香圆叶挥发油的抗炎活性。GC-MS 非甲酯化和甲酯化分别鉴定了 38 和 42 个化合物,主要为亚油酸、 $\gamma$ -谷甾醇、角鲨烯、2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、反-9-十八碳烯酸、棕榈酸等物质。LC-MS 的正负离子模式下,共鉴定出 256 个化合物,主要为萜类、苯丙素类、酚类、黄酮类、生物碱类、香豆素及其衍生物类、脂肪酰类、倍半萜类、脂肪酸类等化合物。活性研究表明,山香圆叶挥发油具有较好的抗 DPPH 和 ABTS 自由基能力,同时能显著抑制 LPS 诱导 RAW 264.7 细胞 NO 和 IL-6 的释放量,且成剂量依赖性。以上结果表明,山香圆叶挥发油具有较复杂的化学成分,并具有较好的抗氧化和抗炎作用,可作为开发功能性食品和药品的天然来源。

**关键词:**山香圆叶;挥发油;化学成分;抗氧化;抗炎

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:1001-6880(2022)5-0723-16

DOI:10.16333/j.1001-6880.2022.5.001

## Chemical composition, antioxidant and anti-inflammatory activities of volatile oil from *Turpiniae Folium*

LIU Zhao<sup>1,2</sup>, LI Li<sup>1</sup>, TANG Yang-qian<sup>1</sup>, LIN Li-mei<sup>1</sup>, XIA Bo-hou<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Hunan University of Chinese Medicine, Changsha 410208, China;

<sup>2</sup>Hunan Academy of Chinese Medicine, Changsha 410013, China

**Abstract:** *Turpiniae Folium* is widely used as a functional food or medicine in China. However, little investigations are performed on the chemical composition and biological activity of its volatile oil. In this work, *Turpiniae Folium* oil extracts (Supercritical extraction) were systematically characterized for the first time. The low polar substances were identified by GC-MS (methyl esterification and non-methylesterification), and LC-MS method was applied to conduct analysis of the intermediate polar substances. Also, the anti-oxidant (DPPH and ABTS method) and anti-inflammatory (LPS-induced RAW 264.7 cell model) activity of the oil from *Turpiniae Folium* were performed. 80 chemical components were identified by GC-MS (38 for non-methyl esterification and 42 for methyl esterification, respectively), most of which were linoleic acid,  $\gamma$ -sitosterol, squalene, 2,2'-methylenebis-(4-methyl-6-tert-butylphenol), *trans*-9-octadecenoic acid, palmitic acid and other substances. In the positive and negative ion mode of LC-MS, a total of 256 compounds were identified, most of which were terpenes, phenylpropanoids, phenols, flavonoids, alkaloids, coumarins and their derivatives, fatty acyls, semi-terpenoids, fatty acids and other compounds. Moreover, the volatile oil from *Turpiniae Folium* had good ability to resist DPPH and ABTS free radicals, and could significantly inhibit the release of NO and IL-6 in RAW 264.7 cells induced by LPS in a dose-dependent manner. Generally, these results proved the anti-bacterial, anti-inflammatory, and immunoregulatory effects of the volatile oil from *Turpiniae Folium*, thus providing a reference for the application of PVO as a food or drug.

**Key words:** *Turpiniae Folium*; volatile oil; chemical constituents; anti-oxidant; anti-inflammatory

收稿日期:2021-09-18 接受日期:2022-04-01

基金项目:国家重点研发计划中医药现代化研究重点专项(2017YFC1701900);长沙市重点研发计划(kq2004054);中央引导地方科技发展专项子项(2019XF5076);湖南中医药大学中药学一流学科项目(校行科学[2018]3号)

\*通信作者 Tel:86-731-88458230; E-mail: xiabohou@163.com

山香圆叶(别名两指剑、千打锤、七寸钉)为省沽油科植物山香圆(*Turpinia arguta* Seem)的干燥叶<sup>[1]</sup>。其主要分布于我国的江西、福建、湖南、广东、海南、广西、四川、贵州等地。山香圆叶性味苦,寒;归肺、肝经,具有清热解毒、利咽消肿、活血止痛的功效,对于咽喉、扁桃体、上呼吸道等炎症或脓肿性疾病具有快速、高效的作用<sup>[2,3]</sup>。目前,山香圆叶的药理研究主要集中在抗炎、抗菌、抗氧化、镇痛以及增强免疫等方面。基于以上活性,从山香圆叶中发现了100个以上的化学成分,包括黄酮、三萜、酚酸、大柱烷、鞣质、生物碱等多种中等极性以上的物质<sup>[4,5]</sup>,其中,黄酮是研究最为广泛的成分,也是药理活性最多的成分,然而,较少的研究探讨其中小极性物质(如精油)的活性及化学成分,限制了对其进一步的开发和应用。因此,探明山香圆叶中小极性物质的化学成分及可能的生物活性,对于其深入的药用价值的开发具有较好的参考意义。

挥发油又称精油,大部分具有香气,如薄荷油、丁香油等,其在医药领域具有重要作用,其可治疗例如前列腺癌<sup>[6]</sup>、乳腺癌<sup>[7,8]</sup>、肺癌<sup>[9]</sup>等癌症,并且具有作为抑菌剂、抗氧化剂、抗病毒药物和皮肤渗透增强剂的潜能。因挥发油的获取方式相对其他中大极性物质而言具有提取简单,提取过程环保等优点,其具有更大的开发前景和药用价值。

因此,本研究首先应用超临界萃取法提取山香圆叶挥发油等中小极性物质;再分别用GC-MS法和LC-MS法全面表征其小极性挥发性物质和中等极性物质,并鉴定其结构。最后,通过基于体外的抗氧化和细胞抗炎实验,探讨其可能的生物活性,旨在挖掘山香圆叶更广泛的药用价值,同时为资源的合理利用提供新思路和新方向。

## 1 材料与方法

多功能粉碎机(浙江江景天工贸有限公司);SQF电子天平(赛多利斯科学仪器(北京)有限公司);超临界流体CO<sub>2</sub>萃取装置(杭州华赛泵业有限公司);单四级杆气质联用色谱仪(GCMS-QP2020,岛津);超高效液相色谱(1290UPHLC,Agilent);高分辨质谱(Q Exactive Focus,Thermo Fisher Scientific);多功能酶标仪(Multiskan MK3,Thermo公司);CO<sub>2</sub>培养箱(SHEL-LAB,Sheldon Manufacturing inc)。

山香圆叶购自湖南省长沙市高桥药材市场,经湖南中医药大学龚力民副教授鉴定为省沽油科植物山香圆(*Turpinia arguta* Seem)的干燥叶<sup>[1]</sup>;1,1-二

苯基-2-三硝基苯肼(DPPH,Sigma公司,批号:102070402);Vc(Sigma-Aldrich公司,批号:101911771);ABTS法总抗氧化能力检测试剂盒(碧云天生物技术有限公司,批号:070319191112);小鼠巨噬细胞RAW 264.7(中国科学院上海细胞库);MTT(Sigma公司,批号:1003010349);DMEM高糖培养基(美国Hyclone,批号:SH30022.01B);胎牛血清(美国Hyclone,批号:27250-018);LPS(Sigma公司,批号:12171104);阳性药物地塞米松(DXMS,北京索莱宝科技有限公司,批号:D8040);小鼠IL-6 ELISA试剂盒(武汉贝茵莱生物科技有限公司,批号:MU30044);NO Griess试剂盒(碧云天生物技术研究所以,批号:202003)。

### 1.1 挥发油的提取

山香圆叶药材在50℃下烘干后打粉,过60目筛,取629g山香圆叶药粉置于萃取釜中。具体操作条件为:萃取釜压力为25MPa(温度45℃);分离釜I和分离釜II压力均为5MPa;温度分别为50℃、55℃,CO<sub>2</sub>流量为24L/h;萃取时间为3h。提取完成后于6000r/min,4℃条件下离心5min,即得到山香圆叶的挥发油成分。

### 1.2 GC-MS分析

GC-MS条件:色谱柱为Rtx-5 MS(30m×250μm,0.25μm),进样口温度条件为270℃,分流比为20:1,载气为He(76mL/min)压力为57.4kPa,程序升温条件为:初始温度为120℃,保留2min;以15℃/min的速度升温至180℃后再以10℃/min升至220℃,保持1min;以2℃/min升至224℃;以1℃/min升至232℃;以2℃/min升至240℃,保持1min后再以3℃/min速度升至243℃;以1℃/min升至249℃;以3℃/min升至288℃;最后以1℃/min升至300℃,保持10min。EI离子源,离子源温度为200℃,接口温度为280℃,溶剂延迟时间5min,扫描宽度为0~0.2kV。

甲酯化前处理:称取200mg山香圆叶挥发油加入2mL2mol/L的KOH-CH<sub>3</sub>OH溶液,再加入10mL正庚烷,在涡旋震荡仪中混匀后静置分层。取上清液过2.2μm的微孔滤膜后再装入进样瓶中以备GC-MS检测。

甲酯化GC-MS条件:气相色谱柱为Rtx-5 MS(30m×250μm,0.25μm),进样口温度条件为270℃,分流比为40:1,载气为He(76mL/min),柱流速为0.83mL/min,平均线为33.9cm/sec。程序升温

条件为:初始温度为 100 ℃,保留 2 min 后以 10 ℃/min 的速度升温至 205 ℃后再以 3 ℃/min 升至 227 ℃,然后再以 5 ℃/min 升温至 265 ℃,最后以 3 ℃/min 升至 300 ℃保持 10 min。EI 离子源,离子源温度为 200 ℃,接口温度为 280 ℃,溶剂延迟时间 5 min,扫描宽度为 0~0.2 kV。

### 1.3 LC-MS 分析

LC-MS 分析条件:色谱柱为 BEH C<sub>18</sub> 色谱柱(1.7 μm × 2.1 × 100 mm);流动相为 0.1% 甲酸水溶液(A)-0.1% 甲酸乙腈溶液(B),采用多步线性梯度洗脱:0~3.5 min,95%→85% A;3.5~6 min,85%→70% A;6~6.5 min,70% A;6.5~12 min,70%→30% A;12~12.5 min,30% A;12.5~18 min,30%→0% A;18~25 min,0% A;25~26 min,0%→95% A;26~30 min,95% A。进样体积为 5 μL;毛细管温度:400 ℃;扫描质量范围为 *m/z* 100~1 500;鞘气流速:45 Arb,辅助气流速:15 Ar;Full ms 分辨率:70 000,MS/MS 分辨率:17 500;碰撞能量:15/30/45 V;喷涂电压:4.0 kV(正)或-3.6 kV(负)。

通过 FullScan-ddMS2 功能进行一级、二级质谱数据采集。将获得的质谱原始数据基于自建数据库 MWDB(Metware Database)及代谢物信息公共数据库对物质进行筛选和鉴定。所有化合物的二级 MS 匹配率均在 80% 以上。

### 1.4 山香圆叶挥发油的抗氧化活性检测

在药物的体外抗氧化实验中,常用 DPPH 法进行中草药提取物抗氧化能力的检测<sup>[10]</sup>,用 ABTS 法进行植物源单体和粗体物的总抗氧化能力的检测<sup>[11]</sup>。

准确称取山香圆叶挥发油 100.00 mg 样品置于 10 mL 容量瓶中,用 DMSO 溶液定容至刻度线得到浓度为 10 mg/mL 的样品溶液,再将其分别稀释到 6、4、2、1、0.5、0.25 mg/mL。

准确称取 5 mg 的 DPPH 试剂置于 50 mL 容量瓶中用 DMSO 定容至刻度线,将其混匀,在避光处保存。按照试剂盒说明书操作规程分别测定不同浓度样品的清除 DPPH 和 ABTS 能力。

### 1.5 抗炎活性测定

将培养有小鼠腹腔巨噬细胞株 RAW 264.7 的高糖 DMEM 培养基(含 10% 胎牛血清),置于 37 ℃、5% CO<sub>2</sub> 恒温培养箱中培养。利用 MTT 法测定药物对 RAW 264.7 细胞活性影响,将培养的细胞分为空白对照组;模型组(加入终浓度为 1 μg/mL 的 LPS);DMSO 组(0.2%) ;DXMS 组(50 μg/mL);山

香圆叶低、中、高剂量组(浓度分别为 30、40、50 μg/mL)。同时,检测其对 LPS 诱导的 RAW 264.7 细胞的毒性。山香圆叶组各孔加入含有不同浓度(0、20、40、60、80、100、120、160 μg/mL)山香圆叶提取物完全培养液 100 μL,孵育 2 h 后加入 LPS 使得终浓度为 1 μg/mL,空白组与溶剂组加入等体积溶剂。药物每个浓度设 4 个复孔,细胞培养 24 h 后,吸弃原培养基,每孔加入 100 μL 的 MTT(0.5 mg/mL),继续培养 4 h,弃培养液,加入 DMSO 0.15 mL,震荡、混匀 10 min 后于酶标仪 490 nm 波长下测吸光度,采用 MTT 检测不同浓度药物对细胞存活率的影响。

炎症因子 IL-6、NO 含量检测:用 Griess 法和 ELISA 检测山香圆叶挥发油对 LPS 诱导的 RAW 264.7 细胞上清液中 NO 和 IL-6 含量的影响,取小鼠 RAW 264.7 巨噬细胞接种于 48 孔培养板中,细胞密度为 2 × 10<sup>4</sup> 个/mL,每孔 200 μL,温度 37 ℃,5% CO<sub>2</sub> 条件下培养过夜后,弃培养液,加入无血清 DMEM 培养基同步化 24 h,山香圆叶低、中、高剂量完全培养液每孔 200 μL,设置 4 个复孔;孵育 2 h 后加入 200 μL 的 LPS 使得终浓度为 1 μg/mL,空白组加入等体积无血清的 DMEM,阳性药物组加入 50 μg/mL 的 DXMS,孵育 24 h 后收集各孔上清液在 3 000 r/min 条件下离心 10 min,吸取上清液,用于炎症因子的检测。

### 1.6 数据分析

数据均用“平均值 ± 标准偏差”表示,采用 GraphPad Prism 8.0 进行绘图,并用 SPSS 21.0 软件进行统计分析,*P* < 0.05 表示有显著差异,*P* < 0.01 表示有极显著差异。

## 2 结果

### 2.1 挥发油的提取结果

采用 SFE-CO<sub>2</sub> 法提取得到棕黄色的山香圆叶挥发油,气味清香。将其称重为 10.566 g,按公式:提取率 = 提取物质量/样品总质量 × 100%,计算得其提取率为 1.68%。

### 2.2 山香圆叶挥发油成分分析

#### 2.2.1 GC-MS 分析结果

山香圆叶挥发油直接进样的 GC-MS 总离子流图见图 1a,主要鉴定得到 38 个化学成分,包括(-)-α-蒎烯、棕榈酸、棕榈酸乙酯等(见表 1),按照峰面积归一化法计算各成分的相对百分含量,可得其中占比较大的为亚油酸、γ-谷甾醇、角鲨烯、2,2'-亚甲

基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚), 分别占 15.09%、7.68%、7.35% 和 5.6%。甲酯化处理后的 GC-MS 分析共鉴定得到 42 个化合物(见表 2), 主要包括月桂酸、棕榈酸、硬脂酸等, 按照峰面积归一化法计算

各成分的相对百分含量, 可得其中占比较大的为反-9-十八碳烯酸、亚油酸、棕榈酸, 分别占 34.56%、10.08% 和 8.53%。

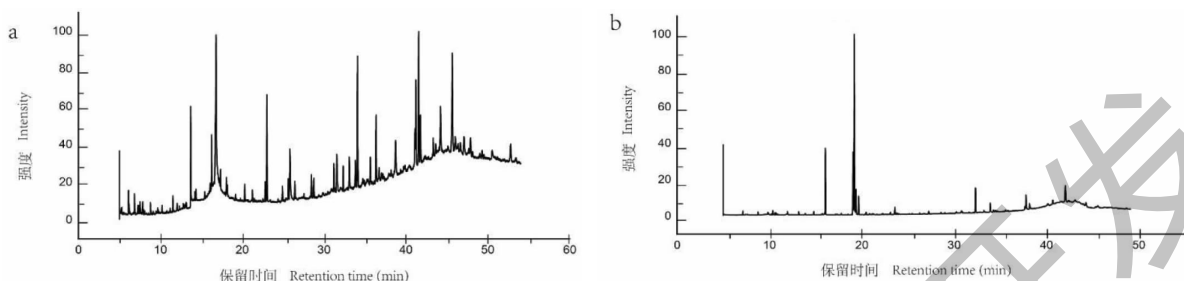


图 1 直接进样(a)和甲酯化后(b)山香圆叶挥发油的 GC-MS 总离子流图

Fig. 1 GC-MS total ion flow diagram of volatile oil from Turpiniae Folium before methyl esterification treatment (a) and after methyl esterification treatment (b)

表 1 山香圆叶挥发油 GC-MS 成分分析

Table 1 GC-MS analysis of volatile oil from Turpiniae Folium

序号 No.	保留时间 $t_R$ (min)	成分 Constituent	物质识别号 CAS	分子式 Formula	质荷比 $m/z$	相似度指数 Similarity index (%)
1	5.298	2,6,10-三甲基十二烷 2,6,10-Trimethyl-dodecane	3891-98-3	$C_{15}H_{32}$	212.42	87
2	6.110	(-)- $\alpha$ -蒎烯 $\alpha$ -Copaene	3856-25-5	$C_{15}H_{24}$	204.35	94
3	6.185	正十四烷 Tetradecane	629-59-4	$C_{14}H_{30}$	198.39	96
4	6.848	2-羟基肉桂酸 2-Hydroxycinnamic acid	614-60-8	$C_9H_8O_3$	164.16	94
5	7.421	Germacrene D	23986-74-5	$C_{15}H_{24}$	204.35	92
6	7.524	2,4-二叔丁基苯酚 2,4-Di-t-butylphenol	96-76-4	$C_{14}H_{22}O$	206.32	92
7	7.587	(-)- $\alpha$ -Murolene	10208-80-7	$C_{15}H_{24}$	204.35	90
8	7.847	Naphthalene, 1,2,4a,5,8,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1S,4aR,8aS)-	523-47-7	$C_{15}H_{24}$	204.35	87
9	7.922	(Z)-Calamanene	72937-55-4	$C_{15}H_{22}$	202.34	81
10	9.682	(1R)-3 $\alpha$ -Vinyl-3-methyl-2 $\beta$ -(1-methylvinyl)-6 $\beta$ -isopropylcyclohexan-1 $\beta$ -ol	35727-45-8	$C_{15}H_{26}O$	222.37	80
11	11.533	正二十一烷 Heneicosane	629-94-7	$C_{21}H_{44}$	296.57	96
12	12.063	植酮 Hexahydrofarnesyl acetone	502-69-2	$C_{18}H_{36}O$	268.49	90
13	13.717	棕榈酸 Palmitic acid	57-10-3	$C_{16}H_{32}O_2$	256.42	92
14	14.218	棕榈酸乙酯 Ethyl palmitate	628-97-7	$C_{18}H_{36}O_2$	284.48	92
15	16.079	正二十烷 Icosane	112-95-8	$C_{20}H_{42}$	282.55	87
16	16.267	植物醇 Phytol	150-86-7	$C_{20}H_{40}O$	296.53	95
17	16.808	亚油酸 Linoleic acid	60-33-3	$C_{18}H_{32}O_2$	280.45	90
18	17.224	(9Z,12Z)-9,12-Octadecadien-1-yl acetate	5999-95-1	$C_{20}H_{36}O_2$	308.50	86
19	17.353	油酸乙酯 Ethyl Oleate	111-62-6	$C_{20}H_{38}O_2$	310.51	90
20	18.197	Octacosyl acetate	18206-97-8	$C_{30}H_{60}O_2$	452.80	93
21	19.183	N,N-二甲基辛酰胺 N,N-Dimethyloctanamide	1118-92-9	$C_{10}H_{21}NO$	171.28	86
22	21.473	5-Methyl-5-(4,8,12-trimethyltridecyl) oxolan-2-one	200272-61-3	$C_{21}H_{40}O_2$	324.54	84
23	23.016	2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚) 2,2'-Methylenebis(6-tert-butyl-4-methylphenol)	119-47-1	$C_{23}H_{32}O_2$	340.50	93

续表 1 (Continued Tab. 1)

序号 No.	保留时间 $t_R$ (min)	成分 Constituent	物质识别号 CAS	分子式 Formula	荷质比 $m/z$	相似度指数 Similarity index (%)
24	25. 828	1,3-Dihydroxypropan-2-yl hexadec-9-enoate	71712-72-6	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub>	328. 49	93
25	26. 432	邻苯二甲酸二辛酯 Bis(2-Ethylhexyl) phthalate	117-81-7	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	390. 56	94
26	28. 458	久效威砜 Tetracontane	4181-95-7	C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>	563. 08	94
27	31. 559	硬脂酸甘油酯 Stearoylglycerol	11099-07-3	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	358. 56	91
28	32. 337	Octadecamethylecyclononasiloxane	556-71-8	C <sub>18</sub> H <sub>54</sub> O <sub>9</sub> Si <sub>9</sub>	667. 39	80
29	33. 076	芥酸酰胺 <i>cis</i> -13-Docosenoamide	112-84-5	C <sub>22</sub> H <sub>43</sub> NO	337. 58	92
30	34. 090	角鲨烯 Squalene	111-02-4	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	410. 72	95
31	36. 351	三十六烷 Hexatriacontane	630-06-8	C <sub>36</sub> H <sub>74</sub>	506. 97	93
32	37. 02	(6-Chloro-chroman-3-yl)-methylamine	7200-26-2	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O	426. 72	84
33	41. 099	角鲨烷 Squalane	111-01-3	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	422. 81	84
34	43. 328	正五十四烷 Tetrapentacontane	5856-66-6	C <sub>54</sub> H <sub>110</sub>	759. 45	93
35	45. 665	$\gamma$ -谷甾醇 $\gamma$ -Sitosterol	83-47-6	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	414. 71	92
36	46. 037	28-Isofucosterol	83997-22-2	C <sub>29</sub> H <sub>48</sub> O	412. 69	85
37	46. 646	$\beta$ -香树脂醇乙酸酯 $\beta$ -Amyrin acetate	1616-93-9	C <sub>32</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub>	468. 75	85
38	47. 893	$\alpha$ -香树脂醇 $\alpha$ -Amyrin	638-95-9	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O	426. 72	87

表 2 山香圆叶挥发油甲酯化后的 GC-MS 成分分析

Table 2 Components analysis of GC-MS of volatile oil from Turpiniae Folium after methyl esterification

序号 No.	保留时间 $t_R$ (min)	成分 Constituent	物质识别号 CAS	分子式 Formula	荷质比 $m/z$	相似度指数 Similarity index (%)
1	7. 118	( <i>Z</i> )-Cinnamaldehyde	57194-69-1	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O	132. 16	97
2	8. 759	(-)- $\alpha$ -蒎烯 $\alpha$ -Copaene	3856-25-5	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204. 35	94
3	10. 365	对苯二甲酸二甲酯 1,4-Benzenedicarboxylic acid, dimethyl ester	120-61-6	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	194. 18	96
4	10. 462	(-)- $\alpha$ -Muulolene	10208-80-7	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204. 35	93
5	10. 615	月桂酸甲酯 Methyl laurate	111-82-0	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	214. 34	94
6	10. 719	$\delta$ -杜松烯 (+)- $\delta$ -Cadinene	483-76-1	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204. 35	89
7	10. 786	( <i>Z</i> )-Calamenene	72937-55-4	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	202. 34	84
8	13. 174	肉豆蔻酸甲酯 Methyl myristate	124-10-7	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	242. 40	94
9	14. 804	植酮 Hexahydrofarnesyl acetone	502-69-2	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	268. 48	90
10	15. 727	棕榈油酸甲酯 Methyl (9 <i>Z</i> )-9-hexadecenoate	1120-25-8	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	268. 44	91
11	15. 958	Methyl hexadec-9-ynoate	89199-88-2	C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	266. 42	87
12	16. 058	棕榈酸甲酯 Methyl palmitate	112-39-0	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270. 45	95
13	17. 177	棕榈酸乙酯 Ethyl palmitate	628-97-7	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284. 48	90
14	17. 352	顺-10-碳烯酸甲酯 <i>cis</i> -10-Heptadecenoic acid methyl ester	75190-82-8	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282. 46	85
15	17. 765	15-甲基十六烷酸甲酯 15- Methyl palmitic acid methyl ester	6929-04-0	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284. 48	86
16	19. 043	亚油酸甲酯 Methyl linoleate	112-63-0	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294. 47	93
17	19. 190	反-9-十八碳烯酸甲酯 Methyl (9 <i>E</i> )-9-octadecenoate	1937-62-8	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	296. 49	90
18	19. 278	12-羟基油酸甲酯 Methyl ricinoleate	41989-07-5	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>3</sub>	312. 49	88
19	19. 367	植物醇 Phytol	150-86-7	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	296. 53	96

续表 2(Continued Tab. 2)

序号 No.	保留时间 $t_R$ (min)	成分 Constituent	物质识别号 CAS	分子式 Formula	质荷比 $m/z$	相似度指数 Similarity index(%)
20	19.665	硬脂酸甲酯 Methyl stearate	112-61-8	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	298.50	95
21	20.348	9( <i>E</i> ),11( <i>E</i> )-Conjugated linoleic acid methyl ester	13038-47-6	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294.47	88
22	20.833	<i>E</i> -3,7,11,15-Tetramethyl-9-(trisopropyl-silanoxy)-hexadeca-2,6,10,14-tetraen-1-ol	412348-48-2	C <sub>35</sub> H <sub>68</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	577.08	94
23	23.099	Cholesterol <i>cis</i> -11-eicosenoate	70832-37-0	C <sub>47</sub> H <sub>82</sub> O <sub>2</sub>	679.15	86
24	23.590	18-Methylnonadecanoic acid methyl ester	65301-91-9	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	326.56	92
25	24.001	5-Methyl-5-(4,8,12-trimethyltridecyl)oxolan-2-one	200272-61-3	C <sub>21</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	324.54	89
26	25.128	2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚) 2,2'-Methylenebis(6-tert-butyl-4-methylphenol)	119-47-1	C <sub>23</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	340.50	86
27	25.449	二十一烷酸甲 Heneicosanoic Acid methyl ester	6064-90-0	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	340.58	91
28	27.242	22-Hydroxy docosanoic acid methyl ester	38646-51-4	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> O <sub>3</sub>	370.61	82
29	28.988	二十三酸甲酯 Methyl tricosanoate	2433-97-8	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	368.64	87
30	30.780	木蜡酸甲酯 Methyl Lignocerate	2442-49-1	C <sub>25</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub>	382.66	83
31	32.309	角鲨烯 Squalene	111-02-4	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	410.72	95
32	34.252	环阿屯醇 Cycloartenol	469-38-5	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O	426.72	80
33	34.716	(6 <i>E</i> ,10 <i>E</i> ,14 <i>E</i> ,18 <i>E</i> )-2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracos-1,6,10,14,18,22-hexaen-3-ol	97232-74-1	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O	426.72	85
34	36.366	$\beta$ -生育酚 $\beta$ -Tocopherol	16698-35-4	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	416.68	81
35	37.670	三十四烷 Tetratriacontane	14167-59-0	C <sub>34</sub> H <sub>70</sub>	478.92	86
36	37.777	二十七烷醇 1-Heptacosanol	2004-39-9	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub> O	396.73	84
37	38.173	维生素 E Vitamin E	14638-18-7	C <sub>66</sub> H <sub>106</sub> CaO <sub>10</sub>	1 099.62	92
38	40.683	植物甾醇 Stigmasterol	83-48-7	C <sub>29</sub> H <sub>48</sub> O	412.69	80
39	42.045	$\gamma$ -谷甾醇 $\gamma$ -Sitosterol	83-47-6	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	414.71	83
40	43.502	$\beta$ -香树脂醇乙酸酯 $\beta$ -Amyrin acetate	1616-93-9	C <sub>32</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub>	468.75	83
41	44.274	$\alpha$ -香树脂醇 $\alpha$ -Amyrin	638-95-9	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O	426.72	90
42	48.673	十一烷酸叶绿酯 Phytol undecanoate	71608-08-7	C <sub>31</sub> H <sub>60</sub> O <sub>2</sub>	464.00	83

### 2.2.2 LC-MS 分析结果

超临界提取的油中除了挥发性的物质以外,还包含了中等极性物质。作为 GC-MS 的补充,LC-MS 可有效地检测这些物质。从 LC-MS 正负离子模式

下的离子流图可得(见图 2),油中存在大量的中等极性物质,通过数据库二级匹配,正离子模式下共鉴定出 168 个物质(见表 3),负离子模式下共鉴定出 106 个物质(见表 4)。

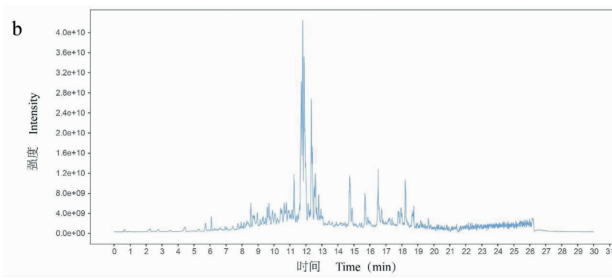
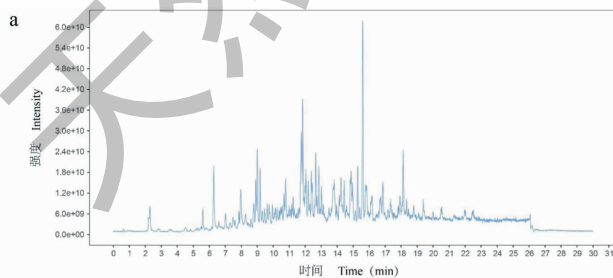


图 2 山香圆叶挥发油 LC-MS 正(a)、负(b)离子模式流图

Fig. 2 LC-MS positive (a) and negative (b) ion mode flow diagrams of volatile oil from the Turpiniae Folium

经人工校对,去除 18 个重复的化合物,最终共鉴定出 256 个化合物,主要为萜类、苯丙素类、酚类、

黄酮类、生物碱类、香豆素及其衍生物类、脂肪酰类、倍半萜类、脂肪酸类。

表 3 LC-MS 正离子模式成分分析

Table 3 LC-MS component analysis in positive ion mode

序号 No.	保留时间 $t_R$ (min)	分子式 Molecular formula	成分 Constituent	准分子离子峰 [M + H] <sup>+</sup>
1	0.65	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	水苏碱 Stachydrine	144.10
2	0.66	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N	Coniine	128.14
3	0.86	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	5-羟甲基糠醛 5-Hydroxymethylfurfural	127.04
4	0.88	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	烟酰胺 Nicotinamide	123.06
5	2.13	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	生物素 Biotin	245.10
6	2.19	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	甘氨酸 Trigonelline	138.06
7	3.09	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	咖啡因 Caffeine	195.09
8	3.34	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> · HCl	盐酸胡芦巴碱 Trigonelline HCl	138.06
9	3.46	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	斑蝥素 Cantharidin	197.08
10	3.65	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	3-羟基苯甲醛 3-Hydroxybenzaldehyde	123.04
11	4.03	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	5,10,15-Trimethyl-4,9,13-trioxatetracyclo [10.3.0.0 <sup>3,5</sup> .0 <sup>8,10</sup> ]pentadec-1(15)-en-14-one	265.14
12	4.35	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	东莨菪内酯 Scopoletin	193.05
13	4.36	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Cyclo(leucylprolyl)	211.14
14	4.39	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	香草醛 Vanillin	153.05
15	4.50	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	Coumaric acid	147.04
16	4.51	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	12-羟基茉莉酸 (-)-12-Hydroxyjasmonic acid	249.11
17	4.51	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	对羟基肉桂酸 <i>p</i> -Coumaric acid	165.05
18	4.65	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NO	吲哚醇 6-Hydroxyindole	134.06
19	4.71	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	烟酸 Nicotinic acid	124.04
20	4.81	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	丁香醛 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyde	183.07
21	4.82	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	山道年 $\alpha$ -Santonin	247.13
22	4.89	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	茉莉酸 (+/-)-Jasmonic acid	211.13
23	4.96	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	Meranzin	261.11
24	5.10	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	Ferulic acid	195.07
25	5.15	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	亮氨酸 Leucodin	247.13
26	5.21	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub>	红景天苷 Rhodioloside	301.13
27	5.29	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	异嗟皮啉 Isofraxidin	223.06
28	5.60	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	地苾普内酯 Loliolide	197.12
29	5.65	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NO	3-乙酰基吲哚 3-Formylindole	146.06
30	5.81	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	百里酚 Thymol	151.11
31	5.82	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	松柏醛 Coniferyl aldehyde	179.07
32	5.87	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub>	$\beta$ -D-Glucopyranoside, (3Z)-3-hexen-1-yl	285.13
33	6.12	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	(3E)-4-(1,2,4-Trihydroxy-2,6,6-trimethylcyclohexyl)-3-buten-2-one	225.15
34	6.28	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	香豆素 Coumarin	147.04
35	6.36	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	2-Methoxy-4-[(2S,3R)-7-methoxy-3-methyl-5-[(1E)-1-propen-1-yl]-2,3-dihydro-1-benzofuran-2-yl]phenol	327.16
36	6.49	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	去甲丁香色原酮 Noreugenin	193.05
37	6.64	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	3,8a-Dihydroxy-5-isopropylidene-3,8-dimethyl-2,3,3a,4,5,8a-hexahydro-6(1H)-azulenone	233.15
38	6.75	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	吉马酮 Germacrone	219.17

续表 3 (Continued Tab. 3)

序号 No.	保留时间 $t_R$ (min)	分子式 Molecular formula	成分 Constituent	准分子离子峰 [M + H] <sup>+</sup>
39	6.75	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	Cinchonine	295.19
40	6.76	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	(1 <i>R</i> ,2 <i>E</i> ,7 <i>R</i> ,10 <i>E</i> ,12 <i>S</i> ,13 <i>S</i> ,15 <i>R</i> )-12,15-Dihydroxy-7-methyl-8-oxabicyclo[11.3.0]hexadeca-2,10-dien-9-one	281.17
41	6.79	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	Pechueloic acid	249.15
42	6.92	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>	8-(2-Hydroxy-1-methoxy-3-methylbut-3-enyl)-7-methoxychromen-2-one	291.12
43	6.97	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	Azuleno(5,6-c)furan-1(3 <i>H</i> )-one,4,4a,5,6,7,7a,8,9-octahydro-3,4,8-trihydroxy-6,6,8-trimethyl-	283.15
44	7.00	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	天然脱落酸(+)-Abscisic acid	287.13
45	7.07	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	(3 <i>aR</i> ,5 <i>S</i> ,5 <i>aS</i> ,9 <i>aR</i> )-5,8-Dimethyl-1-methylidene-4,5,5a,6,9,9a-hexahydro-3 <i>aH</i> -azuleno[6,5- <i>b</i> ]furan-2,7-dione	247.13
46	7.30	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	6-姜烯酚 6-Shogaol	277.18
47	7.34	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	甲氧基香豆素 7-Methoxycoumarin	177.05
48	7.49	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	蓬莪二醇 Zedoarondiol	275.16
49	7.49	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	莪术烯醇 Curcumenol	235.17
50	7.49	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	原莪术烯醇 Procurcumenol	217.16
51	7.50	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	肉桂酸 Cinnamic acid	149.06
52	7.66	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	茉莉酸甲酯 Methyl jasmonate	225.15
53	7.72	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	Judaicin (eudesmane naphthofuran)	265.14
54	7.78	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub>	Deoxynivalenol	297.13
55	7.79	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	莪术醇 Curcumol	237.18
56	7.79	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>4</sub>	红藻氨酸 Kainic acid	231.14
57	7.85	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	<i>N</i> -(1-Hydroxy-3-phenylpropan-2-yl) benzamide	256.13
58	7.91	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	樟脑 Camphor	153.13
59	8.01	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	藜芦酸 Veratric acid	183.07
60	8.47	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub>	4-[2-[(1 <i>R</i> ,4 <i>aS</i> ,5 <i>R</i> ,6 <i>R</i> ,8 <i>aS</i> )-6-Hydroxy-5-(hydroxymethyl)-5,8a-dimethyl-2-methylidene-3,4,4a,6,7,8-hexahydro-1 <i>H</i> -naphthalen-1-yl]-1-hydroxyethyl]-2 <i>H</i> -furan-5-one	351.21
61	8.51	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	3,4-Dimethoxybenzaldehyde	167.07
62	8.62	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	咖啡酸 Caffeic acid	181.05
63	8.79	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>5</sub>	多花水仙碱 Tazettine	332.15
64	9.01	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	滨蒿内酯 Scoparone	207.07
65	9.03	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>6</sub>	红景天腈苷 A Rhodiocyanoside A	277.14
66	9.09	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	5-甲氧基补骨脂素 5-Methoxypsoralen	217.05
67	9.17	C <sub>23</sub> H <sub>32</sub> O <sub>6</sub>	Strophanthidin	405.22
68	9.18	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	8-(2-Hydroxy-3-methylbut-3-enyl)-7-methoxychromen-2-one	243.10
69	9.25	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	绿脓素 Pyocyanin	211.09
70	9.36	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	青蒿酸 Artemisinic acid	235.17
71	9.43	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	白术内酯 II Atractylenolide II	233.15
72	9.50	C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	佛手酚 Bergaptol	203.03
73	9.57	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	白柠檬素 Citropten	207.07
74	9.66	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	4-Hydroxy-4-(3-hydroxybutyl)-3,5,5-trimethylcyclohex-2-en-1-one	209.15
75	9.79	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	甘松新酮 Nardosinone	251.16
76	9.81	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	鹰嘴豆芽素 A Biochanin A	285.07



续表 3 (Continued Tab. 3)

序号 No.	保留时间 $t_R$ (min)	分子式 Molecular formula	成分 Constituent	准分子离子峰 [M + H] <sup>+</sup>
77	9.82	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	去氢木香内酯 Dehydrocostus lactone	231.14
78	10.02	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>8</sub>	白射干素 Dichotomitin	359.08
79	10.13	C <sub>19</sub> H <sub>28</sub> O <sub>10</sub>	(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,4 <i>S</i> ,5 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )-5-[ (2 <i>S</i> ,3 <i>R</i> ,4 <i>R</i> )-3,4-Dihydroxy-4-(hydroxymethyl) oxolan-2-yl]oxy-2-(hydroxymethyl)-6-(2-phenylethoxy) oxane-3,4-diol	455.13
80	10.32	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub>	Andrographolide	351.21
81	10.35	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	洋川芎内酯 A Senkyunolide A	193.12
82	10.64	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	16-Oxo-19-beyeranoic acid	319.23
83	10.64	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	乌药内酯 Linderalactone	245.12
84	10.69	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub>	14-去氧-11,12-二去氢穿心莲内酯 14-Deoxy-11,12-didehydroandrographolide	333.20
85	10.74	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	松香酸 Abietic acid	303.23
86	10.78	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>8</sub>	去甲基川陈皮素 5- <i>O</i> -Demethylnobiletin	389.12
87	11.01	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	香紫苏内酯 Clareolide	251.20
88	11.05	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O	肉桂醛 Cinnamaldehyde	133.06
89	11.05	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	Azulenol[5,6- <i>c</i> ]furan-1(3 <i>H</i> )-one,4,4 <i>a</i> ,5,6,7,7 <i>a</i> ,8,9-octahydro-4,8-dihydroxy-6,6,8-trimethyl-	249.15
90	11.07	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>5</sub>	皂皮酸 Quillaic acid	487.34
91	11.12	C <sub>23</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub>	杠柳昔元 Periplogenin	391.24
92	11.14	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	7-Hydroxy-1,4 <i>a</i> -dimethyl-9-oxo-7-propan-2-yl-2,3,4,4 <i>b</i> ,5,6,10,10 <i>a</i> -octahydrophenanthrene-1-carboxylic acid	335.22
93	11.22	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	藁本内酯 Ligustilide	191.11
94	11.35	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	蛇床子素 Osthole	245.12
95	11.38	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>7</sub>	栀子黄素 B Gardenin B	359.11
96	11.44	C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> O <sub>5</sub>	Cortisone	361.20
97	11.48	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>	珊瑚菜素 Phellopterin	301.11
98	11.53	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	(+)-香豆内酯 (+)-Costunolide	233.15
99	11.57	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	异欧前胡素 Isoimperatorin	271.10
100	11.66	C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> O <sub>5</sub>	洛伐他汀 Lovastatin	405.26
101	11.77	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O <sub>4</sub>	泻根甜昔元 Bryodulcosigenin	497.36
102	11.80	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	(5 <i>R</i> ,9 <i>S</i> )-5,9-Dimethyl-14-methylidenetetracyclo[11.2.1.0 <sup>1,10</sup> .0 <sup>4,9</sup> ]hexadecane-5-carboxylic acid	303.23
103	11.86	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	18β-Glycyrrhetic acid	493.33
104	11.87	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	Zizyberanic acid	453.34
105	11.89	C <sub>23</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub>	地黄昔元 Digoxigenin	391.24
106	11.93	C <sub>32</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[(2 <i>S</i> )-2-Benzamido-3-phenylpropyl] (2 <i>S</i> )-2-benzamido-3-phenylpropanoate	507.23
107	11.95	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	去氢二异丁香酚 Dehydrodiisoeugenol	327.16
108	11.95	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	厚朴酚 Magnolol	267.14
109	12.00	C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub>	远华蟾毒精 Telocinobufagin	403.24
110	12.03	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	(1 <i>R</i> ,7 <i>R</i> )-7-Ethenyl-1,4 <i>a</i> ,7-trimethyl-3,4,4 <i>b</i> ,5,6,9,10,10 <i>a</i> -octahydro-2 <i>H</i> -phenanthrene-1-carboxylic acid	320.26
111	12.19	C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub>	和蟾蜍他灵 Gamabufotalin	403.24
112	12.21	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	异橙皮内酯 Isomeranzin	261.11
113	12.27	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>4</sub>	刺囊酸 Echinocystic acid	473.36
114	12.28	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub>	(8 <i>S</i> ,9 <i>S</i> ,10 <i>R</i> ,11 <i>S</i> ,13 <i>S</i> ,14 <i>S</i> ,17 <i>R</i> )-11,17-Dihydroxy-17-(2-hydroxyacetyl)-10,13-dimethyl-2,6,7,8,9,11,12,14,15,16-decahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[ <i>a</i> ]phenanthren-3-one	363.21

续表 3 (Continued Tab. 3)

序号 No.	保留时间 $t_R$ (min)	分子式 Molecular formula	成分 Constituent	准分子离子峰 [M + H] <sup>+</sup>
115	12.36	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	Cortodoxone	347.22
116	12.45	C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> O <sub>5</sub>	乙酰基-11-酮基- $\beta$ -乳香酸 Acetyl-11-keto- $\beta$ -boswellic acid	513.35
117	12.51	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub>	12-Oxo-phytodienoic acid	293.21
118	12.54	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	$\alpha$ -香附酮 $\alpha$ -Cyperone	219.17
119	12.56	C <sub>26</sub> H <sub>36</sub> O <sub>5</sub>	巨大戟醇-3,4:5,20-双缩丙酮 Ingenol-3,4-5,20-diacetonide	429.26
120	12.56	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>4</sub>	科罗索酸 Corosolic acid	473.36
121	12.57	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>3</sub>	齐墩果酮酸 Oleanonic acid	455.35
122	12.69	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	紫苏烯 Perillene	151.11
123	12.92	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	$\alpha$ -律草烯 $\alpha$ -Caryophyllene	205.19
124	13.10	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	苯酐 Phthalic anhydride	149.02
125	13.32	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	异甜菊醇 Isosteviol	319.23
126	13.48	C <sub>21</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub>	亚麻酸甘油酯 Glyceryl linolenate	375.25
127	13.48	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	1,7-Dimethyl-7-(4-methyl-3-penten-1-yl) bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol	205.19
128	13.69	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	橙皮油素 Auraptene	299.16
129	13.99	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	甘草次酸 18 $\beta$ -Glycyrrhetic Acid	471.35
130	14.03	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	肉桂酸 Cinnamic acid	149.06
131	14.24	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>7</sub>	20-Hydroxycedysone 20,22-acetonide	521.35
132	14.26	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	1-Phenanthrenecarboxylic acid, 7-ethenyl-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,9,10,10a-Dodecahydro-9-hydroxy-1,4a,7-trimethyl-	341.21
133	14.33	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>3</sub>	(1S,4S,5R,10S,13S,17S,19S,20R)-10-Hydroxy-4,5,9,9,13,19,20-heptamethyl-24-oxahexacyclo[15.5.2.0 <sup>1,18</sup> ,0 <sup>4,17</sup> ,0 <sup>5,14</sup> ,0 <sup>8,13</sup> ]tetracos-15-en-23-one	455.35
134	14.59	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	诺卡酮 (+)-Nootkatone	219.17
135	14.59	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub>	5-[(Z)-5-Hydroxy-3-methylpent-3-enyl]-1,4a-dimethyl-6-methylidene-3,4,5,7,8,8a-hexahydro-2H-naphthalene-1-carboxylic acid	343.22
136	14.62	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	5-甲氧基黄酮 5-Methoxyflavanone	255.10
137	14.75	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> O <sub>5</sub>	胆酸 Cholic acid	431.28
138	14.84	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub>	咖啡醇 Cafestol	317.21
139	14.88	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>3</sub>	熊果酸 Ursolic acid	439.36
140	14.88	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>3</sub>	(1S,2R,4aS,6aS,6bR,10S,12aR)-10-Hydroxy-1,2,6a,6b,9,9,12a-heptamethyl-2,3,4,5,6,6a,7,8,8a,10,11,12,13,14b-tetradecahydro-1H-picene-4a-carboxylic acid	457.37
141	14.90	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	亚麻酸乙酯 Linolenic acid ethyl ester	307.26
142	14.97	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	大豆皂醇 C Soyasapogenol C	441.37
143	15.14	C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	蟾毒灵 Bufalin	387.25
144	15.81	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	亚油酸 Linoleic acid	281.25
145	15.83	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>3</sub>	熊果酮酸 Ursonic acid	455.35
146	15.85	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub>	白桦脂醇 Betulin	443.39
147	15.86	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O	1,7-Diphenylhept-4-en-24-one	287.14
148	15.86	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	甘油单棕榈酸酯 2,3-Dihydroxypropyl hexadecanoate	331.28
149	15.97	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>5</sub>	(1R,2R,5S,8R,14R,15R,16S)-16-Hydroxy-1,2,14,17,17-pentamethyl-8-(prop-1-en-2-yl)pentacyclo[11.7.0.0 <sup>2,10</sup> ,0 <sup>5,9</sup> ,0 <sup>14,18</sup> ]icosane-5,15-dicarboxylic acid	509.32

续表 3 (Continued Tab. 3)

序号 No.	保留时间 $t_R$ (min)	分子式 Molecular formula	成分 Constituent	准分子离子峰 [M + H] <sup>+</sup>
150	16.11	C <sub>21</sub> H <sub>40</sub> O <sub>4</sub>	油酸甘油单酯 Monoolein	379.28
151	16.11	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	Monolinolein	355.28
152	16.13	C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub>	银杏酸 Ginkgolic acid	347.26
153	16.51	C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> O <sub>4</sub>	光甘草内酯 Glabrolide	469.33
154	16.54	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	黄体酮 Progesterone	315.23
155	16.59	C <sub>22</sub> H <sub>43</sub> NO	芥酸酰胺 Erucamide	338.34
156	16.92	C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> O	维生素 D2 Vitamin D2	397.35
157	17.36	C <sub>40</sub> H <sub>54</sub> O	海胆烯酮 Echinone	551.42
158	17.49	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> O <sub>4</sub>	Deoxycholic acid	415.28
159	17.92	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	邻苯二甲酸二丁酯 Dibutylphthalate	279.16
160	17.94	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	香紫苏醇 Sclareol	326.30
161	18.04	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>5</sub>	(1S,4aR,6aS,6bR,10R,11R,12aR,14bS)- 1,10,11-Trihydroxy-2,2,6a,6b,9,9,12a-heptamethyl- 1,3,4,5,6,6a,7,8,8a,10,11,12,13,14b- tetradecahydronicene-4a-carboxylic acid	489.36
162	18.08	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>3</sub>	银杏酸 C17:1 Ginkgolic acid C17:1	375.29
163	18.30	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	$\alpha$ -亚麻酸 $\alpha$ -Linolenic acid	279.23
164	18.52	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	Pyridoxine	170.08
165	19.45	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	香芹醇 Carveol	135.12
166	20.52	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	乙酸苯乙酯 Phenethyl acetate	165.09
167	22.50	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	4-异丙基苯甲醇 Cumyl alcohol	133.10
168	26.08	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	对乙酰氨基酚 Paracetamol	152.07

表 4 LC-MS 负离子模式成分分析表

Table 4 LC-MS component analysis in negative ion mode

序号 No.	保留时间 $t_R$ (min)	分子式 Molecular formula	成分 Constituent	准分子离子峰 [M-H] <sup>-</sup>
1	0.64	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	蔗糖 Sucrose	341.11
2	0.64	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	阿洛酮糖 Sorbose	179.06
3	0.65	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	右旋奎宁酸 Quinic acid	191.06
4	0.94	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	赤酮酸内酯 Erythrulactone	117.02
5	1.00	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	烟酸 Nicotinic acid	122.02
6	1.58	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	2-(羟基亚胺)戊烷二酸 Glutaric acid	131.03
7	2.50	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	3-羟基苯甲酸 3-Hydroxybenzoic acid	137.02
8	2.69	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	邻苯二酚 Catechol	109.03
9	2.76	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	呋喃甲酸 2-Furoic acid	111.01
10	2.81	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	4-氨基苯甲酸盐 4-Aminobenzoate	136.04
11	3.32	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	Methyl $\beta$ -orcinolcarboxylate	195.07
12	3.52	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	苯甲酸 Benzoic acid	121.03
13	3.96	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	4,4a,5,6,7,7a,8,9-Octahydro-3,4,8-trihydroxy-6, 6,8-trimethylazuleno[5,6-c]furan-1(3H)-one	281.14

续表 4 (Continued Tab. 4)

序号 No.	保留时间 $t_R$ (min)	分子式 Molecular formula	成分 Constituent	准分子离子峰 [M-H] <sup>-</sup>
14	4.24	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	苯乙酸 Phenylacetic acid	135.05
15	4.28	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	香兰素 Vanillin	151.04
16	4.61	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>11</sub>	黄夹苦苷 Theviridoside	403.12
17	4.83	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	二氢叶酸 Dihydroferulic acid	195.06
18	4.88	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	苯丙酮酸 Phenylpyruvic acid	163.04
19	4.99	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	阿魏酸 Ferulic acid	193.05
20	5.12	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	2-Methoxycinnamic acid	177.06
21	5.28	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	肉桂酸 Cinnamic acid	147.05
22	5.32	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	对羟基苯甲酸 4-Hydroxybenzoic acid	137.02
23	5.72	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	水杨酸 Salicylic acid	137.02
24	5.73	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	对羟基安息香醛 <i>p</i> -Hydroxybenzaldehyde	121.03
25	5.74	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	甲基丁香酚 Methyl eugenol	177.06
26	5.83	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	芥子醛 Sinapoyl aldehyde	207.07
27	5.88	C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> O <sub>14</sub>	柚皮苷 Naringin	579.17
28	5.92	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>	4-硝基苯酚 4-Nitrophenol	138.02
29	6.08	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>10</sub>	三叶苷 Trilobatin	435.13
30	6.39	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub>	2,3-bis[(4-Hydroxy-3-Methoxyphenyl) methyl] butane-1,4-diol	361.17
31	6.40	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	6,7-二羟基-4-甲基香豆素 4-Methyl-6,7-dihydroxycoumarin	191.03
32	6.67	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>14</sub>	人参皂苷 Rg <sub>1</sub> Ginsenoside-Rg <sub>1</sub>	845.49
33	6.75	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	扁桃酸 ( <i>R</i> )-Mandelic acid	151.04
34	6.94	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	3-(4-羟基苯基)-1-丙醇 3-(4-Hydroxyphenyl)-1-propanol	151.08
35	6.95	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	脱落酸 (±)- Abscisic acid	263.13
36	6.99	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	2,6-二羟基-4-甲基苯甲醛 Atranol	151.04
37	7.02	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO	酪胺 Tyramine	136.08
38	7.05	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	癸二酸 Sebacic acid	201.11
39	7.11	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	4-烯丙基儿茶酚 4-Allylcatechol	149.06
40	7.26	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	焦性没食子酸 Pyrogallol	125.02
41	7.39	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	苯丙氨酸 <i>L</i> -Phenylalanine	164.07
42	7.42	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	咖啡酸乙酯 Ethyl caffeate	207.07
43	7.80	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	柚皮素 Naringenin	271.06
44	7.82	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	黄芩素 Baicalein	269.05
45	8.03	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	尼泊金异丁酯 Isobutyl 4-hydroxybenzoate	193.09
46	8.03	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub>	Matairesinol	357.13
47	8.06	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	羟基羌花素 Hydroxygenkwanin	299.06
48	8.14	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	甘松新酮 Nardosinone	249.15
49	9.01	C <sub>26</sub> H <sub>43</sub> NO <sub>6</sub>	甘氨酸 Glycocholic acid	464.30
50	9.19	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	对羟基肉桂酸 <i>p</i> -Hydroxy-cinnamic acid	163.04
51	9.25	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha,\beta$ -二氢白藜芦醇 $\alpha,\beta$ -Dihydroresveratrol	229.09
52	9.32	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> O <sub>8</sub>	柠檬苦素 Limonin	469.19

续表 4 (Continued Tab. 4)

序号 No.	保留时间 $t_R$ (min)	分子式 Molecular formula	成分 Constituent	准分子离子峰 [M-H] <sup>-</sup>
53	9.46	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> O <sub>8</sub>	Syringaresinol	417.16
54	9.51	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub>	9,10,13-Trihydroxy-11-octadecenoic acid	329.23
55	9.58	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	茉莉酸 (+/-)-Jasmonic acid	209.12
56	9.73	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	鹰嘴豆芽素 A Biochanin A	283.06
57	9.79	C <sub>22</sub> H <sub>2</sub> 4O <sub>10</sub>	异樱花苷 Isosakuranin	447.13
58	9.99	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	恩贝酸 Embelin	293.18
59	9.93	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> O <sub>5</sub>	胆酸 Cholic acid	407.28
60	9.95	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	Isosakuranetin	285.08
61	10.09	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	邻苯二甲酸二正丁酯 Di-n-butyl phthalate	277.14
62	10.19	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	6-姜酚 6-Gingerol	293.18
63	10.57	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	异欧前胡素 Isoimperatorin	269.08
64	10.90	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	雌三醇 Estriol	287.16
65	11.12	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> O <sub>7</sub>	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> ,4 <i>S</i> ,7 <i>R</i> ,8 <i>S</i> ,12 <i>R</i> )-7-(Furan-3-yl)-1,8,12,17,17-pentamethyl-3,6,16-trioxapentacyclo [9.9.02,4.02,8.012,18]icos-13-ene-5,15,20-trione	453.19
66	11.14	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	7-羟基-4-甲氧基黄酮 7-Hydroxy-4'-methoxyflavone	267.07
67	11.43	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> O <sub>4</sub>	去氧胆酸 Deoxycholic acid	391.29
68	11.49	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> S	月桂基硫酸盐 C12-AS (Tentative)	265.15
69	11.55	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	棕榈酸甲酯 Methyl hexadecanoate	315.25
70	11.67	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	二氢青蒿酸 Dihydroartemisinic acid	235.17
71	11.70	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	槭苜元 G 1,7-bis(4-Hydroxyphenyl) heptan-3-one	297.15
72	11.89	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	厚朴酚 Magnolol	265.12
73	12.03	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	补骨脂查尔酮 Bavachalcone	337.14
74	12.12	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	13-Hotre	293.21
75	12.16	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>5</sub>	积雪草酸 Asiatic acid	533.35
76	12.24	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	( <i>E</i> )-5-(2,3-Dimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-1 <i>H</i> -tricyclo [2.2.1.02,6]heptan-3-yl)-2-methylpent-2-enoic acid	233.15
77	12.71	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub>	Idroxiolic acid	297.24
78	12.77	C <sub>27</sub> H <sub>44</sub> O <sub>7</sub>	(2 <i>S</i> ,3 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,10 <i>R</i> ,13 <i>R</i> ,14 <i>S</i> ,17 <i>S</i> )-2,3,14-Trihydroxy-10,13-dimethyl- 17-[ (2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> )-2,3,6-trihydroxy-6-methylheptan-2-yl]- 2,3,4,5,9,11,12,15,16,17-decahydro-1 <i>H</i> -cyclopenta[ <i>a</i> ]phenanthren-6-one	479.30
79	13.09	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub>	(5 <i>S</i> ,9 <i>R</i> )-14-(Hydroxymethyl)-5,9-Dimethyltetracyclo [11.2.1.0 <sup>1,10</sup> ,0 <sup>4,9</sup> ]hexadecane-5-carboxylic acid	319.23
80	13.93	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	Enoxolone	469.33
81	14.19	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	松香酸 Abietic acid	301.22
82	14.37	C <sub>28</sub> H <sub>40</sub> O <sub>6</sub>	2,4,6-Trihydroxy-5-[1-(4-hydroxy-1,1,4,7-tetramethyl-1 <i>a</i> ,2,3,4 <i>a</i> ,5,6,7 <i>a</i> , 7 <i>b</i> -octahydrocyclopropa[ <i>h</i> ]azulen-7-yl)-3-methylbutyl]benzene-1,3-dicarbaldehyde	453.26
83	14.62	C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> O <sub>4</sub>	光甘草内酯 Glabrolide	467.32
84	14.64	C <sub>23</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub>	地黄苷元 Digoxigenin	389.24
85	14.83	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> NO <sub>7</sub> P	(2-[3-(十六烷基)-2-羟丙基膦酸]氧基)乙基)三甲氮杂铵 LPC 16:0	540.33
86	15.05	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	肉豆蔻酸 Myristic acid	227.20
87	15.06	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	染料木素 Genistein	269.05
88	15.31	C <sub>30</sub> H <sub>40</sub> O <sub>4</sub>	扁塑藤素 Pristimerin	463.28

续表 4 (Continued Tab. 4)

序号 No.	保留时间 $t_R$ (min)	分子式 Molecular formula	成分 Constituent	准分子离子峰 [M-H] <sup>-</sup>
89	15.33	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	异黄酮醇 Isoxanthohumol	353.14
90	15.74	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>7</sub>	雪胆乙素 Dihydrocucurbitacin F	519.33
91	15.94	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	异棕榈酸 Isopalmitic acid	255.23
92	16.20	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	芹菜素 Apigenin	269.05
93	16.57	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub>	Rutamarin	355.16
94	16.66	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	和厚朴酚 Honokiol	265.12
95	16.74	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	油酸 Oleic acid	281.25
96	16.82	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1-[[ (2 <i>S</i> ,3 <i>R</i> ,11 <i>bR</i> )-3-Ethyl-9,10-dimethoxy-2,3,4,6,7,11 <i>b</i> -hexahydro-1 <i>H</i> -benzo[ <i>a</i> ]quinolizin-2-yl]methyl]-7-methoxy-3,4-dihydro-2 <i>H</i> -isoquinolin-6-one	463.26
97	17.21	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	亚油酸 Linoleic acid	279.23
98	17.22	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	9-Hydroxy-10,12,15-octadecatrienoic acid	293.21
99	17.26	C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub>	银杏酸 Ginkgolic acid	345.24
100	17.80	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	硬脂酸 Stearic acid	283.26
101	18.22	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>3</sub>	银杏酸 C17:1 Ginkgolic acid C17:1	373.28
102	18.77	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	花生酸 Arachidic acid	311.30
103	19.21	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	Heneicosanoic acid	325.31
104	20.23	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>	二十三烷酸 Tricosanoic acid	353.34
105	26.09	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	富马酸 Fumaric acid	115.00
106	26.56	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	三七素 3-[(Carboxycarbonyl)amino]-L-alanine	174.96

### 2.3 山香圆叶中挥发油的抗氧化活性

山香圆叶挥发油的抗氧化活性采用 IC<sub>50</sub> 表示,山香圆叶挥发油对 DPPH 自由基的 IC<sub>50</sub> 为 3.56 mg/mL,在相同浓度范围内山香圆叶挥发油对 ABTS 自由基的抑制率则不足 50%,因此,山香圆叶挥发油对 DPPH 的清除能力强于 ABTS 自由基,但对两种自由基的清除能力均与浓度成正相关(见图 3、图 4)。

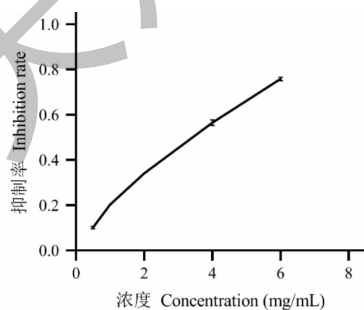


图 3 山香圆叶挥发油对 DPPH 自由基的清除能力 ( $n = 3$ )  
Fig. 3 The scavenging ability of the volatile oil from Turpiniae Folium on DPPH free radicals ( $n = 3$ )

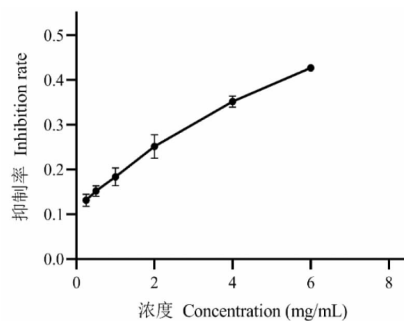


图 4 山香圆叶挥发油对 ABTS 自由基的清除能力 ( $n = 3$ )  
Fig. 4 The scavenging ability of the volatile oil from Turpiniae Folium on ABTS free radicals ( $n = 3$ )

### 2.4 山香圆叶挥发油的抗炎活性

在评价药物对细胞的活性之前,需要考察不同药物浓度对细胞毒性的研究,本研究中山香圆叶挥发油浓度为 20 ~ 80  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的组别中,细胞存活率与正常对照组比较无显著性差异,但当其浓度为 100 ~ 160  $\mu\text{g}/\text{mL}$  时均对细胞有显著的毒性 ( $P < 0.01$ ),如图 5 所示,因此,选择 20 ~ 80  $\mu\text{g}/\text{mL}$  浓度

范围进行后续实验。

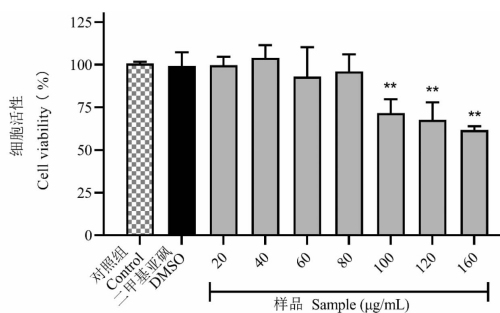


图5 MTT 法测定药物对 RAW 264.7 细胞活性影响

Fig. 5 The viability of RAW 264.7 cells measured by MTT

注:与对照组比较, \*\* $P < 0.01$ 。Note: Compared with control group, \*\* $P < 0.01$ 。

药物对 LPS 诱导的 RAW 264.7 细胞 NO 和 IL-6 分泌的影响结果如图 6 所示,与对照组相比,模型组的 NO 和 IL-6 释放量显著升高( $P < 0.01$ )。与模型组相比,山香圆叶高、中、低剂量组均能显著抑制 NO 和 IL-6 的释放量( $P < 0.01$ ),且随着药物剂量的增加,IL-6 的抑制率也逐渐增加,NO 的抑制率则先减少后增加,都在高剂量组显示出最佳的抑制结果,表明山香圆叶挥发油可显著抑制炎症因子释放且一定浓度范围内呈现剂量依赖性。

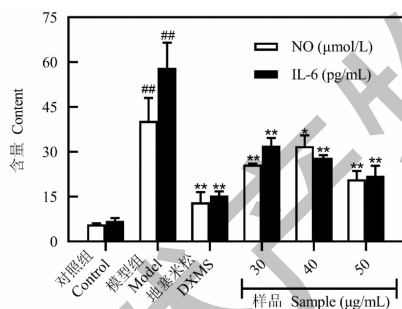


图6 山香圆叶挥发油对 LPS 诱导的 RAW 264.7 细胞 NO 和 IL-6 分泌的影响

Fig. 6 The effect of volatile oil from *Turpiniae Folium* on the secretion of NO and IL-6 in RAW 264.7 cells induced by LPS

注:与对照组比较, ## $P < 0.01$ ;与模型组比较, \* $P < 0.05$ , \*\* $P < 0.01$ 。Note: Compared with control group, ## $P < 0.01$ ; Compared with model group, \* $P < 0.05$ , \*\* $P < 0.01$ 。

### 3 讨论与结论

化学成分显著影响天然产物的活性和应用前景。从 GC-MS 的分析结果可以得到亚油酸类及角鲨烯等为其主要的成分。亚油酸类具有较好的生物活性,能够调节免疫功能,帮助糖原重新合成和增强骨钙化,并可以增加脂肪成分的分解,减少脂肪的累

积,进而保护心血管系统<sup>[12-14]</sup>。类似的作用可见于(-)- $\alpha$ -蒎烯<sup>[15]</sup>。而且,(-)- $\alpha$ -蒎烯还具有抗菌作用和神经保护作用,能够减少细菌性胃肠炎的感染以及减轻缺血性中风时的神经炎症和细胞凋亡<sup>[16,17]</sup>。另外,角鲨烯作为山香圆叶挥发油中主要成分,具有广泛的药理作用,被广泛应用于保健品、美容产品及药品的开发中,能增强机体组织氧的利用能力,抵抗机体因缺氧而引起的各种疾病,并提高人体耐力,改善心功能。具有保肝、保肾皮质功能及抗肿瘤的作用。因此,山香圆叶挥发油具有广泛保健品和药品的开发前景。

另外,LC-MS 鉴定到的挥发油中小极性物质中的萜类化合物被证明了在神经保护方面具有重要作用<sup>[18,19]</sup>,苯丙素类化合物对神经退行性疾病例如阿尔茨海默病以及相关的神经炎症也具有潜在的治疗作用<sup>[20,21]</sup>。越来越多的研究表明挥发油的有效成分在神经疾病方面具有一定的药理作用,但这些有效成分的具体作用机制仍需进一步探明,这也指明了挥发油在未来的研究方向。

### 参考文献

- 1 Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China: Vol I (中华人民共和国药典:第一部) [M]. Beijing: China Medical Science Press, 2010:11.
- 2 Duan JL, Gao BW. Advances in chemical constituent and pharmacology of medicinal plants of staphyleaceae [J]. Ginseng Res (人参研究), 2019, 31(1): 52-60.
- 3 Zhao J, Yiao M, Liu XH, et al. Overview of pharmacological research on *Turpinia Vent* [J]. J. Anhui Agr Sci (安徽农业科学), 2012, 40: 6435-6436.
- 4 Li L, Zhao Y, Liu W, et al. HPLC with quadrupole TOF - MS and chemometrics analysis for the characterization of *Folium Turpiniae* from different regions [J]. J Sep Sci, 2013, 36: 2552-2561.
- 5 Xiao CR, Tu LF, Zhang RZ, et al. Research progress on chemical constituents and biological activities from *Turpinia* species [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2019, 44: 1295-1304.
- 6 Zhao Y, Chen R, Wang Y, et al. *In vitro* and *in vivo* efficacy studies of lavender *angustifolia* essential oil and its active constituents on the proliferation of human prostate cancer [J]. Integr Cancer Ther, 2017, 16: 215-226.
- 7 Fogang HP, Maggi F, Taponjou LA, et al. *In vitro* biological activities of seed essential oils from the Cameroonian spices

- Afrostryax lepidophyllus* MILDBR. and *Scorodophloeus zenkeri* HARMS rich in sulfur-containing compounds [ J ]. Chem Biodivers, 2014, 11 ( 1 ) : 161-169.
- 8 Lin J, Cai QY, Xu W, et al. Chemical composition, anticancer, anti-neuroinflammatory, and antioxidant activities of the essential oil of *Patrinia scabiosaefolia* [ J ]. Chin J Integr Med, 2018, 24 : 207-212.
- 9 Rashid S, Rather MA, Shah WA, et al. Chemical composition, antimicrobial, cytotoxic and antioxidant activities of the essential oil of *Artemisia indica* Willd [ J ]. Food Chem, 2013, 138 : 693-700.
- 10 Huang W, Wang JQ, Song HY, et al. Chemical analysis and *in vitro* antimicrobial effects and mechanism of action of *Trachyspermum copticum* essential oil against *Escherichia coli* [ J ]. Asian Pac J Trop Med, 2017, 10 : 726-732.
- 11 Fu L, Serikjan S, Hong YQ, et al. Isolation and identification of antioxidant activity constituents from *Elephantopus scaber* [ J ]. Chin J Exp Tradit Med Form ( 中国实验方剂学杂志 ), 2019, 25 ( 2 ) : 156-162.
- 12 Marangoni F, Agostoni C, Borghi C, et al. Dietary linoleic acid and human health; Focus on cardiovascular and cardiometabolic effects [ J ]. Atherosclerosis, 2020, 292 : 90-98.
- 13 Hildreth K, Kodani SD, Hammock BD, et al. Cytochrome P450-derived linoleic acid metabolites EpOMEs and DiHOMEs; a review of recent studies [ J ]. J Nutr Biochem, 2020, 86 : 108484.
- 14 Saini S, Rai AK. Linoleic acid inhibits the release of *Leishmania donovani* derived microvesicles and decreases its survival in macrophages [ J ]. Front Cell Infect Microbiol, 2020, 10 : 406.
- 15 Min HY, Son HE, Jang WG. Alpha-pinene promotes osteoblast differentiation and attenuates TNF $\alpha$ -induced inhibition of differentiation in MC3T3-E1 pre-osteoblasts [ J ]. Clin Exp Pharmacol Physiol, 2020, 47 : 831-837.
- 16 Šimunović K, Sahin O, Kovač J, et al. (-)- $\alpha$ -Pinene reduces quorum sensing and *Campylobacter jejuni* colonization in broiler chickens [ J ]. PLoS One, 2020, 15 ( 4 ) : e230423.
- 17 Khoshnazar M, Parvardeh S, Bigdeli MR. Alpha-pinene exerts neuroprotective effects via anti-inflammatory and anti-apoptotic mechanisms in a rat model of focal cerebral ischemia-reperfusion [ J ]. J Stroke Cerebrovasc Dis, 2020, 29 ( 8 ) : 104977.
- 18 Suárez Montenegro ZJ, Álvarez-Rivera G, Sánchez-Martínez JD, et al. Neuroprotective effect of terpenoids recovered from olive oil by-products [ J ]. Foods, 2021, 10 ( 7 ) : 1507.
- 19 Yang SM, Mei JH, Jiang R, et al. Research progress of tetracyclic triterpenes in nervous disorders [ J ]. Nat Prod Res Dev ( 天然产物研究与开发 ), 2021, 33 : 2157-2167.
- 20 Kolaj I, Imindu Liyanage S, Weaver DF. Phenylpropanoids and Alzheimer's disease; a potential therapeutic platform [ J ]. Neurochem Int, 2018, 120 : 99-111.
- 21 Zhang S, Huang Y, Li Y, et al. Anti-neuroinflammatory and antioxidant phenylpropanoids from Chinese olive [ J ]. Food Chem, 2019, 286 : 421-427.