

HS-SPME-GC-MS 法分析杜仲和杜仲叶中挥发性成分

林杰¹, 江汉美^{2*}, 卢金清² (1. 湖北民族学院附属民大医院, 湖北恩施 445000; 2. 湖北中医药大学, 湖北武汉 430065)

摘要 [目的] 分析杜仲和杜仲叶中的挥发性成分, 比较这 2 种药材中挥发性成分的异同。[方法] 采用顶空固相微萃取法(HS-SPME)结合气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)对杜仲和杜仲叶中的挥发性成分进行分析。[结果] 从杜仲叶中分离出 40 种化学成分, 鉴定出 19 种化学成分, 占挥发性成分总量的 94.72%; 从杜仲中共分离出 39 种化学成分, 鉴定出 13 种化学成分, 占挥发性成分总量的 96.83%。杜仲和杜仲叶 2 种药材含量最高的挥发性成分都为壬醛, 含量分别为 17.47%、13.53%。[结论] 杜仲与杜仲叶中挥发性成分在种类和含量上存在较大差异。

关键词 杜仲; 杜仲叶; 挥发性成分; 顶空固相微萃取; 气相色谱-质谱联用

中图分类号 R284.1 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2018)10-0165-02

Analysis of Volatile Components of Bark and Leaves of *Eucommia ulmoides* by HS-SPME-GC-MS

LIN Jie¹, JIANG Han-mei², LU Jin-qing² (1. Affiliated Ministeel Hospital, University Hospital of Hubei University for Nationalities, Enshi, Hubei 445000; 2. Hubei University of Chinese Medicine, Wuhan, Hubei 430065)

Abstract [Objective] The research aimed to analyze the volatile components from bark and leaf of *Eucommia ulmoides*, and compare the similarities and differences of these two volatile components of herbs. [Methods] The volatile components of bark and leaf of *Eucommia ulmoides* were analyzed by headspace solid phase micro extraction (HS-SPME) combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). [Results] 40 kinds of chemical components were isolated from *Eucommia ulmoides* leaves, 19 kinds of chemical components were identified, accounting for 94.72% of the total volatile components; 39 kinds of chemical constituents were isolated from *Eucommia ulmoides* bark and 13 chemical constituents were identified, accounting for 96.83% of the total volatile components. The volatile components with the highest contents of the two herbs were nonanal, with contents of 17.47% and 13.53% respectively. [Conclusion] The volatile components of bark and leaves of *Eucommia ulmoides* was a big difference in the type and content.

Key words *Eucommia ulmoides* bark; *Eucommia ulmoides* leaf; Volatile components; HS-SPME; GC-MS

杜仲为杜仲科植物杜仲(*Eucommia ulmoides* Oliv.)的干燥树皮, 味甘, 性温, 归肝、肾经, 具有补肝肾、强筋骨、安胎的功效, 用于肝肾不足、腰酸膝痛、筋骨无力、头晕目眩、妊娠漏血、胎动不安。杜仲叶为杜仲科植物杜仲(*Eucommia ulmoides* Oliv.)的干燥叶^[1]。两者均收载于 2015 版《中国药典》。相较于杜仲皮, 杜仲叶的资源丰富、易得, 因此多项研究探讨以叶代皮的可行性。有研究显示, 杜仲叶中松脂醇二葡萄糖苷、桃叶珊瑚苷、绿原酸、芦丁、槲皮素和山柰酚的含量均高于杜仲, 且杜仲叶中维生素和氨基酸的含量与杜仲基本相当^[2-4]。另有研究发现, 杜仲中某些黄酮类化合物的种类和含量明显与杜仲叶不同^[4-5]。研究表明, 杜仲挥发性成分可抗虫、入药或用于有机合成^[6], 因此对其挥发性成分的研究很有必要。顶空固相微萃取技术(HS-SPME)是一种简便快捷绿色的前处理技术, 目前关于采用该技术对杜仲和杜仲叶的研究鲜见报道。笔者采用 HS-SPME 结合气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)法分析杜仲和杜仲叶的挥发性成分, 比较这 2 种药材中挥发性成分的异同, 以期对杜仲叶能否替代杜仲入药提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料 杜仲购于湖北聚瑞中药饮片有限公司, 杜仲叶采自湖南省张家界市慈利县江垭杜仲林场, 经湖北中医药大学药教研室张秀桥老师鉴定为杜仲科植物杜仲(*Eucommia ulmoides* Oliv.)的干燥树皮及干燥叶。

作者简介 林杰(1991—), 女, 湖北利川人, 初级药师, 硕士, 从事中药及制剂物质基础研究。* 通讯作者, 教授, 硕士生导师, 从事中药及制剂物质基础研究。

收稿日期 2017-12-02

1.2 仪器 Agilent6890/5973 型气相-质谱-计算机联用仪(美国 Hewlett-Packard 公司); 手动固相微萃取装置(德国 IKA 公司); 65 μ m PDMS/DVB 萃取纤维头(美国 Supelco 公司); 顶空瓶(15 mL); 电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司)。

1.3 方法

1.3.1 顶空固相微萃取法(HS-SPME)。取药材 0.5 g, 研碎, 置于 15 mL 顶空瓶中, 插入装有 65 μ m PDMS/DVB 纤维头的手动进样器, 在 150 $^{\circ}$ C 下平衡 20 min 后, 继续萃取 15 min, 取出, 立即插入气相色谱仪进样口中, 进样口温度为 230 $^{\circ}$ C, 解吸附 3 min。

1.3.2 气相色谱-质谱(GC-MS)分析条件。

1.3.2.1 GC 条件。 HP-5MS 石英毛细管色谱柱(0.25 mm $\times$ 30 m $\times$ 0.25 μ m), 进样口温度为 250 $^{\circ}$ C, 载气为高纯氦气(99.999%), 流速 0.8 mL/min, 不分流进样。程序升温: 初始温度 50 $^{\circ}$ C, 以 5 $^{\circ}$ C/min 升温至 160 $^{\circ}$ C。

1.3.2.2 MS 条件。 离子源为 EI 源; 离子源温度为 230 $^{\circ}$ C; 四级杆温度为 150 $^{\circ}$ C; 电子能量为 70 eV; 倍增管电压 1.2 kV; 接口温度 280 $^{\circ}$ C; 质量范围 m/z 35~550。

2 结果与分析

采用 GC-MS 计算机联用仪分析得到杜仲和杜仲叶挥发性化学成分, 经化学工作站数据处理系统及用面积归一化法计算, 并按各峰的质谱图经计算机质谱数据库 NIST05 检索, 结果发现(表 1 和图 1), 杜仲与杜仲叶中挥发性成分存在显著差异, 这种差异不仅表现在组成成分上, 而且含量上也有较大差异。从杜仲叶中共分离出 40 种化学成分, 鉴定出 19 种化学成分, 占挥发性成分总量的 94.72%; 从杜仲中

共分离出 39 种化学成分,鉴定出 13 种化学成分,占挥发性成分总量的 96.83%;其中壬醛、己醛、樟脑为二者所共有。

杜仲和杜仲叶 2 种药材含量最高的挥发性成分均为壬醛,含量分别 17.47%、13.53%。

表 1 杜仲和杜仲叶共有挥发性成分

Table 1 Volatile components of *Eucommia ulmoides* bark and leaf

编号 No.	保留时间 Retention time//min	化合物名称 Compound name	分子式 Molecular formula	相对百分含量 Relative percentage//%	
				杜仲叶 <i>Eucommia ulmoides</i> leaf	杜仲 <i>Eucommia ulmoides</i> bark
1	0.99	醋酸 Acetic acid glacial	C ₂ H ₄ O ₂	3.47	—
2	1.67	正戊醇 1 - Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	—	0.89
3	1.90	己醛 Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	2.13	6.37
4	2.50	2 - 己烯醛 2 - Hexenal	C ₆ H ₁₀ O	1.43	—
5	2.79	正己醇 1 - Hexanol	C ₆ H ₁₄ O	—	2.74
6	2.96	3 - 呋喃甲醇 3 - Furanmethanol	C ₅ H ₆ O ₂	2.14	—
7	3.18	庚醛 Heptanal	C ₇ H ₁₄ O	—	1.27
8	3.39	2,6 - 二甲基吡嗪 2,6 - Dimethylpyrazine	C ₆ H ₈ N ₂	3.09	—
9	3.70	蒎烯(1R) - (+) - α - pinene	C ₁₀ H ₁₆	—	0.76
10	4.87	2 - 戊基呋喃 2 - Pentyl furan	C ₉ H ₁₄ O	—	2.65
11	5.15	辛醛 Octanal	C ₈ H ₁₆ O	—	3.73
12	5.39	反式 - 2,4 - 庚二烯醛(2E,4E) - Hepta - 2,4 - dienal	C ₇ H ₁₀ O	2.25	—
13	5.67	1 - 甲基 - 5 - (1 - 甲基乙烯基) 环己烯 Diprene	C ₁₀ H ₁₆	3.18	—
14	5.71	双戊烯 Limonene	C ₁₀ H ₁₆	—	5.14
15	6.42	蒎品烯 Crithmene	C ₁₀ H ₁₆	3.22	—
16	6.80	3,5 - 辛二烯 - 2 - 酮 3,5 - octadien - 2 - one	C ₈ H ₁₆ O	3.86	—
17	7.13	异松油烯 Terpinolene	C ₁₀ H ₁₆	2.30	—
18	7.63	壬醛 1 - Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	13.53	17.47
19	8.53	樟脑 Camphor	C ₁₀ H ₁₆ O	0.80	0.91
20	8.94	顺 - 4 - 乙基 - 3 - 壬烯 - 5 - 炔 (Z) - 4 - Ethyl - 3 - nonen - 5 - yne	C ₁₁ H ₁₈	3.40	—
21	9.60	(-) - 4 - 蒎品醇 1 - 4 - Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	—	1.60
22	10.28	十四烷基环氧乙烷 Tetradecyloxirane	C ₁₆ H ₃₂ O	2.94	—
23	10.32	癸醛 Decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	—	8.85
24	10.59	β - 环柠檬醛 beta - cyclocitral	C ₁₀ H ₁₆ O	1.90	—
25	12.26	乙酸冰片酯 Bornyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	1.35	—
26	14.63	α - 草澄茄烯 α - Cubebene	C ₁₅ H ₂₄	1.02	—
27	14.68	(-) - Isolatedene	C ₁₅ H ₂₄	—	0.18
28	15.72	1 - 石竹烯 1 - Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	10.36	—
29	18.64	二氢猕猴桃内酯 5,6,7,7a - Tetrahydro - 4,4,7a - trimethyl - 2(4H) - benzofuranone	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	1.05	—

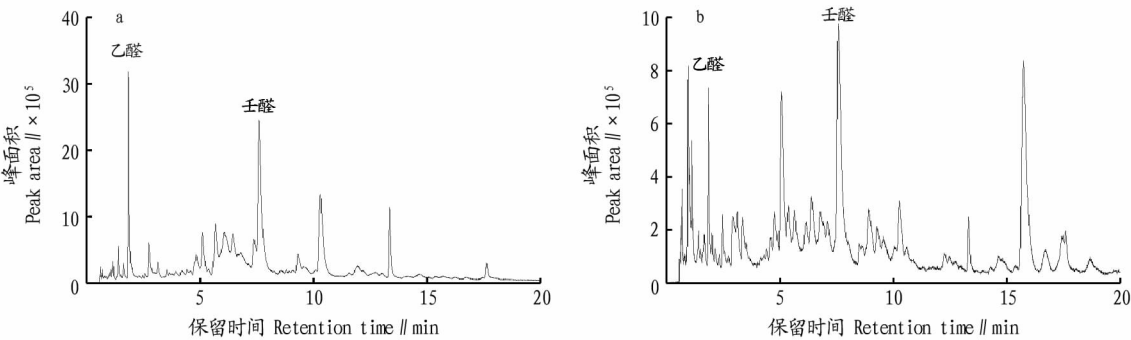


图 1 HS - SPME - GC - MS 分析杜仲(a)和杜仲叶(b)挥发性成分 TIC 图

Fig.1 TIC map of volatile components of *Eucommia ulmoides* bark (a) and leaf (b) by HS - SPME - GC - MS analysis

3 小结与讨论

采用 HS - SPME 结合 GC - MS 法分析杜仲与杜仲叶的挥发性成分,比较这 2 种药材中挥发性成分的异同,结果显示,杜仲与杜仲叶中挥发性成分存在显著差异,从杜仲叶中共分离出 40 种化学成分,鉴定出 19 种化学成分,占挥发性成分总量的 94.72%;从杜仲中共分离出 39 种化学成分,鉴定出 13 种化学成分,占挥发性成分总量的 96.83%。其中壬醛、己醛、樟脑为二者所共有;含量最高的挥发性成分均为壬醛,具有较强的驱虫作用^[7-8];共有成分己醛是食品工业中重要的风味物质^[9];樟脑具有杀菌、消炎的作用^[10]。杜仲叶中含有较多的石竹烯(10.36%),具有局麻、抗炎、驱蚊虫、抗焦虑、抗抑郁等作用^[11],而杜仲中并没有检测到该成分。杜仲中癸醛的含量(8.85%)仅次于壬醛,研究表明,癸醛对细

(下转第 199 页)

下,凭借橘红种植,农户的直接收益每年可达 300 多万元,每户平均收益过万元,2017 年该地区发展橘红种植 226.67 hm²,并辅以发展陆川特色养殖业,辐射带动周围乡镇的 583 个贫困户^[15]。所以,对于有潜力的龙头企业,政府要有针对性地提供政策和资金支持,使龙头企业规模不断扩大,辐射范围越来越广,带动小企业以及农村专业合作社发展,为农户提供更多的发展和就业机会,实现城乡统筹发展,促进当地产业结构的调整和优化,推动整个地区经济发展。

3.5 发展林下经济,实现产业融合 林下经济是最近几年比较受欢迎的绿色经济发展模式,因其生态、经济、社会效益显著,很大程度上受到政府等相关部门的支持,也调动了农户参与种植的积极性。目前,广西南宁、博白等地已经实现了林药模式,套种植物多为藿香、巴戟天、天冬、何首乌、牛大力等药用植物,且生长态势良好。同时广西陆川县清湖镇也有部分农户实现了林禽经济模式,在橘红林下养柴鸡,不仅可以为果树提供有机肥,而且也减少了病虫害,改善了生态环境。广东化州的橘红种植也实现了林畜经济模式,在橘红种植基地附近开办养猪场,实现种植业与养殖业之间的互惠互利。发展林下经济不仅可以促进农业增产、农户增收,还能通过产业结构优化升级促进广西橘红产业化发展。企业以及农村专业合作社可以通过橘红种植的便利条件发展更多元化的林下经济模式,实现养殖业、畜牧业、种植业、旅游业等多个产业之间的大融合。

3.6 树立自我品牌意识,提升市场竞争力 品牌是产业发展的软实力,是企业文化的精髓,而树立品牌形象也是企业发展战略性的一步。目前,广西部分产业核心示范区注册了“橘康”“陆橘香”“橘旺”等商标,但产品知名度较低,在同类商品中竞争优势不明显,品牌产值低,因此所申请的商标不具备商业价值,这就使得广西橘红产品售价低于同类产品。针对众多广西橘红企业的发展现状,现阶段要不断提升企业自身品牌意识,加大品牌宣传力度,努力提升品牌以及所生产产品的知名度,同时不断提升橘红品质和制作工艺,逐步

提高产品的市场占有率,提升市场竞争力。对于品牌培育、品牌建立、品牌整合以及产品推广工作要做到明确目标,长远规划,努力实现品牌战略目标,逐步占领市场,刺激广西橘红产品销量。

4 展望

近年来广西橘红销量不断增加并出口海外多个国家,广西政府对于中药材产业扶贫项目的大力支持以及海上丝绸之路经济带的重要枢纽作用,为橘红的销售和运输提供了便利条件。目前广西橘红的种植初具规模,产业发展逐步推进,希望未来橘红产业能攻克技术难题,努力实现橘红规划化种植,提高社会认可程度,开发市场潜力,不断发挥产业优势,为我国中药材产业发展助力。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2015:378-379.
- [2] 屈杰,王宝家,孔文霞,等. 橘红及化橘红的本草考证[J]. 中华中医药杂志,2016(11):4434-4436.
- [3] 肖耀军. 关于橘红和化橘红的鉴别及合理使用[J]. 北京中医药,2012,31(10):772-775.
- [4] 金世元. 橘红的品种及今昔药用情况[J]. 首都医药,2005(5):41-42.
- [5] 谢崇源. 橘红、化橘红及橘红珠[J]. 广西中医学院学报,2003(1):51-52.
- [6] 王瑜真,陈立文,张丽娟. 橘皮、橘红及化橘红演变的古籍考证[J]. 实用医药杂志,2014,31(9):823-824.
- [7] 陈旺,周郁成. “南方人参”化橘红[J]. 源流,2010(12):72-73.
- [8] 刘如良,马秀红. 橘红与化橘红的药材应用鉴别[J]. 光明中医,2008,23(8):1196-1197.
- [9] 陈岩,胡燕琴. 橘红与化橘红临床药用不同[J]. 北京中医药,2001,20(2):43.
- [10] 艾伟霞,易春. 易混淆的化橘红、橘红和陈皮[J]. 北方药学,2012,9(6):100-101.
- [11] 刘慧燕,苏薇薇,彭维. 生态环境对化橘红道地性的影响研究[J]. 中国园艺文摘,2015(5):216-218.
- [12] 陈新,黎健智. 毛橘红与光橘红的鉴别[J]. 中药材,2001,24(6):409-410.
- [13] 曹征,赵宇,曾祥有. 南药化橘红优质高产栽培[J]. 河南农业,2017(7):7-8.
- [14] 黄锦勇. 化州橘红栽培技术措施探讨[J]. 南方农业,2017,11(15):3-4.
- [15] 黄珊,覃科权. 陆川:橘红产业“红火”新山村[J]. 农友之家,2017(5):27.
- [16] 龚桂珍,宫本红,张学俊,等. 杜仲叶和杜仲皮中化学成分的比较[J]. 西南大学学报(自然科学版),2010,32(7):167-172.
- [17] 李岩,赵德刚. 杜仲挥发性成分测定及差异性研究[J]. 中华中医药杂志,2010,25(10):1641-1644.
- [18] 周开艳,杨发忠,杨斌,等. 4 种单体化合物对甜菜夜蛾嗅觉行为的影响[J]. 河南农业科学,2012,41(2):93-96.
- [19] 黄金萍,罗孝竹,许鑫,等. 黄曲条跳甲成虫挥发物成分及其活性研究[J]. 环境昆虫学报,2015,37(5):1008-1017.
- [20] 蔡琨,周建东,方云,等. 大豆脂肪氧合酶酶促合成亚油酸氢过氧化物[J]. 精细化工,2005,22(1):74-77.
- [21] 熊颖,吴雪茹,涂兴明,等. 樟脑的药学研究进展[J]. 检验医学与临床,2009,6(12):999-1001.
- [22] 刘晓宇,陈旭冰,陈光勇. β -石竹烯及其衍生物的生物活性与合成研究进展[J]. 林产化学与工业,2012,32(1):104-110.
- [23] 盖苗苗,周春玲,曲宁,等. 雪松的挥发性物质成分及抑菌效益研究[J]. 中国农学通报,2010,26(7):311-313.

(上接第 166 页)

菌有较强的抑制作用^[12];杜仲叶中没有检测到该成分。鉴于以上显著差异,因此,在考虑杜仲叶代替杜仲入药时应慎重。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:2015 版一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2015:165-166.
- [2] 张康健,王蓝,张凤云,等. 杜仲叶与皮有效成分含量的比较研究[J]. 西北林学院学报,1996,11(2):42-46.
- [3] 孙凌峰. 杜仲树叶的化学成分及其利用[R]. 南昌:江西师范大学有机化学教研室,1999:89.
- [4] 陈望爱,张泰铭,梁逸曾,等. 利用 GC-MS 和 HPLC-DAD 技术分析比较杜仲和杜仲叶的化学成分[J]. 中国药学杂志,2008,43(11):816-820.